

**Studi Pengaruh Konsentrasi dan pH Metilen Biru pada
Degradasi Metilen Biru Menggunakan Fotokatalis ZnO-
Zeolit**

SKRIPSI

oleh:

**EKA WAHYU PUTRI DINI
105090200111005**



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2014**

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



**Studi Pengaruh Konsentrasi dan pH Metilen Biru pada
Degradasi Metilen Biru Menggunakan Fotokatalis ZnO-
Zeolit**

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

oleh:

EKA WAHYU PUTRI DINI

105090200111005



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2014**

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**Studi Pengaruh Konsentrasi dan pH Metilen Biru pada
Degradasi Metilen Biru Menggunakan Fotokatalis
ZnO-Zeolit**

oleh :

EKA WAHYU PUTRI DINI
105090200111005

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji
pada tanggal
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar Sarjana
Sains dan bidang Kimia

Pembimbing I

Pembimbing II

Dra. Sri Wardhani, M.Si
NIP. 196802261992032001

Drs. M. Misbah Khunur, M.Si.
NIP. 195811011986031003

Mengetahui
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

Dr. Edi Priyo Utomo, MS
NIP. 195712271986031003

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Eka Wahyu Putri Dini

NIM : 105090200111005

Jurusan : Kimia

Penulis skripsi berjudul:

Studi Pengaruh Konsentrasi dan pH Metilen Biru pada Degradasi Metilen Biru Menggunakan Fotokatalis ZnO-Zeolit.

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila dikemudian hari ternyata skripsi yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang,

Yang menyatakan,

Eka Wahyu Putri Dini
105090200111005

Studi Pengaruh Konsentrasi dan pH Metilen Biru pada Degradasi Metilen Biru Menggunakan Fotokatalis ZnO-Zeolit

ABSTRAK

Penelitian degradasi zat warna metilen biru menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit dibawah sinar UV telah dilakukan. Penelitian ini dilakukan uji fotokatalitik pengaruh konsentrasi metilen biru, pH metilen biru dan lama penyinaran. Tujuannya yaitu untuk mengetahui pengaruh konsentrasi dan pH metilen biru terhadap konstanta laju degradasi metilen biru menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit dibawah radiasi ultraviolet serta mengetahui pengaruh lama penyinaran terhadap penurunan konsentrasi metilen biru. Penelitian ini menggunakan konsentrasi metilen biru sebanyak 10, 20, 30, 40 dan 50 mg/L, pH larutan yaitu 3, 5, 7, 9 dan 11 dan lama penyinaran yaitu 10, 20, 30, 40, dan 50 menit. Prosentase degradasi metilen biru diukur menggunakan instrumen spektronik 20. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penurunan konsentrasi optimum metilen biru adalah 20 mg/L dan pH optimum pada pH 9 dengan konstanta laju $0,0112 \text{ menit}^{-1}$. Konsentrasi metilen biru terus menurun hingga lama penyinaran 50 menit. Variasi konsentrasi menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi metilen biru yang digunakan maka konstanta laju degradasi metilen biru semakin menurun. Sedangkan pada pH basa, kemampuan aktivitas fotokatalis semakin meningkat.

Kata Kunci: Fotodegradasi, Fotokatalis, Metilen Biru, ZnO-zeolit

Effect of Concentration and pH Methylene Blue on Degradation of Methylene Blue using ZnO-Zeolite Photocatalysts

ABSTRACT

A research about degradation of methylene blue dye using photocatalyst ZnO-zeolite under UV light has been done. This research tested the photocatalytic effect of the concentration of methylene blue, pH of methylene blue and irradiation time. The goal was to determine the effect of concentration and pH of methylene blue on the rate constants of methylene blue degradation using ZnO-zeolite photocatalyst under ultraviolet radiation and determine the effect of irradiation time on decreasing concentration of methylene blue. This research using variation concentrations of methylene blue are 10, 20, 30, 40, and 50 mg/L, variation of pH are 3, 5, 7, 9 and 11 and irradiation time 10, 20, 30, 40 and 50 minutes. Percentage degradation of methylene blue was measured using an instrument spektronik 20. The results showed that the optimum reduction concentration of methylene blue at 20 mg/L and optimum pH at pH 9 with constant rate $0,0112 \text{ minute}^{-1}$. The concentration of methylene blue continued to decrease until irradiation time 50 minutes. The variation concentration showed that the higher concentration of methylene blue that used, the degradation activity of methylene blue was decrease. While, at alkaline pH the activity of photocatalytic was increase.

Keywords: Photodegradation, Photocatalyst, Methylene Blue, ZnO-Zeolite

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa. Atas berkat rahmat, karunia serta hidayah-Nya, tugas akhir dengan judul “**Studi Pengaruh Konsentrasi dan pH Metilen Biru pada Degradasi Metilen Biru Menggunakan Fotokatalis ZnO-Zeolit**” ini dapat diselesaikan, sebagai salah satu persyaratan dalam mendapatkan gelar Sarjana Sains di Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya.

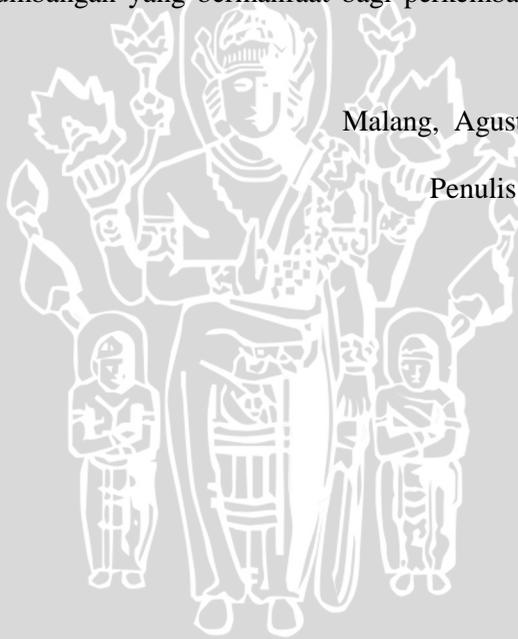
Tugas akhir ini dapat diselesaikan oleh penulis juga berkat dukungan dari semua pihak. Penulis menyampaikan terimakasih kepada:

1. Dra. Sri Wardhani, M.Si, selaku dosen pembimbing I, dan Drs. M. Misbah Khunur, M.Si. selaku dosen pembimbing II, yang telah banyak meluangkan waktu serta memberikan bimbingan dalam menyelesaikan tugas akhir ini.
2. Dr. Edi Priyo Utomo, MS selaku Ketua Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Brawijaya Malang dan Dr.rer.nat Rachmat Triandi Tjahjanto, S.Si., M.Si selaku dosen penasihat yang memberikan arahan kepada penulis selama masa studi.
3. Seluruh staf pengajar, staf kependidikan, dan PLP Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya, atas semua bantuannya selama masa studi penulis.
4. Kedua Orang tua (Ahmad Diana dan Suharyani) dan adik (Medyana Dwi Wulandari) serta orang terdekat yang selalu mengiringi penulis dengan doa, perhatian, dan kasih sayang, serta dukungan hingga terselesaikannya tugas akhir ini.
5. Teman-teman tim seperjuangan, Ika Oktavia, Christiana Adi Damayanti, Nevi Dwi Andari, Nadhir Dicky P., Angga Fahmi, M. Abdul Ghofur, Ilmimada Harfiya, dan Arif Suhernadi yang selalu bekerja bersama, saling bertukar ilmu dan saling memberikan semangat, saran, dan dukungan hingga terselesaikannya tugas akhir ini.
6. Sahabat, Sri Eva Lusiana dan Sari Sukma yang selalu mendengarkan keluh kesah dan saran bagi penulis
7. Teman-teman angkatan 2010 di Jurusan Kimia atas doa dan dukungannya.

8. Teman-teman kost Summersari 81, Dinda Maydera, Pradita Ajeng, Anggraeni Citra S., Ayu Fahimah D.W., dan Lilis atas doa, semangat, saran dan selalu menemani penulis hingga terselesaikannya tugas akhir ini.
9. Sahabat “Kazaru” di rumah (Dendi, Yuda, Vera dan Aris) dan sahabat SMA “Friend” (Nofita, Riska, Ayu, Nessya, dan Erma) yang selama ini selalu ada dan memberi dukungannya.
10. Semua pihak yang telah membantu penulis baik tenaga maupun moril dalam menyelesaikan tugas akhir ini.
Akhirnya, dengan segala keterbatasan dan kekurangan, penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari kata sempurna. Dengan kerendahan hati, penulis berharap skripsi ini dapat memberikan sumbangan yang bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan

Malang, Agustus 2014

Penulis



DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
DAFTAR ISTILAH DAN LAMBANG	xiii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Zeolit Alam	5
2.2 Semikonduktor ZnO	7
2.3 Zat Warna Metilen Biru	9
2.4 Reaksi Fotokatalitik pada Proses Fotodegradasi Zat Warna Metilen Biru	10
2.5 Laju Reaksi Fotodegradasi	12
BAB III METODOLOGI	13
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	13
3.2 Alat dan Bahan Penelitian	13
3.3 Tahapan Penelitian	13
3.4 Prosedur Penelitian	14
3.4.1 Preparasi dan aktivasi zeolit	14
3.4.2 Impregnasi fotokatalis ZnO pada zeolit	14
3.4.3 Uji pengaruh konsentrasi metilen biru terhadap konstanta laju degradasi metilen biru dibawah radiasi ultraviolet	15
3.4.4 Uji pengaruh pH metilen biru terhadap konstanta laju degradasi metilen biru dibawah	

radiasi ultraviolet	15
3.4.5 Analisa Data	16
3.4.5.1 Penentuan panjang gelombang maksimum	16
3.4.5.2 Pembuatan kurva baku metilen biru	16
3.4.5.3 Penentuan persentase degradasi metilen biru	16
3.4.5.4 Penentuan konstanta laju fotodegradasi metilen biru	17
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	18
4.1 Preparasi dan impregnasi fotokatalis ZnO pada zeolit alam	18
4.2 Uji Fotokatalitik	19
4.2.1 Uji pengaruh konsentrasi metilen biru terhadap konstanta laju degradasi metilen biru dibawah radiasi ultraviolet	22
4.2.2 Uji pengaruh pH metilen biru terhadap konstanta laju degradasi metilen biru dibawah radiasi ultraviolet	25
4.2.3 Pengaruh lama waktu terhadap penurunan konsentrasi metilen biru	27
BAB V PENUTUP	29
5.1 Kesimpulan	29
5.2 Saran	29
DAFTAR PUSTAKA	30
LAMPIRAN	35

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	: Struktur dasar zeolit	6
Gambar 2.2	: Struktur kristal ZnO	8
Gambar 2.3	: Rumus struktur <i>methylene blue</i>	9
Gambar 2.4	: Skema proses fotokatalitik	10
Gambar 3.1	: Kurva hubungan $\ln C_0/C_t$ terhadap lama penyinaran	17
Gambar 4.1	: Kurva kontrol reaksi pada berbagai variabel	20
Gambar 4.2	: Kurva hubungan antara konsentrasi metilen biru terhadap konstanta laju	23
Gambar 4.3	: Kurva hubungan antara pH metilen biru terhadap konstanta laju	25
Gambar 4.4	: Kurva hubungan antara lama penyinaran terhadap penurunan konsentrasi metilen biru pada berbagai konsentrasi metilen biru	27
Gambar C.1	: Kurva baku metilen biru	42
Gambar C.2	: Kurva hubungan antara lama penyinaran terhadap $\ln(C_0/C_t)$	44
Gambar C.3	: Kurva hubungan antara lama penyinaran terhadap $\ln(C_0/C_t)$	46

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	: Prosentasi degradasi metilen biru dalam kondisi reaksi gelap dan terang	20
Tabel 4.2	: Nilai konstanta laju fotodegradasi pada berbagai konsentrasi metilen biru	23
Tabel 4.3	: Nilai konstanta laju fotodegradasi pada berbagai pH metilen biru	25
Tabel B.1	: Massa metilen biru yang digunakan pada berbagai konsentrasi	39
Tabel C.1	: Absorbansi larutan metilen biru 1 mg/L	41
Tabel C.2	: Absorbansi larutan metilen biru 0, 1, 2, 3, 4, dan 5 mg/L	41
Tabel C.3	: Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 10 mg/L	42
Tabel C.4	: Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 20 mg/L	43
Tabel C.5	: Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 30 mg/L	43
Tabel C.6	: Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 40 mg/L	43
Tabel C.7	: Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 50 mg/L	43
Tabel C.8	: Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 20 mg/L pada pH 3	44
Tabel C.9	: Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 20 mg/L pada pH 5	45
Tabel C.10	: Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 20 mg/L pada pH 7	45
Tabel C.11	: Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 20 mg/L pada pH 9	45
Tabel C.12	: Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 20 mg/L pada pH 11	46

