



UNIVERSITAS INDONESIA

**SINTESIS DAN KARAKTERISTIK FOTOKATALIS Ni²⁺-ZnO
BERBASIS ZEOLIT ALAM**

SKRIPSI

TRI SILVIA NINGSIH
0806332036

FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK METALURGI DAN MATERIAL
DEPOK
JANUARI 2012



UNIVERSITAS INDONESIA

**SINTESIS DAN KARAKTERISTIK FOTOKATALIS Ni²⁺-ZnO
BERBASIS ZEOLIT ALAM**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

TRI SILVIA NINGSIH
0806332036

FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK METALURGI DAN MATERIAL
DEPOK
JANUARI 2012

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya penulis sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah penulis nyatakan dengan benar.

Nama : Tri Silvia Ningsih

NPM : 0806332036

Tanda Tangan : 

Tanggal : 24 Januari 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Tri Silvia Ningsih
NPM : 0806332036
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Judul Skripsi :

SINTESIS DAN KARAKTERISTIK FOTOKATALIS Ni²⁺-ZnO BERBASIS ZEOLIT ALAM

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing1 : Prof. Dr. Ir. Anne Zulfia Syahrial, M.Sc (.....)

Pembimbing2 : Prof. Dr. rer.nat Rosali Saleh (.....)

Penguji 1 : Dr. Ir. Akhmad Herman Yuwono, M. Phil.Eng (.....)

Penguji 2 : Dr. Nofrijon, Ph.D. (.....)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 24 Januari 2012

KATA PENGANTAR

Bismillahirrahmanirrahim,

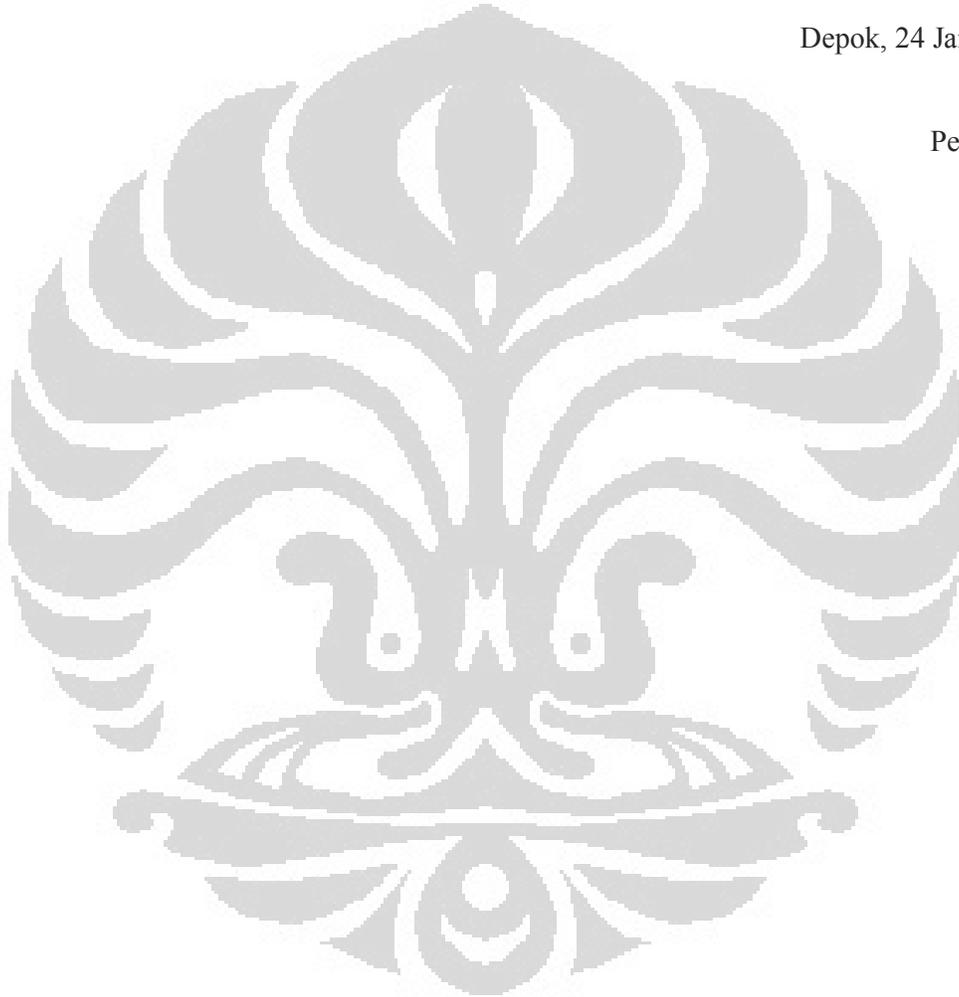
Puji syukur penulis ucapkan kehadirat Allah SWT karena dengan rahmat dan karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan serangkaian kegiatan Tugas Akhir dimulai dari tahap awal perancangan kegiatan, pelaksanaan hingga penyusunan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu persyaratan untuk mencapai gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia. Penulis menyadari bahwa tanpa bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, mulai dari masa perkuliahan sampai dengan penyusunan skripsi ini, sangatlah sulit bagi penulis untuk menyelesaikan penulisan skripsi ini. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Prof.Dr.Ir.Anne Zulfia Syahrial,M.Sc., selaku dosen pembimbing 1 yang telah bersedia menyediakan waktu, tenaga dan pemikiran dalam mengarahkan penulis dalam melakukan penelitian dan penulisan skripsi ini;
2. Prof. Dr. rer.nat Rosali Saleh, selaku dosen pembimbing 2 yang telah banyak menyediakan waktu, pemikiran dan dana untuk mengarahkan dan membimbing penulis dalam penelitian dan penulisan tugas akhir ini;
3. Prof. Dr. –Ing. Ir. Bambang Suharno selaku Ketua Departemen yang turut memberi dukungan selama penulis menjalani perkuliahan di DMM FTUI;
4. Kedua orang tua dan keluarga penulis yang senantiasa memberikan pengertian, dukungan dan motivasi kepada penulis dalam menyelesaikan rangkaian tugas akhir;
5. Teman-teman grup penelitian nanomaterial, Departemen Fisika, FMIPAUI
6. Dennie Widya Hutomo dan Romaida Hutabarat, rekan seperjuangan dalam penelitian dalam melaksanakan penelitian ini yang siap membantu penulis dan selalu menjadi tempat berbagi.
7. Seluruh staf Laboratorium Afiliasi Kimia – FMIPA UI yang telah membantu penulis dalam melakukan karakterisasi UV-Vis dan FTIR
8. Seluruh teman-teman penulis yang senantiasa memberikan semangat untuk menyelesaikan penyusunan skripsi.

Akhir kata, penulis berharap Allah Subhanahu Wa Ta'ala berkenan membalas kebaikan semua pihak yang telah membantu dalam penelitian dan penulisan skripsi ini. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi

Depok, 24 Januari

Penulis



**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, penulis yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Tri Silvia Ningsih
NPM : 0806332036
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Departemen : Teknik Metalurgi dan Material
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah penulis yang berjudul:

**SINTESIS DAN KARAKTERISTIK FOTOKATALIS Ni²⁺-ZnO BERBASIS
ZEOLIT ALAM**

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir penulis selama tetap mencantumkan nama penulis sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini penulis buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 24 Januari 2012

Yang menyatakan,



(Tri Silvia Ningsih)

ABSTRAK

Nama : Tri Silvia Ningsih
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Judul :

SINTESIS DAN KARAKTERISTIK FOTOKATALIS Ni^{2+} -ZnO BERBASIS ZEOLIT ALAM

Dalam penelitian ini telah berhasil dilakukan sintesis fotokatalis Ni^{2+} -ZnO berbasis zeolit alam dengan teknik presiptasi. Sampel fotokatalis Ni^{2+} ZnO berbasis zeolit alam dikarakterisasi dengan melakukan serangkaian pengujian seperti *X-ray Diffraction (XRD)*, *ultraviolet-visible spectroscopy*, *fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)*, *energy-dispersive X-ray analysis (EDX)*. Larutan metal jingga digunakan sebagai katalis untuk mengetahui aktivitas fotokatalisis dari sampel. Hasil penelitian menunjukkan bahwa zeolit dapat meningkatkan aktivitas dan efisiensi fotokatalis ZnO, karena memiliki kemampuan *absorbance* yang tinggi karena memiliki struktur berpori. Ion doping yang diberikan juga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis karena akan menahan laju rekombinasi. Selain itu, semakin besar konsentrasi ion yang di-*doped*, maka semakin kecil energi celah pita yang membuat semakin mudahnya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi.

Kata kunci:

Zeolit, nikel, doping, fotokatalisis

ABSTRACT

Name : Tri Silvia Ningsih
Study Program : Metallurgy and Material Science Engineering
Title :

SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS Ni²⁺-ZnO PHOTOCATALYST ON NATURAL ZEOLITE BASED

In the current research Ni²⁺-ZnO photocatalyst has been performed, using a precipitation technique. The as prepared materials were characterized by X-ray Diffraction (XRD), ultraviolet-visible spectroscopy, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), energy-dispersive X-ray analysis (EDX). Methyl Orange solution was used to estimate the photocatalytic activity of the samples. The research showed that zeolite enhance photocatalytic activity and efficiency of ZnO because of its high absorbance ability and its porous structure. Ion doped also enhance photocatalytic activity because inhibit the recombination rate. In addition, higher concentration of ion doped, lower band gap energy making electron easily excitate.

Keywords:

Zeolite, nickel, doping, photocatalytic

DAFTAR ISI

| | Halaman |
|---|-----------|
| HALAMAN JUDUL..... | i |
| HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS..... | ii |
| HALAMAN PENGESAHAN..... | iii |
| KATA PENGANTAR..... | iv |
| HALAMAN PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH..... | vi |
| ABSTRAK..... | vii |
| ABSTRACT..... | viii |
| DAFTAR ISI..... | ix |
| DAFTAR TABEL..... | xi |
| DAFTAR GAMBAR..... | xii |
| DAFTAR SINGKATAN..... | xv |
| DAFTAR RUMUS..... | xvi |
| DAFTAR LAMPIRAN..... | xvii |
| BAB 1 PENDAHULUAN..... | 1 |
| 1.1. Latar Belakang..... | 1 |
| 1.2. Perumusan Permasalahan..... | 3 |
| 1.3. Hipotesis..... | 3 |
| 1.3. Tujuan Penelitian..... | 3 |
| 1.4. Batasan Masalah..... | 4 |
| 1.5. Sistematika Penulisan..... | 4 |
| BAB 2 DASAR TEORI..... | 6 |
| 2.1. Fotokatalisis..... | 6 |
| 2.2. Semikonduktor Seng Oksida..... | 11 |
| 2.2. Doping Logam Nikel..... | 13 |
| 2.3. Zeolit Alam..... | 14 |
| 2.4. Aplikasi Fotokatalisis..... | 16 |
| 2.5.1 Degradasi Senyawa Polutan..... | 16 |
| 2.5.2 Anti Bakteri..... | 16 |
| 2.6. Sintesis Material Fotokatalis..... | 17 |
| BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN..... | 19 |
| 3.1. Diagram Alir Eksperimen..... | 19 |
| 3.2. Alat dan Bahan..... | 20 |
| 3.3. Prosedur Penelitian..... | 22 |
| 3.3.1. Proses Formulasi..... | 22 |
| 3.3.2. Sintesis $NixZn(1-x)O$ /Zeolit..... | 23 |
| 3.3.3. Proses Pengadukan..... | 23 |
| 3.3.4. Proses Pengendapan..... | 24 |
| 3.3.5. Proses Sentrifugasi..... | 24 |
| 3.3.6. Proses Ageing..... | 24 |
| 3.3.7. Proses Pengeringan..... | 25 |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 3.4 | Karakterisasi Fotokatalisis..... | 25 |
| 3.4.1 | Pengujian <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)..... | 25 |
| 3.4.2 | Pengujian Spektroskopi UV-VIS..... | 27 |
| 3.4.3 | Pengujian Spektroskopi FTIR..... | 29 |
| 3.4.4 | Pengujian Spektroskopi Edx..... | 30 |
| 3.5 | Pengujian Aktivitas Fotokatalis..... | 32 |
| BAB 4 | PEMBAHASAN..... | 34 |
| 4.1 | Proses Sintesis Fotokatalis NixZn(1-x)O/Zeolit berbasis Zeolit Alam..... | 34 |
| 4.2 | Karakterisasi Material Fotokatalis Ni ²⁺ /ZnO Berbasis Zeolit alam | 36 |
| 4.2.1 | Analisis Hasil Pengujian <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)..... | 36 |
| 4.2.2 | Analisis Hasil Pengujian Spektroskopi UV-VIS... .. | 44 |
| 4.2.3 | Analisis Hasil Pengujian Spektroskopi FTIR..... | 48 |
| 4.2.4 | Analisis Hasil Pengujian Spektroskopi EDX..... | 51 |
| 4.3 | Pengujian Aktivitas Fotokatalis..... | 55 |
| BAB 5 | KESIMPULAN..... | 59 |
| | DAFTAR PUSTAKA..... | 60 |

DAFTAR TABEL

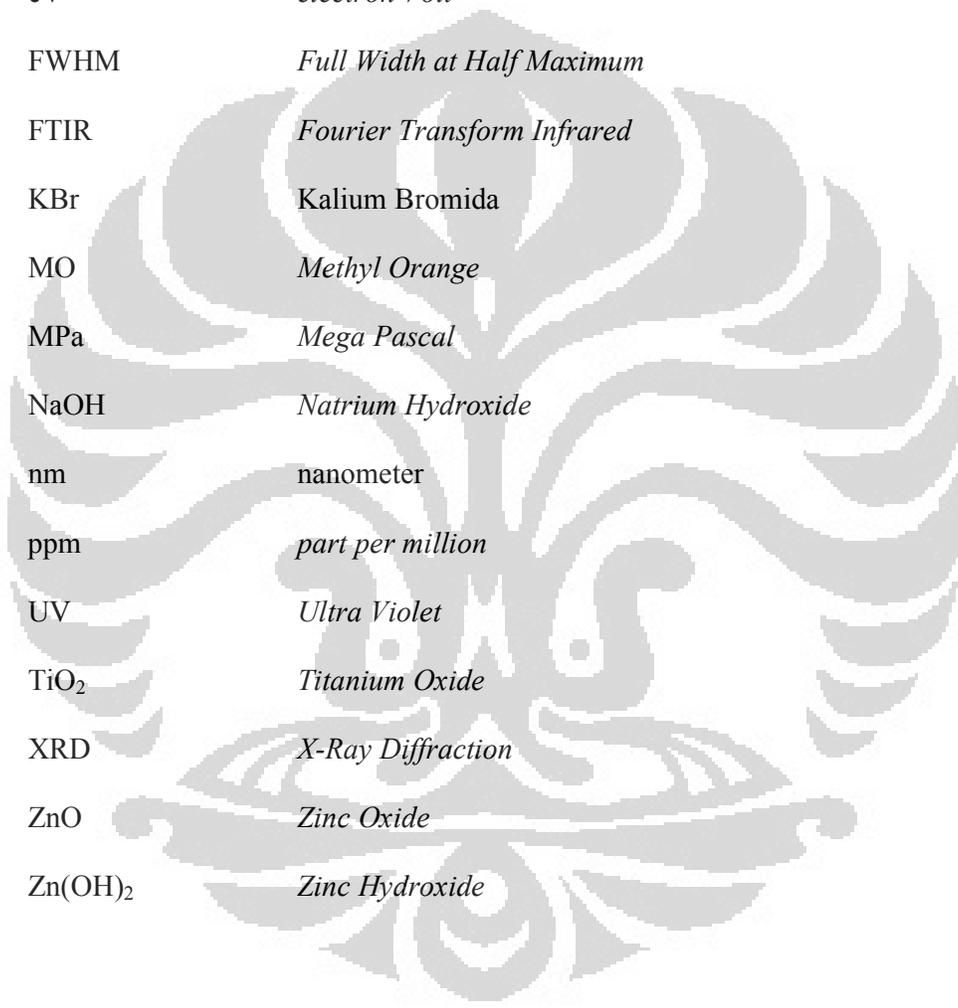
| | Halaman |
|---|---------|
| Tabel 2.1. Kekuatan oksidasi dari berbagai macam senyawa..... | 8 |
| Tabel 3.1. Pengkodean sampel..... | 25 |
| Tabel 4.1. Nilai 2θ sampel NZA1 dengan orientasi kisi kristal..... | 40 |
| Tabel 4.2. Hubungan penambahan konsentrasi nikel dengan nilai kisi c-axis..... | 42 |
| Tabel 4.3. Pengaruh nilai <i>band-gap energy</i> terhadap konsentrasi ion <i>dopant</i> nikel..... | 47 |
| Tabel 4.4. Persentase unsur-unsur yang terdapat dalam sampel zeolit.... | 52 |
| Tabel 4.5. Persentase unsur-unsur yang terdapat dalam sampel ZnO/zeolit..... | 53 |
| Tabel 4.6. Persentase unsur-unsur yang terdapat dalam sampel NZA7.. | 54 |
| Tabel 4.7. Perbandingan konsentrasi ion nikel yang diberikan dengan % atomik nikel hasil EDX..... | 54 |

DAFTAR GAMBAR

| | Halaman |
|--|---------|
| Gambar 2.1. (a) Daerah energi pada semikonduktor, dan (b) posisi dan besarnya energi celah pita beberapa bahan semikonduktor.... | 7 |
| Gambar 2.2. Mekanisme reaksi fotokatalisis..... | 7 |
| Gambar 2.3. Struktur kristal seng oksida <i>zincite</i> (a) dan <i>wurtzite</i> (b)..... | 11 |
| Gambar 2.4. Sifat <i>surface luminescence</i> antara: (a) material nanostruktur dengan <i>bulk</i> -nya, (b) material nanostruktur dengan perbedaan ukuran..... | 12 |
| Gambar 2.7. a) Struktur dasar zeolit (b) Struktur tiga dimensi zeolit.... | 15 |
| Gambar 3.1. Diagram alir eksperimen..... | 19 |
| Gambar 3.2. Ilustrasi penekanan pada <i>gas block</i> | 28 |
| Gambar 3.3. Diagram alir kerja sebuah FTIR..... | 29 |
| Gambar 3.4. Spektrum sinar-x dari beberapa unsure sebagai hasil EDX.... | 31 |
| Gambar 3.5. Skema pengujian fotokatalisis..... | 32 |
| Gambar 4.1. Pola difraksi sinar X dari zeolit alam..... | 37 |
| Gambar 4.2. Pola difraksi sinar X dari ZnO..... | 38 |
| Gambar 4.3. Pola difraksi sinar X dari NZA1..... | 39 |
| Gambar 4.4. Pencocokan data kristal NZA1 dengan kristal ZnO dan Zeolit dengan menggunakan program MAUD..... | 39 |
| Gambar 4.5. Pola difraksi hasil XRD dari Zeolit, ZnO, ZnO/Zeolit, NZA1, NZA3, NZA5, dan NZA7..... | 41 |
| Gambar 4.6. Nilai kisi c-axis terhadap konsentrasi nikel..... | 42 |
| Gambar 4.7. Ukuran butir kristalit dari ZnO dan ZnO/Zeolit..... | 43 |
| Gambar 4.8. Pengaruh <i>doping</i> dan konsentrasi <i>doping</i> terhadap ukuran butir kristalit..... | 44 |
| Gambar 4.9. Nilai UV Vis spectra dari sampel <i>doping</i> nikel berbagai konsentrasi..... | 45 |
| Gambar 4.10. Grafik energi celah pita dengan menggunakan | |

| | | |
|---------------------|--|----|
| | persamaan Kubelka Munk sampel (a)NZA1, (b)NZA3, (c)NZA5, (d)NZA7..... | 46 |
| Gambar 4.11. | Pengaruh nilai <i>band gap</i> terhadap konsentrasi ion <i>dopant</i> nikel..... | 47 |
| Gambar 4.12. | Perubahan nilai energi celah pita setelah di- <i>doping</i> ion nikel..... | 48 |
| Gambar 4.13. | Gabungan grafik perbandingan nilai <i>absorbance</i> terhadap <i>wavenumber</i> | 49 |
| Gambar 4.14. | Hubungan spectrum transmisi terhadap <i>wavenumber</i> dari sampel ZnO, Zeolit, ZnO/Zeolit dan NZA7..... | 50 |
| Gambar 4.15. | Hubungan spektrum transmisi terhadap <i>wavenumber</i> dari sampel NZA7..... | 50 |
| Gambar 4.16. | Grafik Hasil Pengujian EDX Pada Sampel Zeolit..... | 52 |
| Gambar 4.17. | Grafik Hasil Pengujian EDX Pada Sampel ZnO/Zeolit..... | 53 |
| Gambar 4.18. | Grafik Hasil Pengujian EDX Pada Sampel NZA7..... | 54 |
| Gambar 4.19. | Hubungan degradasi MO terhadap lamanya waktu penyinaran di bawah sinar cahaya lampu UV..... | 56 |
| Gambar 4.20. | Hubungan degradasi MO terhadap lamanya waktu penyinaran di bawah sinar cahaya lampu UV terhadap sampel TiO ₂ , ZnO, ZnO/Zeolit..... | 57 |
| Gambar 4.21. | Hubungan degradasi MO terhadap konsentrasi ion nikel <i>doped</i> | 58 |

DAFTAR SINGKATAN



| | |
|---------------------|--------------------------------------|
| COD | <i>Crystallography Open Database</i> |
| E_g | <i>Band-gap energy</i> |
| eV | <i>electron Volt</i> |
| FWHM | <i>Full Width at Half Maximum</i> |
| FTIR | <i>Fourier Transform Infrared</i> |
| KBr | <i>Kalium Bromida</i> |
| MO | <i>Methyl Orange</i> |
| MPa | <i>Mega Pascal</i> |
| NaOH | <i>Natrium Hydroxide</i> |
| nm | <i>nanometer</i> |
| ppm | <i>part per million</i> |
| UV | <i>Ultra Violet</i> |
| TiO ₂ | <i>Titanium Oxide</i> |
| XRD | <i>X-Ray Diffraction</i> |
| ZnO | <i>Zinc Oxide</i> |
| Zn(OH) ₂ | <i>Zinc Hydroxide</i> |

DAFTAR RUMUS

| | Halaman |
|--|---------|
| (3.1) Reaksi antara larutan seng asetat dengan NaOH..... | 22 |
| (3.2) Reaksi antara larutan nikel nitrat seng asetat dengan NaOH | 22 |
| (3.3) Persamaan Scherrer..... | 26 |
| (3.4) Persamaan Pelebaran hasil uji sinar X..... | 27 |
| (3.5) Persamaan Lorentzian..... | 27 |
| (3.6) Persamaan Gaussian..... | 27 |
| (3.7) Penggabungan Rumus..... | 27 |
| (3.8) Persamaan Campuran Lorentzian dan Gaussian..... | 27 |
| (3.9) Persamaan Linear..... | 27 |
| (3.10) Persamaan Pencarian Konstanta C..... | 27 |
| (3.11) Nilai ukuran kristalit rata-rata..... | 27 |
| (3.12) Persamaan Kubelka Munk..... | 28 |
| (3.13) Persamaan Energi Celah Pita | 28 |
| (3.14) Reaksi Methyl Orange saat proses fotokatalisis..... | 32 |
| (3.15) Persamaan Presentasi Degradasi Larutan..... | 33 |

DAFTAR LAMPIRAN

| | Halaman |
|---|---------|
| Lampiran 1 Hasil XRD untuk Masing-masing Sampel..... | 65 |
| Lampiran 2 Pengolahan Data Estimasi Besar Kristalit | 68 |
| Lampiran 3 Hasil Pengujian UV VIS untuk Masing-masing Sampel..... | 73 |
| Lampiran 4 Teknik Kubelka Munk..... | 76 |
| Lampiran 5 Hasil Nilai Band Gap..... | 77 |
| Lampiran 6 Hasil FTIR untuk Masing-masing Sampel..... | 79 |
| Lampiran 7 Hasil EDX untuk Masing-masing Sampel..... | 81 |
| Lampiran 8 Hasil Perhitungan Degradasi MO..... | 85 |



BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Era globalisasi yang sedang berjalan saat ini membawa dampak positif terhadap perkembangan ilmu teknologi dan industri. Perkembangan ini dapat dilihat dengan semakin mengeliatnya dunia riset internasional. Hal ini juga diikuti oleh berkembangnya teknologi material yang menjadi penunjang kebutuhan utama dalam kemajuan teknologi, salah satunya adalah perkembangan dalam teknologi material nano. Hal ini disebabkan oleh ukuran, bentuk dan sifatnya yang unik dan berbeda dengan material yang biasa.

Beberapa penelitian tentang material nano difokuskan pada senyawa semikonduktor oksida logam. Nano semikonduktor sangat menarik untuk dikembangkan karena sifat optik dan elektroniknya. Beberapa aplikasi dari nano semikonduktor ini adalah *emitting diodes, solar cells, piezoelectric nanogenerators, photocatalytic reactors, field emitters, logic gates and photoconducting devices*.^[1]

Pada penelitian ini, material nano semikonduktor dikhususkan untuk pengaplikasian fotokatalis. Pada beberapa tahun belakangan, pengembangan fotokatalis banyak dilakukan sebagai *self cleaning* dan *antibacterial*.

Titanium oksida merupakan salah satu material semikonduktor yang sering digunakan dalam aplikasi fotokatalis setelah penelitian yang dilakukan pada tahun 1972 oleh Fujishima dan Honda.^[2] Mereka menemukan bahwa air dapat dipisahkan menjadi molekul hidrogen dan oksigen yang disebabkan oleh sinar Ultraviolet. Penelitian ini menjadi awal berkembangnya riset ekstensif terhadap efisiensi fotokatalis titanium oksida.^[3]

Akan tetapi, ditemukan bahwa TiO_2 tersebut hanya mampu menyerap 4% sinar UV dari spektrum matahari dan memiliki efisiensi yang rendah untuk fotokatalisis.^[4]

Meskipun TiO_2 lebih banyak digunakan, namun seng oksida (ZnO) dipertimbangkan sebagai pengganti. Penggantian material TiO_2 dengan ZnO ini dikarenakan karena peranannya yang hampir sama pada proses *photodegradation*.^[5] K. Gauvea *et.al* pun telah mengkonfirmasi dalam penelitiannya bahwa ZnO menunjukkan efisiensi degradasi fotokatalisis yang lebih tinggi dibandingkan TiO_2 .^[6]

Untuk membuat efisiensi dari sifat fotokatalisis menjadi tinggi, ZnO yang hanya bisa menyerap sinar UV yang memiliki 10% energi pada radiasi *solar cell*, *band gap* dari ZnO dipisahkan menjadi beberapa *sub-gaps*, yang bisa dicapai dengan menggunakan *transition metal ions doping*.^[7] Dalam penelitian ini *transition metal doping* yang digunakan adalah nikel.

Pada penelitian sebelumnya, aktivitas fotokatalis yang menggunakan TiO_2 dapat digunakan dengan material pendukung.^[8] Salah satu cara yang dapat digunakan untuk kepentingan tersebut adalah dengan menggunakan zeolit alam. Zeolit merupakan mineral aluminosilikat yang memiliki struktur berlapis atau berpori. Zeolit dapat berfungsi sebagai adsorben dari sifatnya yang berpori dan memiliki kation yang dapat dipertukarkan, selain itu zeolit juga berfungsi sebagai fotokatalis.^[9] Nikazar *et.al*^[8] juga menunjukkan bahwa pada TiO_2 yang ditambahkan zeolit tidak menghilangkan *photoefficiency* dan tidak mempengaruhi sifat dari zeolit itu sendiri. Oleh sebab itu, pada penelitian ini akan dilakukan investigasi dari kemampuan fotokatalisis nano partikel ZnO yang di-*doping* dengan menggunakan ion logam nikel (Ni^{2+}) dengan penambahan zeolit alam dengan metode kimia basah teknik kimiawi. Variabel yang akan digunakan adalah perbedaan konsentrasi dari ion logam nikel dan akan dilihat bagaimana pengaruhnya terhadap aktivitas fotokatalis dari nanopartikel tersebut.

1.2. Perumusan Masalah

Penelitian ini difokuskan pada metode kimiawi basah dengan teknik presipitasi untuk mendapatkan nano partikel ZnO yang di-*doping* ion logam nikel

(Ni^{2+}) dengan penambahan zeolit. Dalam penelitian ini akan dilihat apakah perlakuan sintesis memberikan hasil yang positif terhadap pembuktian berupa pengujian struktur kristal dan komposisi kimiawi suatu material. Secara khusus dilakukan variabel terhadap konsentrasi ion logam, akan diamati juga pengaruh dari perbedaan konsentrasi ion logam terhadap aktivitas fotokatalisis dari nano partikel ZnO *doping* ion Ni^{2+} dengan penambahan zeolit alam tersebut.

1.3. Hipotesis

Pada penelitian sebelumnya, yang telah dilakukan Cheng wang *et.al* menunjukkan bahwa terjadi peningkatan aktivitas fotokatalisis dari material nano TiO_2 didukung oleh zeolit alam dengan menggunakan ion metal Fe^{3+} . Mengingat sifat *photodegradation* TiO_2 yang hamper sama dengan ZnO. Maka pada pada penelitian ini digunakanlah material ZnO, sedangkan ion *doping* yang diberikan adalah ion nikel. Pada penelitian ini diharapkan pen-*doping*-an ion Ni^{2+} dengan berbagai variasi konsentrasi terhadap material ZnO yang didukung oleh zeolit alam akan meningkatkan sifat fotokatalis dari nanopartikel. Untuk mengetahui kemampuan fotokatalisis tersebut dilakukan serangkaian pengujian

1.4. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk:

- a. Memahami proses sintesis nanopartikel ZnO yang di-*doping* ion logam Nikel dengan penambahan zeolit alam dengan metode kimiawi basah teknik presipitasi.
- b. Mempelajari pengaruh penambahan zeolit alam terhadap sifat fotokatalisis dari nanopartikel ZnO yang di di-*doping* ion logam nikel.
- c. Memahami pengaruh variabel konsentrasi ion logam yang di-*doping* pada nanopartikel ZnO *doping* ion Ni^{2+} dengan penambahan zeolit alam pada aktivitas fotokatalisnya.

