

**Pegaruh pH Awal Metilen Biru dan Lama  
Penyinaran terhadap Degradasi Metilen  
Biru Menggunakan *Beads TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-*  
*Kitosan***

**SKRIPSI**

Oleh :  
Ella Yuni Dwi Andari  
125090207111017



**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU  
PENGETAHUAN ALAM UNIVERSITAS BRAWIJAYA  
MALANG  
2016**

# **Pegaruh pH Awal Metilen Biru dan Lama Penyinaran terhadap Degradasi Metilen Biru Menggunakan *Beads TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan***

## **SKRIPSI**

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

Oleh :  
Ella Yuni Dwi Andari  
125090207111017



**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS BRAWIJAYA  
MALANG  
2016**

## **LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI**

Pegaruh pH Awal Metilen Biru dan Lama Penyinaran terhadap  
Degradasii Metilen Biru Menggunakan *Beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan

Oleh :  
**Ella Yuni Dwi Andari**  
**125090207111017**

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

Pembimbing I

Pembimbing II

Dra. Sri Wardhani, M.Si                    Darjito, S.Si., M.Si  
NIP. 196802261992032001                    NIP. 197007081995031001

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 : Ella Yuni Dwi Andari

NIM :125090207111017

Jurusan : Kimia

Penulis skripsi berjudul :

**Pegaruh pH Awal Metilen Biru dan Lama Penyinaran terhadap Degradasi Metilen Biru Menggunakan *Beads TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan***

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dantidak 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, 19 Juli 2016

Yang menyatakan,

Ella Yuni Dwi Andari

NIM.125090207111017

# **Pegaruh pH Awal Metilen Biru dan Lama Penyinaran terhadap Degradasi Metilen Biru Menggunakan Beads TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan**

## **ABSTRAK**

Limbah zat warna cair metilen biru (MB) pada konsentrasi tinggi bersifat toksik dan karsinogenik. Degradasi MB di lingkungan berlangsung lama seiring dengan bertambahnya jumlah limbah MB. MB dapat didegradasi secara fotokatalitik menggunakan fotokatalis *beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan sebagai katalis yang aktif di bawah sinar matahari. pH larutan dan lama penyinaran merupakan faktor yang sangat mempengaruhi aktivitas beads fotokatalis TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan. Sintesis fotokatalis dilakukan dengan perbandingan mol TiO<sub>2</sub>: Urea (20:3) menggunakan metode sonifikasi, impregnasi selama 5 jam dan kalsinasi. Zeolit yang digunakan yaitu zeolit alam Turen aktivasi asam dengan HCl 0,4 M. Pembuatan *beads* fotokatalis TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan dilakukan menggunakan alat *syringe pump* dengan ditampung pada NaOH 0,4 M sehingga diperoleh *beads* dengan ukuran yang hampir sama. pH larutan metilen biru yang digunakan adalah pH 2, 4, 6, 8, 10 dan 12 dengan lama penyinaran 3 dan 5 jam. *Beads* fotokatalis TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan dikarakterisasi menggunakan FTIR, SAA, SEM, dan DRS dan dilanjutkan dengan uji pengaruh pH larutan MB dengan lama penyinaran. Absorbansi MB diukur pada panjang gelombang 664,5 nm. Hasil karakterisasi menunjukkan energi *band gap beads* fotokatalis 2,9 eV, dengan luas permukaan 306,275 m<sup>2</sup>/g, rerata jejari pori 29,13 Å dan total volume pori 0,446 cm<sup>3</sup>/g. Hasil penelitian menunjukkan pH larutan dan lama penyinaran mempengaruhi degradasi. Hasil degradasi pada pH 4, 6, 8, 10, 12 berturut-turut sebesar 80,5 ; 82,0 ; 81,9 ; 94,1 ; 98,9 diperoleh pH optimum pada pH 12.

*Kata Kunci:* Metilen Biru, Fotokatalis, Beads TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan, pH, lama penyinaran

# The Effect of Strarting pH Methylene Blue and Lengthy Irradiation for Degradation of Methylene Blue Using Beads TiO<sub>2</sub>N-Zeolite-Chitosan

## ABSTRACT

Dye waste water of Methylene Blue in high concentrations are toxic and carcinogenic. The process of methylene blue degradation need long time as concomitant to the increasing amount of methylene blue waste. Methylene blue can be degraded in photocatalytic using photocatalyst beads TiO<sub>2</sub>N-Zeolite-Chitosan as an active catalyst in the sun. pH and the long of irradiation is a factor that give big affects to the activity of photocatalytic beads TiO<sub>2</sub>N-Zeolite-Chitosan. Synthesis photocatalyst carried mole ratio TiO<sub>2</sub>:Urea (20: 3) using sonication methods, impregnation for 5 hours and calcination. The zeolite used is zeolite Turen acid activation with HCl 0.4 M. Preparation of beads photocatalyst TiO<sub>2</sub>N-Zeolite-Chitosan done using a syringe pump with 0.4 M NaOH accommodated in order to obtain beads with almost the same size. Methylene Blue pH solution was used is pH 2, 4, 6, 8, 10 and 12 with 3 and 5 hours irradiation time. TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Chitosan beads photocatalyst characterized using FTIR, SAA, SEM and DRS, then continued with pH effect test and irradiation time. Absorbance was measured at a wavelength of 664.5 nm methylene blue. Characterization result energy band gap for beads is 3,2 eV with surface area 306,275 m<sup>2</sup>/g, average pore size 29,13 Å and total pore volume 0,446 cm<sup>3</sup>/g. pH and irradiation time affects the degradation. Degradation results at pH 2, 4, 6, 8, 10, and 12 respectively 53,6; 80,5; 82; 81,9; 94,1 ; 98,9 optimum pH was obtained at pH 12

*Keywords:* *Methylene Blue, Photocatalyst, Beads TiO<sub>2</sub>N-Zeolite-Chitosan, pH, Irradiation Time.*

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan atas kehadiran Allah SWT, hidayah serta rahmat-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul "**Pegaruh pH Awal Metilen Biru dan Lama Penyinaran terhadap Degradasi Metilen Biru Menggunakan Beads TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan**". Penulisan Skripsi ini merupakan salah satu persyaratan mencapai gelar Sarjana Sains di Jurusan Kimia, FMIPS Universitas Brawijaya. Atas terselesaiannya skripsi ini penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Dra. Sri Wardhani, M.Si. selaku pembimbing I dan Darjito, S.Si., M.Si selaku pembimbing II atas bimbingan dan kesabaran selama penyusunan skripsi.
2. Dr. Edi Priyo Utomo, MS selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA Universitas Brawijaya Malang.
3. Seluruh Bapak dan Ibu dosen yang membimbing selama proses belajar mengajar.
4. Seluruh Staf Pengajaran dan Laboran Kimia yang membantu penulis dalam memenuhi kelengkapan skripsi.
5. Keluarga Supriyono selaku penyemangat lahir dan batin.
6. Rekan-rekan Kimia Brawijaya angkatan 2012 sebagai penyemangat dan pemberi informasi.
7. Rekan-rekan satu tim penelitian Lucky Wardhani dan Nine Wahyu Rizkiya.
8. Sahabat yang juga disebut Keluarga di Malang selaku penyemangat lahir dan batin.
9. Semua pihak yang telah membantu dalam penulisan skripsi.

Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan skripsi ini masih terdapat banyak kekurangan dan jauh dari sempurna. Oleh karena itu, kritik dan saran yang membangun sangat penulis harapkan. Semoga penulisan skripsi ini dapat bermanfaat bagi pihak yang membaca

Malang, 19 Juli 2016  
Penulis

## DAFTAR ISI

	Halaman
<b>HALAMAN JUDUL</b>	<b>i</b>
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b>	<b>ii</b>
<b>HALAMAN PERNYATAAN</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRAK</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>v</b>
<b>KATA PENGANTAR</b>	<b>vi</b>
<b>DAFTAR ISI</b>	<b>vii</b>
<b>DAFTAR GAMBAR</b>	<b>x</b>
<b>DAFTAR TABEL</b>	<b>xii</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b>	<b>xiv</b>
 <b>BAB I PENDAHULUAN</b>	 <b>1</b>
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
 <b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	 <b>5</b>
2.1 Limbah Zat Warna	5
2.2 Metilen Biru	5
2.3 Fotokatalis TiO <sub>2</sub> N-Zeolit-Kitosan	6
2.3.1 TiO <sub>2</sub>	6
2.3.2 Penambahan Dopan N pada Semikonduktor TiO <sub>2</sub>	9
2.3.3 Penambahan Zeolit pada Fotokatalis TiO <sub>2</sub> -N	9
2.3.4 Fotokatalisis	11
2.3.5 Pengaruh pH dan Lama Penyinaran	11
2.4 Karakterisasi TiO <sub>2</sub> N-Zeolit	15
2.4.1 FTIR ( <i>Fourier Transform Infrared</i> )	15

2.4.2 SEM ( <i>Scanning Elektron Microscopy</i> )	16
2.4.3 SAA ( <i>Surface Area Analyzer</i> )	17
2.4.4 DRS ( <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> )	19
<b>2.5 Hipotesis</b>	<b>20</b>
<b>BAB III METODE PENELITIAN</b>	<b>21</b>
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	21
3.2 Bahan dan Alat Penelitian	21
3.2.1 Bahan Penelitian	21
3.2.2 Alat Penelitian	21
3.3 Tahapan Penelitian	21
3.4 Prosedur Kerja	22
3.4.1 Preparasi zeolit alam	22
3.4.2 Sintesis fotokatalis TiO <sub>2</sub> N-Zeolit	22
3.4.3 Pembuatan <i>Beads</i>	22
3.4.4 Karakterisasi fotokatalis TiO <sub>2</sub> N-Zeolit-Kitosan	23
3.4.4.1 Karakterisasi dengan FTIR	23
3.4.4.2 Karakterisasi dengan SEM	23
3.4.4.3 Karakterisasi dengan SAA	23
3.4.4.4 Karakterisasi dengan DRS	23
3.4.5 Pembuatan larutan metilen biru 20 mg/L	23
3.4.6 Uji fotodegradasi pengaruh pH dan lama penyinaran terhadap degradasi metilen biru	23
3.4.7 Pengukuran konsentrasi metilen biru	24
3.4.7.1 Pengukuran panjang gelombang maks metilen biru dengan spektrofotometer UV Visible	24
3.4.7.2 Pembuatan kurva baku metilen biru dengan spektrofotometer UV Visible	24
3.4.7.3 Penentuan konsentrasi metilen biru pada panjang gelombang maksimum	24
3.4.8 Analisis data	24
3.4.8.1 Penentuan Konsentrasi metilen biru Setelah Degradasi	24

3.4.8.2 Perhitungan presentase metilen biru terdegradasi	25
3.4.8.3 Uji F	25
3.4.8.4 Uji BNT	25
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	<b>26</b>
4.1 Preparasi Zeolit Alam	26
4.2 Sintesis Fotokatalis dan Pembuatan Beads TiO <sub>2</sub> N-Zeolit	27
4.3 Karakterisasi TiO <sub>2</sub> N-Zeolit-Kitosan	27
4.3.1 FTIR	27
4.3.2 SAA	29
4.3.3 SEM	32
4.3.4 DRS	34
4.4 Pengaruh pH Terhadap Degradasi Metilen Biru	36
4.5 Pengaruh Lama Penyinaran Terhadap Degradasi Metilen Biru	39
<b>BAB V PENUTUP</b>	<b>41</b>
5.1 Kesimpulan	41
5.2 Saran	41
<b>DAFTAR PUSTAKA</b>	<b>42</b>
<b>LAMPIRAN</b>	<b>52</b>

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1:	Struktur metilen biru	6
Gambar 2.2:	Struktur metilen biru pada larutan <i>aqueos</i>	6
Gambar 2.3:	Struktur kristal $\text{TiO}_2$ <i>rutile</i>	8
Gambar 2.4:	Struktur kristal $\text{TiO}_2$ <i>brookite</i>	8
Gambar 2.5:	Struktur kristal $\text{TiO}_2$ <i>anatase</i>	8
Gambar 2.6:	Struktur kristal 2 dimensi $\text{TiO}_2$ <i>anatase</i> dan $\text{TiO}_2$ <i>rutile</i>	10
Gambar 2.7:	Perbedaan <i>band gap</i> $\text{TiO}_2$ $h\nu_1$ : $\text{TiO}_2$ $h\nu_2$ : $\text{TiO}_2$ dopan logam $h\nu_3$ : $\text{TiO}_2$ dopan non-logam	10
Gambar 2.8:	Struktur kerangka zeolite	10
Gambar 2.9:	Skema fotokatalisis $\text{TiO}_2$ dengan sinar UV	12
Gambar 2.10:	Jalur degradasi metilen biru	14
Gambar 2.11:	Spektra FTIR Zeolit, $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ -zeolit	16
Gambar 2.12:	SEM 20 % dan 70% $\text{TiO}_2$ pada zeolit LTA	17
Gambar 2.13:	Morfologi permukaan Z- $\text{TiO}_2$ dan Z- $\text{TiO}_2$ -N	18
Gambar 2.14:	Tipe isotermis adsorpsi	19
Gambar 2.15:	Spektra DRS serbuk $\text{TiO}_2$ N	20
Gambar 4.1:	Spektra FTIR Zeolit Aktivasi	28
Gambar 4.2:	Spektra FTIR	28
Gambar 4.3:	Grafik Isothermis Adsorpsi	31
Gambar 4.4:	Morfologi permukaan Zeolit aktivasi asam	32
Gambar 4.5:	Morfologi permukaan $\text{TiO}_2$	33
Gambar 4.6:	Morfologi permukaan $\text{TiO}_2$ N	33
Gambar 4.7:	Morfologi permukaan $\text{TiO}_2$ N-Zeolit	33
Gambar 4.8:	Morfologi permukaan $\text{TiO}_2$ N-Zeolit-Kitosan	34
Gambar 4.9:	Grafik hubungan panjang gelombang dan Absorbansi $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ N	34
Gambar 4.10:	Grafik hubungan panjang gelombang dan Absorbansi $\text{TiO}_2$ N-Z, $\text{TiO}_2$ N-ZK	35
Gambar 4.11:	Kurva hubungan pH dan degradasi MB	38
Gambar 4.12:	Reaksi MB pada pH basa	38
Gambar 4.13:	Kurva hubungan variasi pH dan degradasi MB	39
Gambar 4.14:	Kurva hubungan lama penyinaran dan degradasi larutan metilen biru	39