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A	Diagram Alir Penelitian	35
A.1	Preparasi dan Aktivasi zeolit alam	35
A.2	Pembuatan larutan $Zn(NO_3)_2$ 0,05 M	35
A.3	Pembuatan larutan metilen biru 10 dan 20 mg/L	36
A.4	Impregnasi fotokatalis ZnO pada zeolit	36
A.5	Uji pengaruh konsentrasi metilen biru di bawah radiasi ultraviolet	37
A.6	Uji pengaruh pH larutan metilen biru di bawah radiasi ultraviolet	37
Lampiran B	Perhitungan dan pembuatan larutan	38
B.1	Pembuatan larutan $Zn(NO_3)_2$ 0,05 M	38
B.2	Pembuatan larutan metilen biru berbagai konsentrasi	38
B.3	Pembuatan larutan $AgNO_3$ 0,1 M	39
B.4	Pembuatan larutan HCl 0,4 M	39
Lampiran C	Data hasil penelitian	41
C.1	Pengukuran panjang gelombang maksimum metilen biru	41
C.2	Pengukuran kurva baku	41
C.3	Pengaruh konsentrasi metilen biru terhadap fotodegradasi ZnO-zeolit di bawah radiasi ultraviolet	42
C.4	Pengaruh pH larutan metilen biru terhadap fotodegradasi ZnO-zeolit di bawah Radiasi Ultraviolet	44
Lampiran D	Dokumentasi/gambar hasil penelitian	47

DAFTAR ISTILAH DAN LAMBANG

Simbol/singkatan

MB

UASB

zpc

UV

PBU

SBU

λ

A

nm

eV

k

Keterangan

Methylene Blue

*Up-flow Anaerobic Sludge Blanket
Reactor*

Zero Point Charge

Ultraviolet

Primer Building Unit

Sekunder Building Unit

Panjang Gelombang

Absorbansi

nanometer

electron Volt

Constant Rate



UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Dewasa ini aktivitas perindustrian semakin pesat, sehingga berbagai jenis limbah logam berat dan organik yang dihasilkan dapat menjadi permasalahan serius bagi kesehatan dan lingkungan. Selain logam berat, terdapat senyawa organik berwarna yang sulit untuk diurai.

Pembuangan limbah berwarna ke lingkungan merupakan sumber pencemaran dan produk yang dihasilkan dari reaksi seperti oksidasi, hidrolisis atau reaksi kimia lainnya dapat menimbulkan bahaya. Limbah warna ini dapat menimbulkan efek toksik dan dapat mengurangi penetrasi cahaya di perairan yang tercemar [1]. Banyak metoda teknologi yang digunakan untuk mengatasi permasalahan limbah warna ini, seperti metoda klorinasi, biodegradasi dan ozonisasi. Metode tersebut membutuhkan biaya operasional yang cukup mahal sehingga kurang efisien diterapkan di Indonesia [2].

Salah satu metoda yang relatif murah dan mudah diterapkan, yaitu fotodegradasi. Prinsipnya adalah menggunakan fotokatalis yang berasal dari bahan semikonduktor. Semikonduktor adalah sebuah bahan yang dapat digunakan sebagai material fotokatalis, seperti TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , dan sebagainya [3]. Meskipun TiO_2 lebih umum digunakan sebagai fotokatalis, ZnO dapat juga digunakan sebagai fotokatalis. Semikonduktor ZnO memiliki keuntungan dibandingkan dengan TiO_2 karena dia mampu menyerap spektrum matahari dan kuantum cahaya lebih banyak dibandingkan dengan TiO_2 . Hal tersebut dapat diperkuat dengan penemuan bahwa TiO_2 hanya mampu menyerap 3% sinar UV dari spektrum matahari dan memiliki efisiensi yang rendah untuk fotokatalis [4]. Material ZnO memiliki jarak celah pita yang lebih besar (3,4 eV) daripada TiO_2 sebesar 3,2 eV [5].

Aktifitas fotokatalitik semikonduktor dapat ditingkatkan dengan cara menambahkan suatu matriks atau dopan. Dopan yang dapat digunakan yaitu mineral alam, seperti bentonit dan zeolit. Zeolit memiliki luas permukaan relatif besar banyak digunakan oleh para peneliti sebagai pengemban suatu fotokatalis. Fotokatalis secara

umum didefinisikan sebagai proses reaksi kimia yang dibantu oleh cahaya dan katalis padat. Dengan adanya cahaya tersebut, maka akan terbentuk elektron dan *hole* (e^- dan h^+). Elektron akan bereaksi dengan oksigen dalam air membentuk anion (O_2^-) yang selanjutnya akan mengoksidasi secara kuat hidroksil radikal ($\bullet OH$). Sedangkan *hole* akan mengoksidasi hidroksil yang terlarut dan mengubahnya menjadi radikal dengan energy yang besar. Hidroksilradikal yang memiliki energy yang besar akan mendekomposisi polutan organik dalam zat cair menjadi gas yang selanjutnya menguap atau menjadi zat lain yang tidak berbahaya [6]. Akan tetapi proses fotokatalitik kurang efektif dalam mengolah limbah yang konsentrasinya tinggi karena kemampuan adsorpsi fotokatalis terbatas, sehingga menyebabkan menurunnya laju reaksi fotokatalitik [7].

Proses degradasi metilen birumerupakan suatu reaksi mineralisasi yang terjadi secara lambat saat senyawa ini menyerap foton [8]. Dalam penelitian Syukri[9], fotodegradasi senyawa metilen biru dalam pelarut air dengan sumber sinar dari lampu Merkuri ($\lambda = 365 \text{ nm}$) dapat ditingkatkan efisiensi waktu dan penggunaan sumber energinya hingga mencapai empat kali lipat apabila ZnO digunakan sebagai fotokatalis.

Telah dilakukan penelitian sebelumnya oleh Kansal [10], tentang laju fotodegradasi *methyl orange* menggunakan fotokatalis ZnO dengan membuat konsentrasi *methyl orange* 5 sampai 200 mg/L. Konsentrasi optimum diperoleh pada konsentrasi 5 dan 10 mg/L dengan hampir 100% degradasi terjadi antara 60 dan 120 menit. pH merupakan parameter penting yang dapat mempengaruhi laju fotokatalis. pH optimum diperoleh pada pH 8 dengan Zero Point Charge (zpc) dari ZnO yaitu 9,0. Penelitian serupa dilakukan oleh Marquez [11], tentang degradasi metilen birumenggunakan ZnO dan didapatkan konsentrasi optimum metilen biru yaitu pada 10 mg/L dengan pH 8,8.

Penelitian degradasi metilen biru menggunakan fotokatalis ZnO juga diteliti oleh Chakrabarti [12], diperoleh peningkatan pH terjadi dari pH 5,5 sampai 9,7. Pada pH tinggi terjadi kelebihan anion OH^- , yang memfasilitasi fotogenerasi dari radikal hidroksil.

Penelitian ini menggunakan metilen biru sebagai bahan yang didegradasi dan ZnO terimpregnasi zeolit sebagai fotokatalis serta dilakukan uji pengaruh konsentrasi untuk mengetahui aktivitas

fotokatalis, pengaruh pH untuk mengetahui laju fotokatalis, pengaruh waktu penyinaran untuk mengetahui penurunan konsentrasi metilen biru dan dilakukan kontrol reaksi dengan menggunakan sinar ultraviolet dan tanpa menggunakan sinar ultraviolet.

1.2 Perumusan Masalah

Rumusan masalah pada penelitian ini, yaitu:

1. Bagaimana pengaruh konsentrasi dan pH metilen biru terhadap konstanta laju degradasi metilen biru menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit dibawah radiasi ultraviolet.
2. Bagaimana pengaruh lama penyinaran terhadap penurunan konsentrasi metilen biru.

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini, yaitu:

1. Zeolit alam yang digunakan berasal dari daerah Turen, Kabupaten Malang.
2. Bahan yang digunakan untuk sintesis ZnO-zeolit adalah $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.
3. Konsentrasi ZnO-zeolit yang digunakan dalam penelitian ini yaitu 50 mmol/g zeolit.
4. Konsentrasi larutan metilen biru untuk proses fotodegradasi metilen biru menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit yaitu 10; 20; 30; 40; dan 50 mg/L.
5. pH metilen biru untuk proses fotodegradasi metilen biru menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit yaitu 3; 5; 7; 9; dan 11.
6. Fotoreaktor yang digunakan berbentuk kotak, berukuran 49,7 x 47,2 x 40,7 cm, terbuat dari kayudan terdiri dari sepasang lampu ultraviolet merk Sankyo 10 watt dengan panjang gelombang 352 nm dengan jarak antara lampu UV dengan sampel adalah 22 cm.
7. Konsentrasi metilen biru diukur menggunakan spektrometri 20 merk Genesis 20.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini, yaitu:

1. Mengetahui pengaruh konsentrasi dan pH metilen biru terhadap konstanta laju degradasi metilen biru menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit dibawah radiasi ultraviolet.
2. Mengetahui pengaruh lama penyinaran terhadap penurunan konsentrasi metilen biru.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini yaitu dapat memberikan informasi mengenai kemampuan optimum, baik konsentrasi maupun kondisi pH metilen biru dalam mendegradasi metilen biru menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit dibawah radiasi ultraviolet.



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Zeolit Alam

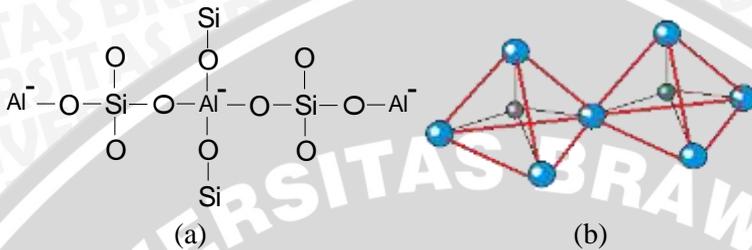
Zeolit adalah mineral kristal alumina silika tetrahidrat berpori yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi, terbentuk oleh tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan $[\text{AlO}_4]^{5-}$ yang saling terhubung oleh atom-atom oksigen sedemikian rupa, sehingga membentuk kerangka tiga dimensi terbuka yang mengandung kanal-kanal dan rongga-rongga, yang didalamnya terisi oleh ion-ion logam, biasanya adalah logam-logam alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas [13].

Zeolit alam terbentuk karena adanya proses kimia dan fisika yang kompleks dari batu-batuan yang mengalami proses pelapukan karena pengaruh panas dan dingin sehingga akhirnya terbentuk mineral-mineral zeolit. Anggapan lain menyatakan proses terjadinya zeolit berawal dari debu-debu gunung berapi yang beterbangan kemudian mengendap di dasar danau dan dasar lautan. Debu-debu vulkanik tersebut selanjutnya mengalami berbagai macam perubahan oleh air danau atau air laut sehingga terbentuk sedimen-sedimen yang mengandung zeolit di dasar danau atau laut tersebut [14].

Zeolit aluminosilikat dapat dituliskan dengan rumus $M_{x/n}\{(\text{SiO}_2)_x(\text{AlO}_2)_y\} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ di mana $M_{x/n}$ = umumnya kation logam alkali dan alkali tanah bervalensi n di luar kerangka zeolit yang dapat dipertukarkan (*exchangable*), n = muatan kation, x dan y = jumlah tetrahedral tiap sel satuan (*unit cell*), $z\text{H}_2\text{O}$ = airkristal tiap sel satuan [13]. Terdapat sekitar 40 zeolit alam yang telah tersedia di alam, seperti analcime, chabazite, linoptilolit, erionit, ferrierite, heulandite, laumontite, mordenit, dan Phillipsit. Terdapat juga sekitar 150 zeolit yang telah disintesis dan yang paling umum adalah zeolit A, X, Y, dan ZMS-5. Zeolit alam dan sintesis digunakan secara komersial karena adsorpsi mereka yang unik, pertukaran ion, saringan molekul, dan sifat katalitiknya [15]. Gambar struktur zeolit secara umum tersaji pada Gambar 2.1 [16-17].

Dalam keadaan normal kristal zeolit terisi oleh molekul air bebas yang berada di sekitar kation dan bila dipanaskan pada suhu $200^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$ selama 2–3 jam akan melepaskan molekul air dan

zeolit akan membentuk struktur baru, karena ada perubahan ukuran pori. Zeolit yang sudah melepaskan molekul air dapat berfungsi sebagai penyerap gas atau cairan [18].