1.5. Batasan Masalah

Ruang lingkup penelitian ini meliputi sintesis nanopartikel ZnO *doping* ion nikel (Ni^{2+}) dengan penambahan zeolit alam dengan menggunakan reagen *zinc-sulfat-heptahidrat* ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Nikel (II) Nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), dan serbuk zeolit alam di dalam pelarut *aquadest* yang direaksikan dengan reaktan NaOH dengan pelarut yang sama hingga memperoleh pH 13. Proses sintesis ini menggunakan metode kimiawi basah berupa presipitasi dimana campuran akan di-*ultrasonic* selama 2 jam, di-*stirring*, diendapkan selama 4 jam, dilakukan proses sentrifugasi dan juga melalui proses *ageing*. Setelah didapatkan nanopartikel dari prekursor tersebut, dilakukan pengamatan mengenai aktivitas fotokatalisis dengan menggunakan media metil jingga (*methyl orange*) di bawah pencahayaan sinar UV (ultraviolet). Karakterisasi dari nanopartikel ZnO yang dihasilkan tersebut dilakukan dengan alat uji difraksi sinar-x (XRD), Spektroskopi UV-Vis, dan Spektroskopi *Fourier Transform InfraRed* (FTIR) dan juga akan dilakukan pengujian EDX.

1.6. Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan yang digunakan pada karya tulis ini adalah:

BAB I : PENDAHULUAN

Menjelaskan latar belakang, rumusan masalah, hipotesa, tujuan penelitian, batasan masalah, dan sistematika penulisan.

BAB II : DASAR TEORI

Menjelaskan fotokatalis, karakter semikonduktor ZnO, doping logam nikel, karakter umum zeolit alam dan aplikasi fotokatalis serta mekanisme pembuatan partikel nano dengan menggunakan metode kimiawi basah.

BAB III : METODE PENELITIAN

Menjelaskan tentang diagram alir penelitian, peralatan penelitian, bahan penelitian, prosedur penelitian, parameter yang divariasikan, data penelitian, dan cara pengambilan data.

BAB IV : HASIL DAN PEMBAHASAN

Menjelaskan tentang hasil yang didapat selama penelitian dan menganalisisnya, terdiri dari hasil spektroskopi X-Ray Diffraction untuk menghitung besar kristalit rata-rata dengan menggunakan program *PeakFit* dan mencocokkan puncak-puncak yang dihasilkan terhadap unsur/ senyawa tertentu, hasil dari pengujian UV VIS untuk mengetahui hubungan konsentrasi terhadap nilai *band gap*, FTIR untuk mengetahui puncak-puncak absorpsi yang berhubungan dengan frekuensi vibrasi dari ikatan-ikatan atom penyusun dari sampel yang diteliti, EDX untuk mengetahui unsur-unsur yang terdapat dalam partikel nano serta nilai degradasi larutan MO yang dilakukan dalam pengujian fotokatalisis.

BAB V : KESIMPULAN

Menjelaskan mengenai kesimpulan yang didapat selama penelitian

BAB II

DASAR TEORI

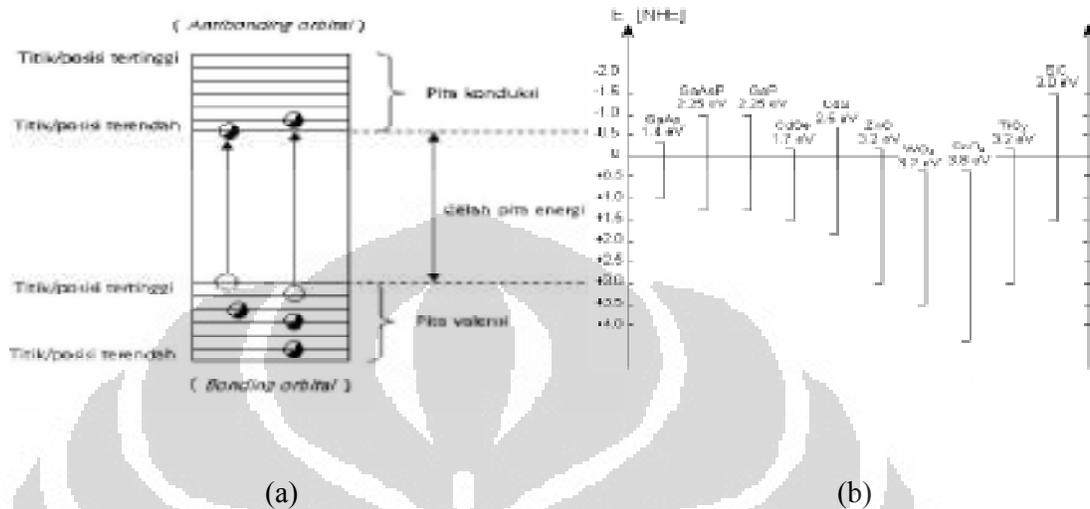
2.1. Fotokatalisis

Fotokatalisis merupakan suatu proses transformasi kimia yang dibantu oleh adanya cahaya dan material katalis. Sedangkan pengertian fotokatalisis menurut IUPAC adalah suatu reaksi katalitik yang melibatkan absorpsi cahaya oleh katalis atau substrat tertentu. Selain itu fotokatalisis dapat juga didefinisikan sebagai suatu proses kombinasi antara fotokimia dan katalis, yaitu suatu proses transformasi kimiawi dengan melibatkan cahaya sebagai pemicu dan katalis sebagai pemercepat proses transformasi tersebut.

Semikonduktor adalah sebuah bahan dengan konduktivitas yang berada diantara insulator dan konduktor. Material semikonduktor dapat dimanfaatkan dalam proses fotokatalisis. Proses fotokatalisis terjadi apabila energi dari sinar yang diberikan sesuai dengan energi celah pita (*band gap*) dari material semikonduktor tersebut. Pada semikonduktor ini dikenal istilah pita valensi dan pita konduksi. Pita valensi merupakan pita yang terbentuk dari orbital molekul yang berikatan (*bonding*), sedangkan pita konduksi merupakan pita yang terbentuk dari molekul yang tidak berikatan (*nonbonding*). Pita konduksi dan pita valensi ini memegang peranan penting dalam material semikonduktor. Jarak antara pita konduksi dan pita valensi ini dinamakan celah pita (*band gap*).

Energi celah pita adalah energi yang diperlukan suatu elektron untuk dapat tereksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi. Semakin besar jarak celah pita maka semakin sulit elektron untuk dapat tereksitasi dan semakin berkurang dampak efek fotokatalisis yang akan diberikan. Besarnya energi celah pita ini dapat diukur dengan menggunakan panjang gelombang cahaya yang dapat mengeksitasi elektron. Pada semikonduktor yang memiliki celah pita cukup lebar, elektron pada pita valensi susah untuk tereksitasi menuju pita konduksi, akan tetapi jika diberikan suatu energi dari luar berupa energi foton, maka elektron dari pita valensi akan tereksitasi ke pita konduksi dan akan membentuk lubang pada

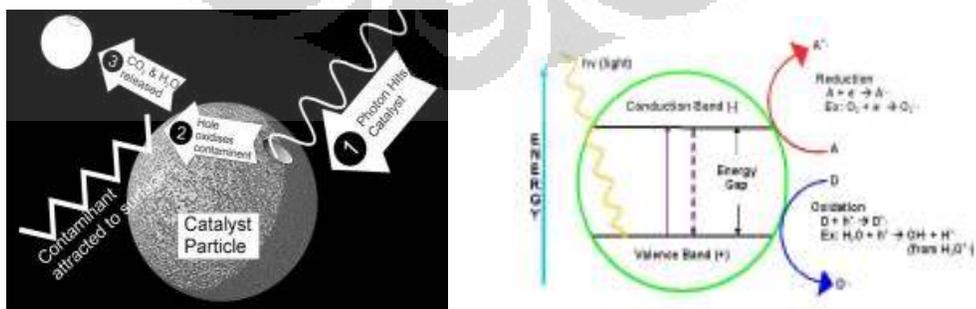
pita valensi. Gambar 2.1 menunjukkan gambaran energi pada beberapa bahan semikonduktor.



Gambar 2.1. (a) Daerah energi pada semikonduktor, dan (b) posisi dan besarnya energi celah pita beberapa bahan semikonduktor. ^[10]

Beberapa faktor yang dapat mempengaruhi reaksi fotokatalis pada semikonduktor menyangkut struktur pita yang dimilikinya: ^[11]

- Energi celah pita (*band gap energy*)
- Pita Konduksi (posisi terbawah)
- Pita Valensi (posisi teratas)



Gambar 2.2 Mekanisme Reaksi Fotokatalisis ^[12]

Berikut merupakan penjelasan mengenai mekanisme fotokatalis yang dikalaskan pada Gambar 2.2. Reaksi fotokatalisis terjadi ketika partikel semikonduktor menyerap foton dari cahaya yang memiliki energi sama atau lebih besar dari energi band gap. Hal ini akan menyebabkan elektron mengalami eksitasi dari pita valensi (*valence band*, VB) ke pita konduksi (*conduction band*, CB), membentuk pasangan lubang (*hole*)- elektron (e^-/h^+), hal ini akan menginisiasi terjadinya proses oksidasi dan reduksi dari substrat yang mengalami adsorbansi. Pasangan ini akan terpisah menjadi elektron bebas dan lubang bebas.

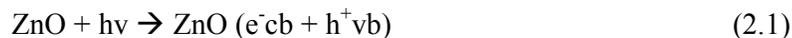
Pada *aqueous solutions*, elektron akan terperangkap pada permukaan dan akan mengalami reaksi dengan molekul O_2 yang teradsorbansi, memproduksi anion radikal superoksida $O_2^{\cdot-}$. Sedangkan pada lubang bereaksi dengan ion OH^- yang teradsorbansi, memproduksi *hydroxyl radical* (OH), yang dapat memancing terjadinya oksidasi dari senyawa organik.

Kemampuan terjadinya reaksi oksidasi tergantung dari turunan senyawa hidroksil radikal. Senyawa hidroksil radikal merupakan agen yang paling kuat dalam proses oksidasi. Tabel 2.1 memperlihatkan kekuatan oksidasi dari berbagai macam senyawa yang sering digunakan sehari hari.

Tabel 2.1. Kekuatan Oksidasi Dari Berbagai Macam Senyawa. ^[13]

| Compound | Oxidation Potential (Volts) | Relative Oxidizing Power ($Cl_2=1,0$) |
|-------------------|-----------------------------|---|
| Hydroxyl Radical | 2.8 | 2.1 |
| Sulfate Radical | 2.6 | 1.9 |
| Ozone | 2.1 | 1.5 |
| Hidrogen Peroxide | 1.8 | 1.3 |
| Permanganate | 1.7 | 1.2 |
| Chlorine Dioxide | 1.5 | 1.1 |
| Chlorine | 1.4 | 1.0 |
| Oxygen | 1.2 | 0.9 |
| Bromine | 1.1 | 0.8 |
| Iodine | 0.76 | 0.54 |

Berikut persamaan reaksi kimia fotokatalisis yang menggunakan partikel ZnO sebagai material semikonduktor:



Fotokatalisis ditemukan pertama kali oleh Renz, Universitas Lugano, Switzerland pada tahun 1921. Ia meneliti fenomenena fotokatalisis pada permukaan semikonduktor metal-oksida yaitu titania. Namun sampai tahun 1960-an penelitian ini stagnan dan kurang diminati. Pada tahun 1972, Fujishima dan Honda menemukan efek fotokatalisis untuk pemisahan H₂O jadi hidrogen dan oksigen dengan kristal tunggal tunggal TiO₂ dengan input sinar UV energi rendah. Namun efisiensi dari aktivitas fotokatalisis ini masih rendah hanya <1%.^[2] Penemuan inilah yang menjadi kebangkitan era fotokatalisis. Fotokatalisis mulai populer disebabkan isu krisis energi dan bahan bakar ramah lingkungan. Hingga kini, penelitian terhadap fotokatalisis terus mengalami perkembangan dalam riset internasional.

TiO₂ merupakan material semikonduktor yang paling sering digunakan secara intensif dalam penelitian fotokatalis. Karakter fisik dan kimia dari TiO₂ dapat dikontrol dari ukuran partikel, morfologi dan fase kristal. Material ini diketahui terdiri dari tiga bentuk struktur kristal, yaitu anatase, rutil dan brokit. TiO₂ anatase secara komersial telah digunakan untuk proses fotokatalis karena mempunyai fotokatalis yang tinggi karena stabil pada temperatur rendah (600 °C) sehingga akan menguntungkan untuk *high surface area* dan *high surface active sites*. Perkembangan penelitian terhadap TiO₂ ini, dibagi atas 3 generasi.^[14]

1. Generasi pertama: *pure TiO₂ nanomaterials*

Material dengan skala nanometer akan memiliki rasio luas permukaan terhadap volume yang jauh lebih besar dibandingkan skala ruahnya. Hal ini akan berdampak terhadap meningkatnya aktivitas fotokatalis. Pengecilan ukuran ini akan meningkatkan *band gap energy* sehingga membuat peningkatan reaksi redoks pada lubang (*holes*) dari pita valensi dan electron pada pita valensi.

2. Generasi kedua: *Metal-doped TiO₂ nanomaterials*:

Ada dampak negatif dari semakin kecilnya ukuran material, yaitu akan semakin cepatnya proses rekombinasi terjadi. Rekombinasi merupakan proses yang dihindari pada proses fotokatalisis karena akan menurunkan laju aktivitas fotokatalisis. Sehingga dengan kehadiran metal ion *dopants* akan membuat menurunnya laju rekombinasi serta mempengaruhi laju transfer elektron pada antar muka.

3. Generasi ketiga: *Nonmetal-doped TiO₂ nanomaterial*

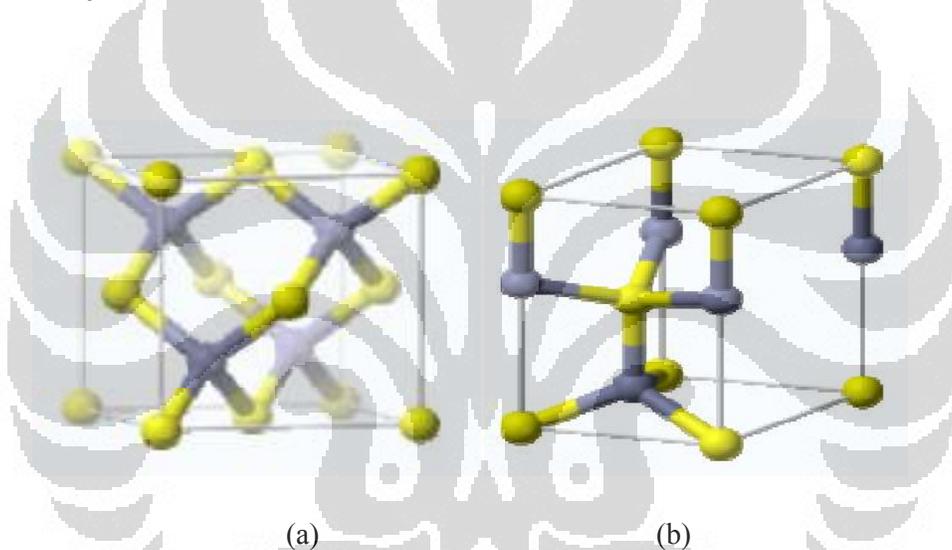
Perkembangan fotokatalisis pada TiO₂ nanomaterial juga menggunakan ion *dopant* dari ion nonmetal. Nonmetal *dopants* juga menunjukkan peningkatan aktivitas fotokatalis, khususnya pada pengoptimalan cahaya tampak.

Aktivitas fotokatalisis dari material semikonduktor secara umum dikontrol oleh: ^[15]

- a. Sifat absorpsi cahaya, seperti spektrum dan koefisien absorpsi cahaya.
- b. Laju proses oksidasi dan reduksi yang terjadi pada permukaan oleh elektron dan lubang (*hole*).
- c. Laju rekombinasi elektron dan lubang (*hole*).

2.2. Semikonduktor Seng Oksida

ZnO atau yang dikenal dengan nama seng oksida merupakan material keramik yang memiliki titik lebur mencapai 1977°C , meskipun ZnO akan terlebih dahulu mengalami dekomposisi pada suhu mendekati titik leburnya. Senyawa ZnO ini umumnya berbentuk serbuk putih, hampir tidak larut dalam air tetapi larut dalam asam dan basa. ZnO berada dalam kerak bumi dalam bentuk mineral *zincite*. ZnO bisa memiliki sifat piezoelektrik yang disebabkan oleh struktur kristal yang sering disebut struktur seng oksida kristal wurtzite dan seng blenda. Kedua struktur ini memiliki keunikan yaitu ketiadaan simetri inversi seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.3



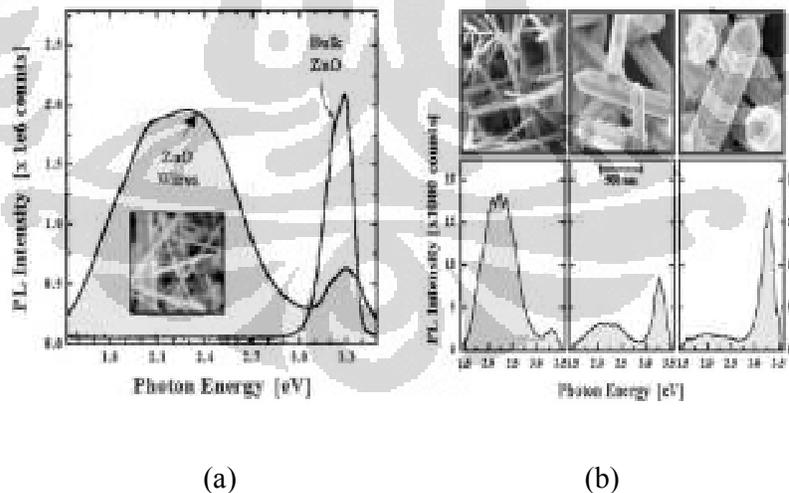
Gambar 2.3 Struktur kristal seng oksida *zincite* (a) dan *wurtzite* (b)^[16]

Selain itu, seng oksida diketahui memiliki sifat konduktivitas termal yang baik dengan nilai konduktivitas mencapai $1,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$. Sifat lain dari material ZnO adalah konstanta dielektriknya yang cukup baik yaitu 8.656, sedangkan untuk indeks refraksi, kristal ZnO menunjukkan angka yang cukup besar yaitu 2.008.

Di dalam ilmu material, ZnO merupakan material semikonduktor golongan II-VI karena seng dan oksigen berada pada tabel periodik ke 2 dan ke 6. Energi celah pita (*band gap energy*, E_g) seng oksida, yang menggambarkan konduktivitas elektronik suatu material berada pada kisaran 3.2 -3.4 elektron Volt

(eV). Dengan demikian, seng oksida dapat digolongkan kepada material semikonduktor dengan energi celah yang besar. Pengaruh dari besarnya energi celah pita antara lain adalah besarnya tegangan yang diperlukan untuk mengubah material menjadi penghantar listrik, kemampuan untuk bertahan di bawah medan listrik yang kuat, *noise* elektronik yang rendah, serta kemampuan beroperasi di suhu dan daya tinggi. Energi ikatan eksiton pada ZnO tergolong tinggi mencapai angka 60 meV. Energi ini dapat mencegah elektron dan lubang terpisah sehingga proses emisi eksitonik atau yang efisien dapat terjadi pada ZnO pada suhu ruang atau yang lebih tinggi lagi. Sifat seperti ini akan menguntungkan apabila diterapkan untuk penggunaan material optoelektronik.^{[17][18]}

Salah satu sifat optik pada ZnO adalah sifat cahaya pendar (*luminescence*), dimana nanostruktur ZnO dengan diameter yang lebih kecil akan mempunyai sifat absorpsi cahaya yang lebih baik, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.4. Peningkatan nilai *surface luminescence* tersebut dikarenakan dengan ukuran yang lebih kecil, maka jumlah atom yang terdapat pada permukaan akan lebih banyak dibanding material *bulk*-nya selain juga kristalinitas dari nanopartikel ZnO yang juga tinggi.



Gambar 2.4 Sifat *surface luminescence* antara: (a) material nanostruktur dengan *bulk*-nya, (b) material nanostruktur dengan perbedaan ukuran^[19]

Penggunaan material skala nano akan memberikan efisiensi yang lebih tinggi daripada material skala ruah. Hal ini dikarenakan pada material dengan skala nanometer memiliki rasio luas permukaan terhadap volume yang jauh lebih besar dibandingkan pada skala ruahnya, sehingga reaksi yang terjadi pada permukaan partikelpun akan lebih intensif. Dengan demikian, akan memberikan keuntungan berupa berkurangnya kuantitas yang diperlukan untuk keperluan tertentu.

Akhir-akhir ini, nanopartikel ZnO telah menarik perhatian dunia riset internasional sebagai alternatif pengganti nanopartikel TiO₂ yang digunakan sebagai fotokatalis. Penggantian material ini menjadi bisa digunakan sebagai fotokatalis disebabkan sifat *photodegradation* yang hampir sama.^[20]

Bahkan K. Gouvea *et.al*^[21] telah membuktikan bahwa degradasi fotokatalisis ZnO lebih efisien dibanding dengan penggunaan material TiO₂ dalam beberapa reaksi pada *aqueous solutions* pada penelitian yang dilakukannya. ZnO terbukti lebih memiliki kemampuan *adsorp* yang lebih baik dibanding TiO₂ dalam beberapa kasus.

2.3. Doping Logam Nikel

Doping adalah salah satu teknik yang digunakan untuk menambahkan sejumlah kecil atom pengotor ke dalam struktur kristal semikonduktor. Tujuan pen-*doping*-an adalah untuk mengoptimalkan sifat dari suatu material. Diperkirakan bahwa sekitar 46% dari energi matahari berada dalam bentuk cahaya tampak, sehingga akan lebih ekonomis ketika dapat memanfaatkan cahaya tampak tersebut dibandingkan harus mengolah cahaya UV dari matahari. Namun, seng oksida memiliki beberapa kelemahan seperti area permukaan yang kecil atau ukuran partikel yang besar dan energi celah pita yang kurang sesuai ($E_g = 3,07$ eV) apabila diaplikasikan pada cahaya tampak. M. Sima *et.al.*, melaporkan bahwa nanostruktur *doping* dengan logam transisi adalah salah satu metode yang efektif untuk menyelesaikan permasalahan akan energi tingkat permukaan dari ZnO, dimana dapat direkayasa dengan melakukan perubahan pada konsentrasi material yang di-*doping* sehingga sifat-sifat fisik, terutama sifat optik dapat ditingkatkan.^[22]

Lama waktu terperangkapnya elektron akan berhubungan dengan aktivitas fotokatalisis. Semakin lama ion terperangkap maka akan meningkatkan aktivitas fotokatalis. Kehadiran ion metal akan membuat elektron terperangkap lebih lama dan juga akan mempengaruhi laju rekombinasi serta laju transfer elektron pada antar muka, sehingga kehadiran metal ion *doping* ini akan meningkatkan aktivitas fotokatalis dari material semikonduktor.

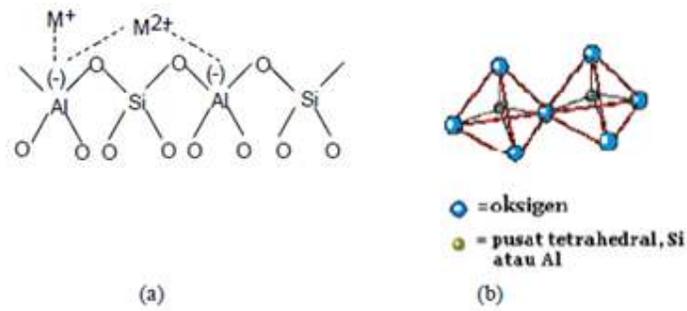
Beberapa penelitian dilakukan dengan men-*doping* semikonduktor dengan logam transisi, semisal Ag^[23] dan Ni^[24] juga menunjukkan bahwa *doping* logam-logam tersebut dapat mengubah energi celah pita dan juga mengontrol ukuran butir dari seng oksida tersebut.

Telah banyak penelitian yang dilakukan mengenai efek pen-*doping*-an absorbansi cahaya tampak berbagai macam ion metal seperti Fe, V, Mn, Co, dan Ni.^[25-31]

Namun belum ada yang secara khusus menjelaskan mengenai efek pen-*doping*-an nikel pada skala nanopartikel terkait sifat fotokatalisnya. Apalagi mengingat kompleksnya pengaruh dari ion metal pen-*doping*-an, seperti konsentrasi, tingkat energi ion *dopant* pada kisi dan intensitas cahaya. Pada penelitian ini akan dikhususkan pengaruh perbedaan konsentrasi ion metal *doped* Ni²⁺ pada ZnO nanopartikel.

2.4. Zeolit Alam

Zeolit merupakan jenis mineral yang terbilang cukup melimpah di Indonesia. Zeolit termasuk jenis mineral aluminosilikat Hal yang menarik dari zeolit adalah zeolit alam, dimana memiliki struktur yang berlapis atau berpori dengan kemampuannya sebagai absorben dan penukar ion (*ion exchanger*). Kemampuan tersebut dimiliki oleh zeolit karena struktur kristalnya yang berongga-rongga yang dapat mengakomodasi berbagai macam jenis kation. Kation-kation ini tidak diikat dengan sangat kuat sehingga dapat dipertukarkan dengan kation lainnya melalui kontak dengan suatu larutan sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 2.5



Gambar 2.5 (a) Struktur Dasar Zeolit (b) Struktur Tiga Dimensi Zeolit^[32]

Mineral zeolit adalah sekelompok mineral yang terdiri dari berbagai jenis unsur. Secara umum, mineral ini adalah senyawa alumino silikat hidrat dengan logam alkali tanah serta memiliki rumus kimia sebagai berikut.



Dengan M = e.g Na, K, Li, Ag, NH, H, Ca, Ba, ...

Ikatan antara Al-Si-O adalah ikatan yang membentuk struktur kristal, sedangkan logam alkali tanah adalah kation yang mudah tertukar (*exchangeable cation*).

Jumlah molekul air yang terdapat pada zeolit tersebut menunjukkan jumlah pori-pori atau volume ruang hampa yang akan terbentuk bila unit sel kristal zeolit tersebut dipanaskan. Oleh karena itu, pengeringan zeolit biasanya dilakukan dalam ruang hampa dengan menggunakan gas atau udara kering nitrogen atau metana dengan maksud mengurangi tekanan uap air dari zeolit itu sendiri.

Struktur kimia zeolit yang terdiri dari silika alumina terhidrat yang mengandung kation dapat dipertukarkan. Jika kation tersebut digantikan dengan ion logam, dilanjutkan dengan oksidasi dan kalsinasi, diharapkan dibentuk oksida dari ion logam tersebut yang mana terdispersi pada permukaan padatan secara merata sesuai posisi ion tertukar. Pada struktur zeolit, semua atom Al dalam bentuk tetrahedral sehingga atom Al akan bermuatan negatif karena berkoordinasi dengan 4 atom oksigen. Kelebihan muatan ini biasanya diimbangi oleh kation-

kation logam yang menduduki tempat tersebar dalam struktur zeolit alam yang bersangkutan.

Mineral zeolit mempunyai struktur kristal 3 dimensi tetrahedra silikat yang biasa disebut *tectosilicate*. Dalam struktur ini sebagian silikon (tidak bermuatan atau netral) kadang-kadang diganti oleh aluminium bermuatan listrik, sehingga muatan listrik kristal zeolit tersebut bertambah. Kelebihan muatan ini biasanya diimbangi oleh kation-kation logam yang menduduki tempat tersebar dalam struktur zeolit alam yang bersangkutan.

2.5. Aplikasi Fotokatalis

2.5.1. Degradasi senyawa polutan

Permasalahan polusi akhir-akhir ini membuat dunia riset internasional semakin berlomba-lomba untuk menemukan metode yang dapat menjaga kestabilan lingkungan. Berbagai macam teknik konvensional telah digunakan untuk menghilangkan senyawa polutan, namun memberikan hasil yang tidak terlalu memuaskan. Hal ini dikarenakan banyak dari senyawa polutan tersebut yang susah untuk didegradasi dengan menggunakan teknik konvensional.

Oleh karena itulah, fotokatalisis menarik perhatian sebagai jalan yang menjanjikan untuk digunakan sebagai *advanced oxidation process* (AOP) mengingat kemampuannya yang dapat melawan kontaminan yang terdapat di dalam air atau gas.^[33] Proses fotokatalisis ini merupakan metode yang efisien dan ekonomis menghancurkan senyawa polutan yang berbahaya karena, *memiliki non-energy intensive*, dapat digunakan pada lingkungan *ambient* dan bisa digunakan untuk membentuk polutan organik hanya dengan menggunakan oksigen yang terdapat pada atmosfer sebagai komposisi kimianya.

2.5.2 Anti Bakteri

Nano fotokatalis memiliki efek oksidasi yang sangat kuat terhadap organisme unisel seperti bakteri dan jamur. Efek proses oksidasi ini dapat menghancurkan membran sel bakteri, menyebabkan kebocoran pada sitoplasma

dan menghambat aktivitas dari bakteri tersebut. Hal ini akan membuat bakteri mengalami kematian dan dapat terdekomposisi secara sendirinya.^[33]

2.6 Sintesis Material Fotokatalis

Untuk mendapatkan partikel berukuran nano secara umum dapat menggunakan dua jalan yaitu memperkecil dari partikel berukuran besar (*top-down*) ataupun menyusun partikel nano dari skala atomik (*bottom-up*). Proses yang lebih banyak dikerjakan adalah proses *bottom-up*, dengan kemudahan mengendalikan sifat-sifat partikel seperti bentuk, ukuran dan distribusi ukuran. Proses kimia basah tergolong dalam pembuatan partikel nano dengan pendekatan *bottom-up*.