Gambar C.1:	Penentuan $\lambda$ maksimum metilen biru pada $\lambda$ 658-672 nm	63
Gambar C.2:	Kurva baku metilen biru pH metilen biru pada panjang gelombang 664,5 nm	63
Gambar C.3:	Hasil Karakterisasi SAA Zeolit Alam	64
Gambar C.4:	Hasil karakterisasi SAA zeolit aktivasi	65
Gambar C.5:	Hasil karakterisasi SAA $\text{TiO}_2$	66
Gambar C.6:	Hasil karakterisasi SAA $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit}$	67
Gambar C.7:	Hasil karakterisasi SAA $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit-Kitosan}$	68
Gambar C.8:	Hasil Karakterisasi SEM	69
Gambar C.9:	DRS $\text{TiO}_2$	70
Gambar C.10:	Kurva hubungan panjang gelombang terhadap nilai K/S pada $\text{TiO}_2$	60
Gambar C.11:	DRS $\text{TiO}_2\text{N}$	72
Gambar C.12:	Kurva hubungan panjang gelombang terhadap nilai K/S pada $\text{TiO}_2\text{N}$	72
Gambar C.13:	DRS $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit}$	74
Gambar C.14:	Kurva hubungan panjang gelombang terhadap nilai K/S pada $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit}$	74
Gambar C.15:	DRS $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit-Kitosan}$	76
Gambar C.16:	Kurva hubungan panjang gelombang terhadap nilai K/S pada $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit}$	76
Gambar C.17:	Spektra UV-Vis Metilen biru pada pH metilen biru (Standard)	81
Gambar C.18:	Spektra UV-Vis Metilen Biru pada variasi pH	82
Gambar C.19:	Dokumentasi Penelitian	87

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1:	Macam sinar dan rentang panjang gelombang	20
Tabel 3.1:	Pola analisa uji F	25
Tabel 4.1:	Data Hubungan Hasil Spektra FTIR dengan Pustaka	30
Tabel 4.2:	Hasil karakterisasi SAA	31
Tabel A.1:	Volume variasi konsentrasi larutan metilen biru	57
Tabel C.1:	Data absorbansi metilen biru	63
Tabel C.2:	Perhitungan nilai K/S TiO <sub>2</sub>	70
Tabel C.3:	Perhitungan nilai K/S TiO <sub>2</sub> N	73
Tabel C.4:	Perhitungan nilai K/S TiO <sub>2</sub> N-Zeolit	75
Tabel C.5:	Perhitungan nilai K/S TiO <sub>2</sub> N-Zeolit-Kitosan(y1)	76
Tabel C.6:	Perhitungan nilai K/S TiO <sub>2</sub> N-Zeolit-Kitosan(y2)	77
Tabel C.7:	Panjang gelombang metilen biru pada nvariasi pH dan faktor pengenceran (fp)	81
Tabel C.8:	Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 2 dengan <i>beads</i> TiO <sub>2</sub> N-Zeolit- Kitosan 0,1 g lama penyinaran 5 jam	83
Tabel C.9:	Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 4 dengan <i>beads</i> TiO <sub>2</sub> N-Zeolit- Kitosan 0,1 g lama penyinaran 5 jam	83
Tabel C.10:	Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 6 dengan <i>beads</i> TiO <sub>2</sub> N-Zeolit- Kitosan 0,1 g lama penyinaran 5 jam	84
Tabel C.11:	Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 8 dengan <i>beads</i> TiO <sub>2</sub> N-Zeolit- Kitosan 0,1 g lama penyinaran 5 jam	84
Tabel C.12:	Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 10 dengan <i>beads</i> TiO <sub>2</sub> N-Zeolit- Kitosan 0,1 g lama penyinaran 5 jam	84

Tabel C.13:	Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 12 dengan <i>beads</i> TiO <sub>2</sub> N-Zeolit-Kitosan 0,1 g lama penyinaran 5 jam	85
Tabel C.14:	Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 8 tanpa <i>beads</i> TiO <sub>2</sub> N-Zeolit-Kitosan 0,1 g lama penyinaran 3 jam	86
Tabel C.15:	Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 10 tanpa <i>beads</i> TiO <sub>2</sub> N-Zeolit-Kitosan 0,1 g lama penyinaran 3 jam	86
Tabel C.16:	Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 12 tanpa <i>beads</i> TiO <sub>2</sub> N-Zeolit-Kitosan 0,1 g lama penyinaran 3 jam	86
Tabel C.17:	Hasil Uji F	86
Tabel C.18:	Hasil Uji BNT	87

## DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A. Diagram Alir Penelitian	52
A.1 Aktivasi Zeolit Alam	52
A.2 Sintesis fotokatalis TiO <sub>2</sub> N-Zeolit	53
A.3 Pembuatan beads fotokatalis TiO <sub>2</sub> N-Zeolit-Kitosan	54
A.4 Preparasi larutan metilen biru 20 mg/L pH	55
A.5 Uji fotodegradasi pengaruh pH dan lama penyinaran	56
A.6 Pengukuran Konsentrasi metilen biru	56
A.6.1 Pengukuran panjang gelombang maksimum metilen biru	56
A.6.1.1 Larutan metilen biru	56
A.6.1.2 Pengukuran Absorbansi	57
A.6.2 Pengukuran konsentrasi metilen biru	58
LAMPIRAN B: Lampiran Perhitungan	59
B.1 Fotokatalis TiO <sub>2</sub> N	59
B.2 Preparasi NaOH 0,4 M	59
B.3 Preparasi NaOH 0,05 M	59
B.4 Asam Asetat 1%	60
B.5 Preparasi larutan metilen biru	60
B.6 Preparasi larutan HCl 0,4 M dan 0,005 M	60
B.7 Pembuatan larutan stok pH 2, 4, 6, 8, 10, 12	61
LAMPIRAN C: Hasil Penelitian	62
C.1 Penentuan panjang gelombang maksimum metilen biru	63
C.2 Pembuatan kurva baku metilen biru	63
C.3 Karakterisasi <i>beads</i> fotokatalis TiO <sub>2</sub> N-Zeolit-Kitosan	64
C.3.1 Karakterisasi SAA	64
C.3.1.1 Zeolit Alam	64
C.3.1.2 Zeolit Aktivasi Asam	65
C.3.1.3 TiO <sub>2</sub>	66
C.3.1.4 TiO <sub>2</sub> N-Zeolit	67
C.3.1.5 TiO <sub>2</sub> N-Zeolit-Kitosan	68

C.3.2 Karakterisasi SEM	69
C.3.3 Karakterisasi DRS	70
C.3.3.1 Energi <i>band gap</i> TiO <sub>2</sub>	70
C.3.3.2 Energi <i>band gap</i> TiO <sub>2</sub> N	72
C.3.3.3 Energi <i>band gap</i> TiO <sub>2</sub> N-Zeolit	74
C.3.3.4 Perhitungan energi <i>band gap</i> TiO <sub>2</sub> N-Zeolit-Kitosan	76
C.3.4 Panjang gelombang MB pada variasi pH	81
C.4 Data absorbansi hasil penyinaran pengaruh pH MB dan lama penyinaran	83
C.5 Data Hasil Uji Statistik	86
C.5.1 Uji F menggunakan <i>software</i> spss	86
C.5.2 Uji BNT menggunakan <i>software</i> spss	87
C.6 Dokumentasi Penelitian	87

## BAB I

### PENDAHULUAN

#### 1.1 Latar Belakang

Limbah industri merupakan penyumbang pencemar terbesar terhadap lingkungan. Limbah industri merupakan produk samping yang dihasilkan dari proses industri . Sebagian hasil samping proses industri ada yang diolah lebih lanjut menjadi material yang lebih bernilai. Sedangkan limbah yang sudah tidak terpakai harus diolah lebih lanjut agar tidak berbahaya jika dibuang ke lingkungan. Limbah industri berdasarkan fasanya terdapat dalam bentuk fasa gas, padat dan fasa cair. Limbah tersebut dapat mengandung asam, basa, bahan beracun, zat warna, serta memiliki konsentrasi bahan berbahaya yang tinggi. Untuk itu diperlukan perwatan terlebih dahulu sebelum limbah dibuang ke lingkungan [1].

Limbah warna industri tekstil sangat berbahaya jika dibuang langsung ke lingkungan, terlebih jika digunakan pewarna kain yang pekat dan sulit untuk mengurai secara alami di lingkungan. Sekitar  $10^7$  kg/tahun pewarna digunakan dalam proses industri, 90% diantaranya digunakan dalam produksi pembuatan kain [2]. Jenis pewarna yang banyak digunakan dalam industri tekstil yaitu metilen biru pewarna ini termasuk dalam pewarna heterosiklik [3]. Selain digunakan dalam industri tekstil, metilen biru banyak digunakan dalam bidang farmasi, dan industri kertas. Ambang batas pewarna ini dalam perairan sekitar 5-10 mg/L [4].

Limbah warna dapat terdegradasi didalam perairan oleh bantuan sinar matahari namun membutuhkan waktu yang sangat lama, seiring dengan lamanya waktu limbah warna akan mengendap di bawah perairan yang menyebabkan terganggunya ekosistem perairan. Pewarna sintetis memiliki struktur molekuler kompleks yang membuat pewarna tersebut lebih stabil dan sangat sulit untuk mengalami biodegradasi [5]. Limbah warna yang mencemari lingkungan perairan bersifat karsinogenik dan beracun yang dapat berdampak buruk terhadap aktivitas perairan seperti matinya biota perairan dan mengganggu ekosistem perairan serta mengurangi ketersediaan air bersih yang dibutuhkan masyarakat. Oleh karena itu diperlukan metode pengurangan limbah zat warna dalam perairan, metode yang banyak digunakan diantaranya metode biologis

(biodegradasi), metode fisik seperti adsorpsi, dan metode kimia seperti klorinasi dan ozonisasi [6]. Penggunaan karbon aktif sebagai adsorben untuk menghilangkan limbah warna telah banyak dilakukan namun kelemahan dari metode ini yaitu memerlukan biaya yang cukup mahal. Penggunaan metode biologis dengan bantuan mikroba melalui proses aerob dan anaerob kurang maksimal untuk degradasi zat warna, hal ini disebabkan karena sebagian pewarna sintetis tahan terhadap degradasi biologis [7].

Metode fotodegradasi merupakan metode penghilangan zat warna menggunakan fotokatalis dengan bantuan sinar matahari maupun sinar UV. Proses fotokatalitik mampu mengubah senyawa organik menjadi senyawa mineral, karbodioksida dan air yang akan lebih aman saat di buang ke lingkungan [8]. Fotokatalis terbuat dari bahan semikonduktor  $\text{TiO}_2$  yang aktif di bawah sinar UV dengan energi *band gap* (3,2 eV) [9,10,11], jika digunakan sinar UV dalam proses degradasi akan dibutuhkan biaya yang lebih mahal. Penambahan dopan N dapat merubah semikonduktor  $\text{TiO}_2$  aktif di bawah sinar matahari yang tersedia meruah di alam sehingga biaya yang dibutuhkan berkurang [12]. Zeolit merupakan jenis mineral yang sering digunakan sebagai adsorben, mineral ini menghilangkan dan menangkap air secara bergantian serta dapat menukar unsur tertentu tanpa merusak struktur asli zeolit. Penambahan zeolit dalam fotokatalis  $\text{TiO}_2$  mampu meningkatkan aktivitas fotokatalis pada degradasi metilen biru 0,0001 M dengan menggunakan sinar UV sebesar 82,5% sedangkan  $\text{TiO}_2$  tanpa penambahan zeolit didapat persen degradasi sebesar 9,4% pada larutan yang sama [13].

Beberapa parameter yang mempengaruhi fotodegradasi yaitu pH , penambahan dopan, agen pengoksidasi, jumlah fotokatalis, lama penyinaran dan suhu kalsinasi [14]. pH yang terlalu asam maupun basa akan berpengaruh terhadap proses fotokatalitik, dalam penelitian sebelumnya menunjukkan terjadinya kenaikan degradasi metilen biru dengan bertambahnya pH larutan. Pada pH 3; 5,8 dan 9 larutan metilen biru terjadi peningkatan degradasi berturut-turut sebesar 46, 50 dan 98% yang menunjukkan pH basa dengan degradasi yang lebih besar [15].

Lama penyinaran merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi aktivitas fotokatalitik. Sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Ramadhana,dkk [16], semakin lama waktu penyinaran akan didapati persen degradasi *methyl orange* semakin meningkat, sampai pada 100 menit didapati persen degradasi tertinggi 83,2% . Pada pewarna metilen biru dengan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-Zeolit terdegradasi 80% pada penyinaran 50 menit, persen degradasi yang didapat lebih besar jika dibandingkan dengan penyinaran 10 menit yaitu 60% [17].