Gambar 2.1. (a) Struktur Dasar Zeolit; (b) Tetrahedra Alumina dan Silika (TO₄) Zeolit

Berdasarkan satuan pembentuk zeolit, kerangka zeolit dibagi menjadi tiga bagian yaitu [18]:

1. Unit pembangun primer (PBU), merupakan unit terkecil dari kerangka zeolit yang terdiri dari beberapa tetrahedral TO₄. Tetrahedral-tetrahedral ini bergabung satu sama lain melalui atom oksigen membentuk kerangka tiga dimensi
2. Unit pembangun sekunder (SBU), merupakan gabungan dari dua, tiga atau lebih tetrahedral untuk membentuk lapisan tunggal atau rantai cincin. Beberapa unit pembangun sekunder diantaranya S4R (*single four ring*), S6R (*single six ring*), S8R (*single eight ring*) dan S5R (*single five ring*)
3. Polihedral merupakan gabungan beberapa unit pembangun sekunder. Selanjutnya unit pembangun sekunder akan membentuk polihedral-polihedral yang besar sebagai kristal zeolit. Unit-unit pembentuk kristal ini saling dihubungkan oleh atom oksigen. Beberapa polihedral diantaranya D4R (*double four ring*), D6R (*double six ring*) dan D8R (*double eight ring*)

Struktur yang khas dari zeolit, yaitu hampir sebagian besar merupakan kanal dan pori yang menyebabkan zeolit memiliki luas permukaan yang besar. Semakin banyak jumlah pori yang dimiliki, semakin besar luas permukaan total yang dimiliki zeolit [14]. Karena di dalam zeolit banyak mengandung logam pengotor seperti alkali dan alkali tanah serta pengotor organik, maka pengotor tersebut perlu

dihilangkan agar dapat digunakan sebagai pengemban fotokatalis dengan cara mengaktifkannya baik secara fisika maupun kimia.

Aktivasi zeolit alam dapat dilakukan baik secara fisika maupun secara kimia. Aktivasi secara fisika dilakukan melalui pengecilan ukuran butir, pengayakan, dan pemanasan pada suhu tinggi, tujuannya untuk menghilangkan pengotor-pengotor organik, memperbesar pori, dan memperluas permukaan. Sedangkan aktivasi secara kimia dilakukan melalui pengasaman. Tujuannya sama, ketika pengotor tersebut hilang, maka tingkat keasaman zeolit akan meningkat dan akan memperbesar luas permukaan zeolit [14].

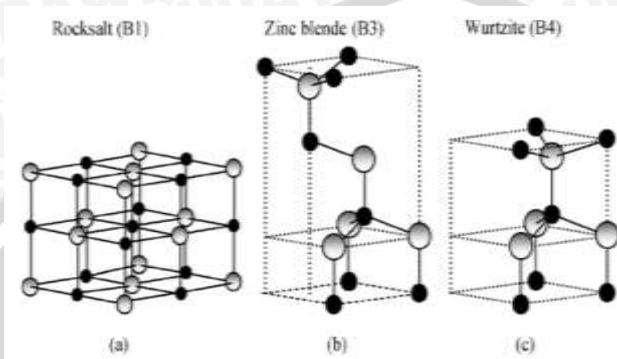
2.2 Semikonduktor ZnO

Semikonduktor adalah suatu material yang dicirikan dengan terisinya pita valensi dan kosongnya pita konduksi. Elektron tidak dapat berada pada daerah Energi celah (*bandgap*) antara pita valensi dan pita konduksi. Berdasarkan jumlah mayoritas partikel pembawa muatan, semikonduktor dibedakan dalam dua jenis, yaitu semikonduktor tipe-p dan tipe-n. Semikonduktor tipe-p merupakan semikonduktor yang mengalami kekurangan elektron sehingga semikonduktor ini bermuatan positif dengan lubang/*hole* sebagai pembawa muatan mayoritas. Semikonduktor tipe-n mengalami kelebihan elektron, menyebabkan semikonduktor ini bermuatan negatif dengan elektron sebagai pembawa muatan mayoritas [19].

Semikonduktor ZnO termasuk kedalam semikonduktor tipe - n dengan dengan energi celah yang besar yaitu 3,4 eV dan mampu menghasilkan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) dalam jumlah yang cukup banyak dan merupakan material yang tembus cahaya terhadap kebanyakan spektrum cahaya [5;20].

Pasangan elektron-*hole* dapat dihasilkan dalam semikonduktor melalui absorpsi cahaya dengan energi lebih besar atau sama dengan celah pita energi semikonduktor. Ketika semikonduktor tipe-n dicelupkan pada larutan, maka tingkat energi Fermi-nya berkurang dan menghasilkan pembentukan medan listrik pada *interface* antara semikonduktor dan larutan elektrolit [19].

Struktur kristal ZnO [21]:



Gambar 2.2. Struktur kristal ZnO: (a) kubus rocksalt; (b) kubus zinc blende; (c) heksagonal wurtzite (hitam: atom Zn dan abu-abu: atom O)

Keuntungan ZnO dari bahan-bahan semikonduktor pita lebar yang populer sebelumnya adalah selain karena bisa dioperasikan dalam suhu tinggi, juga efisiensi kuantum yang lebih tinggi, dan resistansi yang lebih tinggi untuk keadaan radiasi energi tinggi [22].

ZnO dapat menyerap lebih sinar UV dari pada semikonduktor lainnya, seperti TiO_2 . Hal ini menunjukkan bahwa efisiensi penyerapan UV yang tinggi mengarah keterbentukannya elektron dan *hole* yang lebih banyak. Elektron dan *hole* dianggap sebagai spesies utama yang terlibat dalam proses fotodegradasi. Skema umum dari penghancuran fotokatalitik dari senyawa organik dimulai dengan eksitasi sebesar foton suprabandgap, dan akan melalui reaksi redoks di mana radikal $\bullet\text{OH}$ yang terbentuk pada permukaan fotokatalis [20].

Faktor yang mempengaruhi reaksi fotokatalis pada semikonduktor menyangkut struktur pita yang dimilikinya seperti energi celah pita (E_g) dan posisi ikatan valensi dan ikatan konduksi. Energi celah pita merupakan jarak antara pita konduksi dan pita valensi. Semakin besar energi celah pita maka semakin besar energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron. Pada semikonduktor yang memiliki celah pita yang cukup lebar, elektron pada pita valensi tidak bisa tereksitasi menuju pita konduksi. Elektron ini akan tereksitasi ke pita konduksi dengan pemberian energi dari luar berupa

energi foton. Setelah elektron tereksitasi ke pita konduksi maka di pita valensi akan terbentuk *hole*[3].

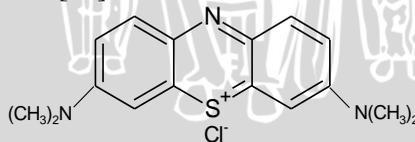
Penelitian tentang degradasi larutan metilen biru oleh ZnO dan TiO₂ juga pernah dilakukan oleh Ali [20]. Aktivitas ZnO lebih tinggi daripada TiO₂. Semakin kecil band gap ZnO maka efisiensi kuantumnya juga rendah sehingga menyebabkan lebih banyak elektron tereksitasi. Fotokatalis ZnO:TiO₂ optimum terjadi pada rasio 85:15 yang memberikan efek signifikan sehingga kemungkinan dapat mengurangi energi band gap untuk memproduksi lebih pasangan *elektrone-hole*.

2.3 Zat Warna Metilen Biru

Zat warna metilen biru dengan rumus kimia C₁₆H₁₈ClN₃S adalah senyawa hidrokarbon aromatik yang beracun dan merupakan zat warnakationik dengan daya adsorpsi yang sangat kuat. Pada umumnya digunakan sebagai pewarna sutra, wool dan tekstil [19]. Metilen biru memiliki kelarutan dalam air 3,55% dan kelarutan dalam etanol 1,48%. Absorbansi maksimum metilen biru adalah 668,609 nm [23].

Metilen biru memiliki banyak kegunaan, seperti sebagai bahan indikasi obat untuk kasus keracunan sianida, kadang-kadang digunakan dalam bedah sebagai bahan celup untuk bagian-bagian tubuh, sebagai antiseptik dan juga sebagai indikator redoks. Metilen biru dapat diaktivasi dengan cahaya untuk sampai pada keadaan teratas, dimana akan mengaktifasi oksigen dan menghasilkan radikal oksida [23].

Struktur metilen biru [24]:

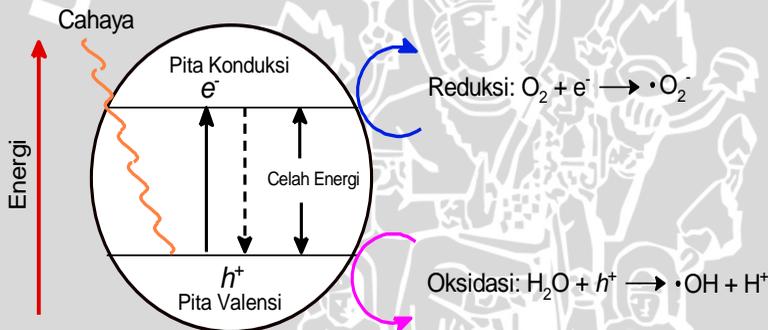


Gambar 2.3. Struktur metilen biru

Penelitian yang dilakukan oleh Ong [24], membuktikan bahwa peningkatan konsentrasi MB telah mengakibatkan peningkatan laju penyisihan maksimum pewarna. Dari hasil yang diperoleh, tingkat penghapusan MB maksimum dicapai setelah 1 jam perlakuan menggunakan reaktor UASB (*Up-flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*).

Fotodegradasi senyawa methylene blue dalam pelarut air dengan sumber sinar dari lampu Merkuri ($\lambda = 365 \text{ nm}$) dapat ditingkatkan efisiensi waktu dan penggunaan sumber energinya hingga mencapai empat kali lipat apabila ZnO digunakan sebagai fotokatalis [9].

2.4 Reaksi Fotokatalitik pada Proses Fotodegradasi Zat Warna Metilen Biru

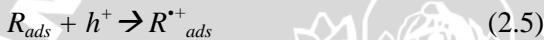
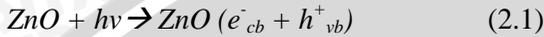


Gambar 2.4. Skema proses fotokatalisis [4].

Reaksi fotokatalisis diawali ketika partikel semikonduktor (seperti ZnO, TiO₂, dsb.) mengabsorpsi foton dari cahaya, kemudian pasangan *elektrone-hole* akan terbentuk dalam semikonduktor. Elektron dan *hole* pada permukaan semikonduktor masing-masing berperan sebagai reduktor dan oksidator. Pasangan *elektrone-hole* ini akan berekombinasi, yaitu kembali ke keadaan awal dan melepaskan energi foton terabsorpsi sebagai panas atau bermigrasi ke permukaan dan bereaksi dengan senyawa teradsorpsi [19].

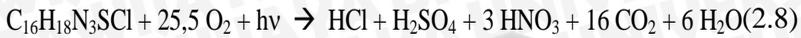
Ion hidroksida teradsorpsi dan molekul air membentuk radikal hidroksil melalui mekanisme oksidasi dengan cara mengikat *hole*, kemudian akan mengawali serangkaian reaksi redoks yang kompleks pada permukaan zat padat-cair [19].

Mekanisme reaksi fotokatalitik pada ZnO, yaitu [25]:



Semikonduktor ZnO dikenai radiasi sinar UV maka akan terjadi eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Elektron pada pita konduksi akan tereduksi oleh oksigen terlarut membentuk anion superoksida ($\bullet\text{O}_2^-$), hidroperoksida radikal ($\text{HO}_2\bullet$), dan hidrogen peroksida (H_2O_2). Ketiga anion ini merupakan agen pengoksidasi asam. Selanjutnya pada pita valensi terbentuk *hole* positif yang akan mengoksidasi hidroksil yang terlarut dan mengubahnya menjadi radikal dengan energy yang besar. Hidroksil radikal ini akan mendekomposisi senyawa organik dan molekul air teradsorpsi pada permukaan fotokatalis membentuk kation radikal organik ($\text{R}^{\bullet+}$), dan radikal hidroksil ($\text{HO}\bullet$) [25].

Proses degradasi metilen biru merupakan suatu reaksi mineralisasi yang terjadi secara lambat saat senyawa ini menyerap foton. Kelarutan ZnO dalam air yang sangat rendah disekitar pH netral merupakan keuntungan tersendiri karena dengan demikian bahan ini merupakan suatu katalis heterogen yang dapat direcycling. Reaksi yang terjadi pada proses degradasi metilen biru dapat dilihat pada Persamaan 2.8[9]:



2.5 Laju Reaksi Fotodegradasi

Pada penelitian yang dilakukan oleh Rashed menggunakan laju degradasi fotokatalis TiO_2 berdasarkan persamaan laju kinetik Langmuir – Hinshelwood (Persamaan 2.9) [26].

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (2.9)$$

Dengan r adalah laju oksidasi reaktan (mg/L min), C adalah konsentrasi reaktan (mg/L), t adalah waktu yang digunakan selama fotodegradasi (min), k adalah konstanta laju reaksi (mg/L min), dan K adalah koefisien adsorpsi reaktan (mg/L).