Perkembangan teknologi metode kimiawi basah, baik metode *sol-gel* maupun presipitasi merupakan solusi atas kelemahan dari teknologi *solid state reaction* yang membutuhkan temperatur proses yang sangat tinggi dalam proses sintesisnya. Temperatur yang tinggi merupakan faktor penting dalam proses *sintering* dan *melting*.^[34] Pada bidang nanoteknologi, presipitasi merupakan salah satu metode yang dapat digunakan karena semua produk hasil reaksinya akan mengandung nanopartikel atau nanokomposit dan memiliki ukuran kristalit yang lebih kecil daripada hasil proses *sol-gel*. Metode presipitasi merupakan alternatif yang menarik terhadap metode lain yang telah dikembangkan sebelumnya dalam proses sintesis keramik karena banyak alasan, yaitu: temperatur sintesis yang rendah, peralatan yang digunakan sederhana, proses yang sederhana, dan kemudahan dalam mengontrol setiap tahapan proses.^[35]

Pada penelitian ini, sintesis ZnO dilakukan dengan menggunakan teknik presipitasi dengan menggunakan reagen $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Penelitian dengan cara ini telah dilakukan sebelumnya oleh M.S Sayed Dorraji dan kawan kawan ketika pembuatan oksida nanometer dimana menggunakan $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sebagai material awal dan NaOH sebagai pengendap tanpa melalui pemurnian lanjutan.^[36]

Behnajady M A *et.al*^[37] juga melaporkan sintesis nanopartikel ZnO dengan menggunakan metode presipitasi dari $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dengan menggunakan

NaOH sebagai pembasa dan pengadukan *ultrasonic* dan teknik pengeringan pada suhu 100 °C untuk menghasilkan serbuk nanopartikel ZnO. Pada penelitian ini, sintesis nanopartikel ZnO dilakukan dengan berbagai variabel proses, salah satunya adalah metode pencampuran reagen-reagen. Dari penelitian tersebut diperoleh fakta bahwa pencampuran dengan menggunakan gelombang *ultrasonic* menghasilkan aktivitas fotokatalis yang lebih baik dibandingkan pencampuran secara mekanik (*mechanical stirring*).

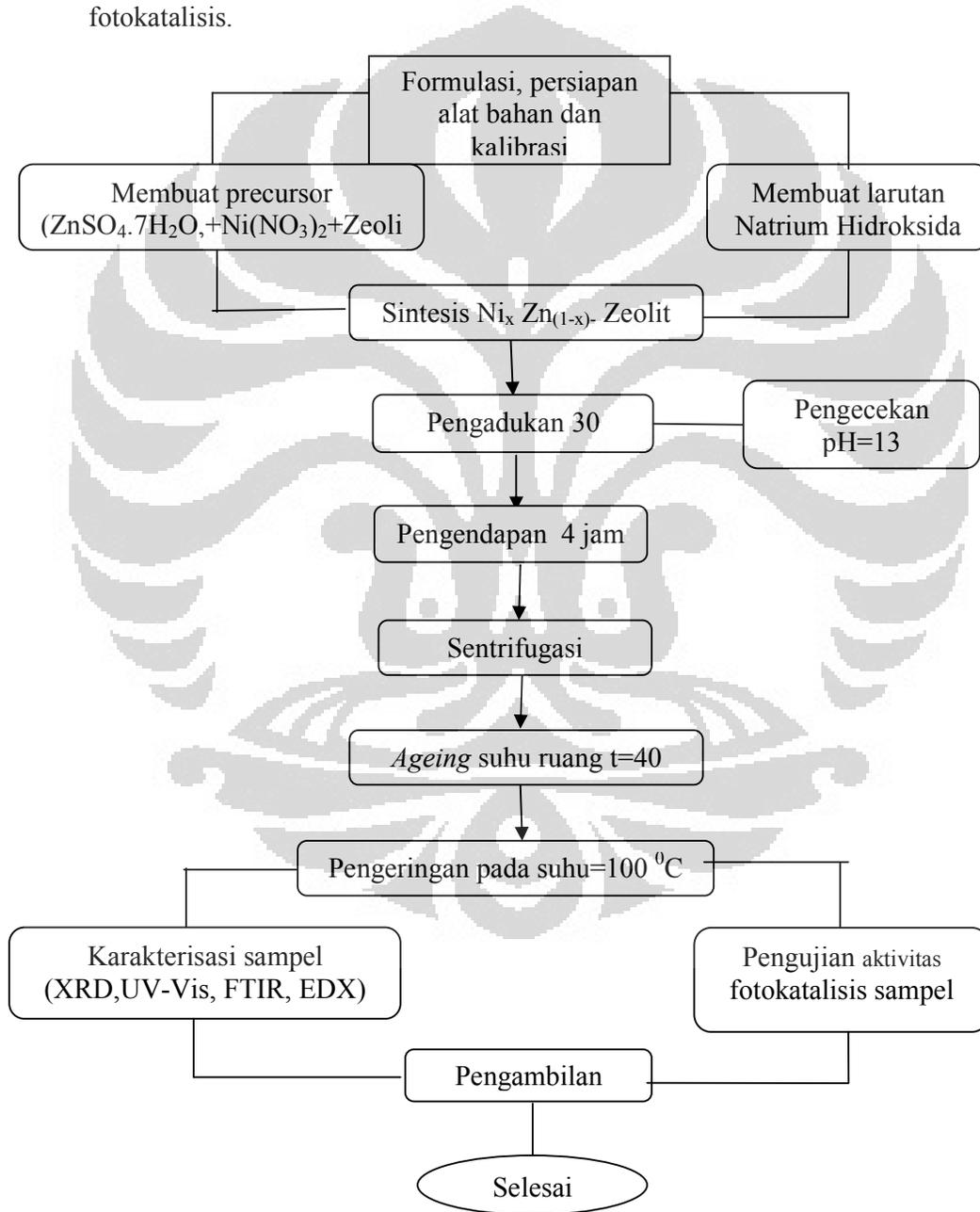
Kamellia Nejadi *et.al*^[38] melaporkan pembuatan nanopartikel ZnO dengan menggunakan metode presipitasi, yaitu menggunakan NaOH sebagai pengendap. Sintesis ini dilakukan pada pH akhir campuran tepat 13. Hal ini dikarenakan kondisi basa sangat kondusif untuk melakukan presipitasi dari kristal ZnO.



BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Diagram Alir Eksperimen

Dalam penelitian ini dilakukan serangkaian eksperimen yang dituliskan dalam bentuk diagram alir, seperti di bawah ini. Secara umum terdapat 3 bagian utama yang dilakukan, proses sintesis, karakterisasi material dan karakterisasi fotokatalisis.



Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian

Rangkaian penelitian ini dibagi atas beberapa tahapan, yaitu :

(i). Formulasi, (ii). Sintesis $Ni_xZn_{(1-x)}O/zeolit$, (iii). Proses pengadukan (*stirring*), (iv). Proses Pengendapan (*precipitating*), (v). Proses sentrifugasi (vi) Proses *ageing*, (vii). Proses Pengeringan (*drying*), (viii). Karakterisasi sampel, dan (ix). Pengujian aktivitas fotokatalisis sampel.

3.2. Alat Dan Bahan

| <u>Bahan</u> | <u>Alat</u> |
|--|-------------------------|
| Sampel ZnO/zeolit alam undoped | Timbangan digital |
| ZnSO ₄ .7H ₂ O 7,07 gr | Spatula |
| Produsen: Fluka | Kertas puyer |
| NaOH 1,99 gr | Beaker glass(500&100ml) |
| Produsen: Fluka | Aluminium foil |
| Zeolit alam 1 gr | Ultrasonic Cleaner |
| Sampel Ni _{0,01} Zn _{0,99} O/zeolit alam | Magnetic stirrer |
| Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O 0,0715 gr | Magnetic bar |
| Produsen: Fluka | Kertas indikator pH |
| ZnSO ₄ .7H ₂ O 7,0027 gr | Alat sentrifugasi |
| Produsen: Fluka | Tabung sentrifugasi |
| NaOH 1,99 gr | Tabung pengendap |
| Produsen: Fluka | Kapas |
| Zeolit alam 1 gr | Alat vakum |

Sampel $\text{Ni}_{0,03}\text{Zn}_{0,97}\text{O}$ /zeolit alam Oven
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,22 gr Tabung *fuel*
Produsen: Fluka *Plastic wrap*
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 6,86 gr
Produsen: Fluka
NaOH 1,99 gr
Produsen: Fluka
Zeolit alam 1 gr
Sampel $\text{Ni}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}\text{O}$ /zeolit alam
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,3576 gr
Produsen: Fluka
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 6,719 gr
Produsen: Fluka
NaOH 1,99 gr
Produsen: Fluka
Zeolit alam 1 gr
Sampel $\text{Ni}_{0,07}\text{Zn}_{0,93}\text{O}$ /zeolit alam
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,5007 gr
Produsen: Fluka
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 6,578 gr
Produsen: Fluka
NaOH 1,99 gr

Produsen: Fluka

Zeolit alam 1 gr

Aquaades

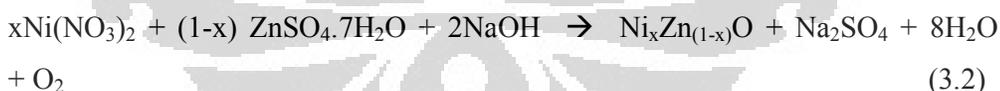
3.3. Prosedur Penelitian

3.3.1. Proses Formulasi

Metode presipitasi pada sintesis nanopartikel membutuhkan formulasi yang khusus untuk mendapatkan hasil yang optimal. Proses penentuan formulasi yang optimal ini dimulai dengan membuat formulasi stoikiometri dengan persamaan

Teknik kimiawi basah pada umumnya membutuhkan formulasi tertentu. Hal itu dilakukan untuk mendapatkan hasil yang paling optimum, mengingat ketika menggunakan teknik ini hasil yang didapatkan tidak terlalu signifikan, mungkin hanya beberapa gram saja. Metode yang digunakan dalam penelitian kali ini adalah pengendapan. Diharapkan pada proses pencampuran metode presipitasi ini terbentuk adanya endapan dari nanopartikel yang diinginkan.

Tahapan awal yang harus dilakukan adalah membuat formula stoikiometri dari campuran. Berikut stoikiometri dari campuran tersebut.



Persamaan 3.1 di digunakan dalam sintesis sampel ZnO 0% (*undoped*) dengan zeolit alam, persamaan 3.2 digunakan dalam sintesis sampel ZnO x% (*doped*). Pada penelitian ini, penambahan zeolit dilakukan dengan jumlah tetap pada tiap sampel yaitu sebanyak 1 gram.. Sedangkan persentasi *doping* nikel yang digunakan adalah 1%, 3%, 5%, dan 7%. Huruf x dalam persamaan 3.2 menggambarkan persentase ion logam Nikel *doping* yang ditambahkan.

Kalkulasi dilakukan dengan mengandaikan bahwa nanopartikel $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ yang didapatkan sebanyak dua gram, sehingga dengan menggunakan kesetimbangan kimia akan didapatkan massa dari masing-masing reagen yang harus digunakan. Proses ini dilakukan pada kondisi basa dengan $\text{pH} = 13$. Hal ini dilakukan mengikuti metode sintesis yang digunakan dalam penelitian yang dilakukan oleh Kamellia Nejadi *et.al* [38] dalam sintesis nanopartikelnya. Dengan nilai pH tersebut akan didapatkan volume total untuk proses sintesis.

3.3.2. Sintesis $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}/\text{Zeolit}$

Setelah didapatkan massa dari masing-masing precursor yang dibutuhkan sesuai dengan formula, tahap selanjutnya yaitu:

- Penimbangan $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan zeolit alam dilarutkan dilakukan menggunakan aquades di dalam *beaker glass*.
- Penimbangan NaOH sebanyak massa yang dibutuhkan dan dilarutkan dalam aquades dengan menggunakan *beaker glass*.

Proses penimbangan dilakukan dengan menggunakan timbangan *digital*. Untuk mendapatkan larutan yang homogen, pencampuran dilakukan dengan menggunakan *ultrasonic cleaner* yang dilakukan dua kali, masing-masing selama 1 jam.

3.3.3 Proses Pengadukan (*Stirring*)

Proses pengadukan bertujuan untuk mencampur prekursor dengan larutan NaOH . Proses ini dilakukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* pada kondisi temperature ruang dan kecepatan ± 3 . Proses ini diawali dengan mengaduk precursor yang ada di dalam *beaker glass* kemudian NaOH dituang secara perlahan-lahan ke dalam precursor tersebut. Setelah selesai menuang NaOH dilakukan pengecekan pH , dimana pH larutan tersebut adalah 13. Proses ini dilakukan selama lebih kurang 30 menit untuk mendapatkan campuran yang homogen.

3.3.4 Proses Pengendapan

Proses pengendapan ini dilakukan dengan memanfaatkan gaya gravitasi. Campuran di dalam *beaker glass* dibiarkan selama 4 jam. Proses pengendapan ini dilakukan untuk memisahkan suspensi nanopartikel yang didapatkan dengan pelarut aquades.

3.3.5 Proses Sentrifugasi

Proses sentrifugasi ini merupakan bagian dari proses pengendapan. Perbedaannya yaitu pengendapan ini dilakukan dengan menggunakan alat sentrifugasi. Sentrifugasi ini bertujuan untuk mendapatkan endapan dari nanopartikel yang bersih dari pelarut aquades, sehingga nanopartikel yang didapatkan adalah nanopartikel $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ -Zeolit murni. Proses pengendapan ini dilakukan dalam tiga tahap, yaitu:

- Tahap 1, yaitu sentrifugasi dari suspensi campuran tersebut tanpa penambahan apapun.
- Tahap 2, yaitu sentrifugasi dari endapan yang didapatkan pada tahap 1 ditambah dengan aquades.
- Tahap 3, yaitu sentrifugasi dari endapan yang didapatkan pada tahap 2 ditambah dengan campuran aquades dan *ethanol* (aquades dan *ethanol* dalam perbandingan 1:1).

3.3.6 Proses Ageing

Setelah proses sentrifugasi selesai, endapan yang didapatkan kemudian dipindahkan ke dalam tabung kecil. Sebagai penutup tabung digunakanlah kapas. Kapas ini bertujuan agar sisa aquades yang sekiranya masih terdapat di dalam endapan dapat terhisap oleh kapas. Proses *ageing* ini dilakukan selama ± 40 jam.

3.3.7 Proses Pengeringan

Tahap terakhir dari proses sintesis ZnO adalah proses pengeringan. Proses ini dilakukan untuk menghilangkan kandungan air yang masih terdapat pada suspensi. Sebelum sampel di-*drying*, terlebih dahulu dilakukan proses vakum. Tekanan di dalam tabung sampel diturunkan hingga kondisi vakum (0 bar). Sampel tersebut di vakum sebanyak 4 kali, diselingi 3 kali juga dilakukan proses *fluxing*. *Fluxing* dilakukan dengan menggunakan gas *inert*, yaitu argon. Selanjutnya, sampel dikeringkan selama 6 jam di dalam oven dalam keadaan vakum. Dalam penelitian ini digunakan 7 macam pengkodean sampel yang ditunjukkan dalam Tabel 3.1 berikut ini:

Tabel 3.1 Pengkodean sampel

| Pengkodean | Keterangan |
|------------|--------------------------------------|
| ZnO | Sampel ZnO murni |
| Zeolit | Zeolit |
| ZnO/Zeolit | Sampel ZnO/Zeolit <i>undoped</i> |
| NZA1 | Sampel ZnO/Zeolit <i>doped</i> Ni 1% |
| NZA3 | Sampel ZnO/Zeolit <i>doped</i> Ni 3% |
| NZA5 | Sampel ZnO/Zeolit <i>doped</i> Ni 5% |
| NZA7 | Sampel ZnO/Zeolit <i>doped</i> Ni 7% |

3.4. Karakterisasi Fotokatalisis

3.4.1 Pengujian *X-Ray Diffraction* (XRD)

Pengujian difraksi sinar-X (*X-ray diffraction*/XRD) merupakan salah satu metode karakterisasi material yang paling tua dan paling sering digunakan hingga sekarang ini. Sinar X pertama kali ditemukan pada 1895 oleh Wilhelm C Rontgen. Energi dari sinar X besar karena memiliki panjang gelombang 10 sampai 0.0001 nm. Energi yang besar ini dapat menembus ke dalam material dan

memberikan informasi mengenai struktur fasa, dengan pengolahan lebih lanjut, ukuran butir atau kristalit juga dapat diketahui. Salah satu informasi dari reaksi tersebut adalah penghamburan (difraksi). Sifat inilah yang dimanfaatkan sebagai salah satu teknik untuk karakterisasi material.

Tiga komponen dasar dari XRD yaitu: tabung sinar-X, tempat objek yang diteliti, dan detektor sinar X. Prinsip kerja dari spektroskopi XRD ialah sebagai berikut, sinar X dihasilkan dari penembakan target (logam anoda) oleh elektron berenergi tinggi yang berasal dari hasil pemanasan filament dari tabung sinar X. Tabung sinar X terdiri atas filament (katoda) yang berfungsi sebagai sumber elektron, ruang vakum sebagai pembebas hambatan, target sebagai anoda, dan sumber tegangan listrik.

Perbedaan tegangan akan menyebabkan percepatan elektron menembaki objek, kemudian mendifraksikan sinar segala arah. Objek dan detektor berputar untuk menangkap dan merekam intensitas refleksi sinar X. Pola difraktogram yang dihasilkan berupa deretan puncak-puncak difraksi dengan intensitas relative bervariasi sepanjang nilai 2θ tertentu.

Difraksi sinar X digunakan untuk karakterisasi serbuk nanopartikel ZnO. Ukuran nanopartikel diukur dengan menggunakan difraksi sinar X. Difraksi menggunakan radiasi $\text{CuK}\alpha$ dengan $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Secara khusus untuk menentukan pengukuran besar kristalit nanopartikel ZnO dilakukan dengan mengolah data yang diperoleh dari hasil XRD yaitu dengan menggunakan Persamaan Scherrer, sesuai dengan Persamaan 3.1 berikut:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.3)$$

dimana, D adalah ukuran diameter kristalit, k adalah konstanta Scherer ($=0.89$), λ adalah panjang gelombang difraksi sinar-X yang digunakan ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), β adalah lebar pertengahan dari puncak difraksi maksimum (*full width at half maximum*, FWHM) dihitung dalam radian; dan θ adalah sudut difraksi (*Bragg Angle*) yang terbaca oleh mesin XRD. Dari persamaan ini akan didapatkan besar ukuran kristalit rata rata.

Untuk menghindari terjadinya kesalahan akibat pelebaran (*broadening*) pada puncak puncak difraksi karena faktor instrumen dan regangan, maka digunakan persamaan

$$B_{\text{total}} = B_{\text{kristal}} + B_{\text{regangan}} + B_{\text{instrumen}} \quad (3.4)$$

Perlu diperhatikan kurva yang dihasilkan menunjukkan tipikal Lorentzian, Gaussian, dan atau campuran keduanya yang akan memberikan perbedaan perhitungan,

Lorentzian:
$$B_r = B_{\text{total}} - B_{\text{instrumen}} \quad (3.5)$$

Gaussian:
$$B_r^2 = B_{\text{total}}^2 - B_{\text{instrumen}}^2 \quad (3.6)$$

Campuran:
$$B_r^2 = (B_{\text{total}}^2 - B_{\text{instrumen}}^2) (B_{\text{total}}^2 - B_{\text{instrumen}}^2)^{1/2} \quad (3.7)$$

Persamaan di atas dapat dituliskan secara ringkas:

$$B \cos \phi = \frac{k\lambda}{t} + n \sin \phi \quad (3.8)$$

$$y = c + mx \quad (3.9)$$

Konstanta c dapat dicari dengan memanfaatkan grafik pengolahan data pelebaran pada beberapa puncak data, dimana:

$$c = \frac{k\lambda}{t} \quad (3.10)$$

Nilai ukuran kristalit rata-rata (t) bias didapatkan:

$$t = \frac{k\lambda}{c} \quad (3.11)$$

3.4.2 Pengujian Spektroskopi UV-VIS

UV-Vis spektroskopi digunakan untuk mengukur panjang gelombang dan intensitas penyerapan sinar UV dan cahaya tampak. Energi yang diserap karena terjadi eksitasi ikatan elektron dari energi rendah ke tingkat energi yang lebih tinggi.

Estimasi nilai energi celah pita dapat dicari dengan menggunakan teknik Kubelka Munk, dengan cara menghubungkan energi celah pita (E_g) dengan nilai reflektansi dari sampel. Persamaan Kubelka Munk diberikan dengan,

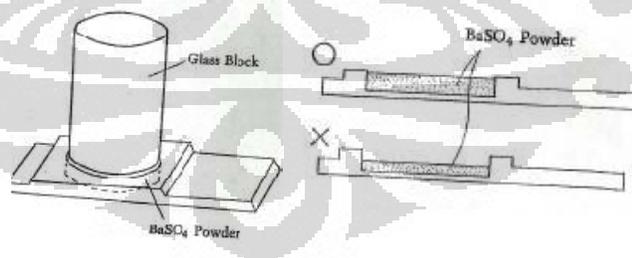
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.12)$$

Dimana R adalah reflektansi sampel yang didapatkan dari hasil pengujian UV-vis. Sedangkan rumus persamaan energi celah pita sampel ditunjukkan oleh Persamaan 3.13

$$E_g = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (3.13)$$

dimana h adalah konstanta Plank ($6,6261 \times 10^{-34}$ Js), c bernilai 1240 dan λ adalah *wavelength* atau panjang gelombang,

Pengujian karakterisasi UV vis ini dilakukan di laboratorium Afiliasi Departemen Kimia FMIPA UI. Cara penanganan sampel pada uji UV Vis adalah sebagai berikut. Pada komputer diatur dulu *background* yang akan digunakan. Sampel material fotokatalis dituang pada *standard plate* yang berbentuk lingkaran. Kemudian diratakan dengan menggunakan *glass block* agar seluruh sampel merata mengisi lingkaran.



Gambar 3.2 Ilustrasi penekanan pada *glass block*^[39]

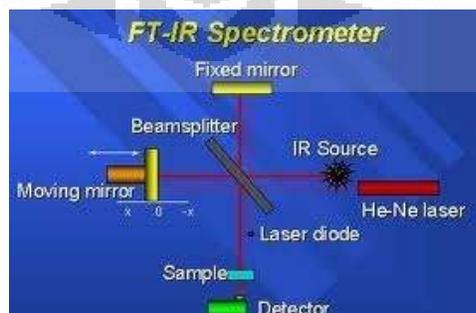
Seharusnya seluruh sampel mengisi penuh lingkaran sesuai Gambar 3.2, namun mengingat pada penelitian, umumnya sampel yang digunakan sedikit, jumlah sampel yang berada *standard plate* tidak harus mengisi penuh lingkaran

tapi harus mampu menutupi luas lingkaran dari *standard plate* tersebut. Selanjutnya hasil dari uji UV Vis akan berbentuk data grafik pada layar computer

3.4.3. Pengujian Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FT-IR)

Fourier Transform Infra Red merupakan pengujian spektroskopi dengan menggunakan media infra merah. Jika berkas infra merah dilewatkan pada sampel, maka akan ada sebagian inframerah yang diserap dan sebagian lagi yang akan diteruskan. Spektrum yang dihasilkan dari pengujian ini akan menggambarkan transmisi dan absorpsi molekular sebagai sidik jari dari sampel tersebut. FTIR akan menghasilkan puncak-puncak absorpsi yang berhubungan dengan frekuensi vibrasi dari ikatan-ikatan atom penyusun suatu material.

Pengujian karakterisasi FTIR ini dilakukan di laboratorium Afiliasi Departemen Kimia FMIPA UI. Cara penanganan sampel pada uji FTIR jika sampel berbentuk padatan, sampel padat biasanya harus dibuat dalam palet dengan mencampurkan dalam Kalium Bromida dan kadang-kadang Kalium Iodida atau Cesium Bromida, namun pada pengujian ini menggunakan KBr. Caranya ialah dengan menggerus sedikit sampel padat dan ditambahkan sedikit kristal Kbr yang selalu disimpan dalam desikator agar tidak mengandung air. Perbandingan penggunaan sampel dan KBr adalah 1 berbanding 5. Campuran ini digerus sampai halus, kemudian ditekan dengan alat pembuat pellet sampai tekanan 10 hingga 20 MPa.^[39]



Gambar 3.3 Diagram alir kerja sebuah FTIR^[40]

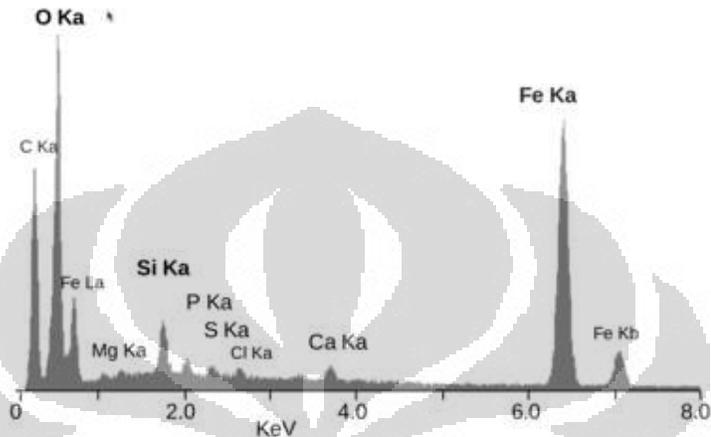
Berikut adalah prinsip kerja FTIR secara sederhana sesuai Gambar 3.3. *Interferometer* memiliki *beamsplitter* yang berfungsi membagi infra merah yang datang menjadi dua buah sinar optik. Salah satu sinar optik tersebut akan dipantulkan melalui sebuah cermin diam dan sinar lainnya akan dipantulkan menuju cermin yang dapat digerakkan menjauh dan mendekat *beamsplitter*. Kedua sinar tersebut akan rekombinasi ketika kembali bertemu pada *beamsplitter*. Sehingga, sinyal yang dikeluarkan dari *interferometer* adalah hasil dari dua sinar yang interferensi (saling menguatkan) satu sama lain yang disebut sebagai interferogram.

Sinyal ini kemudian dilewatkan pada sampel yang ingin diuji. Sinyal yang ditransmisikan oleh sampel uji kemudian ditangkap oleh detektor. Sinyal ini terlebih diproses di dalam komputer melalui kalkulasi matematis yang disebut *Fourier Transformation*. Untuk mendapatkan hasil absorbansi dari sampel, terlebih dahulu dilakukan pengujian untuk spektrum *background*, yaitu spektrum yang dihasilkan pada saat dilakukan pengujian tanpa adanya sampel uji. Hal ini dilakukan untuk mengeleminasi karakteristik dari instrumentasi FTIR tersebut. Sehingga, spektrum yang dihasilkan akan menggambarkan keadaan sampel secara utuh.

3.4.4. Pengujian Spektroskopi EDX

Energy-dispersive X-Ray spectroscopy (EDS or EDX or EDAX) merupakan teknik analitis yang digunakan untuk menganalisis unsur-unsur atau karakterisasi kimia dari sampel. EDX bekerja dengan memanfaatkan interaksi sumber eksitasi sinar X dengan sampel. Kemampuan pengkarakterisasian ini berkaitan dengan sifat masing-masing unsur yang memiliki struktur atom yang unik yang membedakannya dengan yang lainnya sehingga dapat diidentifikasi. ^[41] Bila elektron dengan energi yang cukup besar menumbuk pada sampel, mereka menyebabkan terjadinya emisi sinar-x yang energinya dan intensitasnya bergantung pada komposisi elemental sampel. Dengan menggunakan fenomena ini untuk menganalisis komposisi elemental dari volume-mikro (kasarnya satu

sampai beberapa ratus kubik mikrometer) itulah yang disebut sebagai analisis mikro. Pada EDX di mana sinar-x yang diemisikan dikonversi dan disimpan secara elektronik dan bukan dengan difraksi kristal. Gambar 3.4 berikut adalah contoh hasil dari pengujian EDX.



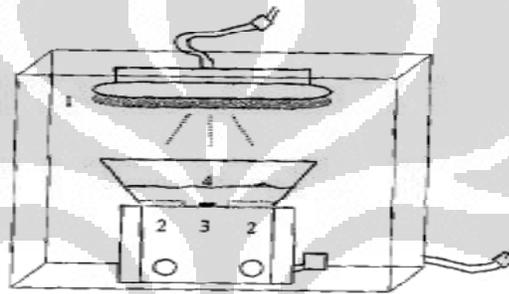
Gambar 3.4 Spektrum sinar-x dari beberapa unsur sebagai hasil EDX.^[42]

EDX Spektroskopi ini dapat digunakan untuk menganalisis sampel secara kualitatif dan kuantitatif. Analisis kualitatif adalah proses identifikasi unsur-unsur yang ada dalam sampel sedangkan analisis kuantitatif bertujuan untuk menjawab berapa banyak unsur X, Y, Z yang ada dalam sampel.

Analisis kualitatif dilakukan dengan cara menentukan energi dari *peak* yang ada dalam *spectrum* dan membandingkan dengan tabel energi emisi sinar-x dari unsur-unsur yang sudah diketahui. Namun hal itu tidak perlu dilakukan sekarang, karena komputer akan secara otomatis memberikan symbol unsur untuk setiap *peak* pada *spectrum*. Analisis kuantitatif menampilkan data unsur dan konsentrasi unsur yang terdapat di dalam sampel. Untuk melakukan analisis kuantitatif maka perlu dilakukan beberapa proses seperti: meniadakan *background*., dekonvolusi *peak* yang bertumpang tindih dan menghitung konsentrasi unsur.^[42]

3.5. Pengujian Aktivitas Fotokatalisis

Pengujian aktivitas fotokatalisis ini menggunakan larutan Metil Jingga (MO, *methyl orange*). Pengujian dilakukan di dalam sebuah kotak kayu dengan ukuran tertentu seperti skema yang ditunjukkan pada Gambar 3.5 di bawah. Hal ini dimaksudkan untuk mencegah sinar lain masuk yang akan mengganggu proses fotokatalisis sehingga pengaruh lingkungan dapat dikontrol. Proses pengujian dilakukan pada pH 7 dengan tujuan menggambarkan tidak adanya pengaruh variabel lingkungan.



Gambar 3.5 Skema pengujian aktivitas fotokatalisis

Ket.

1. Lampu UV
2. *Magnetic Stirrer*
3. Wadah larutan sampel
4. Larutan yang diuji (suspensi fotokatalis dan MO)

Larutan MO (*methyl orange*) memiliki rumus senyawa ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) merupakan kelompok senyawa pewarna azo jenis p-dimethylamino-azobenzenesulfonic acid yang banyak digunakan dalam industri tekstil. Methyl orange ini bersifat toksik, tapi harganya murah dan mudah didapatkan sebagai zat pewarna. ^[43] Persamaan reaksi kimia *methyl orange* dalam reaksi fotokatalisis:



Proses pembuatan larutan MO dilakukan pada Laboratorium Kimia Departemen Metalurgi dan Material, FTUI. Larutan MO yang dilakukan dalam pengujian ini memiliki konsentrasi sebesar 61 ppm. Proses sintesis menggunakan serbuk *methyl orange*, pelarut ethanol dan *aquadest* dengan perbandingan 7:3

Pengujian fotokatalisis ini dilakukan dengan 5 variabel waktu yaitu pada 10 menit, 20 menit, 30 menit, 40 menit dan 50 menit. Sebanyak 0.04 gram sampel serbuk hasil sintesis, dilarutkan dalam 10 ml larutan MO dalam *beaker glass* 100 ml, kemudian dilakukan penyinaran di bawah lampu UV disertai dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer*.