Pada penelitian ini digunakan semikonduktor TiO<sub>2</sub> yang ditambahkan dopan N untuk mengurangi energi *band gap* dan diembankan pada zeolit untuk memperbesar luas permukaan fotokatalis. Fotokatalis dibuat dalam bentuk *beads* untuk mempermudah proses pemisahan dengan larutan yang didegradasi. Serta dipelajari pengaruh pH awal larutan metilen biru dan pengaruh lama penyinaran. Preparasi fotokatalis dilakukan dengan metode impregnasi.

## 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diajukan dapat dirumuskan rumusan masalah sebagai berikut :

1. Bagaimana karakterisasi TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan menggunakan FTIR (*Fourier Transform Infrared*), SAA (*Surface Area Analyzer*), SEM (*Scanning Electron Microscopy*) dan DRS (*Difuse Reflectance Spectroscopy*) ?
2. Bagaimana pengaruh pH larutan MB terhadap fotodegradasi TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan pada larutan MB?
3. Bagaimana pengaruh lama penyinaran terhadap fotodegradasi TiO<sub>2</sub>N-Zeolit- Kitosan larutan MB?

## 1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini yaitu :

1. Zeolit yang digunakan merupakan zeolit alam yang diaktivasi menggunakan HCl.
2. Fotokatalis *beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit- Kitosan digunakan dalam proses fotodegradasi MB 20 mg/L dengan mempelajari pengaruh waktu dan pengaruh pH awal terhadap proses fotodegradasi.

3. Penyinaran dilakukan dibawah sinar matahari selama 5 jam dimulai pukul 09.00-13.00 WIB.
4. Pengukuran konsentrasi sebelum dan sesudah degradasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis

#### **1.4 Tujuan Penelitian**

Penelitian ini bertujuan untuk :

Penelitian ini bertujuan untuk :

1. Mengetahui luas permukaan *beads* TiO<sub>2</sub>-N-Zeolit-Kitosan, gugus fungsi yang terdapat pada *beads* TiO<sub>2</sub>-N-Zeolit-Kitosan dan untuk mengetahui *band gap* fotokatalis *beads* TiO<sub>2</sub>-N-Zeolit- Kitosan.
2. Mempelajari pengaruh pH larutan awal terhadap degradasi MB dengan fotokatalis *beads* TiO<sub>2</sub>-N-Zeolit- Kitosan.
3. Mempelajari pengaruh waktu penyinaran terhadap degradasi larutan MB menggunakan fotokatalis *beads* TiO<sub>2</sub>-N-Zeolit- Kitosan.

#### **1.5 Manfaat Penelitian**

Manfaat penelitian ini yaitu akan diketahui pengaruh waktu degradasi dan pengaruh pH terhadap teknologi pengolahan senyawa organik menggunakan fotokatalis dengan bantuan sinar matahari.

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Limbah Zat Warna**

Limbah merupakan hasil samping atau buangan proses produksi yang tidak terpakai dalam proses industri. Limbah industri terdiri dari limbah cair, gas dan padat. Limbah industri kimia umumnya mengandung komponen organik dan anorganik yang terdapat dalam berbagai konsentrasi. Limbah industri tersebut dapat mengandung material beracun, padatan tersuspensi, pewarna sintetis, bersifat asam, basa dan karsinogenik yang tidak dengan mudah dapat terdegradasi [1].

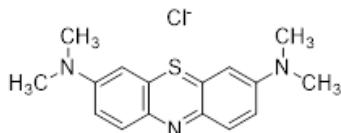
Limbah cair yang langsung dibuang ke perairan akan berdampak buruk terhadap makhluk hidup, lingkungan, dan ekosistem sekitar perairan apabila melebihi ambang batas yang ditentukan. Banyaknya ikan mati, warna dan pH perairan yang terlalu asam maupun terlalu basa dapat menjadi indikator tercemarnya suatu perairan. Komponen pencemar terbesar pada limbah cair disebabkan karena proses industri tekstil yang menggunakan bahan pewarna. Industri tekstil merupakan penghasil limbah warna terbesar. Penggunaan pewarna pada industri tekstil diseluruh dunia sekitar  $10^7$  kg/tahun, 90% diantaranya digunakan dalam proses pembuatan kain. Sifat dari pewarna yang tahan luntur lebih menarik untuk digunakan, sehingga pewarna lebih sulit didegradasi setelah pemakaian. Diperkirakan 10-15% pewarna hilang selama proses pewarnaan bersama limbah [2].

#### **2.2 Metilen biru (MB)**

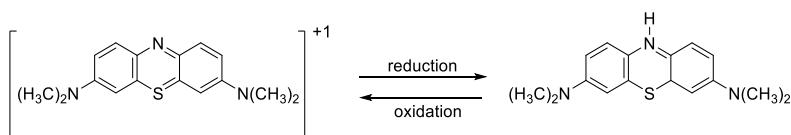
Metilen biru (MB) merupakan zat warna yang digunakan dalam industri tekstil, kayu, kertas dan bidang farmasi. Termasuk dalam senyawa heterosiklik [3], metilen biru yang terdapat dalam limbah cair dikategorikan berbahaya apabila melebihi ambang batas keamanan untuk zat warna yaitu sekitar 5-10 mg/L [4].

Senyawa ini jika tertelan dapat menyebabkan iritasi pada kulit dan dapat menimbulkan sianosis jika terhirup [18]. Metilen biru memiliki rumus molekul  $C_{16}H_{18}ClN_3SH_2O$  dengan berat molekul

337,85 g/mol dan  $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$  [19]. Senyawa metilen biru terdapat dalam bentuk padatan serbuk yang berwarna hijau gelap dan akan berwarna biru apabila dilarutkan di dalam air. Metilen biru juga banyak digunakan dalam bidang biologi maupun kimia [13], struktur kimia metilen biru seperti yang terdapat pada Gambar 2.1.



**Gambar 2.1:** Struktur MB [2].



**Gambar 2.2:** Struktur MB pada larutan *aqueos* [20]

Pada Gambar 2.2 menunjukkan struktur metilen biru bermuatan netral namun pada larutan *aqueos*, metilen biru mendapatkan ion hidrogen dari  $\text{H}_2\text{O}$ , sehingga bermuatan positif [20].

### 2.3 Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit-Kitosan}$

#### 2.3.1 $\text{TiO}_2$

Katalis yang digunakan dalam fotokatalisis yaitu logam semikonduktor seperti  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$  dan  $\text{ZnS}$ . Semikonduktor akan berperan sebagai *sensitizer* terhadap cahaya serta dapat menginduksi terjadinya proses redoks. Pita valensi yang terisi dan pita konduksi yang kosong menandakan terjadi kombinasi pada struktur elektronik logam semikonduktor [14]. Semikonduktor  $\text{TiO}_2$  memiliki sistem stabilitas pada perairan, aktivitas fotokatalis yang tinggi, reaktivitas fotokimia yang tinggi serta tidak berbahaya bagi lingkungan [19]. Berdasarkan sifat kimia dan biologis  $\text{TiO}_2$  bersifat inert serta memiliki energi *band gap* yang cukup rendah [21]. Besar energi *band gap*  $\text{TiO}_2$  yaitu 3,2 eV [9, 10, 11] menyebabkan  $\text{TiO}_2$  kurang sensitif terhadap sinar matahari sehingga

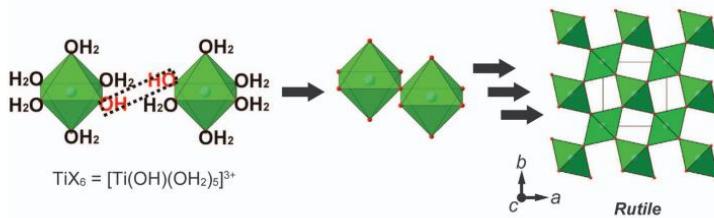
diperlukan penambahan dopan untuk memperkecil energi *band gap* agar terjadi perubahan spektrum yang membuat TiO<sub>2</sub> reaktif terhadap sinar matahari. Sumber sinar diperoleh dari sinar matahari yang terdapat melimpah di alam.

Titanium dioksida terdapat dalam 3 bentuk kristal polimorfik yaitu *brookite*, *rutile* dan *anatase* seperti pada Gambar 2.3-2.5. Struktur 2 dimensi *rutile* dan *anatase* seperti pada Gambar 2.6. dari ketiga bentuk kristal hanya *anatase* yang menunjukkan aktivitas fotokatalis. Namun campuran seperti Degussa P25 mengandung *rutile nanocluster* pada kristal *anatase* menunjukkan aktivitas fotokatalis yang lebih baik dan telah banyak digunakan dalam bidang fotokatalis. TiO<sub>2</sub> *anatase* memiliki energi *band gap* 3,2 eV dengan energi *band edge valensi* +2,6 vs NHE dan energi *band edge konduksi* -0,6 V vs NHE pada pH 7, penyerapan foton pada panjang gelombang <390 nm menyebabkan pembentukan pasangan hole elektron [10].

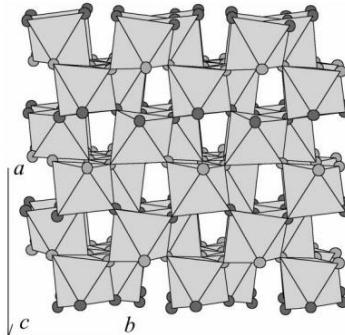
Karakter ion pada suatu permukaan sangat penting untuk diketahui ketika mempelajari potensial antarmuka, parameter yang digunakan yaitu *point of zero charge* (pzc). Pzc menjelaskan tentang penentuan potensial ion pada konsentrasi fasa *aqueous* yang meruah. Penentuan potensial permukaan merupakan hasil dari adanya muatan permukaan, yang berarti ketika muatan permukaan sama dengan nol maka potensial permukaan sama dengan nol. Chou dan Liao [22] dalam penelitiannya menentukan pH<sub>pzc</sub> TiO<sub>2</sub> deteksi membran, didapat nilai pH<sub>pzc</sub> 6,2. Fotokatalis TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) memiliki *point of zero charge* pada pH 6,8, pada kondisi asam (pH ≤ 6,8) permukaan TiO<sub>2</sub> memiliki muatan positif dan pada kondisi basa (pH ≥ 6,8) memiliki muatan negatif [9,23].

Keadaan ionisasi permukaan fotokatalis dapat terprotonasi maupun terdeprotonasi pada kondisi asam dan basa, pH<sub>pzc</sub> TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) yaitu pada pH 6,25, sesuai dengan reaksi pada (2.1)-(2.2) [24] :

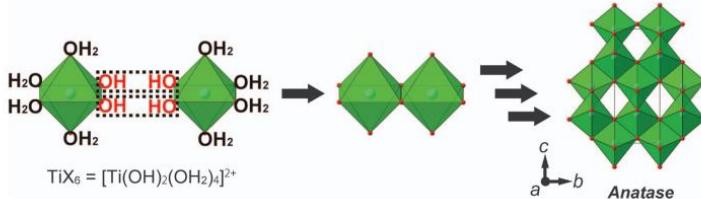




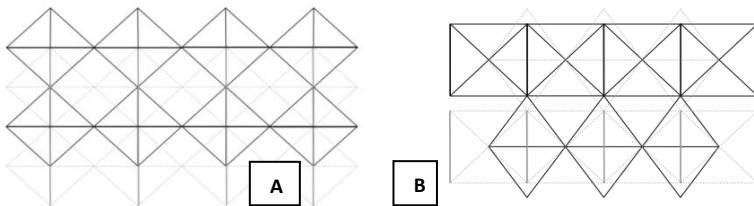
**Gambar 2.3:** struktur kristal  $\text{TiO}_2$  rutile [25]



**Gambar 2.4:** struktur kristal  $\text{TiO}_2$  brookite [26]



**Gambar 2.5:** struktur kristal  $\text{TiO}_2$  anatase [25]



**Gambar 2.6:** Struktur kristal 2 dimensi (a)  $\text{TiO}_2$  anatase (b)  $\text{TiO}_2$  rutile [27]

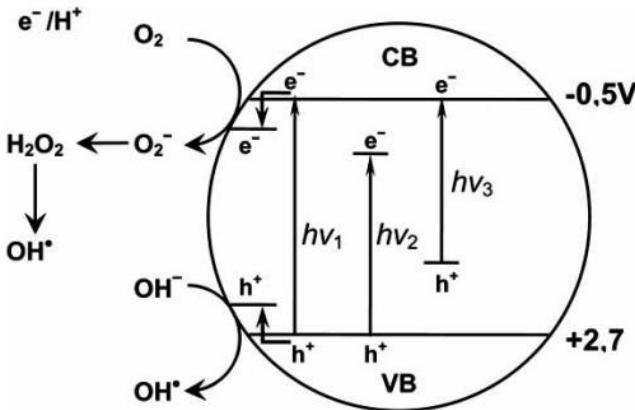
### **2.3.2 Penambahan Dopan N pada Semikonduktor TiO<sub>2</sub>**

TiO<sub>2</sub> fotokatalis dapat aktif di bawah sinar matahari dengan penambahan logam transisi maupun material seperti C, N, F, P, S juga dengan mereduksi fotokatalis TiO<sub>2</sub>. Penambahan dopan N merupakan metode yang sangat cocok agar fotokatalis aktif di bawah sinar tampak. Ion N akan bersubstitusi dengan atom O pada kisi TiO<sub>2</sub> sehingga, orbital 2p milik atom N akan berada di bagian tepi atas pita valensi. Tersubstitusinya kedua orbital menyebabkan reduksi *band gap* Gambar 2.7 yang menyebabkan fotokatalis dapat aktif di bawah penyinaran sinar matahari [12]. Penambahan dopan N menyebabkan terbentuknya pengotor dibagian tengah pita valensi dan pita konduksi yang disebut *middle gap* (pita tengah). Pita tengah terbentuk akibat hibridisasi orbital N 2p dan O 2p [28].