Ketika konsentrasi awal C_0 kecil, maka persamaan diatas dapat disederhanakan (persamaan 2.10) [26]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (2.10)$$

Dengan C_0 adalah konsentrasi awal reaktan (mg/L) dan C_t adalah konsentrasi akhir reaktan (mg/L). Konstanta laju pada orde pertama-semu (k) dapat ditentukan melalui *slope* (kemiringan) pada persamaan regresi linier hubungan antara $\ln C_0/C_t$ melawan waktu (t).

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan selama tiga bulan mulai bulan Maret sampai bulan Juni 2014. Preparasi dan pengujian aktivitas fotokatalitik dilakukan di Laboratorium Kimia Anorganik Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya Malang. Pengukuran konsentrasi metilen birudilakukan dengan menggunakan instrumen spektronik 20 di UPTInstrumentasi Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya Malang.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini, antara lain zeolit alam yang diperoleh dari daerah Turen, Kabupaten Malang. Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini memiliki derajat pro analis (pa) kecuali disebutkan lain yaitu akuades, AgNO_3 , HCl (37% b/b, $\rho = 1,19 \text{ g/mL}$), NH_3 25%, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, zat warna metilen biru(MB) (Unichem), etanol 99%, dan NaOH .

3.2.2 Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain peralatan gelas, ayakan berukuran 120 dan 150 mesh, mortar, cawan porselen, neraca analitik metler, oven, desikator, tanur, shaker, kertas saring, dan instrumentasi spektronik 20 merk Genesys 20, lampu UV-Vis merk Sankyo 10 watt λ 352 nm.

3.3 Tahapan Penelitian

Tahapan pada penelitian ini, yaitu:

1. Preparasi dan aktivasi zeolit.
2. Pembuatan fotokatalis ZnO dari larutan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M.
3. Impregnasi fotokatalis ZnO pada zeolit.

4. Uji pengaruh konsentrasi metilen biru terhadap konstanta laju degradasi metilen biru menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit dibawah radiasi ultraviolet.
5. Uji pengaruh kondisi pH metilen biru terhadap konstanta laju degradasi metilen biru menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit dibawah radiasi ultraviolet.
6. Analisa Data

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Preparasi dan Aktivasi Zeolit

Zeolit alam sebanyak 100 g dihancurkan menggunakan palu dan digerus sampai halus menggunakan mortar. Zeolit halus diayak secara bertingkat dengan ayakan 120 dan 150 mesh. Zeolit yang tertinggal dalam ayakan 150 mesh digunakan pada penelitian selanjutnya. Zeolit hasil ayakan dimasukkan ke dalam wadah plastik dan dicuci dengan 600 mL akuades sambil diaduk, lalu disaring dengan kertas saring. Kertas saring yang berisi zeolit dikeringkan dalam oven pada temperatur 110°C selama dua jam, selanjutnya ditimbang hingga diperoleh massa konstan. Sebanyak 8 g zeolit hasil pencucian dimasukkan ke dalam erlenmeyer 100 mL dan ditambahkan 75 mL HCl 0,4 M, lalu ditutup dengan *aluminium foil* dan dikocok dengan *shaker* selama empat jam dengan kecepatan 100 rpm. Zeolit teraktivasi asam disaring dan dicuci dengan akuades hingga filtrat bebas ion Cl⁻. Uji bebas ion Cl⁻ dilakukan dengan penambahan AgNO₃ 0,1 M pada filtrat hingga tidak terbentuk endapan putih. Padatan zeolit dikertas saring kemudian dikeringkan di dalam oven pada temperatur 110°C selama dua jam dan ditimbang hingga diperoleh massa konstan.

3.4.2 Impregnasi Fotokatalis ZnO pada Zeolit

Impregnasi ZnO pada zeolit dilakukan dengan cara zeolit teraktivasi ditambahkan dengan larutan Zn²⁺ 0,05 M. Zeolit teraktivasi sebanyak 3 g dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL kemudian ditambah dengan 45 mL larutan Zn²⁺ 0,05 M. Selanjutnya diaduk dengan pengaduk magnet selama dua jam dan dibasakan dengan menambahkan NH₄OH hingga pH 8,5. Perubahan pH

dikontrol dengan kertas indikator universal. Hasil impregnasi Zn^{2+} pada zeolit dikeringkan dalam oven untuk menguapkan etanol. Padatan kering disaring dengan kertas saring *whatman* dan dicuci dengan akuades hingga pH netral. Padatan ZnO-zeolit dikeringkan dalam oven pada temperatur $110^{\circ}C$ selama 12 jam. Setelah dikeringkan, padatan ZnO-zeolit tersebut dikalsinasi dalam tanur pada temperatur $500^{\circ}C$ selama 5 jam dan didinginkan dalam desikator selama 2 jam. Padatan selanjutnya dipindahkan ke dalam botol plastik dan diberi label.

3.4.3 Uji Pengaruh Konsentrasi Metilen Biru terhadap Konstanta Laju Degradasi Metilen Biru dibawah Radiasi Ultraviolet

ZnO-zeolit sebanyak 50 mg dimasukkan ke dalam lima buah gelas kimia 50 mL. Selanjutnya ditambahkan metilen biru 10 mg/L sebanyak 25 mL ke masing-masing gelas kimia dan diaduk hingga homogen. Larutan dimasukkan kedalam reaktor UV selama 10, 20, 30, 40, dan 50 menit. Gelas yang sudah melewati waktu 10 menit dikeluarkan dan filtrat dipisahkan dari endapannya. Filtrat dipipet sebanyak 5 mL ke dalam labu takar 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas. Selanjutnya absorbansi larutan diukur dengan menggunakan alat spektronik 20. Perlakuan ini berlaku untuk larutan metilen biru dengan variasi konsentrasi 20, 30, 40, dan 50 mg/L. Perlakuan dilakukan sebanyak dua kali. Konsentrasi optimum larutan metilen biru diperoleh berdasarkan konstanta laju yang paling besar. Konstanta laju fotodegradasi ditentukan melalui *slope* kurva hubungan antara $\ln(C_0/C_t)$ terhadap waktu.

3.4.4 Uji Pengaruh pH Metilen Biru terhadap Konstanta Laju Degradasi Metilen Biru dibawah Radiasi Ultraviolet

ZnO-zeolit sebanyak 50 mg dimasukkan ke dalam lima buah gelas kimia 50 mL. Konsentrasi larutan metilen biru yang digunakan adalah 20 mg/L dengan variasi pH yaitu 3, 5, 7, 9, dan 11 dengan penambahan NaOH 0,1 M untuk basa dan HCl 0,4 M untuk asam. Selanjutnya ditambahkan larutan metilen biru pH 3 sebanyak 25 mL ke masing-masing gelas kimia dan diaduk hingga homogen. Larutan

dimasukkan kedalam reaktor UV selama 10, 20, 30, 40, dan 50 menit. Gelas yang sudah melewati waktu 10 menit dikeluarkan dan filtrat dipisahkan dari endapannya. Filtrat bebas endapan dinetralkan dengan penambahan NaOH 0,1 M. Filtrat yang sudah netral dipipet sebanyak 5 mL ke dalam labu takar 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas. Selanjutnya absorbansi larutan diukur dengan menggunakan alat spektronik 20. Perlakuan ini berlaku untuk larutan metilen biru dengan variasi pH 5, 7, 9 dan 11. Perlakuan dilakukan sebanyak dua kali. pH optimum larutan metilen biru diperoleh berdasarkan konstanta laju yang paling besar. Konstanta laju fotodegradasi ditentukan melalui *slope* kurva hubungan antara $\ln (C_0/C_t)$ terhadap waktu.

3.4.5 Analisa Data

3.4.5.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum

Penentuan panjang gelombang maksimum dilakukan dengan menggunakan larutan metilen biru pada daerah panjang gelombang 500 – 700 nm menggunakan alat spektronik 20.

3.4.5.2 Pembuatan Kurva Baku Metilen Biru

Penentuan kurva baku dilakukan dengan cara membuat larutan standar metilen biru 1, 2, 3, 4, dan 5 mg/L kemudian diukur pada panjang gelombang maksimum menggunakan alat spektronik 20. Hasil pengukuran diplotkan pada kurva antara konsentrasi (mg/L) dan absorbansi, sehingga dihasilkan persamaan lurus $y = ax + b$.

3.4.5.3 Penentuan Persentase Degradasi Metilen Biru

Penentuan persentase degradasi metilen biru dapat menggunakan persamaan:

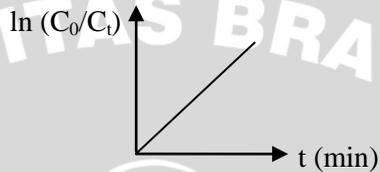
$$\% \text{ degradasi} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

C_0 adalah konsentrasi metilen birusebelum degradasi dan C_t adalah konsentrasi metilen biru setelah degradasi yang didapat dari nilai absorbansi yang diplotkan pada persamaan kurva baku metilen biru:

$$y = ax$$

3.4.5.4 Penentuan Konstanta Laju Fotodegradasi Metilen Biru

Penentuan konstanta laju fotodegradasi dapat dilakukan dengan membuat kurva hubungan antara $\ln (C_0/C_t)$ dari konsentrasi metilen biru terhadap lama waktu penyinaran. Gradien kurva menunjukkan pengaruh fotokatalis terhadap laju fotodegradasi metilen biru dibawah radiasi sinar UV. Seperti yang ditunjukkan pada grafik Gambar 3.1.



Gambar 3.1. Kurva hubungan antara $\ln (C_0/C_t)$ terhadap waktu



BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

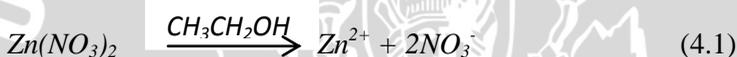
4.1 Preparasi dan Impregnasi Fotokatalis ZnO pada Zeolit Alam

Pada penelitian ini dilakukan proses fotodegradasi zat warna metilen birumenggunakan fotokatalis oksida logam ZnO yang diimpregnasikan pada mineral zeolit alam. Zeolit alam yang digunakan pada penelitian ini diambil dari daerah Turen, Kabupaten Malang. Zeolit alam sebelum digunakan perlu dilakukan penggerusan, pengayakan dan aktivasi asam untuk mendapatkan sifat karakteristik zeolit yang optimum. Zeolit alam dihancurkan dan dilakukan pengayakan. Pengayakan dilakukan untuk memperkecil dan menghomogenkan ukuran zeolit. Zeolit hasil ayakan dicuci dengan akuades untuk menghilangkan zat-zat pengotor yang dapat larut dalam air. Kemudian zeolit disaring dan dikeringkan. Zeolit selanjutnya dilakukan aktivasi asam menggunakan HCl. Aktivasi asam ini bertujuan untuk menghilangkan pengotor oksida logam, membersihkan permukaan pori, meningkatkan kapasitas jerapan zeolit terhadap zat warna, meningkatkan kereaktifan zeolit dalam mengadsorpsi zat warna dan mengatur kembali letak atom yang dipertukarkan [14, 27, 28]. Aktivasi asam akan menyebabkan terjadinya pertukaran kation dengan H^+ [14]. Selanjutnya zeolit teraktivasi asam dicuci kembali dengan akuades. Pencucian ini dilakukan untuk menghilangkan ion Cl^- . Untuk mengetahui zeolit tersebut bebas ion Cl^- , maka dilakukan penambahan larutan Ag^+ pada filtrat hingga tidak terbentuk endapan putih.

Zeolit yang sudah teraktivasi asam selanjutnya diimpregnasi dengan ZnO. Impregnasi ZnO pada zeolit teraktivasi dilakukan dengan cara mencampurkan zeolit teraktivasi dan larutan $Zn^{2+}0,05M$. Proses impregnasi ZnO pada zeolit teraktivasi ini bertujuan untuk menambah sisi aktif dari fotokatalis, sehingga akan meningkatkan aktivitas fotokatalitik dalam mendegradasi senyawa metilen biru [27]. Kation H^+ dari zeolit teraktivasi pada proses impregnasi ini akan ditukarkan dengan Zn^{2+} membentuk fotokatalis ZnO-zeolit. Fotokatalis ZnO-zeolit selanjutnya dikeringkan untuk menguapkan etanol. Fotokatalis ZnO-zeolit kering dicuci dengan akuades hingga

pH larutan 7 dan kemudian dikeringkan. Setelah kering, padatan ZnO-zeolit tersebut dikalsinasi pada temperatur 500°C. ZnO-zeolit yang dihasilkan pada penelitian ini berwarna coklat kekuningan. Proses kalsinasi ini dilakukan agar struktur zeolit lebih stabil dan lebih tahan terhadap temperatur reaksi yang cukup tinggi [14]. Kalsinasi juga digunakan untuk meningkatkan luas permukaan efektifnya sehingga aktivitas katalis meningkat. Adanya kalsinasi dapat menghilangkan air yang terjebak dalam pori katalis, perubahan distribusi ukuran pori, timbulnya sisi aktif pada katalis, dan pengkondisian permukaan katalis. Katalis dengan proses kalsinasi akan meningkatkan situs aktif pada katalis, sehingga probabilitas reaktan berinteraksi dengan permukaan katalis juga semakin meningkat [29].