Konsentrasi dari larutan MO pada sampel-sampel hasil penyinaran UV tersebut dikontrol setiap interval waktu dengan cara mengukur absorbansi maksimum MO dengan menggunakan spektroskopi UV-vis. Kemudian laju dekolerasi dari larutan MO diukur. Hasil pengujian tersebut kemudian dibandingkan dengan sampel sebelum diberi penyinaran UV. Persentase dari laju dekolerasi larutan tersebut kemudian dihitung dengan menggunakan formulasi sebagai berikut.

$$P = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (3.15)$$

P = Persentase degradasi fotokatalisis larutan;

A_0 adalah absorbansi dari sampel sebelum dilarutkan dengan larutan MO sebelum disinari UV;

A_t adalah absorbansi dari sampel yang telah dilarutkan dengan larutan MO sebelum disinari UV setelah t jam.

BAB IV

PEMBAHASAN

Dalam bab ini akan dibahas hasil-hasil yang diperoleh selama pelaksanaan penelitian, yang meliputi proses sintesis nanopartikel zeolit alam yang didukung $\text{Ni}^{2+}/\text{ZnO}$ dan karakterisasinya terkait dengan ukuran kristalit, absorbansi, energi celah pita dan pengaruh konsentrasi ion *doping* serta lamanya waktu penyinaran terhadap laju degradasi fotokatalisis dari nanopartikel tersebut.

4.1. Proses Sintesis Fotokatalis $\text{Ni}^{2+}/\text{ZnO}$ berbasis Zeolit Alam

Dalam penelitian ini telah berhasil disintesis sampel serbuk nanopartikel seng oksida (ZnO) yang *didoping* dengan menggunakan ion logam Ni^{2+} dan penambahan zeolit alam dengan menggunakan metode kimiawi basah. Teknik preparasi dari nanopartikel ZnO dengan metode kimiawi basah ini diperkenalkan oleh Spanhel dan Anderson^[44] dimana pembuatan larutan prekursor memegang peranan penting dalam proses kimia pada fabrikasi nanopartikel ZnO . Prekursor yang digunakan dalam proses sintesis ini adalah $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *pendopingan* ion nikel yang diperoleh dari $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, dan menggunakan NaOH sebagai pelarut.

Tahapan pertama yang dilakukan adalah membuat formula sesuai Persamaan 3.1 dan Persamaan 3.2. Persamaan 3.1 di digunakan dalam sintesis sampel ZnO 0% (*undoped*) dengan zeolit alam, Persamaan 3.2 digunakan dalam sintesis sampel ZnO x% (*doped*). Pada penelitian ini, penambahan zeolit dilakukan dengan jumlah tetap pada tiap sampel yaitu sebanyak 1 gram.. Sedangkan persentasi *doping* Nikel yang digunakan adalah 1%, 3%, 5%, dan 7%.

Setelah didapatkan massa dari masing-masing prekursor yang dibutuhkan sesuai dengan formula, tahap selanjutnya dilakukan penimbangan terhadap $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan zeolit alam dilarutkan menggunakan aquades di dalam beaker glass dan penimbangan NaOH sebanyak massa yang dibutuhkan dan dilarutkan dalam aquades dengan menggunakan *beaker glass*.

Pencampuran dilakukan dengan menggunakan *ultrasonic cleaner* yang dilakukan dua kali, masing-masing selama 1 jam.

Tahap selanjutnya yaitu proses pengadukan prekursor dengan larutan NaOH dengan menggunakan *magnetic stirrer* pada kondisi temperatur ruang dan kecepatan +3. Proses ini diawali dengan mengaduk prekursor yang ada di dalam beaker glass kemudian NaOH dituang secara perlahan-lahan ke dalam prekursor tersebut. Setelah selesai menuang NaOH dilakukan pengecekan pH, dimana pH larutan yang diharapkan tersebut adalah berada pada pH13. Proses pengadukan ini dilakukan selama lebih kurang 30 menit untuk mendapatkan campuran yang homogen. Sintesis dilanjutkan dengan proses pengendapan yaitu dengan cara mengendapkan campuran di dalam *beaker glass* selama 4 jam. Proses pengendapan dilakukan untuk memisahkan suspensi nanopartikel yang didapatkan dengan pelarut aquades. Setelah itu dilakukan proses pengendapan dengan menggunakan alat sentrifugasi, yang bertujuan untuk mendapatkan endapan dari nanopartikel yang bersih dari pelarut aquades, sehingga nanopartikel yang didapatkan adalah nanopartikel $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ -Zeolit murni. Proses pengendapan dengan menggunakan alat sentrifugasi ini dilakukan dalam tiga tahap, yaitu:

- Tahap 1, yaitu sentrifugasi dari suspensi campuran tersebut tanpa penambahan apapun.
- Tahap 2, yaitu sentrifugasi dari endapan yang didapatkan pada tahap 1 ditambah dengan aquades.
- Tahap 3, yaitu sentrifugasi dari endapan yang didapatkan pada tahap 2 ditambah dengan campuran aquades dan etanol (aquades dan etanol dalam perbandingan 1:1)

Setelah proses sentrifugasi selesai dilakukan proses *ageing* selama ± 40 jam. Proses *ageing* dilakukan pada temperatur ruang. Tahap terakhir dari proses sintesis ZnO adalah proses pengeringan. Proses ini dilakukan untuk menghilangkan kandungan air yang masih terdapat pada suspensi. Sebelum sampel dikeringkan (*di-drying*), terlebih dahulu dilakukan proses vakum. Tekanan di dalam tabung sampel diturunkan hingga kondisi vakum (0 bar). Sampel tersebut di vakum sebanyak 4 kali, diselingi dengan proses *fluxing* yang

dilakukan sebanyak 3 kali. *Fluxing* dilakukan dengan menggunakan gas *inert*, yaitu argon. Selanjutnya, sampel dikeringkan selama 6 jam dengan temperature 100 °C di dalam oven dalam keadaan vakum. Sampel yang didapatkan yaitu berbentuk serbuk.

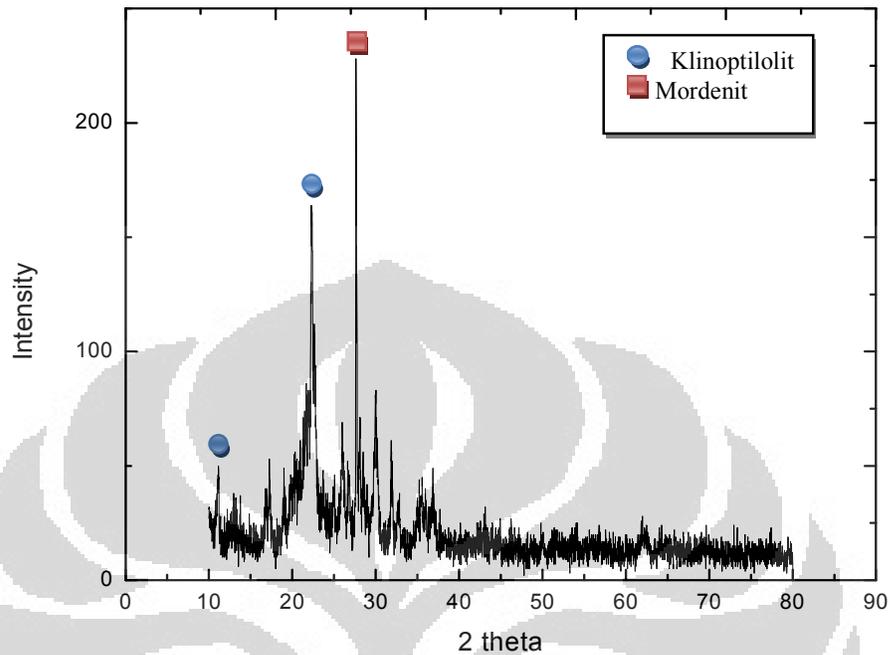
Produk nanopartikel menunjukkan karakteristik perubahan warna terhadap variasi konsentrasi ion *doping*. Semakin tinggi konsentrasi *doping* nikel yang digunakan maka serbuk hasil sintesis yang terbentuk semakin bewarna hijau kental yang menunjukkan ciri dari ion nikel.

4.2. Karakterisasi Material Fotokatalis Ni²⁺/ZnO Berbasis Zeolit Alam

Karakterisasi serbuk nanopartikel Ni_xZn_(1-x)O-Zeolit yang terbentuk dari hasil presipitasi proses kimiawi basah ini bertujuan untuk mengetahui ukuran kristalit, absorbansi cahaya, dan mengetahui pengaruh konsentrasi ion *doping* yang diberikan terhadap energi celah pita serta menghubungkannya terhadap sifat fotokatalis. Karakterisasi yang dilakukan pada penelitian ini terdiri dari pengujian XRD, dimana sampel dikirim ke Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Serpong, pengujian UV-Vis Spektroskopi dan pengujian Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopi yang dilakukan di Laboratorium Afiliasi Departemen Kimia FMIPA UI, pengujian EDX yang dilakukan di Departemen Metalurgi dan Material FTUI, serta pengujian aktivitas fotokatalisis yang dilakukan di Laboratorium Kimia Industri, Departemen Fisika FMIPA UI.

4.2.1 Analisis Hasil Pengujian X-Ray Diffraction (XRD)

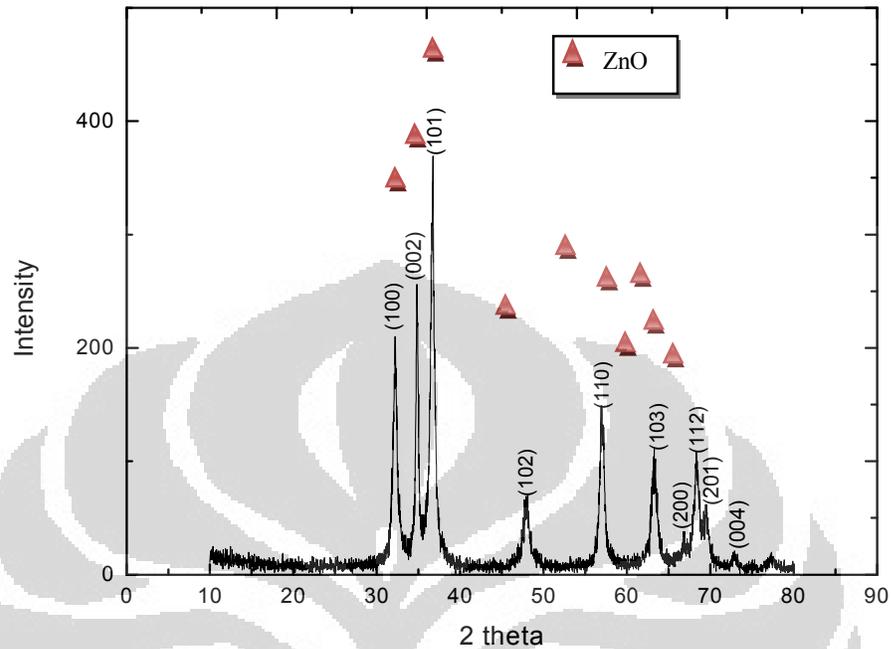
Pengujian XRD memberikan data mentah berupa berkas digital *.xls dan *.txt. Hasil pengujian XRD dapat digunakan untuk mengetahui dua tipe data, yaitu kualitatif dan kuantitatif. Hasil kualitatif menunjukkan senyawa apa yang terbentuk dari hasil sintesis yang dilakukan dengan mengetahui posisi 2θ pada tiap puncak yang terdeteksi oleh XRD. Gambar 4.1 di bawah menunjukkan pola difraksi dari zeolit alam.



Gambar 4.1 Pola difraksi sinar x dari Zeolit Alam

Dari hasil karakterisasi XRD, terlihat bahwa sampel mempunyai puncak pada 2θ yang tinggi pada 22.36° dan 27.64° . Hal ini menunjukkan bahwa zeolit alam yang digunakan pada penelitian ini memiliki kandungan mineral klinoptilolit dan mordenit. Puncak spesifik klinoptilolit ditunjukkan pada $2\theta = 11.19^\circ$, $2\theta = 22.36^\circ$, sedangkan puncak mordenit ditunjukkan pada $2\theta = 27.64^\circ$. Karakterisasi jenis mineral dari zeolit alam ini telah diteliti oleh Is Fatimah dan Karna Wijaya.^[32]

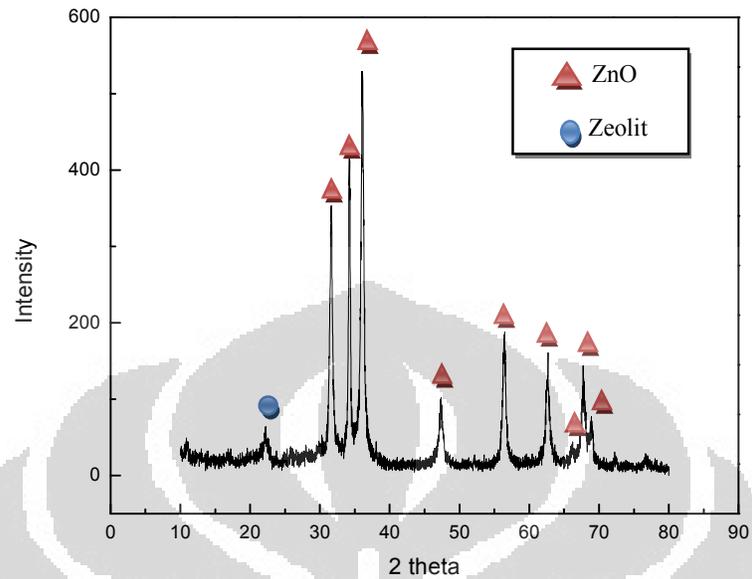
Sedangkan pada Gambar 4.2 berikut diperlihatkan contoh puncak-puncak difraksi yang ditunjukkan oleh serbuk nanopartikel ZnO.



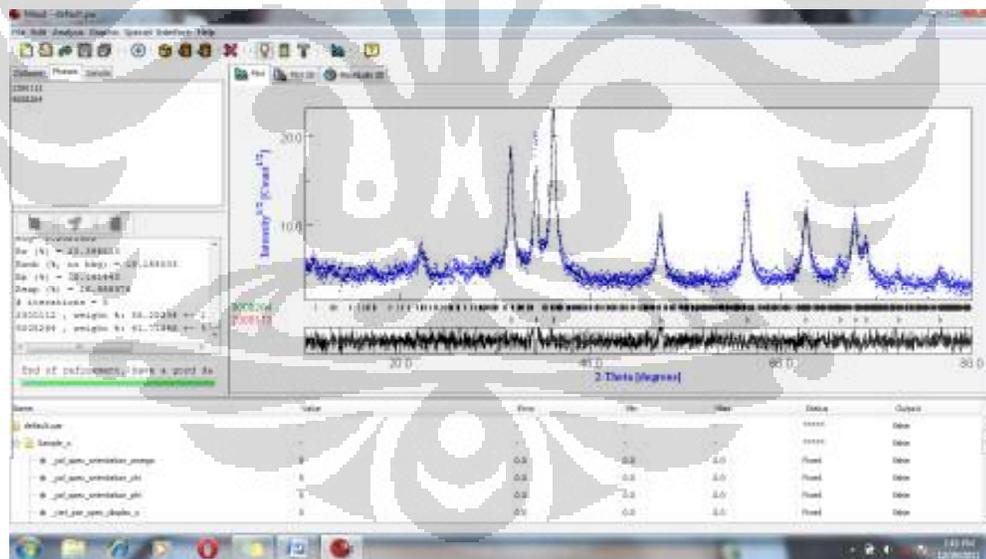
Gambar 4.2 Pola difraksi sinar x dari ZnO

Puncak pertama berada pada sudut $2\theta = 32.18^\circ$ menunjukkan adanya intensitas kristalit nanopartikel ZnO dengan arah (100). Pada puncak kedua didapatkan orientasi kristal (002) pada sudut 34.78° . Orientasi kristal dengan intensitas terbesar untuk keseluruhan data adalah (101) pada sudut 36.74° . Orientasi kristal berikutnya yaitu (102), (110), (103), (200), (112), (201) dan (004) terbentuk pada sudut 47.72° , 56.9° , 63.16° , 66.67° , 68.22° , 68.64° dan 72.9° .

Sedangkan pada Gambar 4.3 berikut memperlihatkan contoh puncak-puncak difraksi yang ditunjukkan oleh serbuk nanopartikel NZA1.



Gambar 4.3 Pola difraksi sinar X dari NZA1, tanda (▲) mengkonfirmasi fasa zeolit dan tanda (▲) mengkonfirmasi fasa ZnO wurtzite dengan berbagai arah kristal



Gambar 4.4 Pencocokan data kristal NZA1 dengan kristal ZnO dan Zeolit dengan menggunakan program MAUD

Dengan menggunakan program MAUD,^[45] dan mencocokkannya dengan menggunakan Crystallography Open Database (COD) ^[46] sebagai referensi database kisi kristal berbagai senyawa seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 4.4,

diperoleh bahwa dominan puncak-puncak dari sampel NZA tersebut merupakan puncak dari ZnO. Selain itu ditemukan juga puncak yang merupakan yang bertindak sebagai fasa ke dua yaitu merupakan puncak dari zeolit. Sehingga dapat disimpulkan bahwa pada sampel NZA1 membentuk 2 fasa, yaitu fasa zeolit dan fasa ZnO.

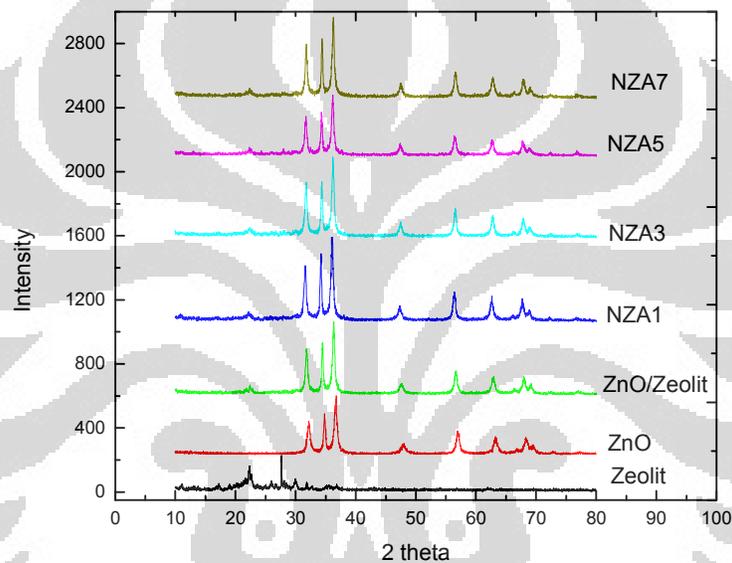
Pola difraksi yang ditunjukkan oleh Gambar 4.3 memiliki nilai 2θ dengan arah kristal yang dapat dilihat pada Tabel 4.1 berikut:

Tabel 4.1 Nilai 2θ sampel NZA1 dengan orientasi kisi kristal

| 2θ ($^{\circ}$) | Arah |
|--------------------------|---------------------------|
| 22.02 $^{\circ}$ | Zeolit (Klinoptilolit) |
| 31.6 $^{\circ}$ | (100) |
| 34.22 $^{\circ}$ | (002) |
| 36 $^{\circ}$ | (101) |
| 47.26 $^{\circ}$ | (102) |
| 56.36 $^{\circ}$ | (110) |
| 62.64 $^{\circ}$ | (103) |
| 65.78 $^{\circ}$ | (200) |
| 67.72 $^{\circ}$ | (112) |
| 67.94 $^{\circ}$ | (201) |
| 71.02 $^{\circ}$ | (004) |

Untuk mengetahui perbedaan puncak difraksi dari ZnO, Zeolit, ZnO/Zeolit, NZA1, NZA 3, NZA5 dan NZA7 dapat dilihat pada Gambar 4.5. Pada ZnO/Zeolit puncak kristal menunjukkan bahwa sampel yang terbentuk mengalami 2 fasa,

dimana fasa pertama dapat dilihat pada sudut 2θ sebesar 22.26° menunjukkan ciri dari zeolit dengan jenis kandungan klinoptilolit, sedangkan puncak selanjutnya yang muncul menunjukkan ciri puncak dari ZnO. Kemudian pada sampel NZA1, NZA3, NZA5 dan NZA7 tidak ditemukan adanya puncak dari fasa nikel, bahkan pada konsentrasi tertinggi sekalipun yaitu sebesar 7%. Hal ini mengindikasikan bahwa konsentrasi Ni- sebagai ion *doping* yang diberikan pada penelitian ini sangat rendah sehingga tidak bisa dideteksi oleh XRD.



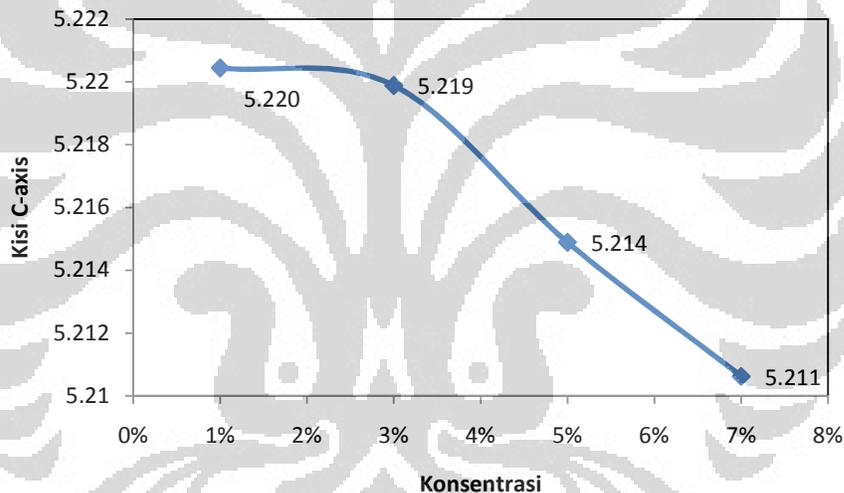
Gambar 4.5 Pola difraksi hasil XRD dari Zeolit, ZnO, ZnO/Zeolit, NZA1, NZA3, NZA5, dan NZA7

Dengan menggunakan program MAUD, data yang juga dapat diperoleh adalah nilai kisi c-axis dari setiap sampel yang diuji sebagai mana terlihat pada Tabel 4.2 berikut

Tabel 4.2 Hubungan penambahan konsentrasi nikel dengan nilai kisi c-axis

| Konsentrasi | Nilai kisi c-axis (A) |
|-------------|-----------------------|
| 1% | 5.220438 |
| 3% | 5.2198772 |
| 5% | 5.214888 |
| 7% | 5.210621 |

Sedangkan untuk mengetahui hubungan antara kisi c-axis dengan konsentrasi ion *dopant* nikel dapat digambarkan pada Gambar 4.6 di bawah ini:

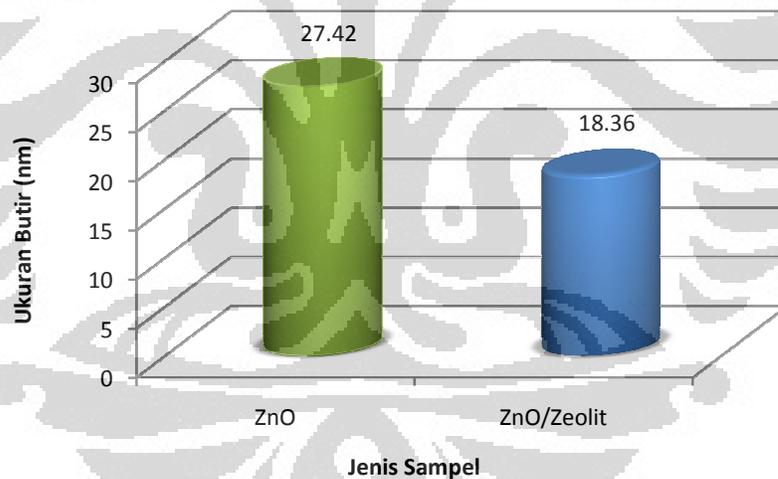
**Gambar 4.6** Nilai kisi c-axis terhadap konsentrasi nikel

Dari Gambar 4.6 terlihat bahwa peningkatan konsentrasi *doping* nikel, akan menyebabkan penurunan kisi c-axis dari partikel. Penurunan ini dikarenakan oleh efek besar radius ion Ni^{2+} dan Zn^{2+} , dimana radius ion dari Ni^{2+} yaitu 0.069 nm lebih kecil dari radius ion Zn^{2+} sebesar 0.074 nm. Hal ini juga dijelaskan dalam penelitian yang dilakukan oleh Ranvir Singh Panwar tentang faktor faktor yang mempengaruhi kisi. ^[47] Selain itu juga dapat disimpulkan bahwa variasi nilai dari kisi c-axis yang menurun tersebut disebabkan bahwa telah terjadi pensubstitusian ion Ni^{2+} terhadap ion Zn^{2+} .

Sedangkan dari hasil kuantitatif dari pengujian XRD yaitu dapat diketahui ukuran besar butir kristalit. Untuk mengetahui besar kristalit, perlu diketahui besar pelebaran atau broadening sampel setelah ditembakkan sinar X.

Hasil plot data linear berupa grafik $Br \cos \theta$ terhadap $\sin \theta$ dari sampel ZnO, ZnO/Zeolit yang di-*doping* dengan ion Ni^{2+} dengan berbagai konsentrasi yaitu 1%, 3%, 5%, 7% (NZA1, NZA3, NZA5 dan NZA7) dapat dilihat pada lampiran.

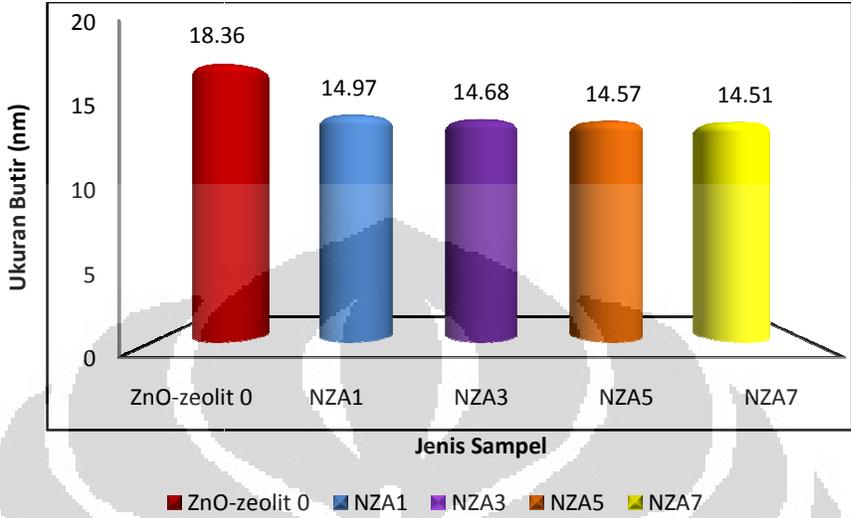
Dari grafik $Br \cos \theta$ terhadap $\sin \theta$ tersebut didapatkan persamaan linear berupa gradien dan konstanta dari persamaan tersebut. Selanjutnya, dengan mensubstitusi nilai konstanta persamaan garis yang didapat dari pelebaran puncak difraksi XRD masing-masing sampel ke dalam Persamaan Scherrer, maka didapatkan ukuran masing-masing kristalit dari sampel dengan berbagai variasi konsentrasi.



Gambar 4.7 Ukuran butir kristalit dari ZnO dan ZnO/Zeolit.

Pada Gambar 4. 7 terlihat bahwa terjadi penurunan ukuran butir kristalit pada ZnO yang telah ditambahkan zeolit dibandingkan ZnO murni. Ukuran butir kristalit dari ZnO ialah sebesar 27.42 nanometer sedangkan ukuran butir dari ZnO/Zeolit ialah sebesar 18.36 nanometer. Penurunan ini telah sesuai dengan teori

dimana, kehadiran zeolit menghalangi pertumbuhan butir ZnO. Hal ini juga sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Cheng wang *et.al.* [44]



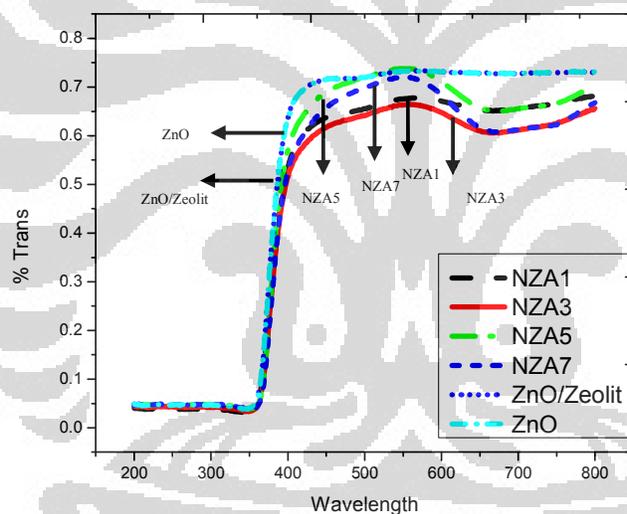
Gambar 4.8 Pengaruh *doping* dan konsentrasi *doping* terhadap ukuran butir kristalit.

Pada Gambar 4.8 terlihat variasi ukuran butir kristalit, dimana ukuran butir mengalami penurunan. ZnO/Zeolit tanpa *doping* memiliki ukuran kristalit sebesar 18.36 nanometer, kemudian grafik menunjukkan kecenderungan penurunan dengan peningkatan konsentrasi pen-*doping*-an nikel, yaitu sebesar 1%, 3%, 5%, 7%. Dimana ukuran butir dari NZA1 adalah sebesar 14.97 nanometer, diikuti NZA3 sebesar 14.68 nanometer, dan NZA 5 serta NZA7 berturut-turut yaitu sebesar 14.57 nanometer dan 14.51 nanometer. Penurunan ukuran butir ini dikarenakan terjadinya substitusi ion Zn^{2+} dengan ion Ni^{2+} *doped* yang juga telah dibahas pada penurunan kisi sebelumnya. Penyubstitusian ini akan menyebabkan sedikit distorsi pada struktur kristal.