Metode penambahan dopan N dapat dilakukan dengan kalsinasi pada temperatur 300<sup>0</sup>C-600<sup>0</sup>C dengan menambahkan sumber N yaitu ammonia [12]. Shangguan, dkk [29] menambahkan dopan N pada TiO<sub>2</sub> dengan hidrolisis TiCl<sub>4</sub> dilanjutkan pemanasan campuran urea dan TiO<sub>2</sub>, seiring dengan bertambahnya urea bilangan gelombang naik mencapai 600 nm yang membuktikan N berhasil terdispersi pada permukaan TiO<sub>2</sub>. Secara umum sintesis penambahan N pada TiO<sub>2</sub> dapat dilakukan dengan metode fisik seperti hidrolisis alkoksida titanium dengan metode sol gel dan hidrolisis secara langsung garam organik atau anorganik pada kondisi hidrotermal maupun solvothermal serta oksidasi titanium nitrida [30]. Metode penambahan dopan dengan kalsinasi dilakukan Lin,dkk [31] dengan kalsinasi pada suhu 400<sup>0</sup>C menggunakan amonia sebagai sumber N menghasilkan kristal anatase yang baik, ukuran partikel yang lebih kecil dan luas permukaan lebih besar yang dapat meningkatkan aktifitas fotokatalis.

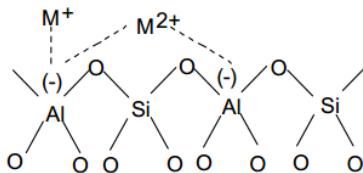
### **2.3.3 Penambahan Zeolit pada Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N**

Indonesia adalah negara yang kaya akan mineral alamnya, salah satu mineral alam yaitu zeolit, penggunaan zeolit belum optimal karena minimnya studi tentang zeolit. Sifat zeolit akan dengan cepat melepaskan air apabila dipanaskan sehingga akan terlihat seolah-olah mendidih. Zeolit berasal dari bahasa Yunani *zeo* (mendidih) dan *lithos* (batu), nama tersebut memperlihatkan perilaku zeolit.



**Gambar 2.7:** Perbedaan *band gap* TiO<sub>2</sub>  $h\nu_1$ : TiO<sub>2</sub>  $h\nu_2$ : TiO<sub>2</sub> dopan logam  $h\nu_3$ : TiO<sub>2</sub> dopan non-logam [28]

Zeolit dapat digunakan dalam bidang industri dan bidang teknologi lingkungan, dalam bidang industri digunakan sebagai adsorben, penukar ion, serta katalis industri peternakan dan pertanian [13].



**Gambar 2.8:** Struktur kerangka zeolit [32]

Zeolit merupakan jenis kristal aluminosilikat terhidratisasi yang terbentuk dari logam alkali dan alkali tanah yang memiliki struktur kristal tiga dimensi. Mineral ini mampu menghilangkan dan menangkap air secara bergantian dan dapat menukar unsur tertentu namun tidak merusak struktur aslinya [13]. Zeolit dikenal sebagai *molecule sieve* memiliki pori-pori kecil sehingga dapat menampung molekul kecil, dengan rumus kimia  $M_{x,n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}].pH_2O$ . p adalah molekul air tiap satuan sel, n merupakan valensi kation M, y/x memiliki nilai 1 sampai 6 dan nilai p/x yaitu 1 sampai 4. Struktur

zeolit terdiri dari kerangka tetrahedral berseling dari  $\text{SiO}_4$  dan  $\text{AlO}_4$  yang saling berhubungan melalui atom O, seperti pada Gambar 2.8 [32,33].

Berdasarkan sifat khas yang dimiliki zeolit, penambahan pengembang seperti zeolit mampu meningkatkan aktivitas fotokatalitik semikonduktor  $\text{TiO}_2$ . Zeolit memiliki bentuk pori yang unik dengan saluran yang lurus dan dapat memperbesar luas permukaan fotokatalis [21].  $\text{TiO}_2$ -Zeolit memberikan hasil aktivitas foto katalitik yang lebih baik dibanding dengan  $\text{TiO}_2$  tanpa penambahan zeolit. Penelitian Sani,dkk [13] menunjukkan dengan penambahan zeolit pada  $\text{TiO}_2$  pada degradasi metilen biru 0,0001 M dibawah sinar UV menghasilkan persen degradasi 82,5%. Persen degradasi didapat pada fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -Zeolit (20%).

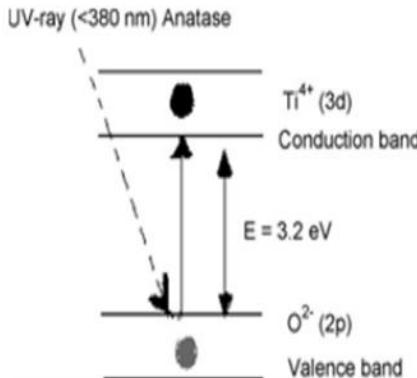
### 2.3.4 Fotokatalisis

Penanganan limbah cair dari proses industri dapat dilakukan secara kimia, fisika, dan biologi maupun gabungan dari ketiganya. Secara biologi menggunakan proses aerob dan anaerob, namun hasil degradasi kurang maksimal akibat sifat zat warna yang tahan terhadap degradasi biologis [7]. Secara fisika dapat dilakukan melalui proses adsorpsi, sendimentasi, dan filtrasi. Melalui cara fisika dilakukan dengan penambahan karbon aktif atau penambahan adsorben namun diperlukan biaya yang relatif mahal jika digunakan karbon aktif untuk menghilangkan zat warna dalam limbah.

Metode fotodegradasi merupakan salah satu metode kimia yang memanfaatkan katalis dengan bantuan sinar matahari atau sinar UV untuk mendegradasi zat warna. Fotokatalitik merupakan proses alternatif penghilangan warna pada limbah, pada prosesnya dapat mengubah senyawa organik menjadi asam mineral, karbon dioksida dan air. Keunggulan metode fotokatalitik yaitu prosesnya dapat digunakan pada berbagai senyawa organik yang berbahaya pada air limbah yang berbeda. Efek samping yang ditimbulkan dapat diminimalisir dan fotokatalitik merupakan metode yang baik dalam penggunaan energi surya serta bebas polusi [8].

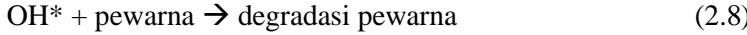
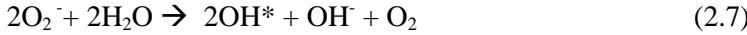
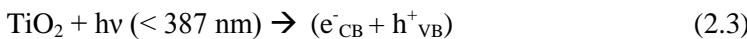
Reaksi fotokatalisis dimulai dengan adanya energi foton yang terabsorpsi oleh semikonduktor, energi foton harus cukup atau lebih besar dari energi celah agar terjadi promosi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Terjadinya absorpsi menyebabkan lepasnya

muatan dan terbentuk hole ( $h^+$ ) pada pita valensi. Jika diinginkan reaksi fotokatalisis terjadi, rekombinasi dari hole ( $h^+$ ) dan  $e^-$  harus secepatnya dicegah. Inti dari reaksi ini yaitu reaksi antara  $e^-$  (aktif) dengan oksidan untuk menghasilkan produk reduksi, dan reaksi  $h^+$  dengan reduktan untuk menghasilkan produk oksidasi [14] seperti yang terlihat pada Gambar 2.9:



**Gambar 2.9:** Skema fotokatalisis  $\text{TiO}_2$  dengan sinar UV [23]

Pita konduksi yang berisi  $e^-$  dapat mereduksi pewarna atau beraksi dengan  $\text{O}_2$  yang teradsorpsi pada permukaan Ti,  $e^-$  dapat merubahnya menjadi superoksida anion radikal  $\text{O}_2^*$ .  $\text{H}^+$  akan mengoksidasi molekul organik membentuk  $\text{R}^+$  atau bereaksi dengan  $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$  yang dapat teroksidasi menjadi  $\text{OH}^*$ .  $\text{OH}^*$  merupakan agen pengoksidasi kuat ( $\pm 2,8 \text{ V}$ ) yang dapat mengoksidasi senyawa azo menjadi produk mineral. Terdegradasinya pewarna pada permukaan semikonduktor selama penyinaran sesuai reaksi (2.3) - (2.9) [34] :

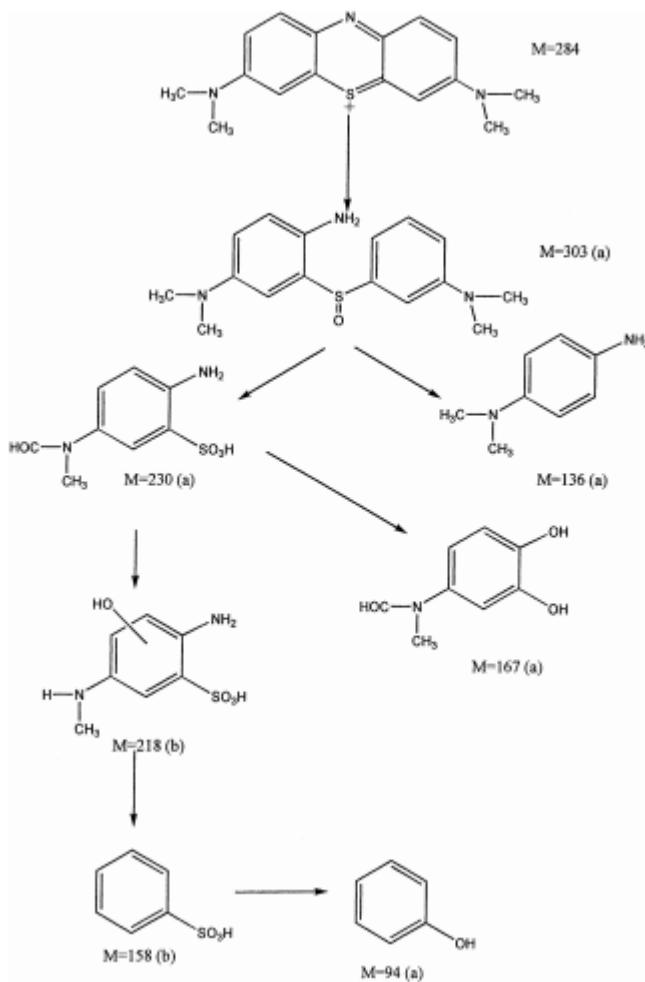


Mekanisme degradasi metilen biru menurut Houas, dkk melalui skema seperti pada Gambar 2.10 yang dianalisis menggunakan GC/MS dan LC/MS. Degradasi dimulai ketika OH\* menyerang gugus fungsi C-S<sup>+</sup>=C pada metilen biru membentuk sulfoksida ( $M=303$ ), yang melibatkan konjugasi ikatan rangkap sehingga memicu pembukaan cincin aromatis utama yang mengandung atom N dan S. Sulfoksida akan diserang kembali oleh OH\* membentuk sulfone dan menyebabkan disosiasi definitif kedua cincin benzene, selanjutnya sulfone diserang OH\* menghasilkan asam sulfonat ( $M=230$ ,  $218$ , dan  $158$ ). Asam sulfonat yang diserang kembali oleh OH\* akan menghasilkan senyawa fenolik [36].

Pada struktur metilen biru terdapat 3 gugus nitrogen yang dapat termineralisasi dengan 2 cara. Gugus imino pada cincin utama mengalami pembelahan pada N=C yang diinduksi pembelahan ikatan rangkap  $-S^+=$  pada posisi para. Kejenuhan dari kedua ikatan amino disebabkan adanya radikal H\* menghasilkan anilin tersubstitusi sebagai produk pada  $m/e = 303$ ,  $230$  dan  $218$ . Fenol terbentuk akibat gugus amino tersubstitusi oleh OH\* dan melepaskan radikal NH<sub>2</sub>\* yang akan membentuk amonia dan ion ammonium. Gugus nitrogen simetris (*dimethyl-phenyl-amino*) mengalami oksidasi dengan serangan OH\* pada salah satu gugus metil menghasilkan alkohol (tidak terdeteksi) kemudian menjadi aldehid yang akan secara spontan teroksidasi menjadi asam serta mengalami dekarboksilasi menjadi CO<sub>2</sub> melalui reaksi foto Kolbe. Cincin aromatis mengalami hidroksilasi menghasilkan senyawa fenol, senyawa aromatis yang terakhir terdeteksi sebelum mengalami pembukaan cincin aromatis adalah *hydroxyhydroquinone*. Gugus amino dapat teroksidasi membentuk nitrat, atau secara langsung teroksidasi membentuk hidroksilamin yang juga mengarah ke pembentukan nitrat, namun intermediet hidroksilat sulit terdeteksi karena sifat hidrofilik [36].