Reaksi pembentukan ZnO tersaji pada Persamaan 4.1–4.4 [11, 30]:



Hasil karakterisasi dengan DRS dan perhitungan energi celah telah dilakukan oleh Wulandari [27], menunjukkan bahwa energi celah untuk ZnO pada zeolit sebesar 3,06 eV. Energi celah ini sesuai untuk bahan semikonduktor. Apabila energi celah semikonduktor semakin kecil maka dikhawatirkan akan timbul rekombinasi antara elektron-hole. Sedangkan apabila energi celah bahan semikonduktor terlalu besar, maka akan diperlukan energi yang lebih tinggi untuk terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi.

4.2 Uji Fotokatalitik

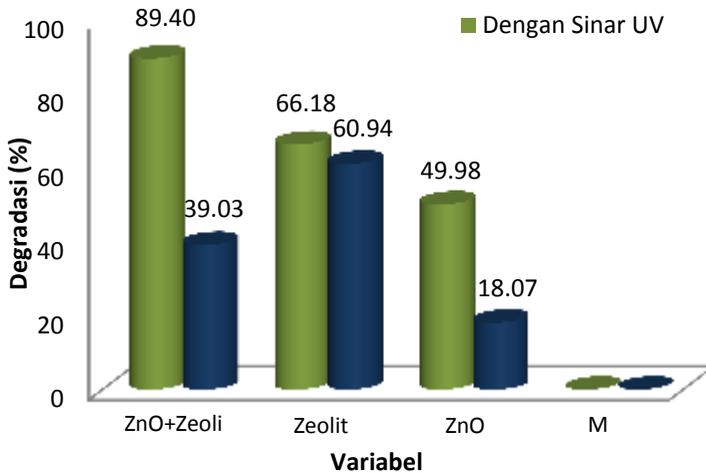
Fotokatalis secara umum didefinisikan sebagai proses reaksi kimia yang dibantu oleh adanya foton atau cahaya dan katalis padat. Reaksi fotokatalisis diawali ketika partikel semikonduktor ZnO dikenai radiasi sinar UV, maka akan terjadi eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Elektron pada pita konduksi akan tereduksi oleh oksigen terlarut membentuk anion superoksida ($\bullet\text{O}_2^-$),

hidroperoksida radikal (HO_2^\bullet), dan hidrogen peroksida (H_2O_2). Ketiga anion ini merupakan agen pengoksidasi asam. Selanjutnya pada pita valensi terbentuk *hole* positif yang akan mengoksidasi hidroksil yang terlarut dan mengubahnya menjadi radikal dengan energy yang besar. Hidroksil radikal ini akan mendekomposisi senyawa organik dan molekul air teradsorpsi pada permukaan fotokatalis membentuk kation radikal organik ($\bullet\text{R}^+$), dan radikal hidroksil ($\text{HO}\bullet$) [25].

Pada penelitian ini dilakukan perlakuan kontrol reaksi gelap dan terang terhadap metilen biru, zeolit, ZnO, dan ZnO-zeolit. Larutan metilen biru yang digunakan adalah 20 mg/L. Perlakuan ini dilakukan untuk mengetahui apakah degradasi senyawa metilen biru terjadi atau tidak. Hasil penelitian tersaji pada Tabel 4.1 dan kurva pada Gambar 4.1.

Tabel 4.1 Prosentasi degradasi metilen biru dalam kondisi reaksi gelap dan terang

Bahan	Tanpa Sinar UV (%)	Sinar UV (%)
Metilen biru	0	0
Zeolit	60,94	66,18
ZnO	18,07	49,98
ZnO-zeolit	39,03	89,40



Gambar 4.1. Kurva kontrol reaksi pada berbagai variabel

Metilen biru tanpa penambahan fotoakatalis baik pada reaksi gelap maupun terang tidak mengalami degradasi dikarenakan tidak ada fotokatalis yang mendegradasi senyawa metilen biru tersebut, sehingga tidak terbentuk radikal hidroksil yang akan mendegradasi metilen biru tersebut serta terjadi adsorpsi yang menyerap metilen biru. Metilen biru dengan penambahan zeolit pada reaksi gelap prosentase degradasi yang dihasilkan sebesar 60,94% dan pada reaksi terang sebesar 66,18%. Perbedaan hasil antara zeolit menggunakan sinar UV dan tanpa sinar UV tidak memberikan hasil yang jauh berbeda. Hal ini dikarenakan zeolit bertindak sebagai absorben baik dalam kondisi menggunakan sinar UV maupun tanpa sinar UV.

Metilen biru dengan penambahan semikonduktor ZnO pada reaksi gelap didapatkan prosentase degradasi sebesar 18,07% dan pada reaksi terang sebesar 49,98%. Data ini menunjukkan bahwa metilen biru dengan adanya semikonduktor ZnO pada reaksi terang mengalami proses fotokatalitik. Ketika semikonduktor ZnO dikenai cahaya UV, maka akan terjadi eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Pita valensi terjadi kekosongan elektron atau terbentuk *hole* positif dan akan mengoksidasi senyawa metilen biru.

Metilen biru dengan penambahan fotokatalis ZnO-zeolit pada reaksi gelap didapatkan prosentase degradasi sebesar 39,03% dan

pada reaksi terang sebesar 89,40%. Data ini menunjukkan bahwa metilen biru dengan adanya fotokatalis ZnO-zeolit pada reaksi terang mengalami proses fotokatalitik dan pada reaksi terang dihasilkan jumlah radikal hidroksil yang lebih banyak. Data ini juga menunjukkan prosentase degradasi metilen biru dengan penambahan fotokatalis ZnO-zeolit lebih besar dibandingkan hanya dengan ZnO atau zeolit saja.

Pada penelitian ini dilakukan tiga uji fotokatalitik, yaitu uji pengaruh lama waktu penyinaran terhadap penurunan konsentrasi, uji pengaruh konsentrasi metilen biru terhadap konstanta laju, dan uji pengaruh pH metilen biru terhadap konstanta laju.

4.2.1 Uji Pengaruh Konsentrasi Metilen Biru terhadap Konstanta Laju Degradasi Metilen Biru dibawah Radiasi Ultraviolet

Konsentrasi zat warna mempengaruhi kemampuan katalis dalam melakukan reaksi fotokatalitik. Semakin besar konsentrasi zat warna yang digunakan maka akan menurunkan kemampuan laju fotokatalitiknya. Salah satu cara mengetahui penurunan laju fotokatalitik adalah dengan mengetahui nilai konstanta laju (k). Nilai konstanta laju menunjukkan kecepatan degradasi dari senyawa metilen biru. Semakin besar nilai konstanta laju yang didapat maka senyawa metilen biru yang terdegradasi semakin banyak. Persamaan untuk penentuan konstanta laju digunakan Persamaan Langmuir-Hinshelwood orde pertama semu yang ditunjukkan pada Persamaan 4.5. Konstanta laju degradasi ditentukan dari *slope* yang dihasilkan oleh regresi linier kurva hubungan antara waktu penyinaran sebagai sumbu x terhadap konsentrasi awal dan sisa sebagai sumbu y .

$$\left(\ln \frac{C_0}{C_t} \right) \quad (4.5)$$

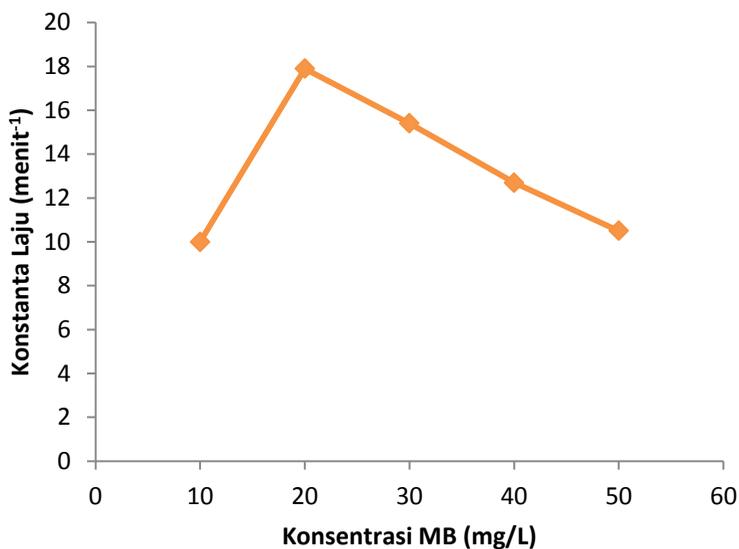
Pengaruh konsentrasi metilen biru terhadap konstanta laju degradasi dilakukan dengan membuat lima variasi konsentrasi metilen biru, yaitu 10; 20; 30; 40; dan 50 mg/L dengan volume metilen biru 25 mL dan penambahan fotokatalis ZnO-zeolit tetap yaitu 50 mg. Pengukuran absorbansi larutan metilen biru menggunakan spektrometri 20.

Hasil penelitian ini tersaji pada kurva Gambar 4.2 dan Tabel 4.2 menunjukkan peningkatan konstanta laju terjadi dari konsentrasi 10 mg/L ke 20 mg/L dan penurunan dari 20 mg/L hingga 50 mg/L. Konsentrasi optimum didapatkan pada 20 mg/L dengan konstanta laju degradasi 0,0179 menit⁻¹.

Konstanta laju degradasi meningkat dari konsentrasi 10 hingga 20 mg/L. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Ameta [30], tentang degradasi metilen biru menggunakan *ferric tungstate* diperoleh konsentrasi meningkat dari 0,50 sampai 1,10 M dan turun hingga 1,40 M. Peningkatan laju degradasi ini dikarenakan proses awal yang terjadi adalah isoterm adsorpsi. Isoterm adsorpsi menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi awal diikuti dengan meningkatnya jumlah zat yang teradsorpsi sehingga tercapai keadaan setimbang. Menurut teori adsorpsi Langmuir, pada permukaan adsorben terdapat sejumlah tertentu situs aktif yang sebanding dengan luas permukaan adsorben. Pada keadaan situs aktif adsorben belum jenuh dengan adsorbat, maka peningkatan konsentrasi adsorbat yang dipaparkan akan meningkat secara linier dengan jumlah adsorbat yang teradsorpsi. Sedangkan pada keadaan situs aktif adsorben telah jenuh dengan adsorbat, maka peningkatan konsentrasi adsorbat yang dipaparkan tidak akan meningkatkan jumlah adsorbat yang teradsorpsi [31].

Tabel 4.2. Nilai konstanta laju fotodegradasi pada berbagai konsentrasi metilen biru pada waktu 10 hingga 50 menit

[MB] (mg/L)	k(min ⁻¹)
10	0,01
20	0,0179
30	0,0154
40	0,0127
50	0,0105



Gambar 4.2. Kurva hubungan antara konsentrasi metilen biru terhadap konstanta laju

Hal ini serupa dengan penelitian Sakhtivel [3], yang menunjukkan semakin besar konsentrasi metilen biru maka laju degradasi semakin rendah. Konsentrasi metilen biru yang digunakan 2, 3, 4, 5 dan 6 x 10⁻⁴ mol/L dan konsentrasi optimum terjadi pada 2x10⁻⁴ mol/L dengan konstanta laju 3,75 x 10⁻⁴ s⁻¹. Laju degradasi berhubungan dengan pembentukan OH radikal (\bullet OH) yang merupakan spesies paling penting dalam proses degradasi. Semakin besar konsentrasi metilen biru maka akan menyebabkan pembentukan OH radikal yang semakin sedikit. Hal ini dikarenakan semakin banyak molekul metilen biru maka foton akan terhalang masuk mengenai fotokatalis, sehingga kemungkinan elektron untuk bereksitasi semakin kecil dan mengakibatkan OH radikal yang terbentuk semakin sedikit. Reaksi pembentukan \bullet OH dan degradasi zat warna terdapat pada Persamaan 4.6–4.13 [25, 10].





Peningkatan konsentrasi awal metilen biru menyebabkan panjang jalur foton yang menyinari larutan dan sampai pada katalis akan menurun, sehingga menurunkan laju degradasi [3]. Selain itu, pada saat jumlah katalis yang digunakan tetap, maka luas permukaanpun tetap dan menyebabkan spesies •OH yang dihasilkan juga tetap, sehingga akan terjadi kekurangan pasokan radikal pada proses degradasi dengan konsentrasi awal yang tinggi dan menghasilkan laju degradasi menurun [19].