4.2.2 Analisis Hasil Pengujian Spektroskopi UV-VIS

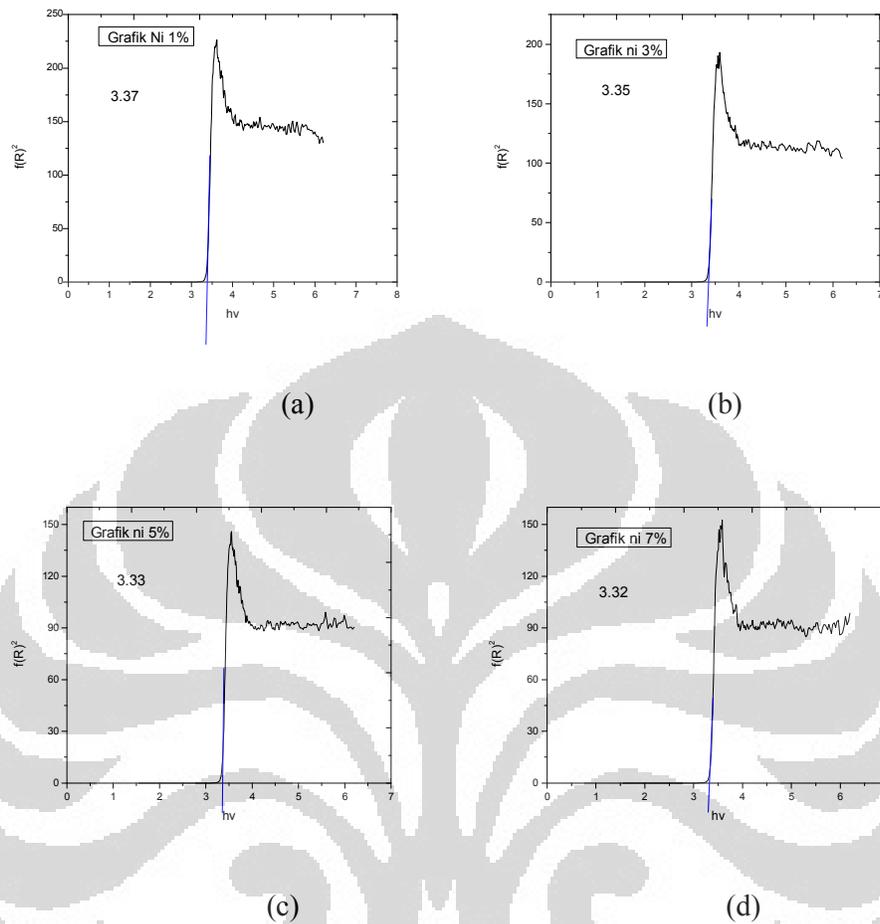
Seperti yang telah dijelaskan pada bab sebelumnya, tujuan dari pengujian spektroskopi UV-Vis ini adalah untuk mengukur panjang gelombang dan intensitas penyerapan sinar UV dan cahaya tampak. Pengujian dilakukan dengan bantuan instrument pengujian Shimadzu UV-2450 yang dilengkapi *integrating sphere* untuk dapat dilaksanakannya pengujian dengan modus *diffuse reflectance*

spectroscopy (DRS). Data diakuisisi dengan peranti lunak UVProbe versi 2, dan data diekspor dalam bentuk teks untuk dapat dianalisis dengan piranti lunak pengolah angka. Pengujian DRS dipilih untuk dilakukan dengan pertimbangan sampel berupa serbuk yang tidak tembus cahaya, sehingga pengujian spektroskopi UV dengan modus transmisi atau absorbansi sulit dilakukan. Sedangkan bila sampel harus dilarutkan agar dapat diuji dengan modus absorbansi atau transmisi, dikhawatirkan akan terjadi interaksi dengan pelarut yang memengaruhi spektroskopi. Namun dalam penelitian kali ini, dilakukan juga pengujian UV-Vis dengan sampel larutan dimana sampel serbuk dilarutkan dengan larutan *methyl orange* yang selanjutnya akan dibahas pada pengujian fotokatalisis. Gambar 4.8 berikut menunjukkan perubahan panjang gelombang dari sampel



Gambar 4.9 Nilai UV Vis spectra dari sampel *doping* nikel berbagai konsentrasi

Dengan memanfaatkan rumus persamaan energi dan dengan menghubungkannya dengan menggunakan persamaan kubelka munk, serta memasukkannya ke dalam program Origin,^[52] maka akan didapatkan energi celah pita dari masing-masing sampel dalam bentuk grafik, yang akan ditampilkan dalam Gambar 4.10 berikut



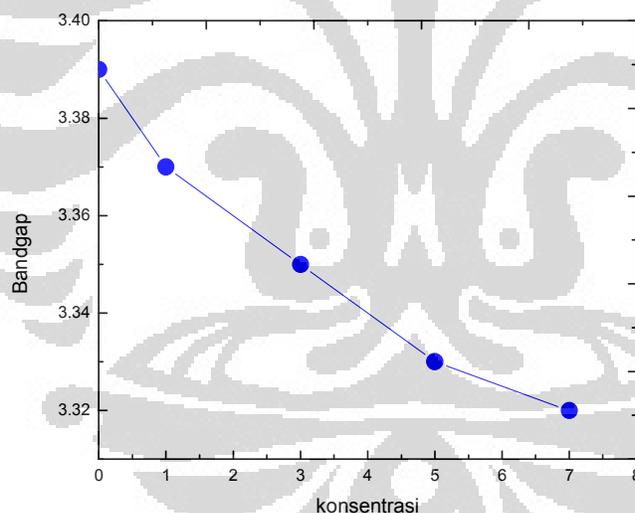
Gambar 4.10. Grafik energi celah pita dengan menggunakan persamaan Kubelka Munk sampel (a)NZA1, (b)NZA3, (c)NZA5, (d)NZA7

Tabel 4.3 menjelaskan bahwa terjadi penurunan energi *band gap* dari sampel ZnO murni dengan sampel ZnO yang ditambahkan zeolit. Penurunan ini terus berlanjut dengan adanya ion *dopant*. Konsentrasi ion *dopant* juga mempengaruhi penurunan energi *band gap*.

Tabel 4.3 Pengaruh nilai *band gap* terhadap Konsentrasi ion *dopant* nikel

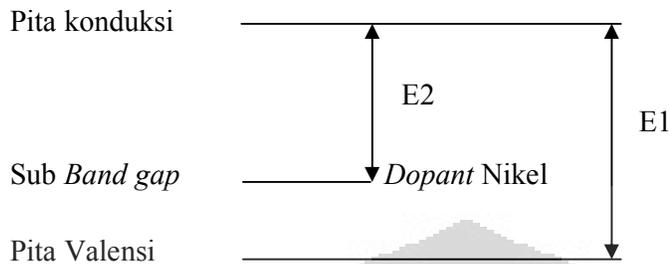
| No | Konsentrasi ion <i>dopant</i> nikel | <i>Band gap</i> |
|----|-------------------------------------|-----------------|
| 1. | ZnO | 3.41 |
| 2. | (ZnO /Zeolit) | 3.39 |
| 3. | 1 % | 3.37 |
| 4. | 3 % | 3.35 |
| 5. | 5 % | 3.33 |
| 6. | 7 % | 3.32 |

Jika Tabel 4.3 tersebut dideskripsikan dengan menggunakan grafik, tapi hanya membandingkan terjadap kosentراسي ion Ni yang di-*doped* saja maka akan didapatkan grafik seperti Gambar 4.10 berikut.

**Gambar 4.11** Pengaruh nilai *band gap* terhadap Konsentrasi ion *dopant* nikel

Dari keenam sampel yang disajikan pada Tabel 4.3 terlihat bahwa konsentrasi ion *dopant* yang diberikan memberikan pengaruh terhadap nilai energi celah pita, dimana semakin besar konsentrasi ion *dopant* maka energi celah pita akan semakin menurun. Berdasarkan analisis, penurunan ini disebabkan setelah terjadinya difusi ion Ni^{2+} ke dalam kisi dari ZnO dan membentuk sub *band gap*

baru yang akan memberikan kemampuan dari ZnO untuk menyerap cahaya pada energi yang lebih rendah. Hal ini dijelaskan pada Gambar 4.12



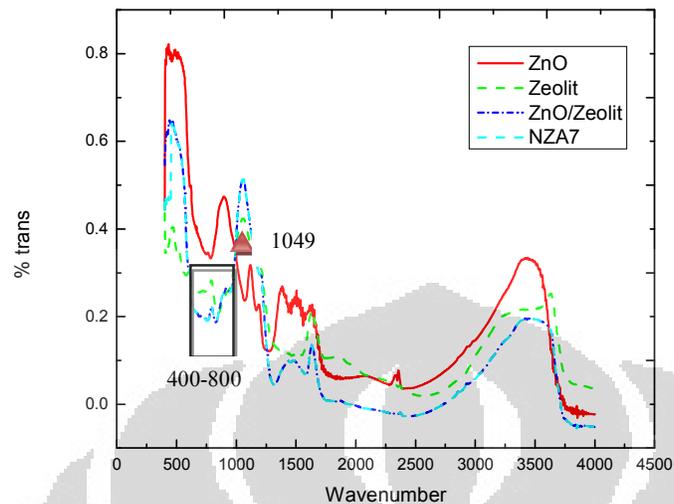
Gambar 4.12 Perubahan nilai energi celah pita setelah di-*doping* ion nikel

E1 adalah nilai energi celah pita sebelum dilakukan pen-*doping*-an ion nikel. Sedangkan E2 adalah nilai energi celah pita setelah di *doping* ion nikel. Terlihat nilai E2 lebih kecil dibandingkan nilai E1.

Semakin kecil nilai energi celah pita, kemampuan untuk mentransfer energi dari pita valensi ke pita konduksi menjadi lebih mudah. Hal ini akan membuat absorpsi cahaya dari sampel yang telah di *doped* akan menjadi lebih besar.

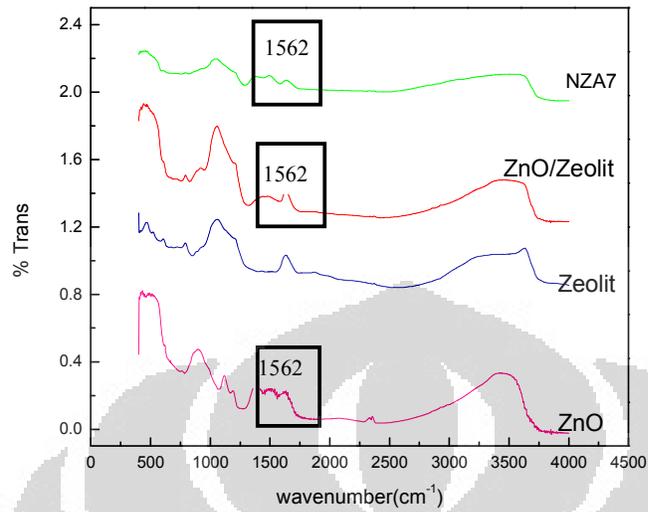
4.2.3 Analisis Hasil Pengujian Spektroskopi *Fourier Transform Infrared*

Pengujian FTIR ini bertujuan untuk mengetahui puncak-puncak absorpsi yang berhubungan dengan frekuensi vibrasi dari ikatan-ikatan atom penyusun dari sampel yang diteliti. Sehingga, diharapkan analisis kualitatif dapat dilakukan pada sampel-sampel yang telah disintesis. Pengujian dilakukan dengan bantuan instrument pengujian Shimadzu IRPrestige-21 SERIAL NO. 01962 yang dilakukan di Laboratorium Afiliasi Departemen Kimia FMIPA UI. Pada karakterisasi FTIR ini pengujian yang dilakukan hanya untuk 4 buah sampel, yaitu sampel , ZnO, zeolit, ZnO/Zeolit, dan NZA7. Mengingat bahwa pengujian hanya bersifat kualitatif keempat sampel diharapkan merepresentasikan sampel-sampel lainnya yang tidak diuji. Dari pengujian ini dihasilkan grafik % Transmittance (%T) terhadap Wavenumber (cm^{-1}).



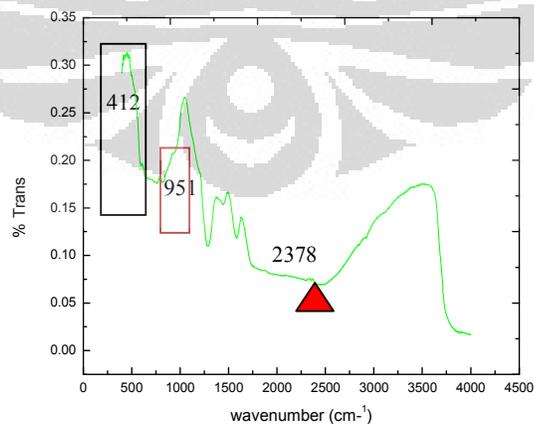
Gambar 4.13 Gabungan grafik perbandingan nilai *absorbance* terhadap *wavenumber*

Ketiga grafik pada Gambar 4.13 tersebut memberikan beberapa informasi mengenai keberadaan suatu komponen dan ikatannya di dalam sampel yang disintesis. Telihat bahwa grafik ZnO/Zeolit dan NZA7 kelihatan seperti berhimpit dan mirip dengan grafik dari zeolit alam. Keberadaan zeolit pada sampel ZnO/Zeolit dan NZA7 diperkuat dengan munculnya puncak baik pada sampel ZnO/Zeolit dan NZA7 serta pada sampel zeolit alam itu sendiri yang ditunjukkan oleh gambar kotak hitam. Puncak segitiga merah mengindikasikan adanya Si-O-Si stretching vibration pada 1049 cm^{-1} . Sedangkan gambar kotak menjelaskan puncak yang lemah dan berada pada rentang keberadaan ikatan Si-O-Si flexural vibration, yaitu $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.^[48] Hal ini semakin memperkuat fakta tersebut bahwa puncak lemah tersebut menandakan keberadaan zeolit dalam sampel.



Gambar 4.14 Hubungan spectra transmisi terhadap *wavenumber* dari sampel ZnO, Zeolit, ZnO/Zeolit dan NZA7

Ketiga kotak hitam pada Gambar 4.14 di atas menggambarkan tentang kehadiran komponen seng oksida. Perbandingan keempat grafik menunjukkan bahwa puncak pada kotak hitam hanya terbentuk pada grafik ZnO, ZnO/Zeolit dan NZA7 sedangkan pada grafik zeolit tidak ada. Oleh karena itu, puncak tersebut adalah indikasi adanya seng oksida (ZnO). Menurut literatur, puncak pada wavenumber 1562 cm^{-1} terkait dengan pembentukan dari oksida ZnO.^[49]



Gambar 4.15 Hubungan spektrum transmisi terhadap *wavenumber* dari sampel NZA7

Grafik pada Gambar 4.15 adalah grafik FTIR untuk sampel NZA7. Kotak hitam mengindikasikan keberadaan komponen logam nikel yang di-*doping* pada sampel tersebut. Berdasarkan data literatur bahwa keberadaan ikatan Ni-O dapat dideteksi pada rentang wavenumber 412 cm^{-1} .

Kotak merah pada gambar menunjukkan indikasi adanya ikatan yang terbentuk antara material dasar seng oksida dengan zeolit alam. Menurut penelitian R.Y. Hong, *et.al.*,^[50] pada wavenumber pada 951 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi dari ikatan simetris stretching Zn-O-Si. Membuktikan bahwa terdapat integrasi antara seng oksida dengan zeolit alam dalam sampel nanopartikel hasil sintesis. Tanda segitiga merah menunjukkan adanya puncak dengan nilai wavenumber sebesar 2378 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan adanya kandungan molekul CO_2 pada atmosfer sekitar. Ketika dibandingkan data dari literature, wavenumber dengan rentang $2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya kandungan molekul CO_2 pada atmosfer sekitar.^[51]

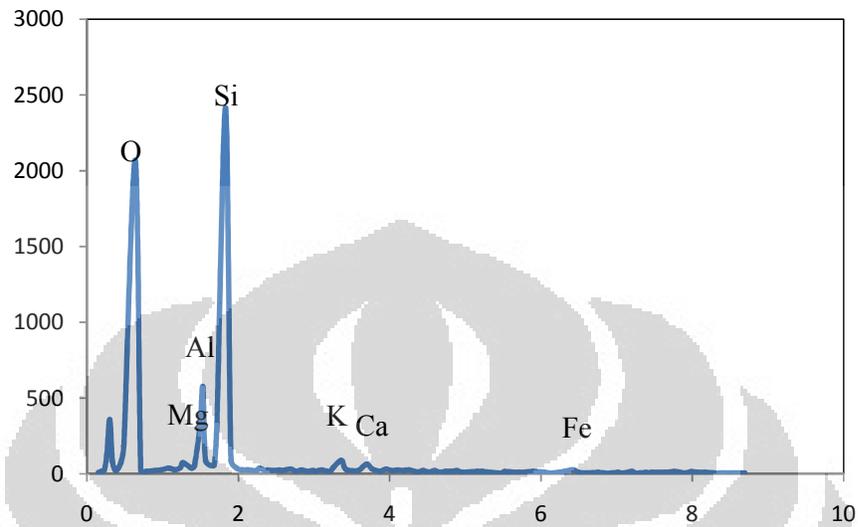
Dapat disimpulkan bahwa, puncak-puncak yang terbentuk pada grafik hasil pengujian FTIR dapat dijadikan indikasi keberadaan komponen dalam suatu material. Grafik FTIR sampel di atas menyatakan keberadaan komponen seng oksida, zeolit alam, dan juga logam nikel.

4.2.4 Analisis Hasil Pengujian Spektroskopi EDX

Pengujian dilakukan dengan menggunakan mesin yang dilakukan pada CMPFA Departemen Metalurgi dan Material, FTUI. Pengujian EDX bertujuan untuk menganalisis unsur-unsur atau karakterisasi kimia dari sampel. Pada pengujian ini dilakukan 3 kali penembakan terhadap 3 sampel. Hal ini dilakukan dengan tujuan bahwa 3 kali penembakan dirasa cukup dan dapat merepresentasikan untuk untuk menentukan persentase jumlah unsur-unsur yang terdapat dalam sampel.

Dari pengujian ini didapatkan data secara kualitatif, yaitu unsur yang terdapat dalam sampel dan data kuantitatif berupa persentase dari masing-masing

unsur tersebut Gambar 4.16 berikut merupakan hasil pengujian EDX dari sampel Zeolit



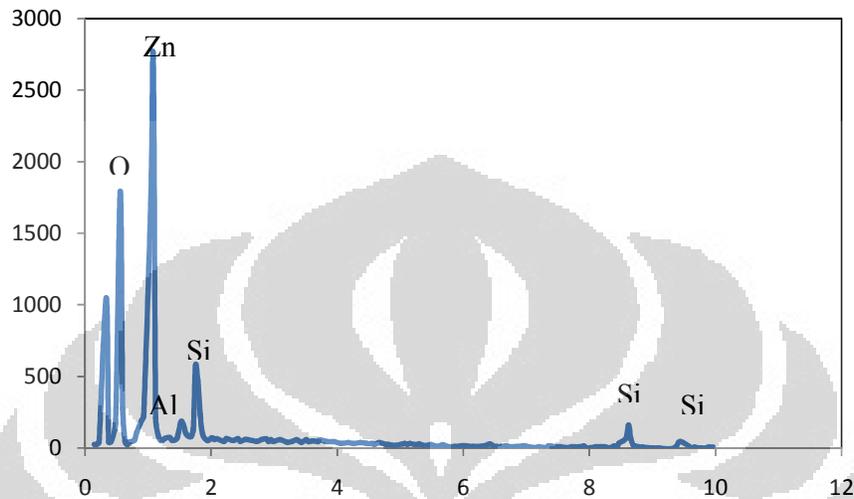
Gambar 4.16 Grafik Hasil Pengujian EDX Pada Sampel Zeolit

Tabel 4.4 Persentase unsur-unsur yang terdapat dalam sampel zeolit

| Unsur | % unsur tembak1 | % unsur tembak2 | % unsur tembak3 | Rata-rata % unsur |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| O | 66.08 | 63.85 | 63.85 | 64.59 |
| Mg | 0.27 | 0.27 | 0.21 | 0.25 |
| Al | 8.7 | 9.25 | 9.06 | 9.01 |
| Si | 22.99 | 24.52 | 24.28 | 24.26 |
| K | 1.15 | 1.24 | 1.34 | 1.22 |
| Ca | 0.47 | 0.41 | 0.51 | 0.45 |
| Fe | 0.34 | 0.46 | 0.76 | 0.52 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabel 4.4 menunjukkan unsur yang terdapat dalam zeolit alam yang digunakan dalam penelitian ini. Unsur tersebut yaitu O, Mg, Al, Si, K, Ca dan Fe. Hal ini sesuai dengan literature mengenai unsur dalam zeolit yaitu Mg, Al, Si, K, Ca dan Fe. Hal ini sesuai dengan literature mengenai unsure dalam zeolit yaitu Mg, Al, Si, K, Ca dan Fe.^[32]

Pengujian EDX spektroskopi juga dilakukan terhadap sampel ZnO/Zeolit yang belum dilakukan pen-*doping*-an. Hasil pengujian sampel dari ZnO/ Zeolit ditunjukkan pada Gambar 4.17.



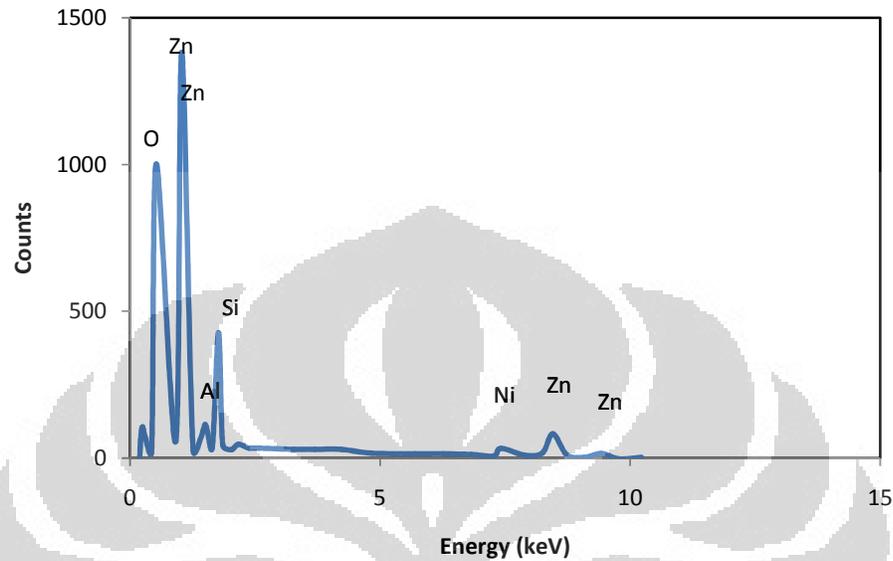
Gambar 4.17 Grafik Hasil Pengujian EDX Pada Sampel ZnO/Zeolit (*Undoped*)

Tabel 4.5 Persentase unsur-unsur yang terdapat dalam sampel ZnO/Zeolit (*Undoped*)

| Unsur | % unsur tembak1 | % unsur tembak2 | % unsur tembak3 | Rata-rata % unsur |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| O | 61.99 | 64.94 | 58.96 | 61.96 |
| Al | 3.00 | 3.23 | 3.60 | 3.27 |
| Si | 7.04 | 5.56 | 8.48 | 7.03 |
| Zn | 27.98 | 26.27 | 28.95 | 27.74 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

Pada sampel ZnO/Zeolit (*Undoped*), unsur yang ada adalah ,O, Al, Si, dan Zn. Terlihat bahwa unsur yang dominan dalam zeolit seperti Al dan Si masih terdapat dalam sampel *undoped*. Zn dan O menjadi persentase tertinggi dalam sampel ZnO/Zeolit (*Undoped*) yang membuktikan ZnO sebagai material dasarnya. Hasil uji EDX yang dilakukan ini menguatkan hasil uji XRD yang menjelaskan bahwa pada sampel ZnO/Zeolit yang berhasil disintesis terbentuk 2 fasa, yaitu fasa dari ZnO dan fasa dari Zeolit.

Sedangkan hasil pengujian EDX sampel dari NZA1, NZA3, NZA5 dan NZA 7 diwakilkan oleh sampel NZA7 yang diberikan pada Gambar 4.18



Gambar 4.18 Grafik Hasil Pengujian EDX Pada Sampel NZA7

Tabel 4.6 Persentase unsur-unsur yang terdapat dalam sampel NZA7

| Unsur | % unsur tembakan1 | % unsur tembakan2 | % unsur tembakan3 | Rata-rata % unsur |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| O | 60.05 | 57.86 | 56.13 | 58.02 |
| Al | 4.48 | 4.54 | 4.34 | 4.45 |
| Si | 9.87 | 9.69 | 9.58 | 9.71 |
| Ni | 2.53 | 2.58 | 5.67 | 3.60 |
| Zn | 23.07 | 25.33 | 24.27 | 24.22 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabel 4.7 Perbandingan konsentrasi ion nikel yang diberikan dengan % atomik nikel hasil EDX

| Konsentrasi ion Nikel | % Atomik Ni Hasil EDX |
|-----------------------|-----------------------|
| 1% | 0 |
| 3% | 1.9 |
| 5% | 2.65 |
| 7% | 3.60 |

Berdasarkan Tabel 4.7 di atas dapat terlihat bahwa nikel berhasil di *doped* di dalam ZnO, meskipun dalam pengujian XRD tidak terlihat adanya puncak nikel. Hal ini menguatkan analisis bahwa ion nikel berhasil menjadi substitusi pada kisi ZnO. Dalam hasil pengujian Edx, terlihat nilai masing-masing % atomic unsur yang terdapat dalam setiap sampel. Pada NZA1, tidak ditemukan unsure nikel dalam 3 kali penembakan uji EDX. Berdasarkan analisis, hal ini disebabkan konsentrasi ion *dopant* yang diberikan terlalu kecil, sehingga % atomic unsure yang terdapat tidak terdeteksi. Selain itu, hal ini juga disebabkan bahwa ion nikel tidak terlarut secara merata di dalam sampel, sehingga ketika dilakukan penembakan, kemungkinan pada lokasi penembakan tidak memiliki kandungan unsur nikel. Salah satu penyebabnya adalah proses *ageing* yang dilakukan pada saat proses sintesis berlangsung terlalu lama.

4.3 Pengujian Aktivitas Fotokatalis

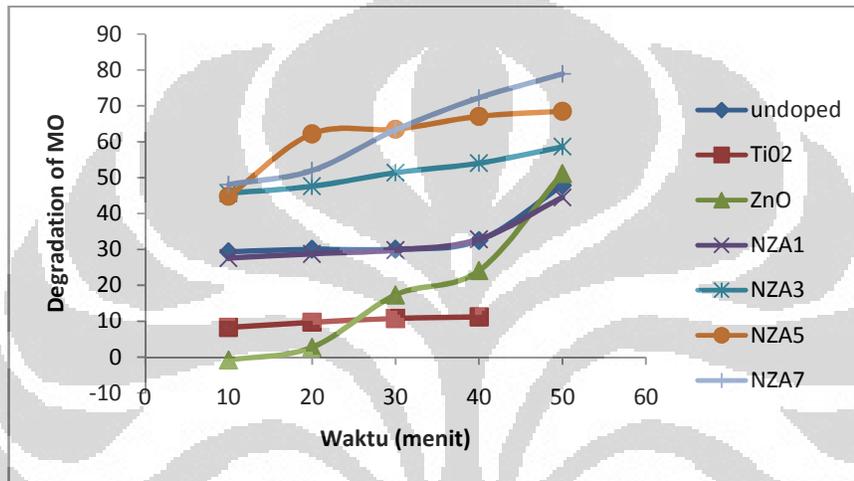
Pengujian fotokatalis ini menggunakan larutan *methyl orange* sebagai katalis. Langkah pertama yang dilakukan dalam pengujian ini adalah pembuatan larutan *methyl orange* yang dilakukan di Laboratorium Kimia Departemen Metalurgi dan Material, FTUI. *Methyl orange* (MO) yang digunakan berbentuk serbuk yang dilarutkan dengan menggunakan pelarut *ethanol* dan *aquadest* dengan perbandingan 7:3. Larutan MO yang telah selesai dibuat memiliki konsentrasi 61 ppm.

Selanjutnya sebanyak 0,04 gr sampel fotokatalis dilarutkan dalam larutan MO yang di masukkan ke dalam *beaker glass* 100 ml. Larutan MO yang telah dicampur sampel fotokatalis ini disinari di bawah lampu UV dan dilakukan pengadukan dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Tujuan pengadukan ini ialah agar sampel fotokatalis larut sempurna dalam larutan MO. Penyinaran di bawah lampu UV ini dilakukan dengan variasi waktu selama 10, 20, 30, 40, dan 50 menit

Selanjutnya dilakukan pengujian kemampuan *absorbansi* dari sampel yang telah dilarutkan dalam larutan MO sebelum dan setelah disinari lampu UV. Pengukuran kemampuan *absorbance* ini dilakukan dengan menggunakan uji UV

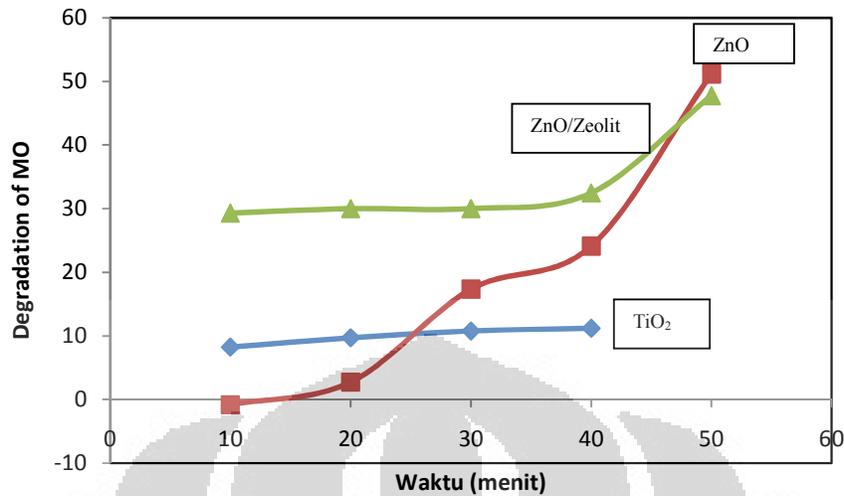
Vis spektroskopi. Dari hasil pengujian ini akan diperoleh degradasi dari larutan MO dari setiap sampel dengan menggunakan Persamaan 3.15

Gambar 4.19 berikut adalah grafik yang menjelaskan hubungan degradasi masing-masing sampel fotokatalis yang dilarutkan dalam larutan MO terhadap lamanya waktu penyinaran di bawah cahaya lampu UV.