### 2.3.5 Pengaruh pH dan Lama Penyinaran

Karakteristik permukaan fotokatalis dipengaruhi oleh pH larutan yang akan berpengaruh pada reaksi di permukaan partikel semikonduktor. Guillard,dkk [35] melakukan penelitian pengaruh pH



**Gambar 2.10:** Jalur degradasi metilen biru [36]

terhadap degradasi metilen biru pada pH 3,6, dan 9. Hasil penelitian mengatakan naiknya pH akan berpengaruh pada proses fotokatalisis terutama pada jumlah pewarna yang teradsorpsi pada  $\text{TiO}_2$ . pH juga berpengaruh terhadap permukaan fotokatalis dimana

pada pH tinggi permukaan katalis menjadi bermuatan negatif, metilen biru merupakan jenis pewarna kationik sehingga pada pH tinggi akan terjadi adsorpsi yang lebih baik. Penelitian Hashemipour,dkk [23] dengan variasi pada pH 3,3 ; 7,7 ; 11,4 ; 13,3 menunjukkan meningkatnya persen degradasi yaitu 50, 70, 95, dan 98%. Penelitian yang dilakukan oleh Andari [37] menunjukkan pH optimum pada pH 11, adanya pengaruh pH mempengaruhi pembentukan OH\* yang mendegradasi senyawa warna. Pada pH asam pembentukan OH\* lebih sedikit dibanding pada pH basa disebabkan lambatnya pembentukan electron-hole. OH\* pada pH basa lebih banyak terbentuk (25-60°C) karena terdapat lebih banyak OH<sup>-</sup> sesuai persamaan pada 2.10.



Degradasi semakin meningkat dengan lamanya penyinaran, seperti pada fotodegradasi *methyl orange* menggunakan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-Zeolit. Semakin lama penyinaran maka fotokatalis akan menghasilkan lebih banyak OH\* yang mempengaruhi degradasi zat warna. Lamanya penyinaran menghasilkan lebih banyak e<sup>-</sup><sub>CB</sub> dan h<sup>+</sup><sub>VB</sub> yang menyebabkan bertambahnya OH\* [16]. Sanggioro,dkk [9] dalam penelitiannya tentang degradasi pewarna *C.I. Reactive Black 5* dan *C.I. Reactive Red 239* menggunakan fotokatalis TiO<sub>2</sub> 1 g.L<sup>-1</sup> pada menit ke 30 didapat persen degradasi sebesar 75% dan 79% hingga pada menit ke 45 didapat kenaikan persen degradasi menjadi 90% dan 93%.

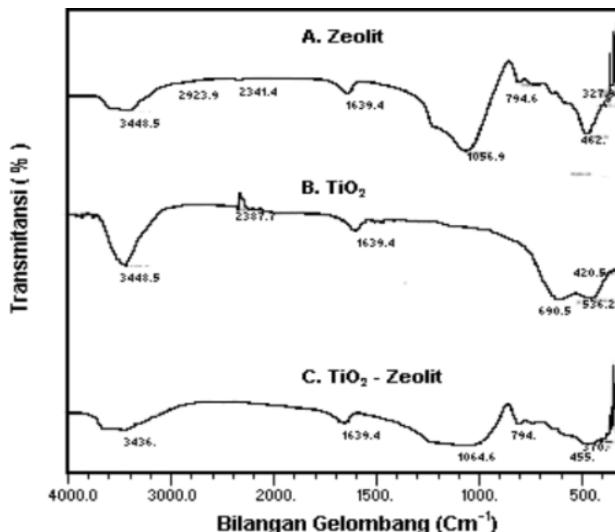
## 2.4 Karakterisasi TiO<sub>2</sub>N-Zeolit

### 2.4.1 FTIR (*Fourier Transform Infrared*)

Teknik FTIR menunjukkan jumlah energi yang memungkinkan sebuah molekul untuk meregang (*stretching*) dan vibrasi dalam fasa padatan. Identifikasi molekul secara kulitatif maupun kuantitatif dapat dilakukan karena gerak vibrasi molekul spesifik terhadap gugus fungsi [38]. FTIR biasa digunakan dalam identifikasi senyawa, elusidasi struktural, analisis kualitatif dari molekul yang tidak diketahui dan pengukuran sifat dasar molekul. Setiap senyawa memiliki spektrum yang berbeda-beda, untuk mengetahui senyawa

yang tidak diketahui dapat dibandingkan dengan spektrum senyawa yang telah diketahui, hasil positif jika kedua spektrum identik.

Terdapat 2 jenis vibrasi yaitu vibrasi tekuk (*bending*) dan ulur (*stretching*). *Bending* merupakan perubahan sudut antar atom sedangkan *stretching* merupakan perubahan jarak interatomik pada sumbu. Vibrasi *stretching* terjadi pada frekuensi yang lebih tinggi karena membutuhkan banyak energi untuk tarik ulur ikatan daripada tekuk ikatan [39].



Gambar 2.11: Spektra FTIR (A) Zeolit (B.) TiO<sub>2</sub>(C) TiO<sub>2</sub>-zeolit [40]

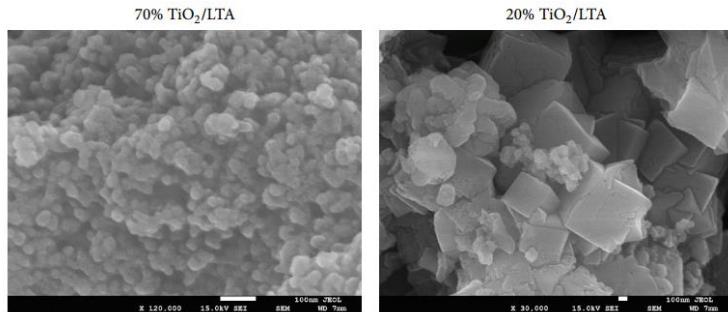
Spektra FTIR Zeolit, TiO<sub>2</sub>, dan TiO<sub>2</sub>-zeolit seperti yang terlihat pada Gambar 2.11, pada bilangan gelombang 1056,9 cm<sup>-1</sup>, 794,6 cm<sup>-1</sup> merupakan regangan asimetris ekstrernal dan regangan asimetris O-Si-O atau O-Al-O. Karakteristik ikatan Al-O dan Si-O terdapat pada bilangan gelombang 462,9 cm<sup>-1</sup>[40].

#### 2.4.2 SEM (*Scanning Elektron Microscopy*)

Karakterisasi menggunakan SEM digunakan untuk melihat struktur permukaan dari suatu padatan, dapat dilakukan perbesaran 20-500.000 kali dari wujud aslinya sehingga tampak jelas permukaan dari padatan sampel. Prinsip kerja SEM yaitu ketika berkas elektron berinteraksi dengan sampel sebagian direfleksikan sebagai (BSE)

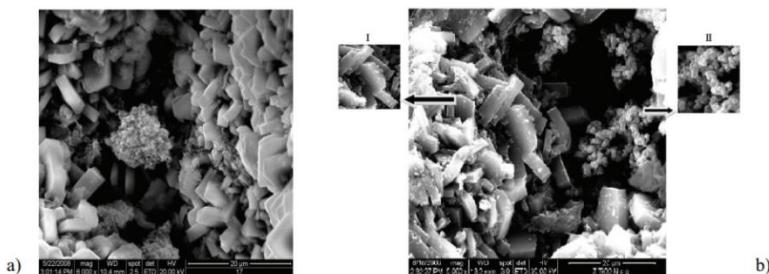
*backscattered electron* dan membebaskan sejumlah energi rendah (SE) *secondary electron*, SE ini akan diubah menjadi sinyal listrik yang akan menghasilkan gambar pada monitor, jumlah elektron yang berinteraksi dengan sampel sama dengan jumlah cahaya yang ditampilkan oleh monitor[41].

Hasil SEM pada sampel TiO<sub>2</sub>-zeolit Gambar 2.12 dengan variasi jumlah TiO<sub>2</sub>, pada 20% TiO<sub>2</sub> terlihat tersebar pada zeolit dan pada 70% terlihat lebih banyak TiO<sub>2</sub> [42].



**Gambar 2.12:** SEM 20 % dan 70% TiO<sub>2</sub> pada zeolite LTA [42]

Pada Gambar 2.13 menunjukkan morfologi permukaan Z-TiO<sub>2</sub> dan Z-TiO<sub>2</sub>-N, terlihat adanya TiO<sub>2</sub> yang tersebar random membentuk gumpalan pada permukaan dan sisi zeolite [43].



**Gambar 2.13:** Morfologi permukaan (a) Z-TiO<sub>2</sub> (b) Z-TiO<sub>2</sub>-N [43].

#### 2.4.3 SAA (*Surface Area Analyzer*)

Analisis luas permukaan sampel serbuk dapat dilakukan dengan SAA, alat ini bekerja menggunakan prinsip adsorpsi dan

desorpsi isothermis gas N<sub>2</sub> yang dialirkan pada sampel pada suhu N<sub>2</sub> cair. Perhitungan luas permukaan seperti pada persamaan (2.10) dilakukan dengan metode BET, dengan mengetahui volume gas yang berada pada sampel dan data hasil kenaikan tekanan. Volume gas diperoleh dari hasil siklus adsorpsi dan desorpsi yang menghasilkan variasi tekanan yang berbeda-beda, menggunakan persamaan gas ideal maka gas yang ada pada sampel dihitung sebagai volume gas. Prinsip perhitungannya dengan mengetahui volume gas adsorbat pada keadaan kosong atau tanpa sampel dan volume gas adsorbat yang tidak terserap oleh sampel, sehingga volume gas adsorbat yang ada pada sampel dapat diketahui. Dengan menggunakan data luas bagian molekul gas N<sub>2</sub>=16,2 A<sup>2</sup> dilakukan konversi satuan volume menjadi satuan luasan [44].

$$\frac{1}{X((P_o/P)-1)} = \frac{1}{XmC} + \frac{C-1}{XmC} \times \frac{P_o}{P} \quad (2.11)$$

Keterangan :

P/Po = tekanan adsorpsi relatif

P = tekanan kesetimbangan adsorpsi

P<sub>o</sub> = tekanan jenuh adsorpsi

C = tetapan energi adsorpsi

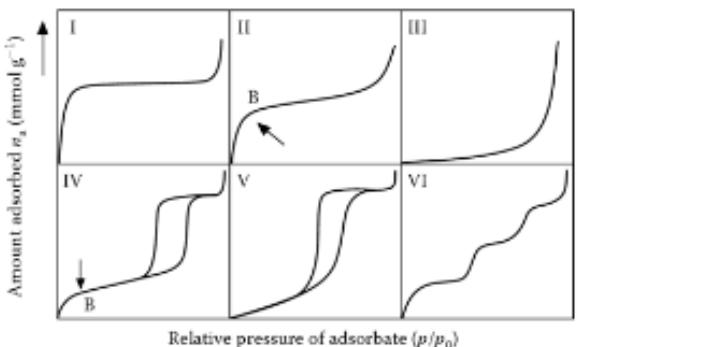
X<sub>m</sub> = berat gas yang diserap

X = berat gas yang diserap saat tekanan kesetimbangan P

Terdapat 6 tipe isotermis adsorpsi sesuai pada Gambar 2.X [45]:

- Tipe I: Tipe I disebut jenis *Langmuir Isoterm* yang menujukkan adsorpsi satu lapis, tipe jenis ini biasanya ditunjukkan oleh material berpori kecil kurang dari 2 nm yang termasuk jenis mikropori. Tipe ini ditunjukkan oleh kenaikan tajam pada tekanan relatif rendah yang terjadi pada mekanisme pengisian mikropori.
- Tipe II: Tipe dari adsorben tidak berpori (nonpori) atau padatan berpori besar (makropori) dan juga dimungkinkan pada material mikropori, tipe ini menunjukkan terjadinya adsorpsi *monolayer-multilayer* pada permukaan yang stabil

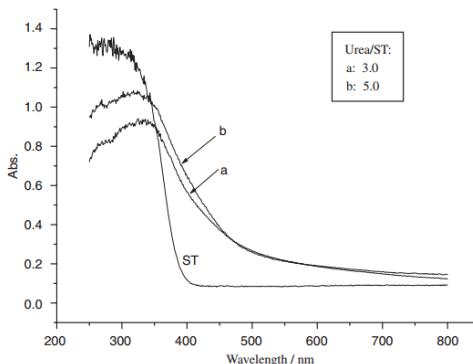
- Tipe III: Tipe isothermis adsorp material nonpori dan makropori namun dengan interaksi yang lemah, energy antara adsorbat dan adsorben hampir sama dengan tipe II
- Tipe IV: Kurva tipe IV hampir sama dengan tipe II yang dihasilkan dari padatan adsorben yang memiliki ukuran mesopori (2-50 nm), pada tipe ini terjadi *capillary condensation*
- Tipe V: Tipe isothermis adsorpsi material *nanoporous* dengan interaksi yang lemah antara adsorbat dan adsorben, tipe ini dapat juga dimiliki oleh material mesopori yang mengandung mikropori
- Tipe VI : Terjadi pada permukaan nonpori namun tidak terjadi pada material nanopori.



**Gambar 2.14:** Tipe isothermis adsorpsi [45]

#### 2.4.4 DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*)

Energi *band gap* pada suatu material dapat ditentukan menggunakan DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*), energi *band gap* menunjukkan energi antara pita valensi yang terisi elektron dan pita konduksi dalam keadaan tanpa elektron. Semikonduktor seperti TiO<sub>2</sub> memiliki energi *band gap* yang tidak terlalu besar. Sampel yang digunakan pada intrumentasi DRS merupakan padatan yang dipreparasi menggunakan serbuk BaSO<sub>4</sub> kemudian serbuk sampel disebar pada lapisan tipis menggunakan kaca. Data yang diperoleh dihitung menggunakan persamaan Kubelka-Munk serta dibuat kurva hubungan antara K/S dan panjang gelombang [46].