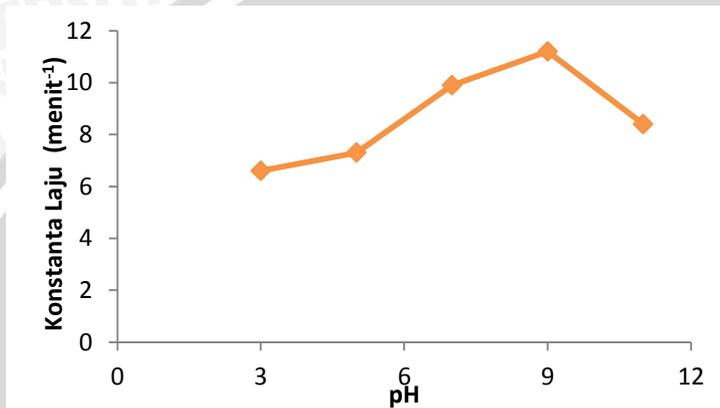
4.2.2 Uji Pengaruh pH Metilen Biru terhadap Konstanta Laju Degradasi Metilen Biru dibawah Radiasi Ultraviolet

pH adalah salah satu parameter penting yang dapat mempengaruhi laju fotokatalitik. Namun, interpretasidari pengaruh pH sulit karenaperan gandatermasukinteraksi elektrostatikantara permukaankatalis, molekulpelarut, dan substrat, dan radikal yang terbentuk selama reaksi [32]. Pada penelitian ini digunakan pH metilen biru 3, 5, 7, 9 dan 11 dengan konsentrasi metilen biru tetap yaitu 20 mg/L dan volume metilen biru 25 mL dan penambahan fotokatalis ZnO-zeolit tetap yaitu 50 mg. Hasil penelitian tersaji pada kurva Gambar 4.3 dan Tabel 4.3 yang menunjukkan peningkatan laju degradasi seiring dengan peningkatan pH. pH optimum diperoleh pada pH basa yaitu pH 9 dengan nilai konstanta laju degradasi 0,0112 menit⁻¹.

Tabel 4.3. Nilai konstanta laju fotodegradasi pada berbagai pH metilen biru pada waktu 10 hingga 50 menit

pH	k (min ⁻¹)
----	------------------------

3	0,0066
5	0,0073
7	0,0099
9	0,0112
11	0,0072



Gambar 4.3. Kurva hubungan pH larutan metilen biru terhadap konstanta laju

Pada penelitian ini terjadi peningkatan laju degradasi fotokatalitik dari pH 3 sampai 9 dan penurunan laju degradasi fotokatalitik pada pH 11. Data ini serupa dengan penelitian yang dilakukan oleh Ameta [30], yaitu terjadi peningkatan laju degradasi fotokatalitik dari pH 6 sampai 9,5 dan mengalami penurunan laju degradasi fotokatalitik dari pH 9,5 sampai 10,5.

Interpretasi dari pengaruh pH adalah sifat asam basa dari permukaan logam oksida dan dapat dijelaskan pada dasar *zero point charge* (*zpc*). Adsorpsi molekul air pada situs permukaan logam diikuti oleh disosiasi muatan grup OH^- yang mengarah ke kesetimbangan kimia grup logam hidroksil ($\text{M}-\text{OH}$). Persamaan 4.17–4.18 menunjukkan reaksi kesetimbangan logam hidroksil dengan logam yang digunakan adalah Zn [10, 31]. Dalam penelitian Kansal didapat *zpc* dari ZnO adalah 9,0. Metilen biru yang bermuatan kationik pada pH dibawah 9 akan terjadi tolak menolak karena permukaan fotokatalis bermuatan positif. Metilen biru diatas pH 9 akan terdegradasi lebih banyak dikarenakan pada pH ini

permukaan fotokatalis akan bermuatan negatif sehingga terjadi tarik menarik antara fotokatalis dengan metilen biru.



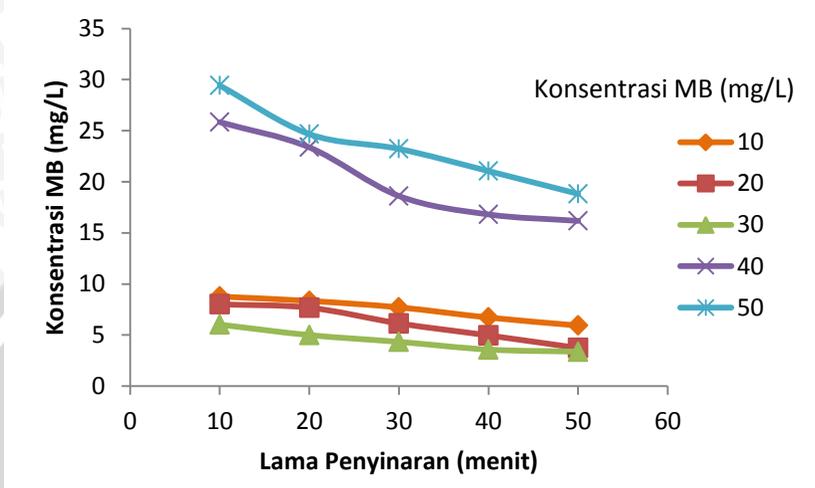
Perubahan pH menggeser potensial-redoks dari pita valensi dan konduksi yang dapat mempengaruhi transfer muatan antarmuka. Pada pH rendah terdapat kekurangan anion OH^- sehingga menyebabkan metilen biru yang terdegradasi semakin sedikit. Sedangkan pada pH yang lebih tinggi, terdapat kelebihan anion OH^- . [12]. OH^- berlebih ini kemungkinan dapat bereaksi dengan metilen biru sehingga menyebabkan metilen biru bermuatan netral dari awalnya yang bermuatan positif. Karena zat warna metilen biru ini bermuatan netral dan semikonduktor bermuatan negatif maka gaya tarik antara keduanya lemah. Hal inilah yang menjadi alasan mengapa pada pH 11 terjadi penurunan laju degradasi fotokatalitik [30].

4.2.3 Pengaruh Lama Waktu Penyinaran terhadap Penurunan Konsentrasi Metilen Biru

Pengaruh lama waktu penyinaran terhadap penurunan konsentrasi metilen biru dilakukan dengan lima variasi waktu dan lima variasi konsentrasi metilen biru. Kurva hubungan antara lama waktu penyinaran dengan penurunan konsentrasi metilen biru disajikan dalam Gambar 4.4.

Kurva Gambar 4.4 menunjukkan bahwa semakin lama penyinaran yang digunakan maka konsentrasi metilen biru semakin menurun. Hal ini berbanding terbalik dengan prosentase degradasi. Prosentase degradasi meningkat seiring dengan peningkatan waktu penyinaran. Waktu penyinaran penelitian ini adalah hingga 50 menit berlaku untuk semua konsentrasi metilen biru. Peningkatan persen degradasi zat warna metilen biru bergantung pada lama penyinaran dengan radiasi UV. Semakin lama waktu kontak dapat meningkatkan produksi radikal hidroksil dalam reaksi fotodegradasi. Selain itu waktu kontak yang lebih lama menyebabkan semakin banyaknya zat warna yang dapat berinteraksi dengan radikal hidroksil di permukaan

fotokatalis. Oleh karena itu probabilitas terjadinya oksidasi pada zat warna juga akan mengalami peningkatan [27].



Gambar 4.4. Kurva hubungan antara lama penyinaran terhadap penurunan konsentrasi MB pada berbagai konsentrasi metilen biru

Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Sakhthivel menggunakan katalis ZnO untuk mendegradasi senyawa warna *azo*. Prosentase degradasi meningkat seiring dengan peningkatan lama waktu penyinaran dan didapatkan prosentase degradasi sebesar 100% pada waktu 360 menit. Laju kinetik degradasi senyawa *azo* melambat setelah melewati waktu 1 jam. Hal ini dikarenakan reaksi yang terjadi antara cincin alifatik pendek dengan radikal hidroksil melambat. Radikal hidroksil ($\text{HO}\cdot$) yang dihasilkan cukup kuat untuk memecah ikatan-ikatan yang berbeda pada molekul zat warna ($\text{N}=\text{N}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{S}$, dan $\text{C}=\text{N}$) teradsorpsi pada permukaan katalis yang mengarah pada pembentukan CO_2 dan ion anorganik, seperti NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- , dan SO_4^{2-} . Dengan terjadinya peningkatan radikal hidroksil dan peningkatan waktu degradasi, maka senyawa zat warna yang terdegradasi semakin banyak [3].

BAB V PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dalam studi pengaruh konsentrasi dan pH metilen biru pada degradasi metilen biru menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit dapat ditarik kesimpulan bahwa:

1. Konsentrasi dan pH metilen biru berpengaruh terhadap konstanta laju fotodegradasi zat warna metilen biru di bawah radiasi *UV*. Konsentrasi metilen biru optimum diperoleh pada 20 mg/L dan pH optimum pada pH 9 dengan konstanta laju 0,0112 menit⁻¹.
2. Konsentrasi metilen biru terus menurun hingga lama penyinaran 50 menit.

5.2 Saran

Pada penelitian selanjutnya, sebaiknya dilakukan pemisahan menggunakan *sentrifuge* pada larutan metilen biru yang telah didegradasi supaya fotokatalis dan larutan terpisah sempurna dan mempermudah untuk mengambil larutan menggunakan pipet.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Prado,A.G.S., Bolzon,L.B., Pedroso,C.P., Moura,A.O., Costa,L.L.,2008, **Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation**, Appl. Catal. B: Environ. 82 219–224
- [2] Fatimah, I., Sugiharto, E., Wijaya, K., Tahir, I., Kamalia, 2006, **Titanium Oxide Dispered On Natural Zeolite (TiO₂/Zeolite) And Its Application For Congo Red Photodegradation**,*Indonesian Journal of Chemistry*, 6, 1, 8-42, Departement of Chemistry, Faculty Mathematic and Natural Science UGM, Yogyakarta
- [3] Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesen, V., 2003, **Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂**, *Sol. Energy Mater. Sol. C*, Vol. 77, pp. 65-82
- [4] Hutabarat, R., 2012, **Sintesis dan Karakteristik Fotokatalis Fe²⁺-ZnO Berbasis Zeolit Alam**,*Skripsi*, Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Depok
- [5] Singh, S., 2009, **Electrical Transport and Optical Studies of Transition Metal Ion Doped ZnO and Synthesis of ZnO based Nanostructure by Chemical Route, Thermal Evaporation and Pulsed Laser Deposition**, *Thesis*, Departmen Of Physics Indian, Institute Of Technology Madras
- [6] Abdullah, M., Khairurrijal, Mahfudz, H., 2009, **Pendekatan Baru Penjernihan Air Limbah: Berbasis Nanomaterial dan Zero Energy**, *Berita Penelitian ITB*, Bandung

- [7] Takeda, N., Torimoto, T., Sampath, S., Kuwabata, Yoneyama, H., 1995, **Effect of Inert Support for Titanium Dioxide Loading on Enhancement of Photodecomposition Rate of Gaseous Propionaldehyde**, *J. Phys. Chem.*, Vol.99 pp. 9986-9991. Japan
- [8] Raquel, F. P., Nogueira, F. J., Wilson, F. J., 1993, **Photodegradation of Methylene Blue Using TiO₂ as Semiconductor Photocatalyst**, *J. Phys. Educ.*, Vol. 70pp. 861
- [9] Darajat, S., Aziz, H., Alif, A., 2008, **Seng Oksida (ZnO) Sebagai Fotokatalis pada Proses Degradasi Senyawa Biru Metilen**, *J. Ris. Kim. Vol. 1*, Fakultas MIPA Universitas Andalalas, Padang
- [10] Kansal, S.K., Singh, M., Sud, D., 2006, **Studies on Photodegradation of Two Commercial Dyes in Aqueous Phase Using Different Photocatalyst**, *Elsevier*, Department of Chemical Engineering and Technology, Panjab University, India
- [11] Marquez, J.A.R., Herrera, C.M, Fuentes, M.L., Rosas, L.M., 2012, **Effect of Three Operating Variables on Degradation of Methylene Blue by ZnO Electrodeposited: Responce Surface Methodology**, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol 7 pp. 11043-11051, Puebla
- [12] Chakrabarti, S., Dutta, B.K., 2004, **Photocatalytic Degradation of Model Textile Dyes in Wastewater using ZnO as Semiconductor Catalyst**, *Journal of Hazardous Materials B112*, 269-278, India