Gambar 4.19 Hubungan degradasi MO terhadap lamanya waktu penyinaran dibawah sinar cahaya lampu UV

Dari grafik terlihat bahwa dengan lama waktu penyinaran yang sama, NZA7 memiliki persen degradasi tertinggi dibandingkan sampel fotokatalis lainnya. Hal ini menunjukkan bahwa sampel NZA7 merupakan material yang paling bagus sifat fotokatalisisnya dibandingkan sampel fototalis lainnya. Untuk membandingkan secara lebih jelas kemampuan aktifitas fotokatalis dari sampel TiO₂, ZnO, dan ZnO/Zeolit akan dijelaskan pada Gambar 4.20 berikut:

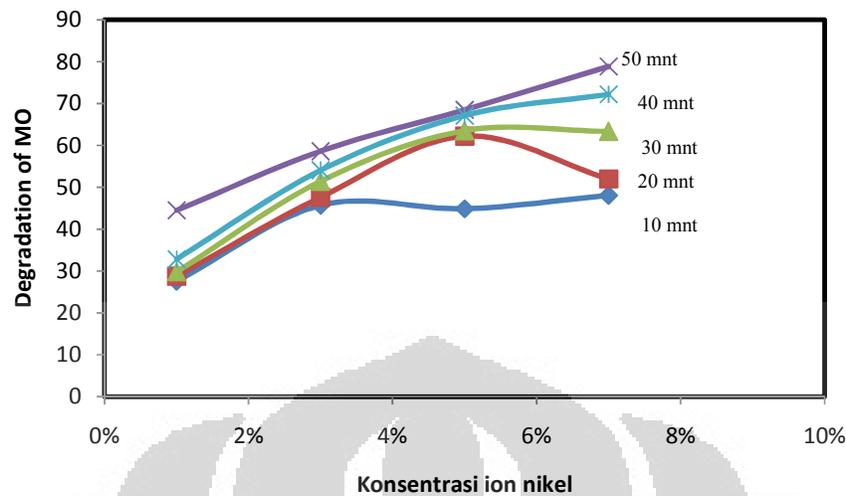


Gambar 4.20 Hubungan Degradasi MO terhadap lamanya waktu penyinaran dibawah sinar cahaya lampu UV terhadap sampel TiO₂, ZnO, ZnO/Zeolit

Dari Gambar 4.20 dapat dilihat bahwa sampel ZnO memiliki persentasi degradasi yang lebih tinggi dibandingkan dengan menggunakan sampel TiO₂ setelah menit ke - 25. Hal ini telah sesuai dengan literatur, bahwa ZnO memiliki sifat fotokatalis yang lebih bagus dibandingkan TiO₂ dalam beberapa kasus.^[21]

Sedangkan sampel ZnO/ Zeolit memberikan hasil kecenderungan degradasi MO yang paling tinggi dibandingkan sampel ZnO murni yang belum didukung oleh zeolit maupun sampel TiO₂. Berdasarkan analisis, penyebab peningkatan aktivitas fotokatalis dari sampel ZnO/ Zeolit ini disebabkan oleh adanya kandungan zeolit yang memiliki kemampuan *absorbance* yang baik.

Konsentrasi ion nikel yang *di-doped* dan lamanya waktu saat penyinaran juga memberikan pengaruh terhadap hasil fotokatalis. Hal ini dapat dijelaskan dengan menggunakan grafik pada Gambar 4.21



Gambar 4.21 Hubungan degradasi MO terhadap konsentrasi ion nikel *doped*.

Peningkatan konsentrasi ion nikel yang di-*doped* juga diikuti kenaikan laju degradasi MO. Peristiwa ini mengindikasikan bahwa semakin tinggi konsentrasi ion *dopant*, kemampuan aktivitas fotokatalis juga meningkat. Peristiwa ini telah sesuai dengan teori yang ada. Salah satu penyebab dari peristiwa ini, penurunan nilai *band gap* yang disebabkan oleh kenaikan ion nikel *dopant*. Hal ini berkaitan dengan sub *band gap* yang terbentuk ketika proses *doping* sehingga akan memperpendek lebar celah antara pita valensi dan pita konduksi. Dengan kehadiran sub *band gap* ini, akan menghalangi terjadinya proses rekombinasi, dengan menurunnya laju rekombinasi ini akan membuat kemampuan fotokatalis akan meningkat.

Gambar 4.21 juga memperlihatkan bahwa waktu penyinaran cahaya UV juga berpengaruh terhadap nilai degradasi MO. Semakin lama waktu, semakin banyak cahaya yang diserap sehingga membuat kemampuan aktivitas fotokatalis sen meningkat.

BAB V

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dalam Sintesis nanopartikel $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ -Zeolit menggunakan teknik kimia basah metode presipitasi, maka dapat ditarik kesimpulan bahwa :

1. Sintesis $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ -Zeolit telah berhasil dilakukan dengan metode kimiawi basah presipitasi di Laboratorium Kimia Industri Departemen Fisika - Fakultas MIPA - Universitas Indonesia.
2. Dengan adanya zeolit, kemampuan aktivitas fotokatalis meningkat. Hal ini disebabkan sifat zeolit yang memiliki kemampuan *absorbance* yang tinggi karena memiliki struktur berpori.
3. Konsentrasi ion logam yang di-*doping* pada ZnO *doping* ion Ni^{2+} dengan penambahan zeolit alam meningkatkan laju aktivitas fotokatalis. Semakin besar konsentrasi ion yang di-*doped*, maka semakin kecil energi celah pita yang membuat semakin mudahnya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Pada penelitian ini, konsentrasi terbesar yang diberikan adalah sebesar 7%.
4. Semakin lama waktu penyinaran di bawah cahaya lampu, semakin tinggi degradasi MO, yang menunjukkan peningkatan laju aktivitas fotokatalisis.

DAFTAR PUSTAKA

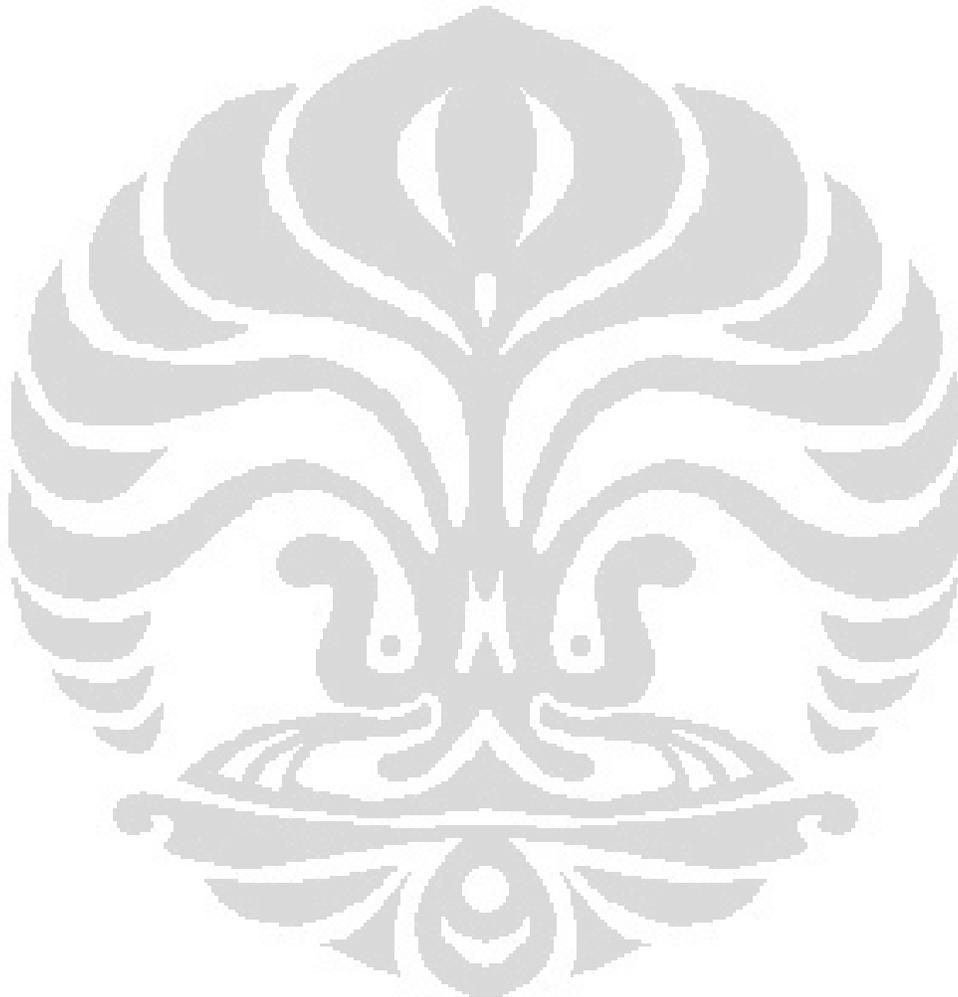
- [1]. B.Srinivasa Rao, B Rajesh Kumar, V Raja Gopal.(2011). Struktural Charcterization On Nickel Doped Cadmium Sulfide
- [2]. Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* 1972, 37, 238.
- [3]. Behnajady, M. A., Modirshahla, N., & Ghazalian, E. (2011). Synthesis of ZnO Nanoparticles at Different Conditions: A Comparasion of Photocatalytic Activity. *Digest Journal of Nanomaterials And Biostructure* Vol. 6, 1, 467-474.
- [4]. Nejati, K., Rezvani, Z., & Pakizevand, R. (2011). Synthesis of ZnO Nanoparticles and Investigation of the Ionic Template Effect on Their Size and Shape. *Int. Nano Lett.* Vol. 1, 2, 75-81.
- [5]. D L. Liao, C. A. Badour and B. Q. Liao, "Preparation of Nano-Sized TiO₂/ZnO Composite Catalyst and Its Photocatalytic Activity for Degradation of Methyl Orange," *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, Vol. 194, 2008, pp. 11-19. doi:10.1016/j.jphotochem. 2007.07.008
- [6]. K. Gouvea, F. Wypych, S. G. Moraes, N. Duran, N. Nagata and P. Peralta-Zamora, "Semiconductor-Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in Aqueous Solution," *Chemosphere*, Vol. 40, 2000, pp. 433-440. doi: 10.1016/S0045-6535(99)00313-6
- [7]. Manjula G.nair, M. nirmala, K. Rekha, A.Anukaliani. 2011. Jurnal: Struktur, optical, photo catalytic and anti bacterial activity of ZnO and Co doped ZnO nanoparticles)
- [8]. Nikazar, M., Gholivand, K., & Mahanpoor, K. (2007). Enhancement of Photocatalytic Efficiency of TiO₂ by Supporting on Clinoptilolite in the Decolorization of Azo Dye Direct Yellow 12 Aqueous Solutions. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 54, 1261-1268.
- [9]. W. R. Grace & Co. Enriching Lives, Everywhere. Zeolite Structure. Diunduh tanggal 22 Oktober 2011
<http://www.grace.com/engineeredmaterials/materialsciences/zeolites/ZeoliteStructure.aspx>

- [10]. Gunlazuardi, Jarnuzi, "Fotokatalisis pada permukaan TiO₂ : Aspek dan Fundamentalnya" Seminar Nasional Kimia Fisika II. 14-15 Juni 2001.
- [11]. Three Bond Technical News, issued January, 2004.
- [12]. <http://www.pestrol.com.au/pestrol-outdoor-exterminator-p-77.html>, diakses pada 30 November 2011, 10.03 WIB
- [13]. Photocatalyst.Pdf
- [14]. Fujishima, Xintong Zhang, Donald A Tark (2008). "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena"
- [15]. Xiabao Chen, Samuel S Mao (2007). "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications" Chemical Review, Vol 107 No 7:2930
- [16]. Claus Franz Klingshirn; Bruno K. Meyer; Andreas Waag; Axel Hoffmann, Johannes M. M. Geurts (1 August 2010). *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer. pp. 9–10. ISBN 978-3-642-10576-0. <http://books.google.com/books?id=TYXinw6pKk4C&pg=PA9>. Retrieved 9 December 2011. Diakses pada 30 November 2011
- [17]. An-Jen Cheng. "One dimensional zinc oxide nanostructures for optoelectronic applications: solar cells and photodiodes". Auburn University. 2008.
- [18]. J X Wang, X W Sun, Y Yang, et al. "Hydrothermally grown oriented zno nanorod arrays for gas sensing applications." *Nanotechnology* 17 (2006): 4995.
- [19]. B.G., Jacobi. (2003). *Semiconductor Materials. An Introduction to Basic Prinsiple*. Kluwer Academic: University of Toronto.
- [20]. D. L. Liao, C. A. Badour and B.Q. Liao, (2008), "Preparation of Nano-Sized TiO₂/ZnO Composite Catalyst and Its Photocatalytic Activity for Degradation of Methyl Orange," *Journal of Advances in Chemical Engineering and Science*, 9-14.
- [21]. K. Gouvea , Fernando Wypych, Sandra G Moraes, Nelson Duran, Naomi Nagata, Patricio Peralta Zamora .(2000), "Semiconductor-Assisted in Aqueous Solution,"

- [22]. Sima, M., Enculescu, I., Sima, M., Enache, M., Vasile, E., & Ansermet, J.P. *Phys. Status Solido*, B 244, 1522 (2007).
- [23]. Wang, R., Xin, J.H., Yang, Y., Liu, H., Xu, L., & Hu, J. (2004). The Characteristics and Photocatalytic Activities of Silver Doped ZnO Nanocrystallites. *Applied Surface Science*, 227 (1-4), 312-317.
- [24]. Cong, C. J., Hong, J.H., Liu, Q.Y., Liao, L., & Zhang, K.L. (2006). Synthesis, Structure and Ferromagnetic Properties of Ni-doped ZnO Nanoparticles. *Solid State Communications*, 138 (10-11), 511-515.
- [25]. H. Jiang, L. Gao, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 878.
- [26]. Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, W. Li, S. Cai, *J. Mater. Sci.* 34(1999) 3721.
- [27]. M.S. Jeon, W.S. Yoon, H.K. Joo, T.K. Lee, H. Lee, *Appl. Surf. Sci.* 165 (2000) 209.
- [28]. E. Traversa, M.L.D. Vona, P. Nunziante, S. Licoccia, T. Sasaki, N. (2000)
- [29]. Koshizaki, J. *Sol-Gel Sci. Technol.* 19 (2000) 733.
- [30]. J.H. Moon, H. Takagi, Y. Fujishiro, M. Awano, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 949.
- [31]. M. Stir, T. Traykova, R. Nicula, E. Burkel, C. Baetz, M. Knapp, C. Lathe, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 199 (2003) 59.
- [32]. Is Fatimah, Karna Wijaya. "Sintesis TiO₂/Zeolit sebagai Fotokatalis Pada Pengolahan Limbah Cair Industri Tapioka Secara Adsorpsi-Fotodegradasi". *Jurnal TEKNOIN* Vol 10, No. 4, Desember 2005, 257-267
- [33]. Miaoliang Huang, Chunfang Xu, Zibao Wu, Yunfang Huang, Jianming Lin, Jihuai Wu. (2007) "Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolit". *Dyes and Pigments* 77 (2008) 327-328
- [34]. Dimitiruev Y., Y., Ivanova, dan R. Iordanova. *History of Sol Gel Science and Technology*. University of Chemical Technology and Metallurgy. 2008.
- [35]. Dušan Nohavica and Petar Gladkov. "ZnO NANOPARTICLES AND THEIR APPLICATIONS – NEW ACHIEVEMENTS", 12. - 14. 10. 2010, Olomouc, Czech Republic, EU

- [36]. Sayed-Dorraji, M.S., Daneshvar, N., & Aber, S. (2009). Influence of Organic Oxidants and Metal Ions on Photocatalytic Activity of Prepared Zinc Oxide Nanocrystals. *Global NEST Journal Vol. 11*, 4, 535-545.
- [37]. Behnajady, M. A., Modirshahla, N., & Ghazalian, E. (2011). "Synthesis of ZnO Nanoparticles at Different Conditions: A Comparasion of Photocatalytic Activity." *Digest Journal of Nanomaterials And Biostructure Vol. 6*, 1, 467-474.
- [38]. Kamellia Nejati., Rezvani, Z., & Pakizevand, R. (2011). Synthesis of ZnO Nanoparticles and Investigation of the Ionic Template Effect on Their Size and Shape. *Int. Nano Lett. Vol. 1*, 2, 75-81.
- [39]. Diktat Praktikum Kimia, Departemen Kimia, FMIPA UI
- [40]. <http://www.analyticalspectroscopy.net/ap3-8.htm>; diunduh tanggal 26 Desember 2011, 10.13
- [41]. http://www.cameca.fr/html/epma_edu.html, diunduh tanggal 26 Desember 2011, 10.13
- [42]. <http://www.scribd.com/doc/25416900/Mikroskop-Pemindai-Elektron-Sem>, diunduh tanggal 26 Desember 2011, 12.15
- [43]. <http://antoine.frostburg.edu/chem/senesc/101/acidbase/faq/methyl-orange.shtml>, diunduh tanggal 27 Desember 2011, 09.15
- [44]. Spanhel, L.; Anderson, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, *113*, 2826.
- [45]. Free software diunduh dari <http://www.ing.unitn.it/~maud/>, tanggal 1 November 2011, 16.18
- [46]. <http://www.crystallography.net/search.html>, diunduh 1 November 2011, 17.06
- [47]. Ranvir Singh Panwar. (2009). "Preparation of modified ZnO nanoparticles by sol-gel process and their characterization"
- [48]. Cheng Wang, Huisheng Ling, Yan Li. (2011). "Synthesis and Characteristic of Natural Zeolit supported Fe³⁺ - TiO₂ Photocatalysts."
- [49]. Ruh Ullah, Joydeep Dutta. (2007). "Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles." *Journal of Hazardous Material* (2008) 194-200

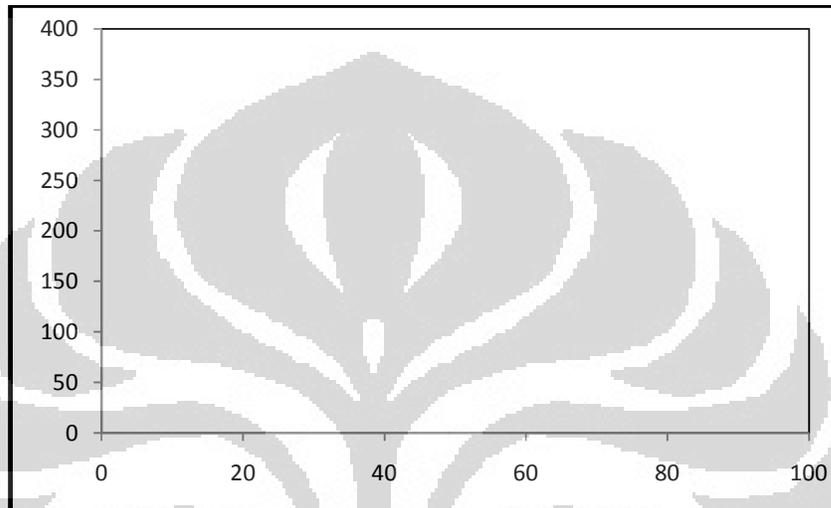
- [50]. R.Y. Hong, J.H. Li, L.L. Chen, D.Q. Liu. (2008) "Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles" *Journal Of Powder Technology* 189 (2009),426-432
- [51]. P S Kalsi. *Spectroscopy of Organic Compounds*. 6th edition. 2004. Hal 163
- [52]. Free software diunduh dari http://download.cnet.com/Origin/3000-7536_4-10885169.html, tanggal 1 November 2011, 16.23



Lampiran 1

Hasil XRD untuk masing-masing sampel

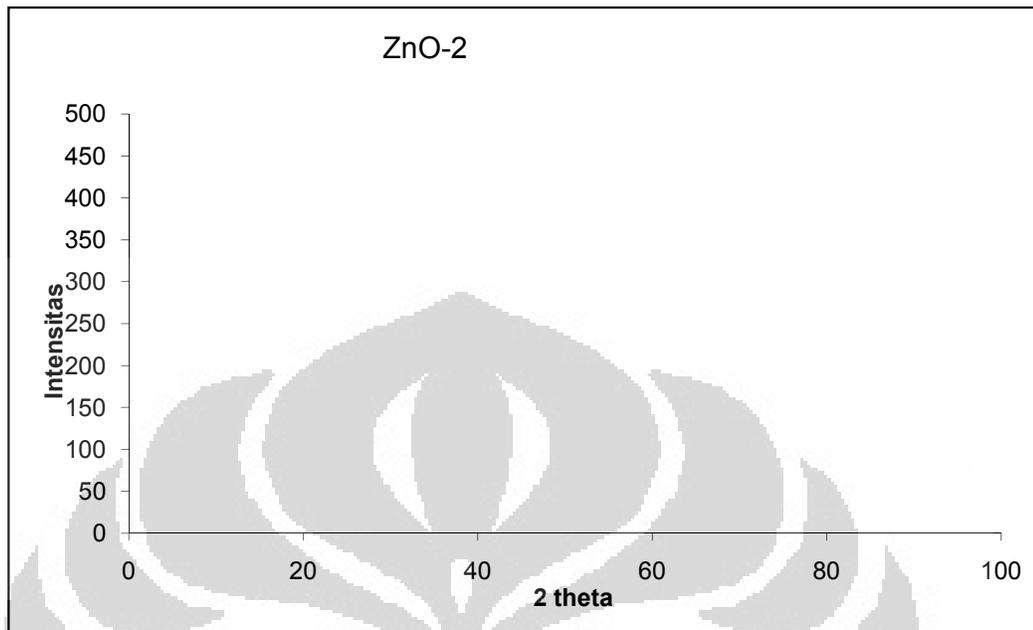
1.1. Sampel ZnO



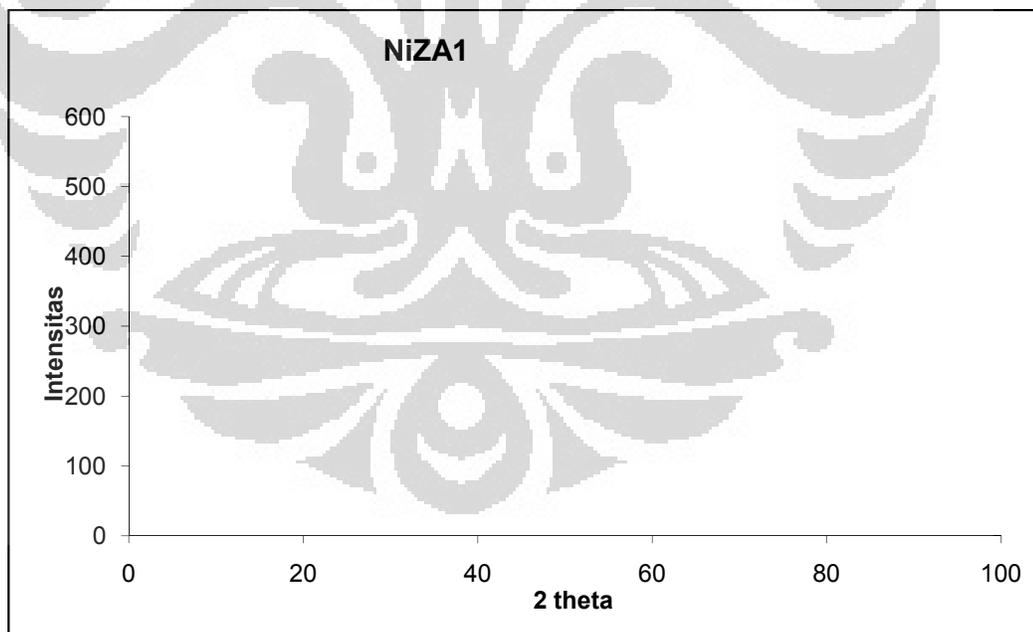
1.2. Zeolit



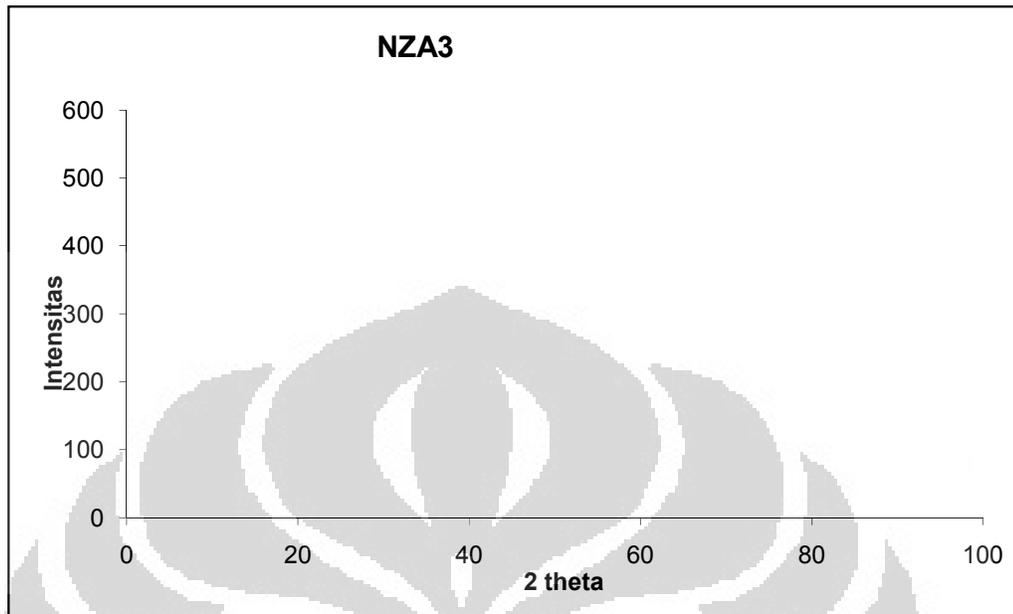
1.3. Sampel ZnO/Zeolit



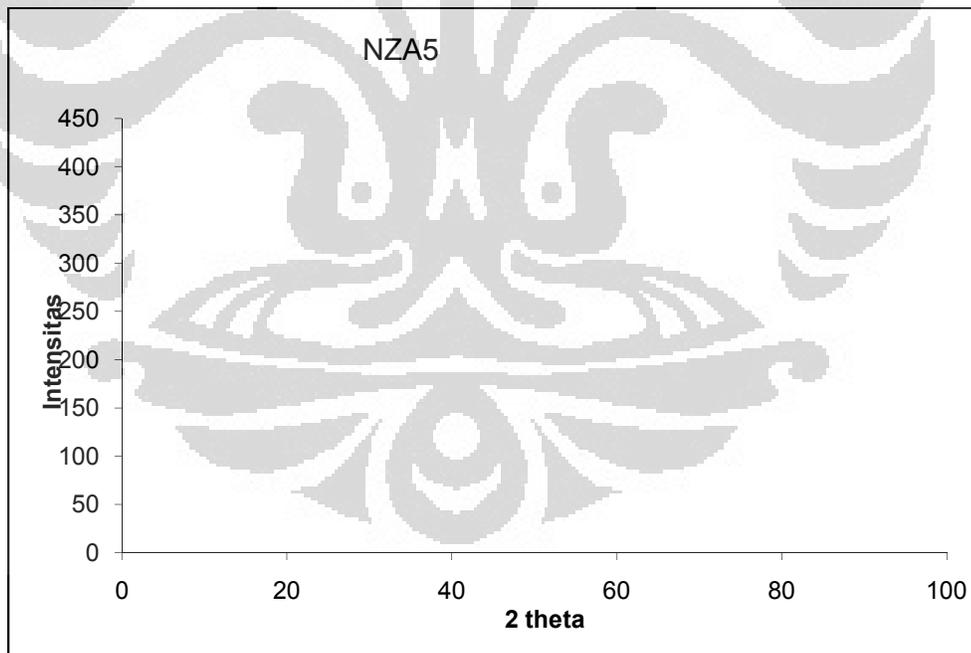
1.4. Sampel NZA1



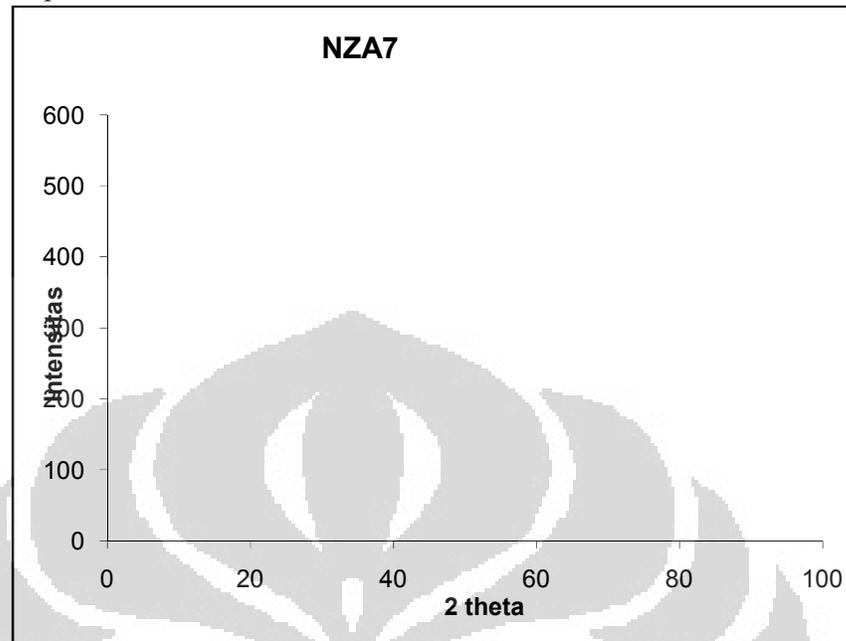
1.5. Sampel NZA3



1.6. Sampel NZA5



1.7.Sampel NZA7



Lampiran 2

Pengolahan Data Estimasi Besar Kristalit

Hasil pengolahan data dengan menggunakan program *Peakfit* kemudian akan diolah kembali dengan menggunakan excel dengan memasukkan nilai sudut θ dan juga nilai FWHM sebagai $B(\theta)$ seperti yang ditunjukkan pada Gambar dibawah ini. Nilai FWHM akan dimasukkan kedalam persamaan *Scherrer* untuk mendapatkan nilai pelebarannya (Br). Selanjutnya, setelah dilakukan oleh data, nilai pelebaran akan dimasukkan kedalam diagram *scatter* untuk mendapatkan nilai konstanta (c) hasil dari *peak-peak* tertinggi. Setelah mendapatkan nilai konstanta, maka ukuran kristalit rata-rata dapat diperoleh dengan memasukkan formulasi dibawah ini.