**Gambar 2.15:** Spektra DRS serbuk  $\text{TiO}_2\text{N}$  [29]

**Tabel 2.1:** Macam sinar dan rentang panjang gelombang [47]

Macam Sinar	Panjang Gelombang
Sinar X	10-100 pm
Ultra-violet jauh	10-200 nm
Ultra-violet dekat	200-400 nm
Sinar Tampak	400-750 nm
Infra-merah dekat	0,75-2 $\mu\text{m}$
Infra-merah tengah	2,5- 50 $\mu\text{m}$
Infra-merah jauh	50-1000 $\mu\text{m}$
Gelombang mikro	0,1-100 cm
Gelombang radio	1-1000 m

## 2.5 Hipotesis

1. Penggunaan fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{N}$ -Zeolit-Kitosan dapat mendegradasi larutan metilen biru.
2. Bertambahnya nilai pH meningkatkan persen degradasi metilen biru menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{N}$ -Zeolit- Kitosan
3. Semakin lama penirinan akan meningkatkan persen degradasi metilen biru menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{N}$ - Zeolit- Kitosan.

## **BAB III**

### **METODE PENELITIAN**

#### **3.1 Tempat dan Waktu Penelitian**

Tempat penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Anorganik, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA), Universitas Brawijaya, Malang. Waktu Penelitian dilaksanakan pada 2 Februari 2016 - 31 Mei 2016.

#### **3.2 Bahan dan Alat Penelitian**

##### **3.2.1 Bahan Penelitian**

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya zeolit alam Turen ,  $TiO_2$  (*pharmacy grade*), Urea p.a, Kitosan, metilen biru (Uni Chem), etanol 96%, aquades, aqua DM, NaOH , HCl (37% bj=1,19 b/mL),  $AgNO_3$ ,  $CH_3COOH$  98%

##### **3.2.2 Alat Penelitian**

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya peralatan gelas, neraca analitik *Mettler PE 300*, sonikator Branson 2210, mortar, cawan porselen, kertas saring, oven, desikator, oven *Fisher Scientific Isotemp 655 F*, tanur *Furnace 6000 Barnstead Thermolyne*, hot plate, *magnetic stirrer*, spektrofotometer UV-Visible Genesys 10S, FTIR Shimadzu Ir-Prestige 21, SAA NOVA 1000, SEM-EDX *Hitachi TM3000*, pH universal, pH metter *mettler toledo*, desikator, *syringe pump BYZ-8 10T*, *shaker*, ayakan 150 mesh, ayakan 200 mesh.

#### **3.3 Tahapan Penelitian**

Tahapan penelitian yang dilakukan adalah :

1. Preparasi zeolit alam
2. Sintesis fotokatalis  $TiO_2N$ -Zeolit-Kitosan
3. Pembuatan *beads* fotokatalis  $TiO_2N$ -Zeolit-Kitosan
4. Karakterisasi fotokatalis *beads*  $TiO_2N$ -Zeolit- Kitosan
5. Pembuatan larutan MB 20 mg/L dengan variasi pH
6. Uji fotodegradasi pengaruh pH dan lama penyinaran terhadap degradasi MB
7. Pengukuran konsentrasi MB sebelum dan setelah degradasi menggunakan spektrofotometer UV-Visible

## 8. Analisis data

### 3.4 Prosedur Kerja

#### 3.4.1 Preparasi Zeolit Alam

Zeolit alam sebanyak 300 g digerus menggunakan mortar kemudian berturut-turut dilakukan pengayakan dengan ayakan 150 *mesh*, dan 200 *mesh*. Hasil ayakan dicuci dengan akuades disertai pengadukan menggunakan magnetic *stirrer* kemudian disaring dan dikeringkan 110°C selama 2 jam. Ditimbang masing-masing 16 g hasil pencucian dimasukkan dalam erlenmeyer dengan penambahan 150 ml HCl 0,4 M pada masing-masing erlenmeyer, ditutup *alumunium foil* secara bersamaan dikocok menggunakan shaker selama 4 jam 100 rpm. Hasil pengocokan disaring dan dicuci dengan akuades sampai bebas ion Cl<sup>-</sup> menggunakan AgNO<sub>3</sub> 0,1 M hingga tidak terlihat adanya endapan. Zeolit yang tersaring dikeringkan 110°C 2 jam, ditimbang sampai berat konstan kemudian disimpan.

#### 3.4.2 Sintesis Fotokatalis TiO<sub>2</sub>N-Zeolit

Fotokatalis TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-kitosan dibuat dengan perbandingan TiO<sub>2</sub>:Urea (20:3), TiO<sub>2</sub> 2,4 g dicampurkan dengan urea 0,27 g disuspensikan ke dalam 5 ml akua DM. Campuran disonikasi selama 30 menit tanpa pemanasan, setelah 30 menit campuran diuapkan diatas hot plate hingga kering kemudian dioven. Dilakukan kalsinasi selama 2 jam pada suhu 300°C, hasil kalsinasi didinginkan dalam desikator kemudian ditimbang 2,4 g dan diimpregnasi ke dalam zeolit aktivasi 3 g ditambahkan 10 ml etanol absolut, *distirrer* diatas hot plate tanpa pemanasan selama 5 jam kemudian diuapkan dan dioven sampai benar-benar kering. Hasil dikalsinasi pada suhu 500°C selama 5 jam, didinginkan dalam desikator, dan disimpan.

#### 3.4.3 Pembuatan *Beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan

Kitosan 0,25 g *distirrer* dengan 9 ml asam asetat 1% selama 30 menit, ditambahkan 2,5 g TiO<sub>2</sub>N-Zeolit *distirrer* kembali selama 30 menit. TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan diteteskan ke dalam NaOH 0,4 M dengan bantuan alat *syringe pump*, *beads* yang terbentuk dikeringkan dalam oven dan disimpan dalam desikator.

### **3.4.4 Karakterisasi *Beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan**

#### **3.4.4.1 Karakterisasi *Beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan dengan FTIR**

Serbuk TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan dikarakterisasi menggunakan FTIR (*Fourier Transform Infrared spectroscopy*) pada bilangan gelombang 400-4000 cm<sup>-1</sup> untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada fotokatalis dengan menggunakan metode palet KBr.

#### **3.4.4.2 Karakterisasi *Beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan dengan SEM**

Karakterisasi menggunakan SEM digunakan untuk mengetahui struktur permukaan suatu padatan, padatan yang dikarakterisasi yaitu TiO<sub>2</sub>N-Zeolit serbuk dan *beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan dengan perbesaran 20-500.000 kali ukuran asli.

#### **3.4.4.3 Karakterisasi *Beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan dengan SAA**

Fotokatalis TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan dikarakterisasi dengan SAA untuk menganalisis luas permukaan sampel serbuk menggunakan prinsip adsorpsi dan desorpsi isothermis gas N<sub>2</sub> dan metode BET untuk menentukan luas permukaan.

#### **3.4.4.4 Karakterisasi *Beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan dengan DRS**

Sampel yang dikarakterisasi untuk mengetahui energi *band gap* dengan menggunakan DRS sampel yang dikarakterisasi yaitu TiO<sub>2</sub>N-Zeolit, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>N, dan TiO<sub>2</sub>N-Zeolit

### **3.4.5 Pembuatan Larutan MB 20 mg/L pH dengan Variasi pH**

Serbuk metilen biru 100 mg dilarutkan hingga 1L dengan aquades, diambil 200 ml ditambahkan HCl 0,05 M sampai pH 2 (diukur menggunakan pH meter) jika sudah menunjukkan pH 2 larutan diencerkan sampai 1L menggunakan larutan stok pH 2, hasil pengenceran disimpan. Dilakukan cara yang sama untuk membuat larutan metilen biru 20 mg/L pH 4, 6, 8, 10, dan 12 dengan menambahkan HCl 0,05 M untuk pH asam dan NaOH 0,05 M untuk pH basa.

### **3.4.6 Uji Fotodegradasi Pengaruh pH dan Lama Penyinaran Terhadap Degradasi MB**

Sepuluh gelas kaca yang telah diberi tanda batas 25 ml masing-masing diisi dengan 25 ml larutan metilen biru 20 mg/L pH 4 dan ditambahkan 0,1 g *beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan. Fotodegradasi

dilakukan di bawah sinar matahari selama 5 jam dimulai pukul 09.00-14.00 WIB. Setiap 1 jam sekali dilakukan penambahan aquades sampai batas tanda yang diberikan dan diambil untuk diukur konsentrasi larutan setelah degradasi dengan prosedur kerja sesuai pada lampiran (A.6.2). Untuk pH 6, 8, 10 dan 12 dilakukan dengan prosedur yang sama.

### **3.4.7 Pengukuran Konsentrasi MB**

#### **3.4.7.1 Pengukuran Panjang Gelombang Maksimum MB dengan Spektrofotometer UV-Visible**

Panjang gelombang maksimum ditentukan dengan mengukur absorbansi larutan metilen biru 10 mg/L pada range panjang gelombang 400-800 nm menggunakan spektrofotometer UV Vis

#### **3.4.7.2 Pembuatan Kurva Baku MB dengan Spektrofotometer UV-Visible**

Pengukuran absorbansi dilakukan pada larutan metilen biru dengan konsentrasi 0, 2, 4, 8, 10,dan 12 mg/L menggunakan spektrofotometer UV Visible. Hasil pengukuran absorbansi dan konsentrasi dibuat kurva baku untuk mendapatkan persamaan regresi linier.

#### **3.4.7.3 Penentuan Konsentrasi MB Sebelum dan Sesudah Degradasi pada Panjang Gelombang Maksimum**

Konsentrasi larutan sesudah dan sebelum degradasi diukur menggunakan spektrofotometer UV-Visible. Larutan dengan variasi pH tertentu dipipet 1 ml kemudian dinetralkan dengan penambahan NaOH 0,05 M atau HCl 0,05 M hingga mencapai pH metilen biru standar kemudian diencerkan sampai 10 ml, hasil diukur menggunakan spektrofotometer UV-Visible pada panjang gelombang maksimum yang dibaca sebagai absorbansi.

### **3.4.8 Analisis Data**

#### **3.4.8.1 Penentuan Konsentrasi MB Setelah Degradasi**

Konsentrasi metilen biru setelah degradasi dapat ditentukan dengan memplotkan nilai hasil pengukuran absorbansi larutan dalam persamaan kurva baku  $y = ax$  yang dikalikan dengan faktor pengenceran, sesuai persamaan (3.1) :

$$\text{Konsentrasi (mg/L)} = y/\alpha \times fp \quad (3.1)$$

$fp$  merupakan faktor pengenceran yang digunakan ,  $\alpha$  slope dari kurva dan  $y$  merupakan absorbansi yang didapat setelah pengukuran.

### 3.4.8.2 Perhitungan Degradasi MB (%)

Metilen biru yang terdegradasi ditentukan presentasenya dengan menggunakan persamaan (3.2) :

$$\text{Degradasi (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (3.2)$$

$C_0$  merupakan konsentrasi metilen biru awal sebelum degradasi dan  $C_t$  merupakan konsentrasi metilen biru setelah degradasi.

### 3.4.8.3 Uji F

Uji ini bertujuan untuk mengetahui ada tidaknya perbedaan rata-rata pada suatu data dengan bantuan standar nilai F tabel sebagai acuan dan pembanding.

**Tabel 3.1** Pola analisa uji F

Perlakuan	Ulangan			Total	Rata-rata
	1	2	3		
A	$Y_{11}$	$Y_{14}$	$Y_{13}$		
B					
C					
Total			$Y_{12}$		

Beda nyata setiap perlakuan ditentukan dengan membuat hipotesis nol ( $H_0$ ) dan hipotesis alternatif ( $H_1$ ). Jika didapat perhitungan  $F_{\text{hitung}} > F_{\text{table}}$  maka terdapat perbedaan nyata pada perlakuan.

### 3.4.8.4 Uji BNT

Perbedaan rata-rata atau nilai tengah suatu data dapat diketahui dengan analisis statistik uji BNT yang dapat dilakukan dengan bantuan *software spss*. Penarikan kesimpulan dari uji BNT adalah:

- Jika BNT ( $\alpha$ ) $<(X_A-X_B)$  menunjukkan adanya perbedaan
- Jika BNT ( $\alpha$ ) $>(X_A-X_B)$  menunjukkan tidak terdapat bedanya

## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **4.1 Preparasi Zeolit Alam**

Zeolit yang digunakan yaitu zeolit alam Turen, sebelum digunakan zeolit harus diaktivasi terlebih dahulu untuk menghilangkan pengotor dan memaksimalkan kerja zeolit. Aktivasi zeolit dilakukan dengan metode kimia-fisika. Metode aktivasi kimia tidak akan merusak struktur asli zeolit [48] yang dilakukan dengan menambahkan suatu reaksi kimia agar diperoleh pori-pori aktif [49], menggunakan asam HCl. Aktivasi dengan asam akan menyebabkan pertukaran kation dengan  $H^+$  [50]. Metode fisika dilakukan dengan pemanasan atau kalsinasi pada suhu  $110^0C$  selama 2 jam dan pengayakan. Tujuan aktivasi metode fisika yaitu untuk memperluas permukaan, menyeragamkan ukuran, memperbesar pori dan menghilangkan pengotor organik [50].