- [13] Cheetam, D. A., 1992, **Solid State Compound**, *Oxford University Press*, 234-237, England
- [14] Lestari, D.Y., 2010, **Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam Dari Berbagai Negara.**, *Profesionalisme Peneliti dan Pendidik dalam Riset dan Pembelajaran yang Berkualitas dan Berkarakter*, Yogyakarta
- [15] Aida, S., 2007, **Synthesis and Characterization of Zeolites from Sodium Aluminosilicate Solution**, *Thesis*, University of Science Malaysia, Malaysia
- [16] Marcus, B.K., Cormier, W.E., 1999, **Going Green with Zeolites**, *Chemical Engineering Progress*, USA
- [17] BATAN, 2012, **Potensi Zeolit untuk Mengolah Limbah Industri dan Radioaktif**, *Pusat Teknologi Limbah Radioakti BATAN*, Serpong
- [18] Prasetya, A.T., Hidayat, N.H., Kasmui, 2009, **Kajian Pengaruh Pemanasan Terhadap Jumlah Molekul Air pada Zeolit Y yang Disisipi Kation Mg^{2+} dan Ca^{2+} dengan Metode Mekanika Molekuler**, *Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang*, Semarang
- [19] Palupi, E., 2006, **Degradasi Methylene Blue dengan Metoda Fotokatalis dan Fotoelektrokatalisis menggunakan Film TiO_2** , *Skripsi*, Institut Pertanian Bogor, Bogor
- [20] Ali, R., Siew, O.B., 2006, **Photodegradation New Methylene Blue in Aqueous Solution Using Zinc Oxide and Titanium Dioxide as Catalyst**, *Jurnal Teknologi University of Technology Malaysia*, Malaysia

- [21] Morkoc, H., Umit, O., 2009, **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**, *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinham
- [22] Sisteya, D., Sutanto, H., 2013, **Sifat Optis Lapisan ZnO:Ag yang Dideposisi di atas Substrat Kaca Menggunakan Metode Chemical Solution Deposition (CSD) dan Aplikasinya pada Degradasi Zat Warna Methylene Blue**, *Youngster Physics Journal*, Vol. 1 No. 4, 71-88
- [23] Azmat, R., 2004, **Kinetics of Methylene Blue with Organic Reductants**, Thesis, *Department of Chemistry University of Karachi*, Pakistan
- [24] Ong, S.A., Toorisaka, E., Hirata, M., Hano, T., 2005, **Biodegradasi of Redox Dye Methylene Blue by Up-flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor**, *Journal of Hazardous Materials B124*, pp 88-94, Japan
- [25] Elaziouti, Laouedj, N., Ahmed, B., 2011, **ZnO-Assisted Photocatalytic Degradation of Congo Red and Benzopurpurine 4B In Aqueous Solution**, *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*, 2, 2, ISSN: 2157-7048, Elsevier, Algeira
- [26] Rashed, M.N., El-Amin, A.A., 2007, **Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous TiO₂ Under Different Solar Irradiation Sources**, *International Journal of Physical Sciences* 2, 3, 073-081
- [27] Wulandari, I. O., 2014, **Studi Pengaruh Konsentrasi ZnO pada Zeolit terhadap Degradasi Methylene Blue secara Fotokatalitik**, *Skripsi*, Universitas Brawijaya, Malang

- [28] Rini, D. K., Lingga, F. A., 2010, **Optimasi Aktivasi Zeolit Alam untuk Dehumidifikasi**, *Skripsi*, Universitas Diponegoro, Semarang
- [29] Atyaforza, Yusufina, D., 2011, **Studi Pengaruh Katalis Terhadap Karakteristik dan Morfologi Carbon Nanotubes dari Gas Asetilena dengan Menggugurkan Proses Catalytic Chemical Vapour Deposition (CCVD)**, *Skripsi*, Universitas Diponegoro, Semarang
- [30] Ameta, A., Ameta, R., Ahuja, M., 2013, **Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Over Ferric Tungstate**, *Scientific Reviews & Chemical Communication*, 3, 3, 172-180, India
- [31] Fanzuri, M., 2012, **Pengaruh pH Awal Methyl Orange pada Degradasi Methyle Orange dengan Fotokatalis ZnO-Zeolit**, *skripsi*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang
- [32] Sapawe, N., Jalil, A.A., Triwahyono, S., Sah, R.N.R.A., Jusoh, N.W.C., Hairom, N.H.H., Efendi, J., 2013, **Electrochemical Strategy for Grown ZnO nanoparticles deposited onto HY Zeolite with Enhanced Photodecolorization of Methylene Blue: Effect of the Formation of Si-O-Zn Bonds**, *Elsevier*, 456, 144-158, Malaysia

LAMPIRAN

LAMPIRAN A. Diagram Alir Penelitian

A.1 Preparasi dan Aktivasi Zeolit Alam

Zeolit alam 100 gram

- Dihancurkan dan digerus
- Diayak dengan ayakan 120 mesh dan 150 mesh
- Dicuci dengan akuades
- Dikeringkan dalam oven pada temperatur 110 °C selama 2 jam
- Ditambahkan HCl 0,4 M
- Dikocok dengan *shaker* selama 4 jam
- Dicuci dengan akuades hingga bebas ion Cl⁻
- Dikeringkan dalam oven pada temperatur 110 °C selama 2 jam
- Didinginkan dalam desikator
- Ditimbang hingga diperoleh berat konstan

Zeolit teraktivasi asam

A.2 Pembuatan Larutan Zn(NO₃)₂ 0,05 M

Padatan Zn(NO₃)₂·4H₂O

1. Ditimbang sebanyak 1,803 gram
2. Dilarutkan dengan etanol dalam gelas kimia 100 mL
3. Dipindahkan dalam labu takar 100 mL
4. Ditambahkan etanol hingga tanda batas
5. Dikocok hingga homogen

Larutan Zn(NO₃)₂ 0,05 M

A.3 Pembuatan Larutan Metilen Biru 10 dan 20 mg/L

Padatan Metilen Biru

6. Ditimbang sebanyak 0,0117 g
7. Dilarutkan dengan akuades dalam gelas kimia 100 mL
8. Dipindahkan dalam labu takar 1000 mL
9. Ditambahkan etanol hingga tanda batas
10. Dikocok hingga homogen

Larutan MB 10 mg/L

Padatan Metilen Biru

11. Ditimbang sebanyak 0,0234 g
12. Dilarutkan dengan akuades dalam gelas kimia 100 mL
13. Dipindahkan dalam labu takar 1000 mL
14. Ditambahkan etanol hingga tanda batas
15. Dikocok hingga homogen

Larutan MB 20 mg/L

A.4 Impregnasi Fotokatalis ZnO pada Zeolit

zeolit teraktivasi 3 gram

16. Ditambahkan 45 mL larutan $Zn(NO_3)_2$ dalam erlenmeyer 250 mL
17. Diaduk menggunakan magnetik *stirer* selama 2 jam
18. Dibasakan dengan NH_4OH hingga pH 8,5 pada awal proses pengadukan dengan magnetik *stirer*
19. Dikeringkan dalam oven pada temperatur $76^{\circ}C$ 12 jam
20. Dicuci dengan akuades hingga pH netral (pH 7)
21. Dikeringkan dalam oven pada temperatur $110^{\circ}C$ 12 jam
22. Didinginkan dalam desikator
23. Ditimbang hingga diperoleh massa konstan
24. Dipindahkan dalam cawan porselen
25. Dikalsinasi dalam tanur pada temperatur $500^{\circ}C$ 5 jam
26. Didinginkan dalam desikator

Padatan fotokatalis ZnO-zeolit

A.5 Uji Pengaruh Konsentrasi Metilen Biru di Bawah Radiasi Ultraviolet

50 mg fotokatalis

- Ditambahkan dengan 25 mL larutan metilen biru 10; 20; 30; 40 dan 50 mg/L
 - Diaduk dengan gelas pengaduk hingga homogen
 - Dimasukkan ke dalam fotoreaktor selama 10; 20; 30; 40; dan 50 menit di bawah radiasi sinar ultraviolet
 - Dipisahkan endapan dari filtrat
 - Dipipet sebanyak 5 mL dengan pipet volume
 - Diencerkan dengan akuades dalam labu takar 25 mL
- Diukur absorbansi pada λ 663 nm

Hasil

A.6 Uji Pengaruh pH Larutan Metilen Biru di Bawah Radiasi Ultraviolet

50 mg fotokatalis

- Ditambahkan dengan 25 mL larutan metilen biru 20 mg/L dengan pH 3; 5; 7; 9; dan 11
 - Diaduk dengan gelas pengaduk hingga homogen
 - Dimasukkan ke dalam fotoreaktor selama 10; 20; 30; 40; dan 50 menit di bawah radiasi sinar ultraviolet
 - Dipisahkan endapan dari filtrat
 - Dinetralkan filtrat dengan penambahan HCl untuk pH basa dan NaOH untuk pH asam
 - Dipipet sebanyak 5 mL dengan pipet volume
 - Diencerkan dengan akuades dalam labu takar 25 mL
- Diukur absorbansi pada λ 663 nm

Hasil

LAMPIRAN B. Perhitungan dan Pembuatan Larutan

B.1 Pembuatan Larutan $Zn(NO_3)_2$ 0,05 M

Pembuatan larutan $Zn(NO_3)_2$ 0,05 M dibuat dengan menimbang padatan $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ sebanyak 1,803 gram dan dilarutkan dengan etanol 96% dalam gelas kimia. Setelah larut, dipindahkan dalam dalam labu takar 100 mL dan ditandabatkan dengan etanol 96% lalu dikocok hingga homogen. Massa padatan $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dapat diketahui dengan melakukan perhitungan sebagai berikut:

$$\text{Molaritas} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{massa } Zn(NO_3)_2 \text{ (gram)}}{\text{Mr } Zn(NO_3)_2 \text{ (gram/mol)}} \times \frac{1 \text{ L}}{\text{Volume (L)}}$$

$$\text{Molaritas} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{\text{massa (gram)}}{261,41 \text{ (gram/mol)}} \times \frac{1 \text{ L}}{0,1 \text{ L}}$$

$$\text{massa } Zn(NO_3)_2 = 1,307 \text{ gram}$$

$$\text{Massa yang dibutuhkan} = \frac{\text{Mr } Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}{\text{Mr } Zn(NO_3)_2} \times \text{Massa } Zn(NO_3)_2$$

$$\text{Massa yang dibutuhkan} = \frac{261,41 \text{ g/mol}}{189,41 \text{ g/mol}} \times 1,307 \text{ gram}$$

$$\text{Massa yang dibutuhkan} = 1,803 \text{ gram}$$

B.2 Pembuatan Larutan Metilen Biru berbagai Konsentrasi

Larutan ini dibuat dalam berbagai variasi konsentrasi yaitu 10; 20; 30; 40; dan 50 mg/L. Pembuatan larutan metilen biru 10 mg/L dengan melarutkan padatan metilen biru sebanyak 0,0117 gram dan dilarutkan dengan aquades dalam gelas kimia. Setelah larut, larutan metilen biru dipindahkan ke dalam labu takar 1000 mL kemudian ditandabatkan dengan aquades dan dikocok hingga homogen. Massa padatan metilen biru diketahui dengan melakukan perhitungan sebagai berikut:

$$\text{Massa metilen biru} = [MB](\text{mg/L}) \times V_{\text{metilen biru}} \text{ (mL)}$$

$$\text{Massa metilen biru} = \left(\frac{10 \text{ mg}}{1 \text{ L}} \right) \times \frac{1 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \times 1000 \text{ mL}$$

$$\text{Massa metilen biru} = 10 \text{ mg}$$

$$\text{Massa yang dibutuhkan} = \left(\frac{\text{Mr } C_{16}H_{18}N_3SCL \cdot 4H_2O}{\text{Mr } C_{16}H_{18}N_3SCL} \right) \times \text{massa MB}$$

$$\text{Massa yang dibutuhkan} = \frac{391,86 \text{ mg/mmol}}{319,86 \text{ mg/mmol}} \times 10 \text{ mg}$$

$$\text{Massa yang dibutuhkan} = 11,7 \text{ mg} = 0,0117 \text{ gram}$$

Sedangkan untuk membuat larutan metilen biru dengan konsentrasi 20, 30, 40, dan 50 mg/L dilakukan perhitungan dengan cara yang sama dan dapat dilihat pada Tabel B.1:

Tabel B.1 Massa metilen biru yang digunakan pada berbagai konsentrasi

Konsentrasi (mg/L)	Massa MB (gram)
20	0,0234
30	0,0351
40	0,0468
50	0,0585

B.3 Pembuatan Larutan AgNO₃ 0,1 M

Larutan AgNO₃ 0,1 M dibuat dengan melarutkan padatan AgNO₃ sebanyak 1,7 gram dengan akudes secukupnya dalam gelas kimia. Setelah larut, larutan AgNO₃ dipindahkan ke dalam labu takar 100 mL dan ditandabatkan dengan aquades kemudian dikocok hingga homogen. Massa padatan diketahui dengan melakukan perhitungan sebagai berikut:

$$\text{Molaritas} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right) = \frac{\text{Massa (mg)}}{Mr \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right)} \times \frac{1000}{\text{Volume (mL)}}$$

$$\text{Molaritas} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right) = 0,1 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = \frac{\text{Massa (mg)}}{170 \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right)} \times \frac{1000}{100 \text{ (mL)}}$$

$$\text{Massa AgNO}_3 = 1,7 \text{ mg} = 0,0017 \text{ gram}$$

B.4 Pembuatan Larutan HCl 0,4 M

Larutan HCl 0,4 M dibuat dengan mengencerkan larutan HCl 12 M di dalam labu takar 1000 mL. Larutan HCl 12 M dipipet dengan pipet volume sebanyak 33,33 mL dan diencerkan dengan akuades

dalam labu takar hingga tanda batas. Berikut perhitungan volume HCl yang dibutuhkan untuk membuat larutan HCl 0,4 M:

$$\text{Kadar} = 37\%$$

$$\text{Massa jenis} = 1,19 \text{ gr/mL}$$

$$\text{Mr HCl} = 36,461 \text{ g/mol}$$

$$\text{Kadar} \left(\frac{m}{v} \right) = \frac{37 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \times 1,19 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = \frac{44,03 \text{ g}}{100 \text{ mL}}$$

$$\text{Konsentrasi (M)} = \frac{44,03 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1}{36,461 \text{ g/mol}}$$

Pengenceran larutan HCl 12 M menjadi larutan HCl 0,4 M

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$12 \text{ M} \times V_1 = 0,4 \text{ M} \times 1000 \text{ mL}$$

$$V_1 = 33,3 \text{ mL}$$



LAMPIRAN C. Data Hasil Penelitian

C.1 Pengukuran Panjang Gelombang Maksimum Metilen Biru

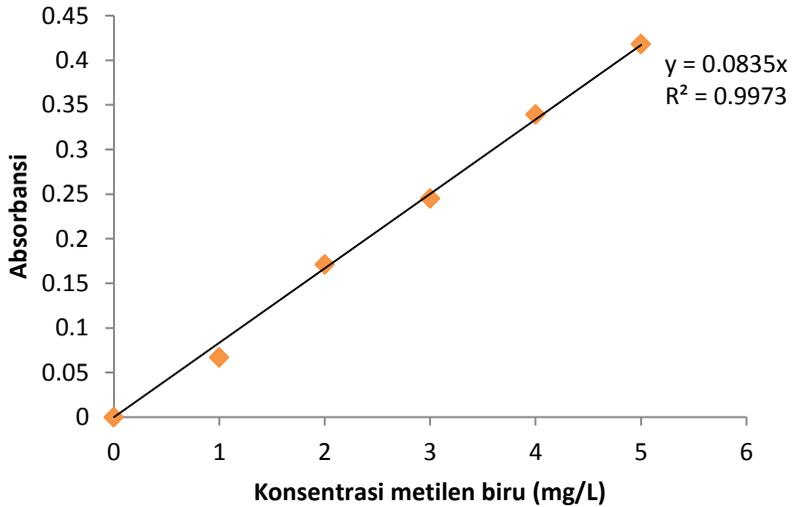
Tabel C. 1 Absorbansi larutan metilen biru 1 mg/L

Panjang gelombang (nm)	Absorbansi
660	0,061
661	0,062
662	0,062
663	0,063
664	0,062
665	0,062
666	0,062
667	0,061
668	0,061
669	0,061
670	0,061

C.2 Pengukuran Kurva Baku

Tabel C.2 Absorbansi larutan metilen biru 0, 1, 2, 3, 4, dan 5 mg/L

Konsentrasi MB (mg/L)	Absorbansi
0	0
1	0,067
2	0,171
3	0,245
4	0,339
5	0,418



Gambar C.1 Kurva baku metilen biru

C.3 Pengaruh Konsentrasi Metilen Biru terhadap Fotodegradasi ZnO-zeolit di bawah Radiasi Ultraviolet

Tabel C. 3 Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 10 mg/L

A1	A2	Rata2	C_t	C_0	t	$\ln(C_0/C_t)$
0,145	0,146	0,146	8,713	12,730	10	0,379
0,138	0,139	0,139	8,293	12,730	20	0,428
0,128	0,128	0,128	7,665	12,730	30	0,507
0,112	0,111	0,112	6,677	12,730	40	0,645
0,099	0,098	0,099	5,898	12,730	50	0,769

Tabel C.4 Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 20 mg/L

A1	A2	Rata2	C_t	C_0	t	$\ln(C_0/C_t)$
0,135	0,135	0,135	8,084	25,144	10	1,135
0,124	0,126	0,125	7,485	25,144	20	1,212
0,100	0,102	0,101	6,048	25,144	30	1,425
0,082	0,083	0,083	4,940	25,144	40	1,627
0,068	0,068	0,068	4,072	25,144	50	1,821

Tabel C.5 Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 30 mg/L

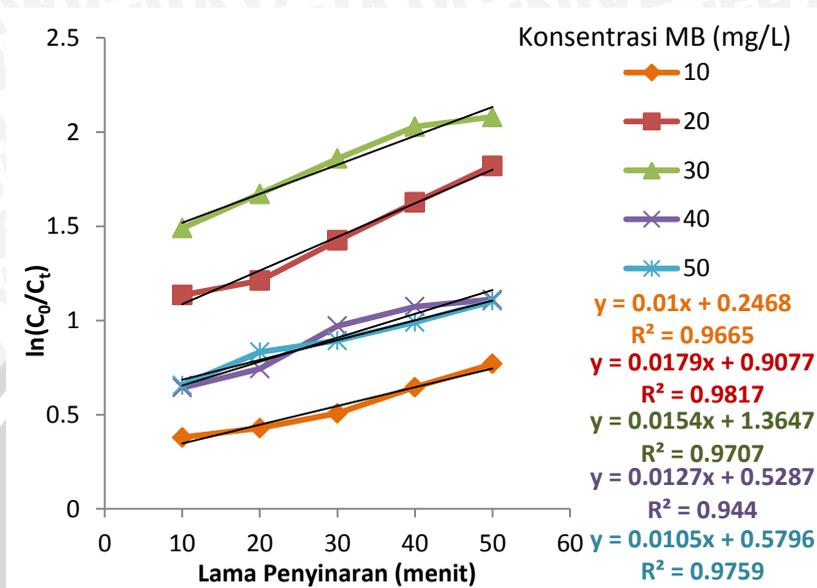
A1	A2	Rata2	C_t	C_0	t	$\ln(C_0/C_t)$
0,101	0,103	0,102	6,108	27,098	10	1,490
0,084	0,086	0,085	5,090	27,098	20	1,672
0,072	0,069	0,071	4,222	27,098	30	1,859
0,059	0,060	0,060	3,563	27,098	40	2,029
0,056	0,057	0,057	3,383	27,098	50	2,081

Tabel C.6 Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 40 mg/L

A1	A2	Rata2	C_t	C_0	t	$\ln(C_0/C_t)$
0,428	0,430	0,429	25,689	48,879	10	0,643
0,387	0,389	0,388	23,234	48,879	20	0,744
0,308	0,310	0,309	18,503	48,879	30	0,971
0,278	0,280	0,279	16,707	48,879	40	1,074
0,268	0,269	0,269	16,078	48,879	50	1,112

Tabel C.7 Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 50 mg/L

A1	A2	Rata2	C_t	C_0	t	$\ln(C_0/C_t)$
0,489	0,488	0,489	29,251	56,379	10	0,656
0,408	0,411	0,410	24,521	56,379	20	0,833
0,384	0,387	0,386	23,084	56,379	30	0,893
0,349	0,350	0,350	20,928	56,379	40	0,991
0,312	0,313	0,313	18,713	56,379	50	1,103



Gambar C.2 Kurva hubungan antara lama penyinaran terhadap $\ln(C_0/C_t)$

C.4 Pengaruh pH Larutan Metilen Biru terhadap Fotodegradasi ZnO-zeolit di bawah Radiasi Ultraviolet

Tabel C.8 Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 20 mg/L pada pH 3

A1	A2	Rata2	C_t	C_0	t	$\ln(C_0/C_t)$
0,141	0,139	0,140	8,383	25,144	10	1,098
0,126	0,123	0,125	7,455	25,144	20	1,216
0,129	0,120	0,125	7,455	25,144	30	1,216
0,113	0,116	0,115	6,856	25,144	40	1,299
0,106	0,104	0,105	6,287	25,144	50	1,386

Tabel C.9 Penentuan $\ln (C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 20 mg/L pada pH 5

A1	A2	Rata2	C_t	C_0	t	$\ln (C_0/C_t)$
0,126	0,128	0,127	7,605	25,144	10	1,196
0,125	0,130	0,128	7,515	25,144	20	1,208
0,124	0,120	0,122	7,305	25,144	30	1,236
0,110	0,115	0,113	6,737	25,144	40	1,208
0,091	0,095	0,093	5,569	25,144	50	1,507

Tabel C.10 Penentuan $\ln (C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 20 mg/L pada pH 7

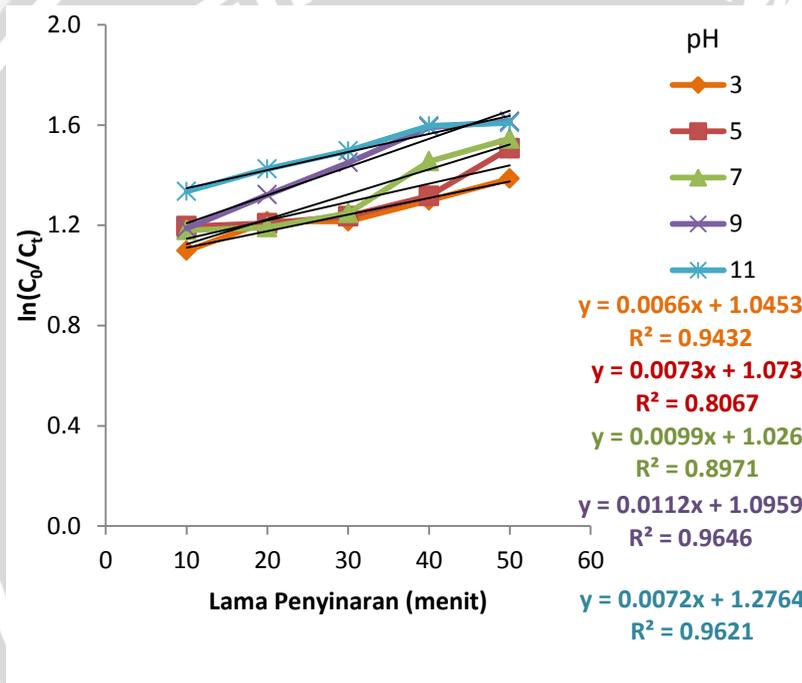
A1	A2	Rata2	C_t	C_0	t	$\ln (C_0/C_t)$
0,130	0,128	0,129	7,725	25,144	10	1,180
0,125	0,130	0,128	7,635	25,144	20	1,192
0,120	0,121	0,121	7,216	25,144	30	1,248
0,099	0,097	0,098	5,868	25,144	40	1,455
0,090	0,089	0,090	5,359	25,144	50	1,546

Tabel C.11 Penentuan $\ln (C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 20 mg/L pada pH 9

A1	A2	Rata2	C_t	C_0	t	$\ln (C_0/C_t)$
0,129	0,127	0,128	7,665	25,144	10	1,188
0,113	0,111	0,112	6,707	25,144	20	1,322
0,099	0,098	0,099	5,898	25,144	30	1,450
0,085	0,086	0,086	5,120	25,144	40	1,591
0,083	0,084	0,084	5,000	25,144	50	1,615

Tabel C.12 Penentuan $\ln(C_0/C_t)$ pada degradasi metilen biru 20 mg/L pada pH 11

A1	A2	Rata2	C_t	C_0	t	$\ln(C_0/C_t)$
0,102	0,119	0,111	6,617	25,144	10	1,335
0,101	0,101	0,101	6,048	25,144	20	1,425
0,094	0,094	0,094	5,629	25,144	30	1,497
0,085	0,085	0,085	5,090	25,144	40	1,597
0,084	0,084	0,084	5,030	25,144	50	1,609



Gambar C.3 Kurva hubungan antara lama penyinaran terhadap $\ln(C_0/C_t)$

LAMPIRAN D. Dokumentasi/Gambar Hasil Penelitian



Serbuk zeolit setelah digerus



Pencucian zeolit



Aktivasi zeolit oleh asam



Zeolit teraktivasi



Zn(NO₃)₂-Zeolit



Larutan MB 20 mg/L



Padatan $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$



Padatan ZnO-zeolit sebelum kalsinasi



Padatan ZnO-zeolit setelah kalsinasi



Fotoreaktor UV



Larutan MB+Fotokatalis 20 mg/L sebelum degradasi



Larutan MB+Fotokatalis 20 mg/L setelah degradasi