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

dimana t merupakan ukuran rata-rata kristalit; k merupakan konstanta *Scherrer* yang memiliki nilai rentang sembarang dalam rentang 0,87-1 dimana nilai 0,89 yang sering digunakan, λ adalah panjang gelombang sinar-X; dan B adalah besarnya pelebaran pada ketinggian setengah dari puncak maksimum difraksi atau *full width at half maximum* (FWHM) dihitung dalam radian, nilai B dapat diperoleh dari konstanta nilai c dari diagram *scatter*, dan θ adalah posisi puncak difraksi.

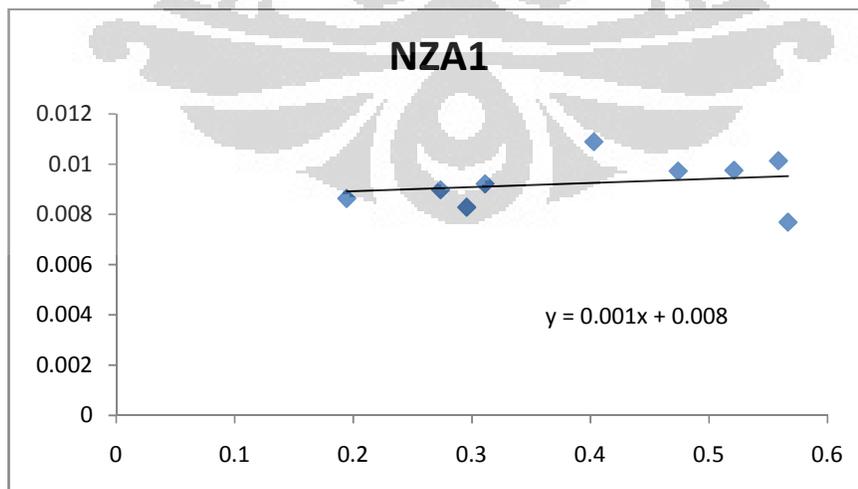
Berikut hasil pengolahan data dengan Program Microsoft Excel.

2.1 Sampel NZA1

| 2 θ | B (deg) | B (rad) | θ | cos θ | cristallite size (nm) |
|------------|------------|-------------|-------------|-----------------|-----------------------|
| 22.43353 | 0.5039058 | 0.008794815 | 11.2167669 | 0.980898273 | 15.89383286 |
| 31.77668 | 0.53464348 | 0.009331289 | 15.8883402 | 0.961797041 | 15.27756912 |
| 34.40962 | 0.49672613 | 0.008669506 | 17.20480795 | 0.955253545 | 16.55641503 |
| 36.26848 | 0.55546046 | 0.009694614 | 18.1342396 | 0.950329904 | 14.88244972 |
| 47.52584 | 0.68153034 | 0.011894948 | 23.7629216 | 0.915220627 | 12.59479129 |
| 56.60237 | 0.63230019 | 0.01103572 | 28.3011867 | 0.880467534 | 14.11124427 |
| 62.8189 | 0.65465489 | 0.011425883 | 31.40945035 | 0.85346485 | 14.06060192 |
| 67.92883 | 0.69988981 | 0.012215382 | 33.96441665 | 0.829384698 | 13.53369174 |
| 69.04466 | 0.53471874 | 0.009332603 | 34.52232995 | 0.82390538 | 17.83196591 |
| | | | | rata2 kristalit | 14.97139576 |

| B (rad) | θ | cos θ | sin θ | B'rcos θ |
|----------|-------------|--------------|--------------|-----------------|
| 0.008795 | 11.2167669 | 0.980898273 | 0.194521407 | 0.008626819 |
| 0.009331 | 15.8883402 | 0.961797041 | 0.273763497 | 0.008974806 |
| 0.00867 | 17.20480795 | 0.955253545 | 0.295788211 | 0.008281577 |
| 0.009695 | 18.1342396 | 0.950329904 | 0.311244396 | 0.009213081 |
| 0.011895 | 23.7629216 | 0.915220627 | 0.402953105 | 0.010886502 |
| 0.011036 | 28.3011867 | 0.880467534 | 0.474106445 | 0.009716593 |
| 0.011426 | 31.40945035 | 0.85346485 | 0.521150409 | 0.00975159 |
| 0.012215 | 33.96441665 | 0.829384698 | 0.558677925 | 0.010131251 |
| 0.009333 | 34.52232995 | 0.82390538 | 0.566727382 | 0.007689181 |

2.1 Sampel NZA1

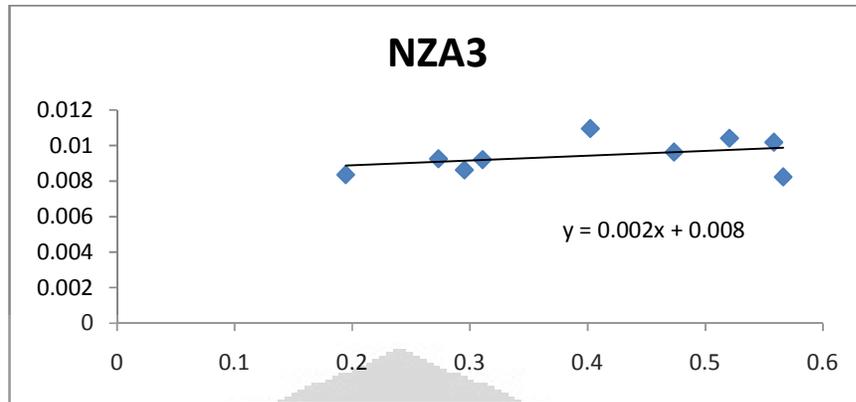


| | |
|----------------------|-------------|
| $y = 0.002x + 0.008$ | |
| c | 0.008 |
| t | 17.13915275 |

2.2 Sampel NZA3

| 2 θ | B (deg) | B (rad) | θ | cos θ | crystallite size (nm) |
|------------|------------|-------------|-------------|-----------------|-----------------------|
| 22.40365 | 0.48796883 | 0.008516663 | 11.2018235 | 0.980948973 | 16.41207415 |
| 31.69397 | 0.55077182 | 0.009612782 | 15.84698405 | 0.961994393 | 14.8271512 |
| 34.33326 | 0.51735125 | 0.009029483 | 17.16663005 | 0.955450425 | 15.89308873 |
| 36.18234 | 0.55456883 | 0.009679052 | 18.09117 | 0.950563599 | 14.90271284 |
| 47.42989 | 0.68490923 | 0.011953921 | 23.7149442 | 0.915557724 | 12.52804253 |
| 56.50714 | 0.62623251 | 0.010929819 | 28.2535693 | 0.880861251 | 14.24160229 |
| 62.73653 | 0.69825937 | 0.012186925 | 31.3682649 | 0.853839244 | 13.17677361 |
| 67.86543 | 0.70302661 | 0.012270129 | 33.9327147 | 0.829693689 | 13.46828874 |
| 68.96533 | 0.57221771 | 0.009987083 | 34.482663 | 0.824297538 | 16.6554615 |
| | | | | rata2 kristalit | 14.67835507 |

| B (rad) | θ | cos θ | sin θ | B`rcos θ |
|----------|------------|--------------|--------------|-----------------|
| 0.008517 | 11.2018235 | 0.980948973 | 0.194265571 | 0.008354412 |
| 0.009613 | 15.8469841 | 0.961994393 | 0.2730692 | 0.009247442 |
| 0.009029 | 17.1666301 | 0.955450425 | 0.295151631 | 0.008627223 |
| 0.009679 | 18.09117 | 0.950563599 | 0.31052994 | 0.009200555 |
| 0.011954 | 23.7149442 | 0.915557724 | 0.402186591 | 0.010944505 |
| 0.01093 | 28.2535693 | 0.880861251 | 0.473374542 | 0.009627654 |
| 0.012187 | 31.3682649 | 0.853839244 | 0.520536786 | 0.010405675 |
| 0.01227 | 33.9327147 | 0.829693689 | 0.558218938 | 0.010180449 |
| 0.009987 | 34.482663 | 0.824297538 | 0.566156841 | 0.008232328 |

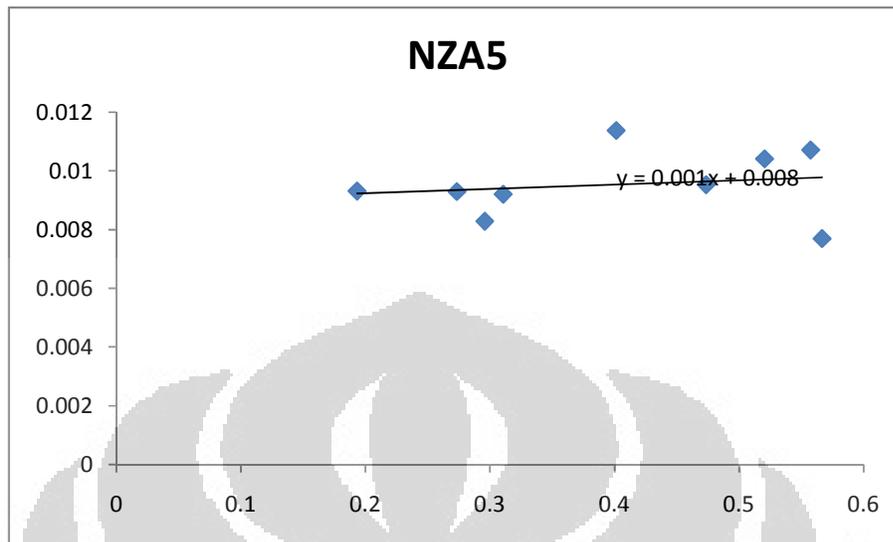


| | |
|--------------------|------------|
| y = 0.002x + 0.008 | |
| c | 0.008 |
| t | 17.1391528 |

2.3 Sampel NZA5

| 2 θ | B (deg) | B (rad) | θ | cos θ | crystallite size (nm) |
|------------|------------|------------|------------|-----------------|-----------------------|
| 22.2765685 | 0.54366651 | 0.00948877 | 11.1382843 | 0.9811638 | 14.72746058 |
| 31.7306259 | 0.55344538 | 0.00965944 | 15.865313 | 0.96190699 | 14.75686561 |
| 34.4096159 | 0.49672613 | 0.00866951 | 17.204808 | 0.95525354 | 16.55641503 |
| 36.1823400 | 0.55456883 | 0.00967905 | 18.09117 | 0.9505636 | 14.90271284 |
| 47.3243948 | 0.71129031 | 0.01241436 | 23.6621974 | 0.91592759 | 12.05851797 |
| 56.5450003 | 0.61969506 | 0.01081572 | 28.2725002 | 0.8807048 | 14.3944002 |
| 62.7365298 | 0.69825937 | 0.01218693 | 31.3682649 | 0.85383924 | 13.17677361 |
| 67.7726762 | 0.73889971 | 0.01289623 | 33.8863381 | 0.83014525 | 12.80744159 |
| 69.0446599 | 0.53471874 | 0.0093326 | 34.52233 | 0.82390538 | 17.83196591 |
| | | | | rata2 kristalit | 14.57917259 |

| B (rad) | θ | cos θ | sin θ | B ² cos θ |
|-----------|------------|--------------|--------------|-----------------------------|
| 0.0094888 | 11.1382843 | 0.9811638 | 0.19317761 | 0.00931004 |
| 0.0096594 | 15.865313 | 0.96190699 | 0.27337693 | 0.00929149 |
| 0.0086695 | 17.204808 | 0.95525354 | 0.29578821 | 0.00828158 |
| 0.0096791 | 18.09117 | 0.9505636 | 0.31052994 | 0.00920055 |
| 0.0124144 | 23.6621974 | 0.91592759 | 0.40134355 | 0.01137065 |
| 0.0108157 | 28.2725002 | 0.8807048 | 0.47366556 | 0.00952546 |
| 0.0121869 | 31.3682649 | 0.85383924 | 0.52053679 | 0.01040567 |
| 0.0128962 | 33.8863381 | 0.83014525 | 0.55754718 | 0.01070575 |
| 0.0093326 | 34.52233 | 0.82390538 | 0.56672738 | 0.00768918 |

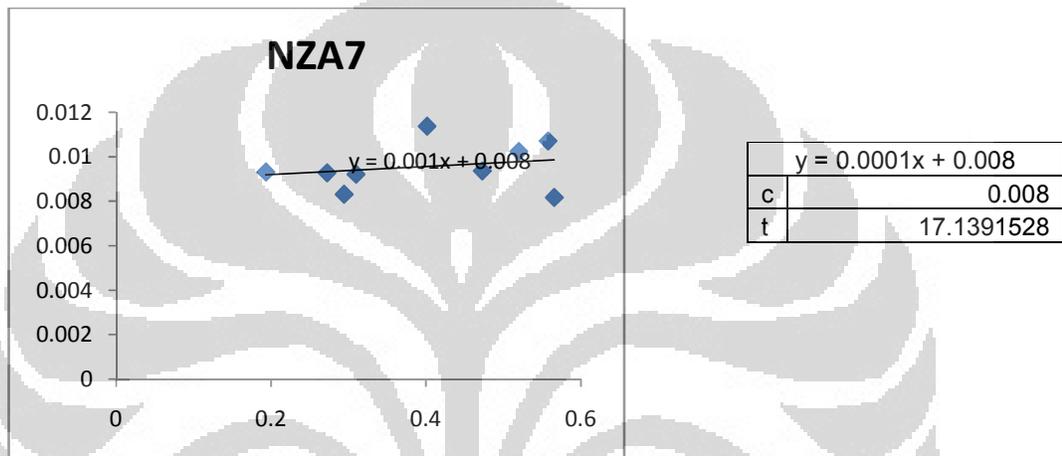


| y = 0.001x + 0.008 | |
|--------------------|----------|
| c | 0.008 |
| t | 17.13915 |

2.4 Sampel NZA7

| 2θ | B (deg) | B (rad) | θ | cos θ | cristallite size (nm) |
|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------------|
| 22.276568 5 | 0.5436665 1 | 0.0094887 7 | 11.138284 3 | 0.9811638 | 14.72746058 |
| 31.584504 6 | 0.5525006 1 | 0.0096429 5 | 15.792252 3 | 0.9622548 | 14.77675658 |
| 34.222647 6 | 0.4984066 8 | 0.0086988 4 | 17.111323 8 | 0.9557348 8 | 16.49227915 |
| 36.076871 8 | 0.5552057 3 | 0.0096901 7 | 18.038435 9 | 0.950849 | 14.88114929 |
| 47.324394 8 | 0.7112903 1 | 0.0124143 6 | 23.662197 4 | 0.9159275 9 | 12.05851797 |
| 56.404245 4 | 0.6087813 4 | 0.0106252 4 | 28.202122 7 | 0.8812859 4 | 14.64278958 |
| 62.627786 7 | 0.6861872 9 | 0.0119762 3 | 31.313893 4 | 0.8543328 3 | 13.40084561 |
| 67.772676 2 | 0.7388997 1 | 0.0128962 3 | 33.886338 1 | 0.8301452 5 | 12.80744159 |
| 68.876268 1 | 0.5675443 2 | 0.0099055 2 | 34.438134 1 | 0.8247372 9 | 16.78365599 |
| | | | | rata2 kristalit | 14.50787737 |

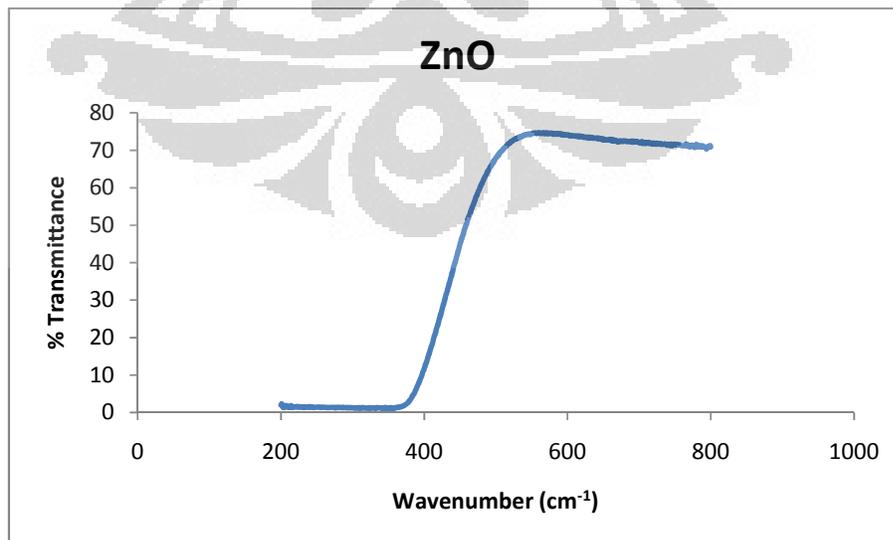
| B (rad) | θ | $\cos \theta$ | $\sin \theta$ | $B \cdot \cos \theta$ |
|-----------|------------|---------------|---------------|-----------------------|
| 0.0094888 | 11.1382843 | 0.9811638 | 0.19317761 | 0.00931004 |
| 0.0096430 | 15.7922523 | 0.9622548 | 0.27215013 | 0.00927898 |
| 0.0086988 | 17.1113238 | 0.95573488 | 0.29422922 | 0.00831378 |
| 0.0096902 | 18.0384359 | 0.950849 | 0.30965492 | 0.00921389 |
| 0.0124144 | 23.6621974 | 0.91592759 | 0.40134355 | 0.01137065 |
| 0.0106252 | 28.2021227 | 0.88128594 | 0.47258342 | 0.00936387 |
| 0.0119762 | 31.3138934 | 0.85433283 | 0.51972629 | 0.01023168 |
| 0.0128962 | 33.8863381 | 0.83014525 | 0.55754718 | 0.01070575 |
| 0.0099055 | 34.4381341 | 0.82473729 | 0.56551604 | 0.00816945 |



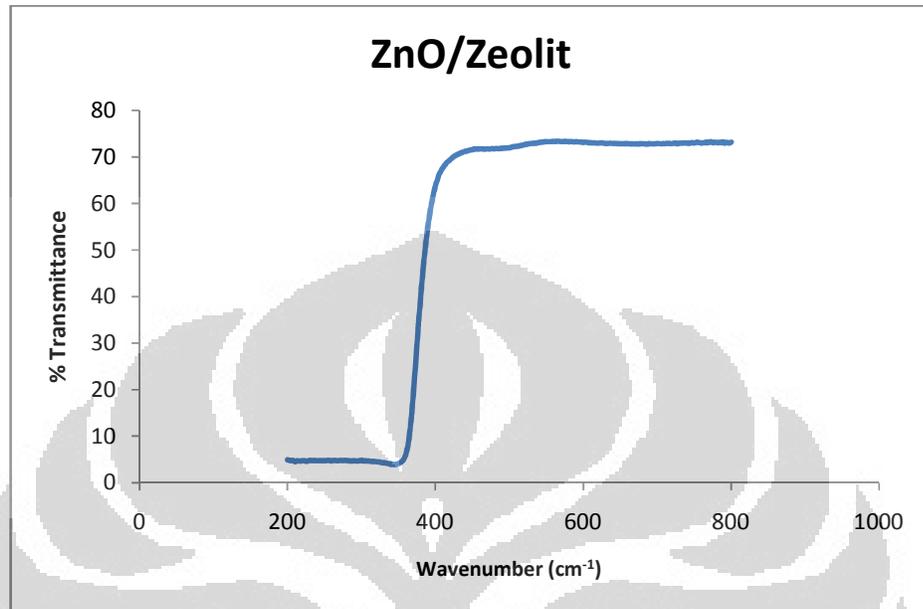
Lampiran 3

Hasil Pengujian Uv Vis

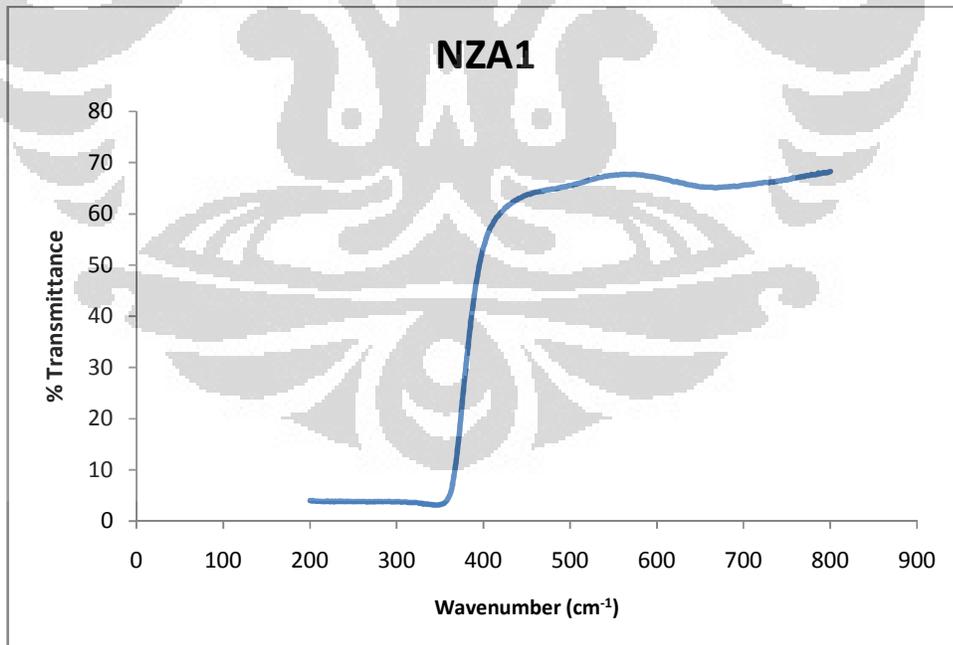
3.1 Sampel ZnO



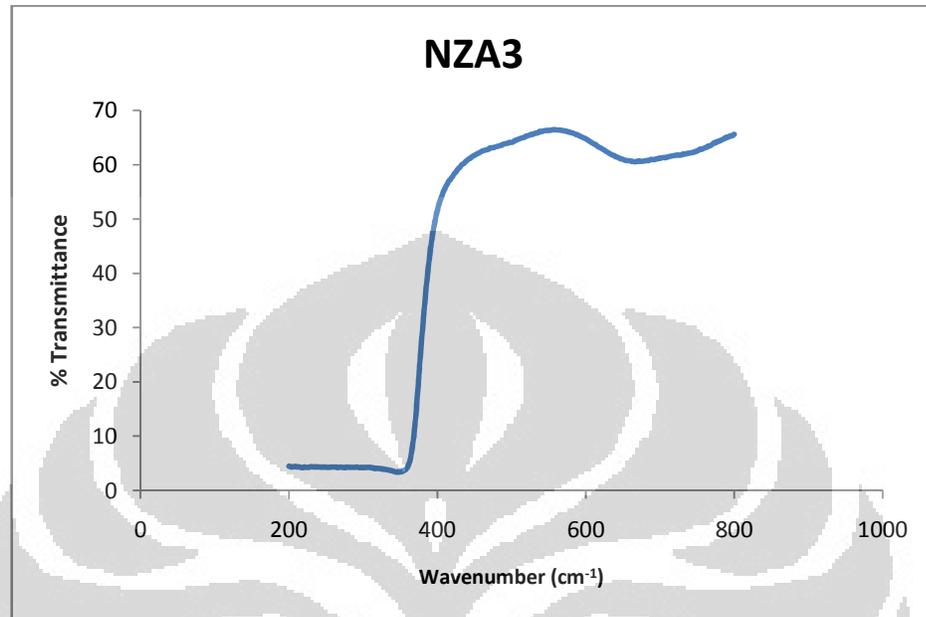
3.2 Sampel ZnO/Zeolit



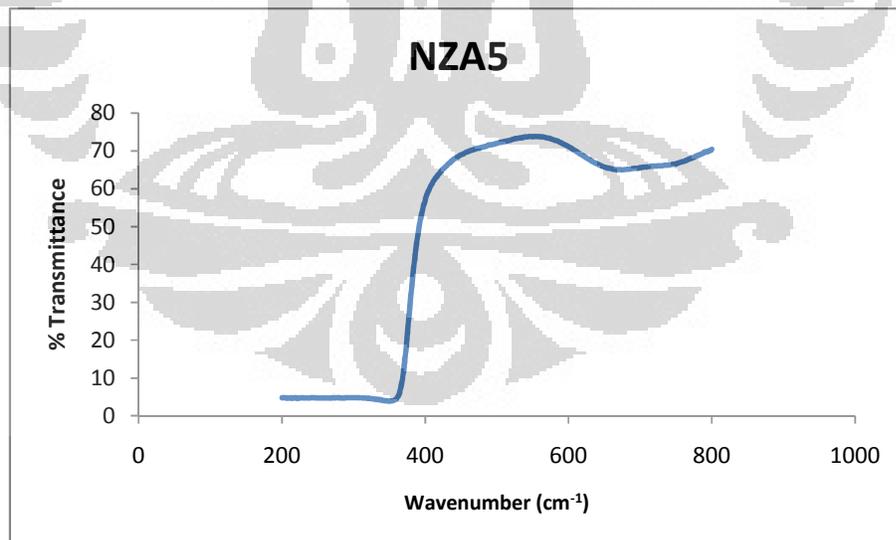
3.3 Sampel NZA1



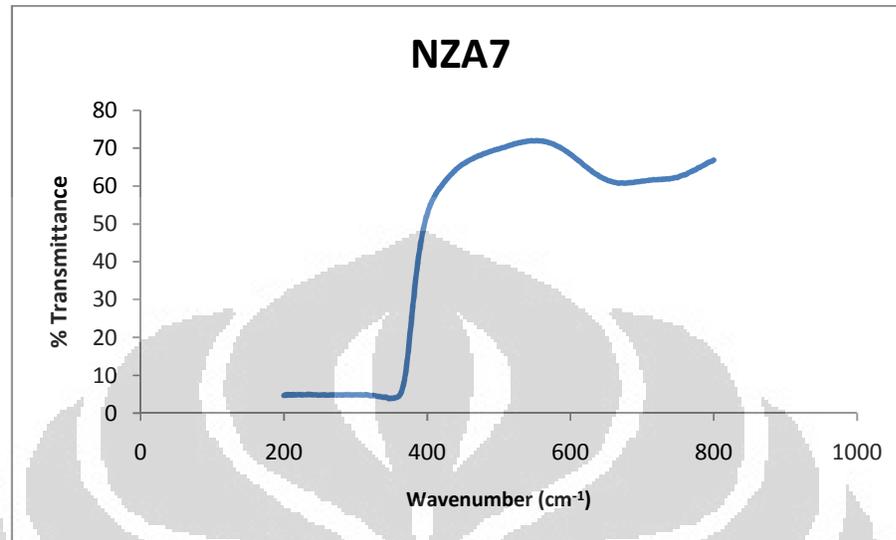
3.4 Sampel NZA3



3.5 Sampel NZA5



3.6 Sampel NZA7



Lampiran 4

Teknik Kubelka Munk

Rumus Persamaan Energi

$E_g = h \nu$, dimana

$\nu = \frac{c}{\lambda}$, dengan

h adalah konstanta planck,

c bernilai 1240 dan

λ adalah wavelength atau panjang gelombang,

Persamaan Kubelka Munk

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

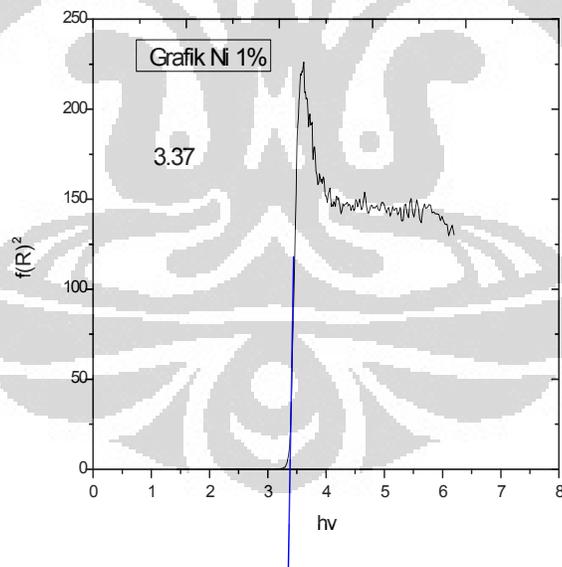
Contoh pengolahan dengan Kubelka Munk

| Wavelength nm. | RawData ni 7 | dibagi 100 | 1-r | 1-r)2 | 1-r)2/2r | hv | 1-r)2/2r)2 |
|----------------|--------------|------------|---------|----------|----------|----------|------------|
| 200 | 4.585 | 0.04585 | 0.95415 | 0.910402 | 9.92805 | 6.2 | 98.56618 |
| 201 | 4.683 | 0.04683 | 0.95317 | 0.908533 | 9.700332 | 6.169154 | 94.09643 |
| 202 | 4.736 | 0.04736 | 0.95264 | 0.907523 | 9.581112 | 6.138614 | 91.79772 |
| 203 | 4.625 | 0.04625 | 0.95375 | 0.909639 | 9.833936 | 6.108374 | 96.70629 |
| 204 | 4.749 | 0.04749 | 0.95251 | 0.907275 | 9.552277 | 6.078431 | 91.246 |
| 205 | 4.848 | 0.04848 | 0.95152 | 0.90539 | 9.337771 | 6.04878 | 87.19397 |
| 206 | 4.871 | 0.04871 | 0.95129 | 0.904953 | 9.289188 | 6.019417 | 86.28901 |
| 207 | 4.877 | 0.04877 | 0.95123 | 0.904839 | 9.276589 | 5.990338 | 86.05511 |
| 208 | 4.675 | 0.04675 | 0.95325 | 0.908686 | 9.718562 | 5.961538 | 94.45045 |
| 209 | 4.698 | 0.04698 | 0.95302 | 0.908247 | 9.666317 | 5.933014 | 93.43768 |