Zeolit alam digerus dan diayak menggunakan ayakan 150 *mesh* dan 200 *mesh* untuk menyeragamkan ukuran dan memperoleh zeolit dengan ukuran yang lebih kecil sehingga diperoleh luas permukaan yang lebih besar. Hasil ayakan dicuci dengan aquades disertai pengadukan menggunakan *stirrer* dan dikeringkan pada  $110^0C$  2 jam. Tujuan pencucian dengan aquades untuk menghilangkan pengotor yang bersifat polar. Zeolit hasil pencucian dan pengeringan ditambahkan HCl 0,4 M dan dikocok menggunakan *shaker*, penambahan asam bertujuan untuk menghilangkan pengotor anorganik seperti Na, K, Ca, Mg, dan Fe yang diharapkan akan digantikan oleh  $H^+$  melalui pertukaran kation [50]. Setelah penambahan asam perlu dilakukan penyaringan dan pencucian zeolit menggunakan aquades untuk menghilangkan ion  $Cl^-$  yang diuji menggunakan  $AgNO_3$ . Tidak adanya endapan putih pada filtrat setelah ditetesi  $AgNO_3$  penyaringan menunjukkan bahwa zeolit bebas ion  $Cl^-$ . Hasil pencucian merupakan zeolit aktivasi, selanjutnya dilakukan pemanasan pada  $110^0C$  selama 2 jam untuk menghilangkan kadar air pada zeolit. Zeolit aktivasi disimpan untuk selanjutnya digunakan pada proses impregnasi.

## **4.2 Sintesis Fotokatalis dan Pembuatan *Beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan**

TiO<sub>2</sub>N dibuat dari TiO<sub>2</sub> dan N sebagai sumber urea dengan perbandingan (20:3), dengan pelarut aqua DM. Campuran disonikasi selama 30 menit tanpa pemanasan untuk mempercepat reaksi antara TiO<sub>2</sub> dan N [51], memperkecil ukuran kristal [52,53], serta mempercepat pertumbuhan kristal. Hasil proses sonikasi kemudian dikalsinasi pada suhu 300<sup>0</sup>C selama 2 jam, kalsinasi bertujuan untuk menginduksi kristalisasi, menghilangkan pengotor organik, dan molekul air [54].

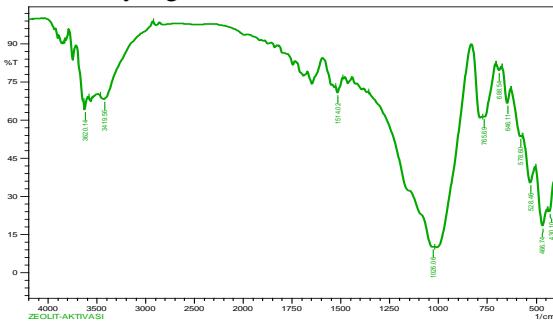
TiO<sub>2</sub>N-Zeolit dibuat dengan mencampurkan TiO<sub>2</sub>N dengan zeolit aktivasi dan etanol serta dilakukan pengadukan menggunakan *stirrer* selama 6 jam. Etanol digunakan untuk menghomogenkan larutan campuran [48]. TiO<sub>2</sub>N yang telah terimpregnasi pada zeolit kemudian dikalsinasi pada suhu 500<sup>0</sup>C selama 5 jam agar TiO<sub>2</sub>N terikat kuat pada zeolit dan menghilangkan molekul air. Pembuatan *Beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan dilakukan dengan mencampur sejumlah serbuk TiO<sub>2</sub>N-Zeolit hasil sintesis ke dalam gel kitosan. Gel kitosan merupakan campuran dari kitosan dan asam asetat, kitosan berfungsi sebagai perekat agar terbentuk bola-bola berukuran kecil (*beads*). Gel kitosan kemudian dicampur dengan serbuk TiO<sub>2</sub>N-Zeolit sehingga terbentuk larutan campuran. Pembuatan *beads* dilakukan dengan menggunakan alat *syringe pump* agar diperoleh *beads* dalam ukuran yang hampir sama. Hasil tetesan *syringe pump* ditampung ke dalam NaOH agar terbentuk beads yang keras dan tidak mudah hancur. Kitosan yang larut dalam asam asetat akan memiliki gugus NH<sub>3</sub><sup>+</sup> dengan muatan positif sehingga kitosan menjadi *polyelectrolyte* kation yang dapat bereaksi dengan senyawa poli anionik dengan membentuk agregat [55].

## **4.3 Karakterisasi *Beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan**

### **4.3.1 FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)**

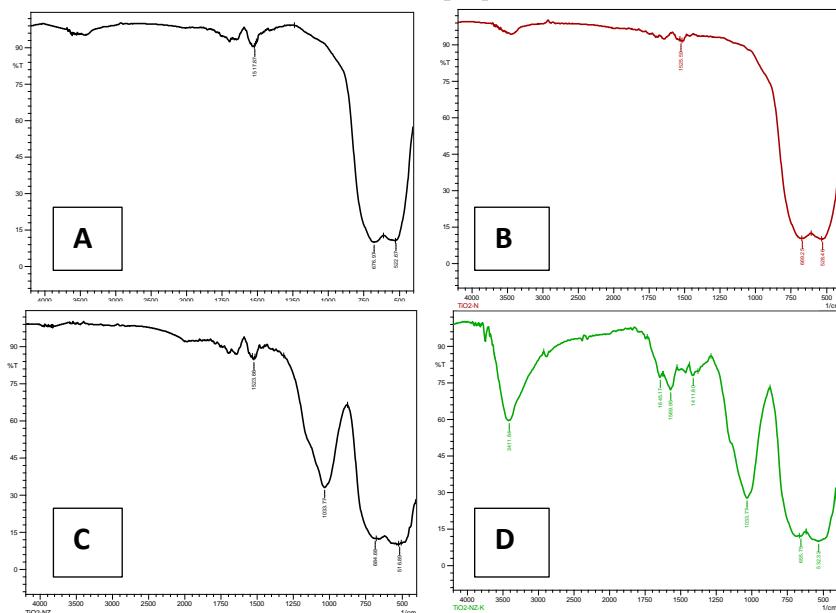
Spektra FTIR untuk zeolit aktivasi terdapat pada Gambar 4.1, pengukuran dilakukan pada bilangan gelombang 4000-500 cm<sup>-1</sup>. Puncak pada 3620,14 dan 3419,56 cm<sup>-1</sup> merupakan gugus OH pada zeolit yang terhidrasi, 1026,06 cm<sup>-1</sup> merupakan rentangan asimetris

O-Si-O atau O-Al-O,  $765,59\text{ cm}^{-1}$  merupakan puncak ikatan dari unit struktur utama zeolit yang berbentuk simetris [34].



**Gambar 4.1:** Spektra FTIR Zeolit Aktivasi

Pada puncak  $466,74\text{ cm}^{-1}$  dan  $430,10\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi tekuk dan vibrasi ikatan T-O [54], terdapat puncak OH tekuk pada bilangan gelombang  $1514,02\text{ cm}^{-1}$  [34]. Tipe perubahan intratetrahedral dan gerakan simetris Si-O-Al ditunjukkan oleh puncak pada  $646,11\text{ cm}^{-1}$  [56], puncak pada  $578,60$  dan  $528,4\text{ cm}^{-1}$  adalah vibrasi Si-O/ Al-O tekuk [57].



**Gambar 4.2:** Spektra FTIR (A)  $\text{TiO}_2$ , (B)  $\text{TiO}_2\text{N}$ , (C) $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit}$ , (D)  $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit-Kitosan}$

Hasil karakterisasi FTIR untuk  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{N}$ ,  $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit}$ ,  $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit-Kitosan}$  terdapat pada Gambar 4.2. Bilangan gelombang yang terdeteksi pada masing-masing sampel sesuai dengan pustaka terdapat pada Tabel 4.1, serapan khas zeolit ditunjukkan oleh adanya vibrasi Si, O, dan Al. Zeolit pada bilangan gelombang  $1026,06 \text{ cm}^{-1}$  merupakan rentangan asimetris O-Si-O/ O-Al-O,  $765,59 \text{ cm}^{-1}$  merupakan unit struktur zeolit berbentuk asimetris [58]. Gerakan Si-O-Al intratetrahedral terdapat pada  $646,11 \text{ cm}^{-1}$  [56],  $578,60 \text{ cm}^{-1}$  dan  $528,46 \text{ cm}^{-1}$  merupakan Si-O/ Al-O tekuk [57] sedangkan pada  $466,74 \text{ cm}^{-1}$  dan  $430,10 \text{ cm}^{-1}$  yaitu gerakan simetris Si-O-Al [58]. Serapan khas  $\text{TiO}_2$  terdapat pada  $676,97 \text{ cm}^{-1}$ ;  $669,25 \text{ cm}^{-1}$ ;  $684,86 \text{ cm}^{-1}$ , adanya N pada permukaan  $\text{TiO}_2$  terdeteksi pada bilangan gelombang  $1525,59 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{TiO}_2\text{N}$ ),  $1523,66 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit}$ ),  $1645,17 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1569,95 \text{ cm}^{-1}$  pada  $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit-Kitosan}$  [34]. Adanya kitosan pada zeolit ditandai oleh serapan pada bilangan  $3411,84 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan gugus OH terhidrasi dari kitosan [58].

#### 4.3.2 SAA (*Surface Area Analyzer*)

Analisis volume pori, rerata jejari pori, dan luas permukaan ditentukan dengan karakterisasi menggunakan SAA (*Surface Area Analyzer*). Luas permukaan ditentukan dengan metode Branauer-Emmet-Teller (BET), dengan mengetahui data hasil kenaikan tekanan dan volume gas yang berada pada sampel. SAA memanfaatkan prinsip adsorpsi dan desorpsi isothermis gas  $\text{N}_2$  yang dialirkan ke sampel pada suhu  $\text{N}_2$  cair [44]. Sampel yang dikarakterisasi yaitu, zeolit alam, zeolit aktivasi,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit}$ , dan  $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit-Kitosan}$ , hasil karakterisasi terdapat pada Tabel 4.2. Besarnya total volume pori dan luas permukaan spesifik zeolit menunjukkan belum terisinya permukaan pori-pori zeolit, impregnasi  $\text{TiO}_2$  pada zeolit menyebabkan penurunan luas permukaan yang menunjukkan  $\text{TiO}_2$  telah terdistribusi pada permukaan zeolit [59].

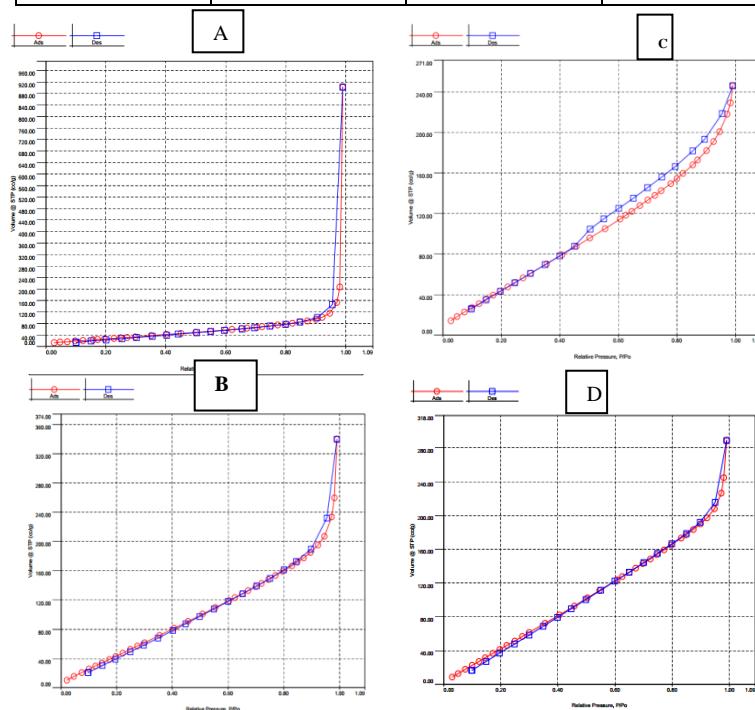
Luas permukaan zeolit aktivasi lebih besar dibanding dengan zeolit alam yang disebabkan telah hilangnya pengotor pada proses aktivasi zeolit menggunakan asam, hal ini menunjukkan kemampuan adsorpsi zeolit yang semakin baik dengan bertambahnya luas permukaan [60].