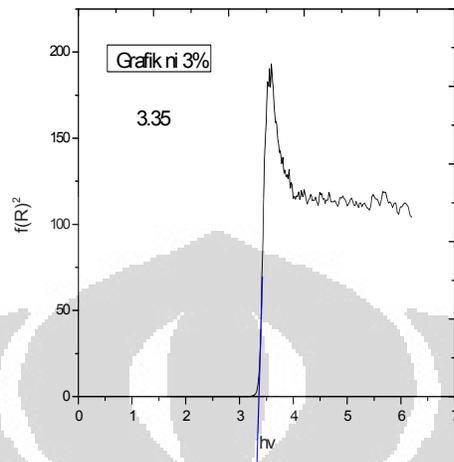
Lampiran 5

Hasil Nilai *Band Gap*

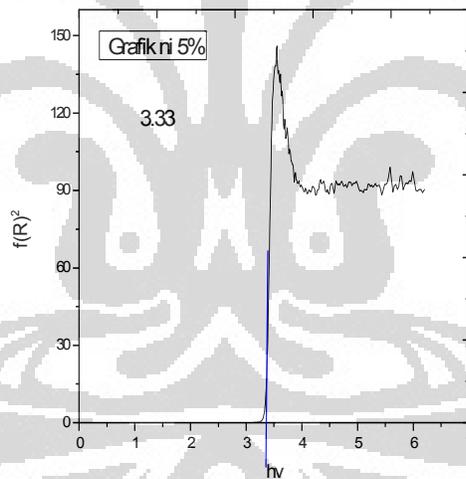
5.1 Sampel NZA1



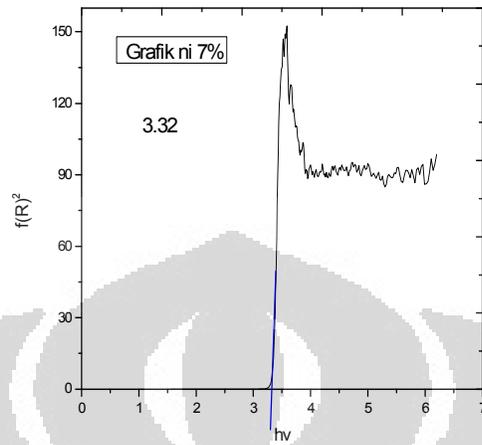
5.2 Sampel NZA3



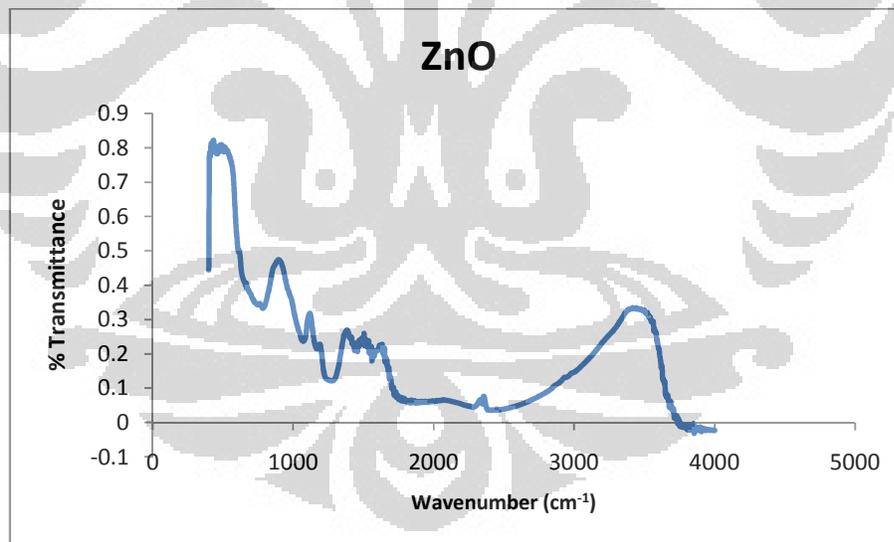
5.3 Sampel NZA5



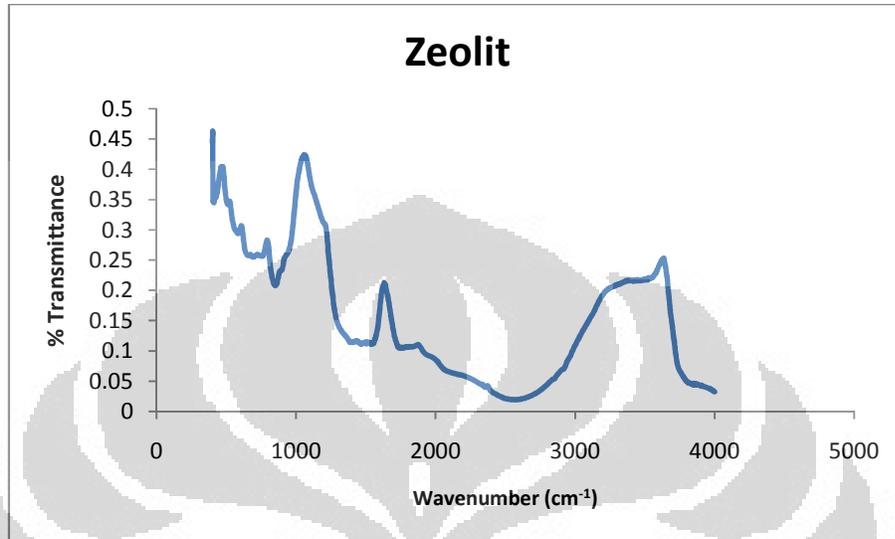
5.4 Sampel NZA7

**Lampiran 6****Hasil FTIR untuk Masing-Masing Sampel**

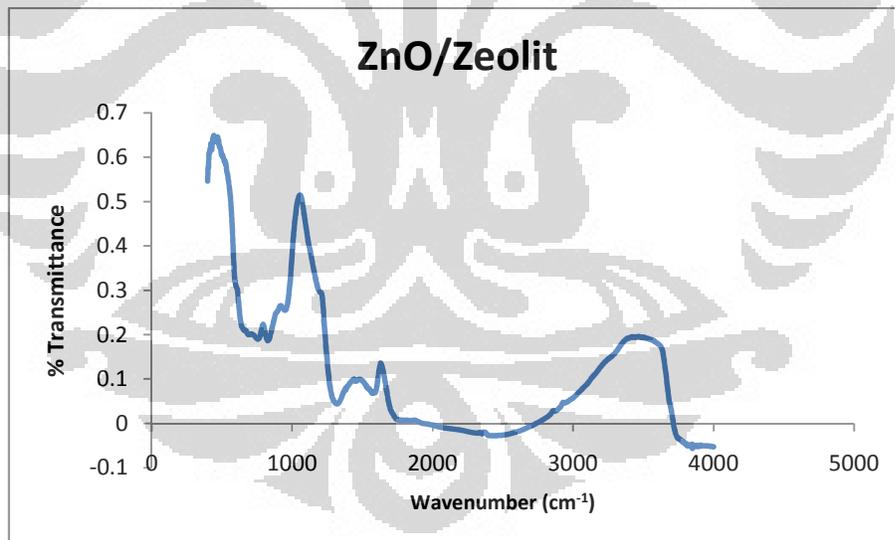
6.1 Sampel ZnO



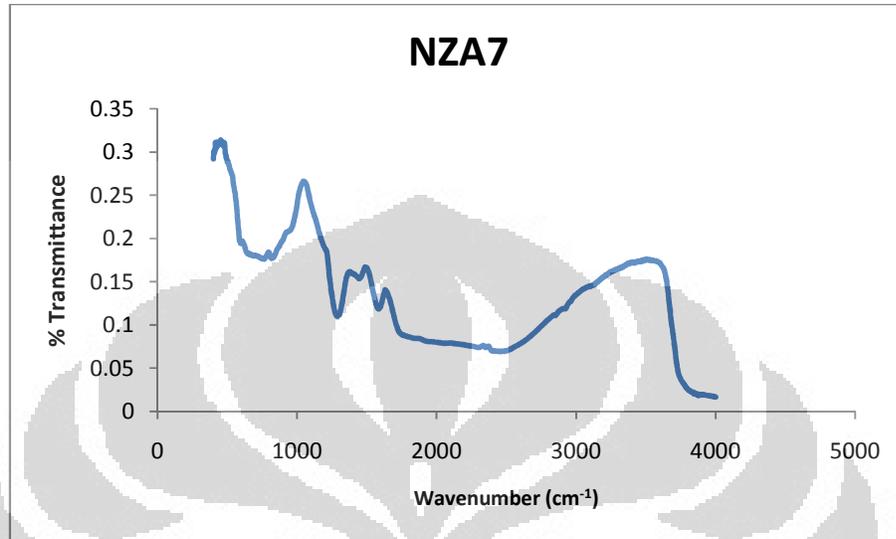
6.2 Sampel Zeolit



6.3 Sampel ZnO/Zeolit



6.4 Sampel NZA 7

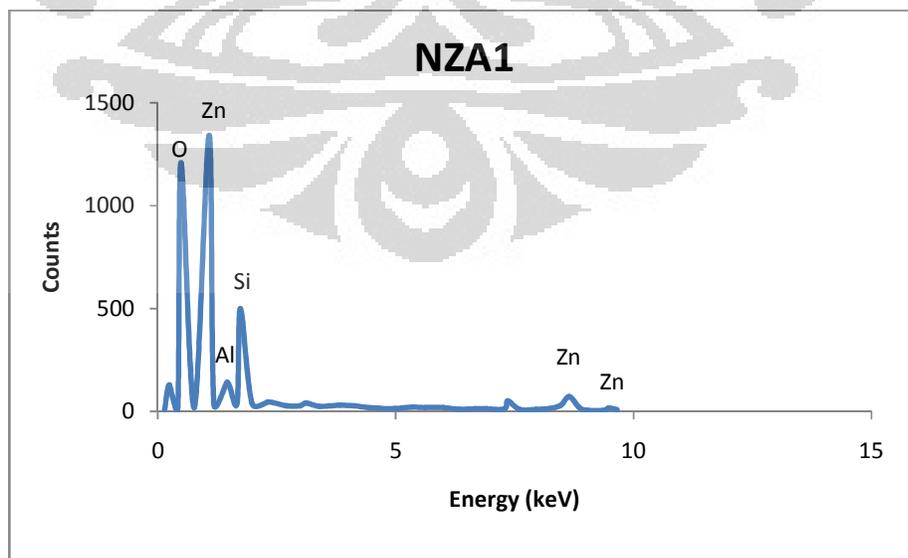


Lampiran 7

Hasil EDX Untuk Masing-Masing Sampel

7.1 Sampel NZA1

7.1.1 Grafik Hasil Pengujian EDX Pada NZA1

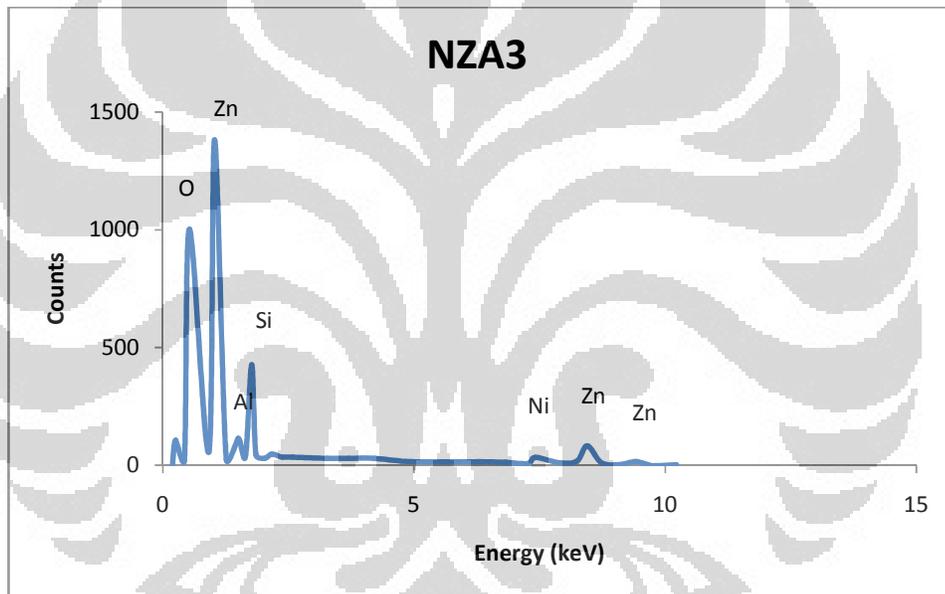


7.1.2 Persentase unsur-unsur yang terdapat dalam sampel NZA1

| Unsur | % unsur tembakak1 | % unsur tembakak2 | % unsur tembakak3 | Rata-rata % unsur |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| O | 60.83 | 59.26 | 59.37 | 59.82 |
| Al | 3.49 | 3.50 | 5.34 | 4.11 |
| Si | 7.17 | 7.72 | 10.74 | 8.54 |
| Zn | 28.50 | 29.52 | 24.55 | 27.53 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

7.2 Sampel NZA3

7.2.1 Grafik Hasil Pengujian EDX Pada NZA3

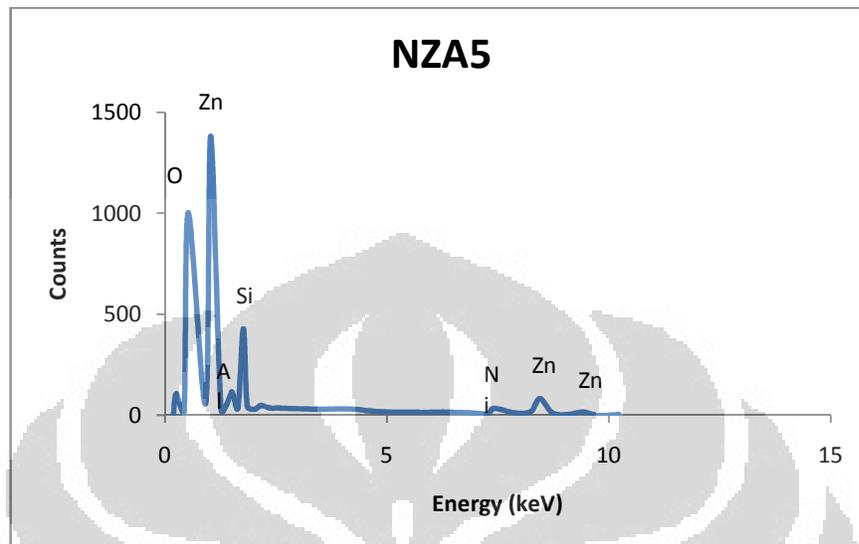


7.2.2 Persentase unsur-unsur yang terdapat dalam sampel NZA3

| Unsur | % unsur tembakak1 | % unsur tembakak2 | % unsur tembakak3 | Rata-rata % unsur |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| O | 57.22 | 61.07 | 60.04 | 59.45 |
| Al | 4.65 | 3.77 | 3.80 | 4.07 |
| Si | 9.81 | 7.20 | 7.18 | 8.07 |
| Ni | 2.46 | 1.64 | 1.6 | 1.9 |
| Zn | 25.86 | 26.32 | 27.38 | 26.52 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

7.3 Sampel NZA5

7.3.1 Grafik Hasil Pengujian EDX Pada NZA5

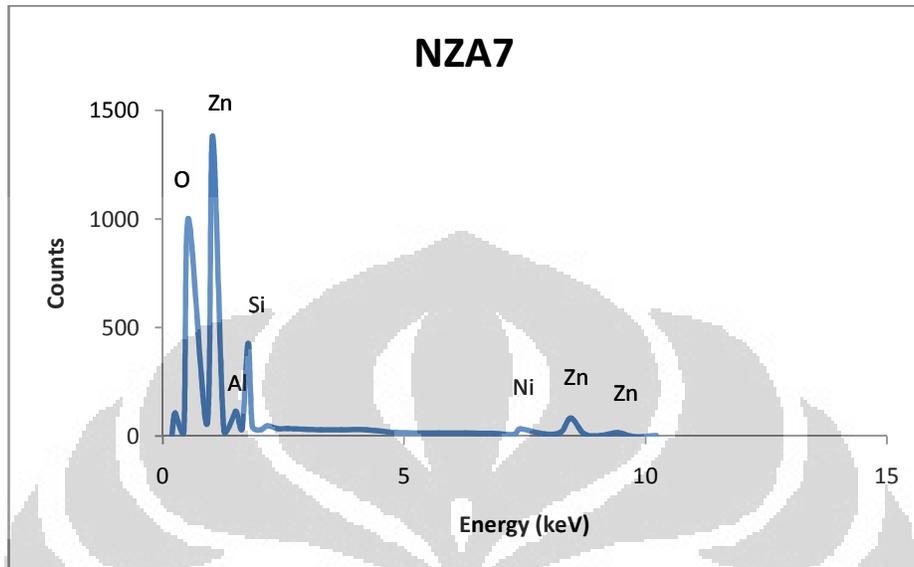


7.3.2 Persentase unsur-unsur yang terdapat dalam sampel NZA5

| Unsur | % unsur tembakani1 | % unsur tembakani2 | % unsur tembakani3 | Rata-rata % unsur |
|-------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| O | 64.63 | 60.63 | 58.47 | 61.24 |
| Al | 2.26 | 4.27 | 4.35 | 3.63 |
| Si | 6.25 | 8.70 | 9.11 | 8.02 |
| Ni | 1.33 | 2.93 | 3.78 | 2.68 |
| Zn | 23.53 | 23.47 | 24.11 | 23.72 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

7.4 Sampel NZA7

7.4.1 Grafik Hasil Pengujian EDX Pada NZA7



7.4.2 Persentase unsur-unsur yang terdapat dalam sampel NZA5

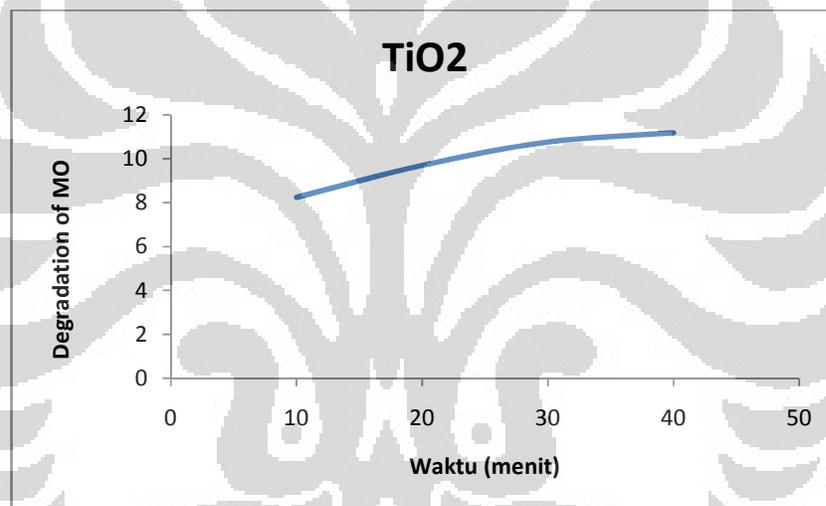
| Unsur | % unsur tembakan1 | % unsur tembakan2 | % unsur tembakan3 | Rata-rata % unsur |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| C | 4.44 | 4.62 | 6.69 | 5.25 |
| O | 56.47 | 54.11 | 50.64 | 53.74 |
| Al | 4.38 | 4.45 | 4.22 | 4.35 |
| Si | 9.65 | 9.49 | 9.32 | 9.49 |
| Ni | 2.48 | 2.53 | 5.54 | 3.52 |
| Zn | 22.57 | 24.80 | 23.60 | 23.66 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

Lampiran 8

Hasil Perhitungan *Degradation Of MO* dari Masing-Masing Sampel

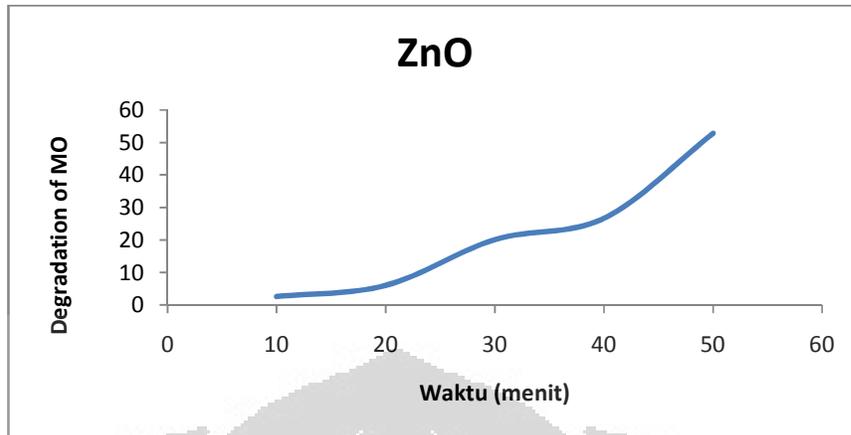
8.1 Sampel TiO₂

| | At | Ao | t | P |
|-----|-------|-------|----|----------|
| Ti1 | 3.455 | 3.765 | 10 | 8.233732 |
| Ti2 | 3.4 | 3.765 | 20 | 9.694555 |
| Ti3 | 3.36 | 3.765 | 30 | 10.75697 |
| Ti4 | 3.344 | 3.765 | 40 | 11.18194 |
| Ti5 | | | 50 | |



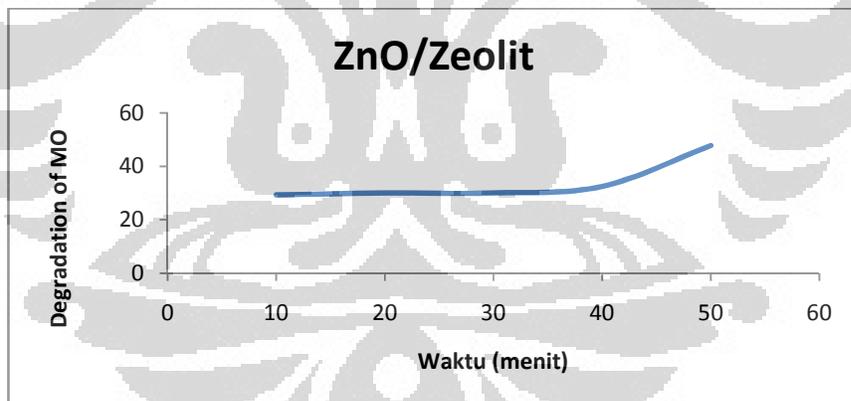
8.2 Sampel ZnO

| | At | Ao | t | P |
|-------|-------|-------|----|----------|
| ZnO 1 | 3.276 | 3.363 | 10 | 2.586976 |
| ZnO 2 | 3.16 | 3.363 | 20 | 6.036277 |
| ZnO 3 | 2.686 | 3.363 | 30 | 20.13084 |
| ZnO 4 | 2.466 | 3.363 | 40 | 26.67261 |
| ZnO 5 | 1.587 | 3.363 | 50 | 52.80999 |



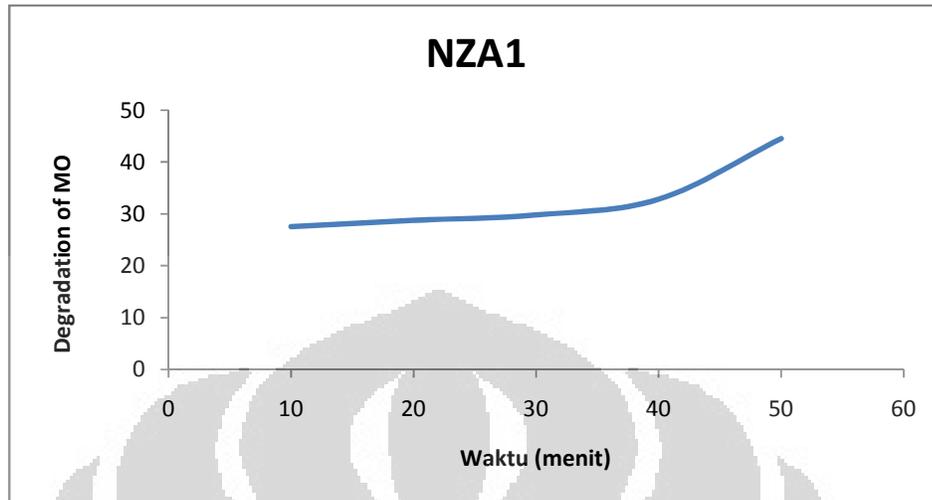
8.3 Sampel ZnO/Zeolit

| | At | Ao | t | P |
|--------------|-------|-------|----|----------|
| ZnO/Zeolit 1 | 3.417 | 4.832 | 10 | 29.28394 |
| ZnO/Zeolit 2 | 3.383 | 4.832 | 20 | 29.98758 |
| ZnO/Zeolit 3 | 3.383 | 4.832 | 30 | 29.98758 |
| ZnO/Zeolit 4 | 3.264 | 4.832 | 40 | 32.45033 |
| ZnO/Zeolit 5 | 2.524 | 4.832 | 50 | 47.7649 |



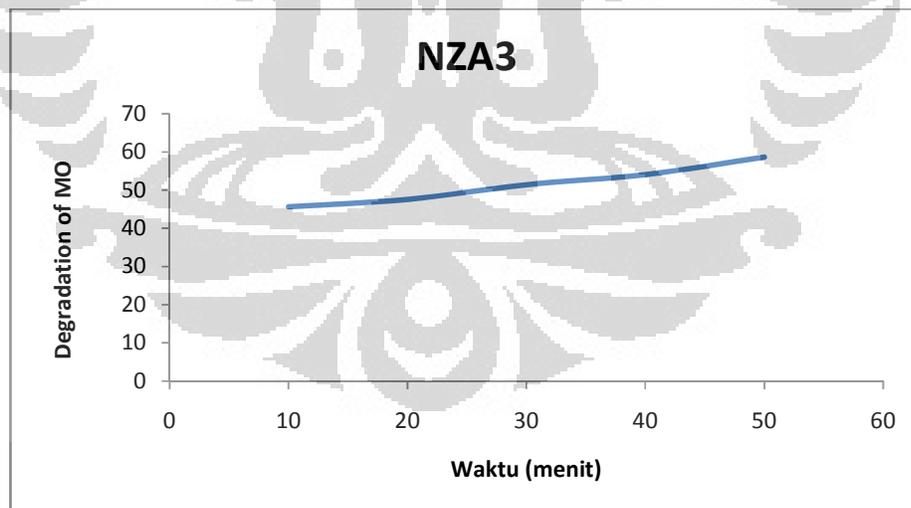
8.4 Sampel NZA1

| NZA1 | At | Ao | t | P |
|--------|-------|--------|----|----------|
| NZA1.1 | 3.475 | 4.7967 | 10 | 27.55436 |
| NZA1.2 | 3.418 | 4.7967 | 20 | 28.74268 |
| NZA1.3 | 3.368 | 4.7967 | 30 | 29.78506 |
| NZA1.4 | 3.223 | 4.7967 | 40 | 32.80797 |
| NZA1.5 | 2.663 | 4.7967 | 50 | 44.48267 |



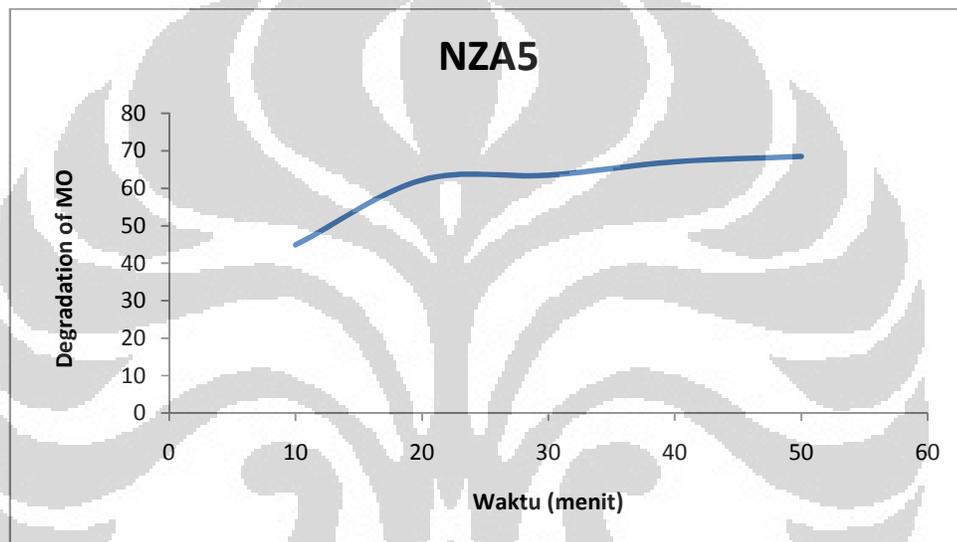
8.5 Sampel NZA3

| NZA3 | At | Ao | t | P |
|--------|-------|--------|----|----------|
| NZA3.1 | 3.276 | 6.0298 | 10 | 45.66984 |
| NZA3.2 | 3.16 | 6.0298 | 20 | 47.59362 |
| NZA3.3 | 2.931 | 6.0298 | 30 | 51.39142 |
| NZA3.4 | 2.771 | 6.0298 | 40 | 54.04491 |
| NZA3.5 | 2.497 | 6.0298 | 50 | 58.58901 |



8.6 Sampel NZA5

| NZA5 | At | Ao | t | P |
|--------|-------|--------|----|----------|
| NZA5.1 | 3.401 | 6.1655 | 10 | 44.83821 |
| NZA5.2 | 2.331 | 6.1655 | 20 | 62.19285 |
| NZA5.3 | 2.251 | 6.1655 | 30 | 63.49039 |
| NZA5.4 | 2.03 | 6.1655 | 40 | 67.07485 |
| NZA5.5 | 1.943 | 6.1655 | 50 | 68.48593 |



8.7 Sampel NZA7

| NZA7 | At | A0 | t | P |
|--------|-------|--------|----|----------|
| NZA7.1 | 3.455 | 6.6535 | 10 | 48.07244 |
| NZA7.2 | 3.195 | 6.6535 | 20 | 51.98016 |
| NZA7.3 | 2.442 | 6.6535 | 30 | 63.29751 |
| NZA7.4 | 1.85 | 6.6535 | 40 | 72.19509 |
| NZA7.5 | 1.408 | 6.6535 | 50 | 78.83821 |