**Tabel 4.1:** Data Hubungan Hasil Spektra FTIR dengan Pustaka

Pustaka	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )					Jenis Vibrasi	
	Hasil Penelitian						
	Zeolit Aktivasi	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> N	TiO <sub>2</sub> N-Zeolit	TiO <sub>2</sub> N-Zeolit-Kitosan		
3600-3650 [61]	3620,14					Vibrasi Ulur OH	
3448,72 [38]	3419,56				3411,84	Gugus OH Terhidrasi	
1645 [55]					1645,17	Vibrasi stretching amida sekunder (-C=O)	
1560 [62]					1569,95	NH bending	
1250-1650 [34]			1525,59	1523,66		N pada permukaan TiO <sub>2</sub>	
1517,87 [34]	1514,02	1517,87			1411,80	OH tekuk dan ikatan	
1045,3 [58]	1026,06			1033,77	1033,77	Rentangan asimetris O-Si-O / O-Al-O	
794,6 [58]	765,59					Unit struktur zeolit berbentuk simetris	
640 [56]	646,11				655,75	Si-O-Al intratetrahedral	
670-735 [34]		676,97	669,25	684,68		Serapan Khas TiO <sub>2</sub>	
500-650 [57]	578,60 dan 528,46					Si-O/ Al-O tekuk	
523,88 [63]		522,67				Vibrasi Ti-O	
505,31-680,83 [64]			528,46	516,89	532,32	Serapan Ti-N	
464 [56] ; 470,6 [58]	466,74 dan 430,10					Gerakan simetris Si-O-Al	

**Tabel 4.2:** Hasil karakterisasi SAA

Sampel	Luas Permukaan Spesifik ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Rerata Jejari Pori ( $\text{\AA}$ )	Total Volume Pori ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
Zeolit Alam	244,233	30,03	0,367
Zeolit Aktivasi asam	251,686	30,23	0,38
$\text{TiO}_2$	119,242	234,03	1,395
$\text{TiO}_2\text{N-Zeolit}$	273,997	38,37	0,525
$\text{TiO}_2\text{N-Zeolit-Kitosan}$	306,275	29,13	0,446

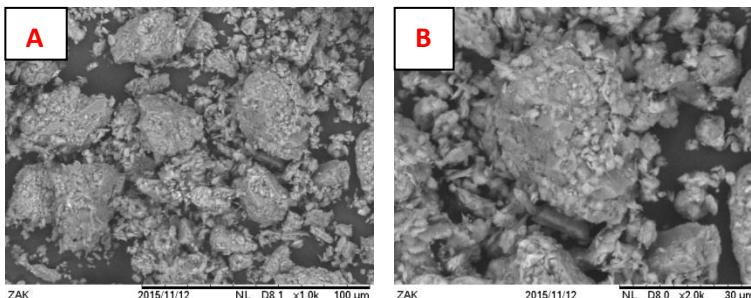


**Gambar 4.3:** Grafik Isothermis a)  $\text{TiO}_2$  b) Zeolit Aktivasi Asam  
c)  $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit}$  d)  $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit Kitosan}$

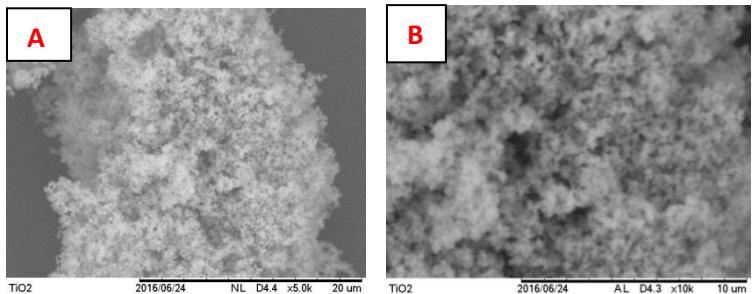
Pada Gambar 4.3 a menunjukkan klasifikasi tipe isoterm adsorpsi tipe III sesuai pada Gambar 2.14 yang menunjukkan dengan bertambahnya tekanan maka semakin banyak pula kuantitas adsorben pada tipe ini interaksi adsorben lebih kecil dibanding interaksi adsorbat-adsorbat. Gambar 4.3 b, c, dan d merupakan profil isotermis adsorpsi tipe IV sesuai pada Gambar 2.14 yang memiliki ciri hampir sama dengan tipe II dan menunjukkan ukuran mesopori (2-50 nm) [66]. Bertambahnya tekanan relative disertai dengan bertambahnya adsorbat yang masuk ke dalam pori material [45].

#### 4.3.3 SEM-EDX (*Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray*)

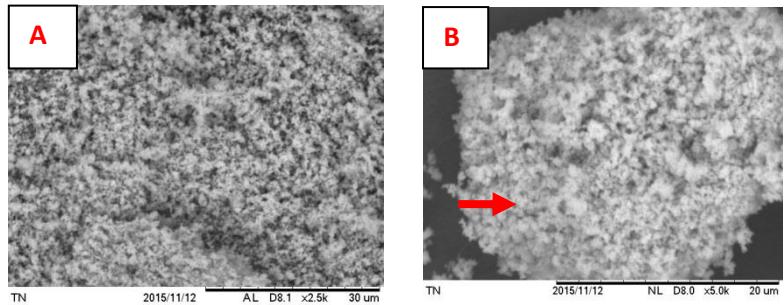
Karakterisasi SEM-EDX dilakukan untuk mengetahui perubahan morfologi permukaan dan komposisi sampel melalui perbesaran 20-500.000 kali wujud asli [41]. Morfologi permukaan sampel yang dianalisis terdapat pada Gambar 4.4-4.8, struktur permukaan zeolit terlihat seperti butiran-butiran dengan sedikit serabut. Pada Gambar 4.5 permukaan  $\text{TiO}_2$  terlihat sedikit berongga yang kemudian terlihat terisi oleh N terlihat pada Gambar 4.6. Morfologi permukaan  $\text{TiO}_2\text{N-Zeolit}$  menunjukkan adanya  $\text{TiO}_2\text{N}$  yang tersebar merata pada permukaan zeolit, dan kitosan pada fotokatalis terlihat dengan adanya serabut seperti jarum pada Gambar 4.8.



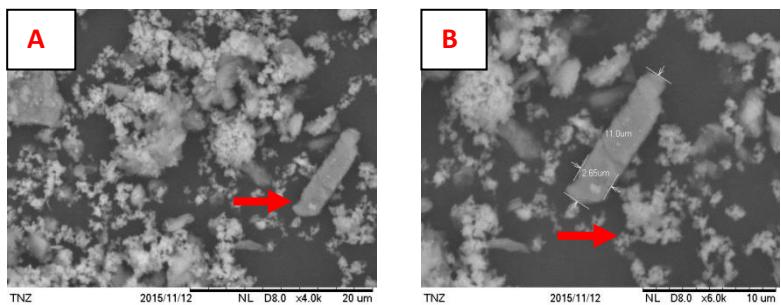
**Gambar 4.4:** Morfologi permukaan Zeolit aktivasi asam a) 1000x b) 2000x



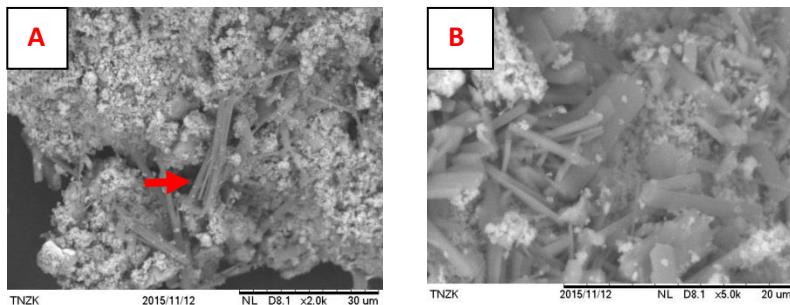
**Gambar 4.5:** Morfologi permukaan a) TiO<sub>2</sub> 5000x b) 10000x



**Gambar 4.6:** Morfologi permukaan a) TiO<sub>2</sub>N 2500x b) 5000x



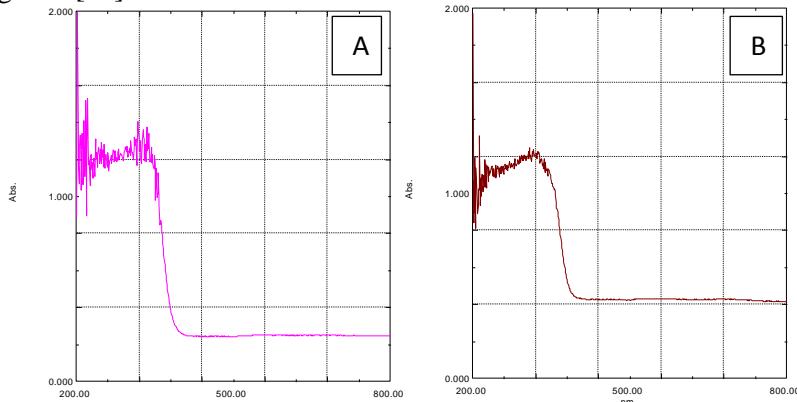
**Gambar 4.7:** Morfologi permukaan TiO<sub>2</sub>N-Zeolit (a) 4000x (b) 6000x



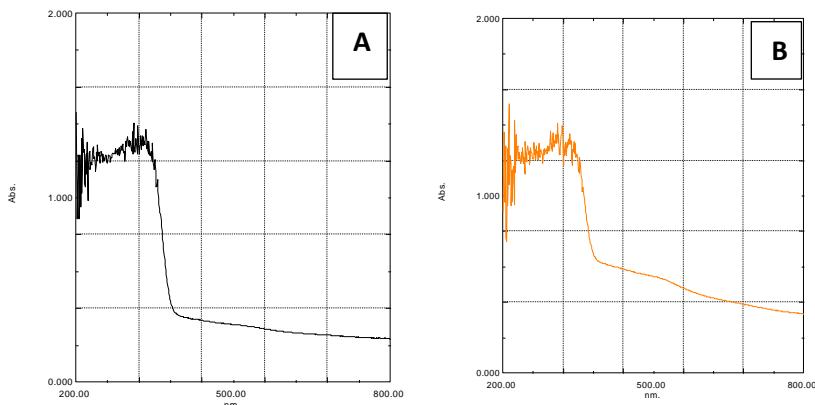
**Gambar 4.8:** Morfologi permukaan TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan  
(a) 2000x (b) 5000x

#### 4.3.4 DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*)

Energi *band gap* suatu material dapat diukur menggunakan DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*), yang merupakan jarak antara pita valensi dan pita konduksi. Data yang diperoleh dari hasil karakterisasi kemudian diolah dengan membuat kurva hubungan antara panjang gelombang dan K/S untuk mengetahui persamaan grafik [46].



**Gambar 4.9:** Grafik hubungan panjang gelombang dan Absorbansi (A) TiO<sub>2</sub> (B) TiO<sub>2</sub>N



**Gambar 4.10:** Grafik hubungan panjang gelombang dan Absorbansi (A)  $\text{TiO}_2$  N-Zeolit (B)  $\text{TiO}_2\text{N}$ -Zeolit-Kitosan

Pada Gambar 4.9 dan 4.10 dapat diketahui profil absorbansi masing-masing sampel. Penurunan absorbansi pada semua sampel terjadi pada panjang gelombang pada range 400-300 nm namun memberikan hasil absorbansi yang berbeda-beda disetiap profil. Persamaan garis masing-masing sampel diketahui melalui perhitungan sesuai pada Lampiran C.3.3 dengan hasil pada Tabel 4.3 dapat diketahui energi *band gap* dan panjang gelombang tepi masing-masing sampel

**Tabel 4.3:** Hasil perhitungan energi *band gap*

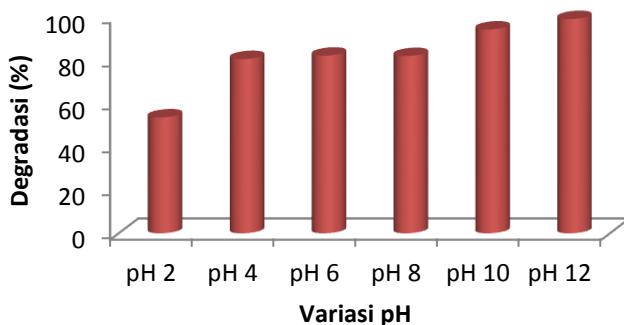
	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2\text{N}$	$\text{TiO}_2\text{N}$ -Zeolit	$\text{TiO}_2\text{N}$ -Zeolit-Kitosan
Panjang Gelombang (nm)	373,41	401	357,7	381,29
Energi <i>band gap</i> (eV)	3,28	3,09	3,30	3,2

*Band gap*  $\text{TiO}_2$  3,28 eV sesuai dengan literatur yaitu 3,2 eV (387 nm) [9,10,11]. Adanya dopan N pada  $\text{TiO}_2$  menyebabkan pergeseran ke panjang gelombang yang lebih besar yang disebut

pergeseran *Red Shift* dengan nilai band gap yang turun[34], hal ini disebabkan karena terbentuknya *mid gap* antara pita valensi dan pita konduksi pada semikonduktor TiO<sub>2</sub>. Terbentuknya *mid gap* merupakan hasil hibridisasi orbital 2p N dan 2p O [26]. Penurunan energi *band gap* dengan adanya dopan N sesuai dengan penelitian Permatasari [34], yang memperoleh penurunan energi *band gap* TiO<sub>2</sub> 3,354 eV (370 nm) menjadi 3,34 eV. Zeolit yang ditambahkan menaikkan energi *band gap* menjadi 3,3 eV, penambahan kitosan pada pembuatan *beads* menyebabkan penurunan energi *band gap* menjadi 3,2 eV dengan serapan maksimum pada 381,29 nm. Kitosan murni memiliki energi *band gap* 1,6-2,32 eV [65], dimungkinkan adanya N pada kitosan mempengaruhi penurunan *band gap* dari *beads* fotokatalis TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan.

#### 4.4 Pengaruh pH Terhadap Degradasi Metilen Biru

Hasil degradasi larutan metilen biru 20 mg/L dengan variasi pH (4, 6, 8, 10, 12) ditambahkan dengan *beads* fotokatalis TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan 0,1 g dan disinari selama 3 jam di bawah sinar matahari terdapat pada Gambar 4.11 yang menunjukkan hubungan antara hasil degradasi metilen biru dengan variasi pH. pH asam diwakili oleh pH 2, 4 dan 6 dengan persen degradasi pada jam ke 3 sebesar 53,6; 80,5 dan 82%, pH asam menyebabkan TiO<sub>2</sub> bermuatan positif sesuai pada persamaan (2.1) [24]:



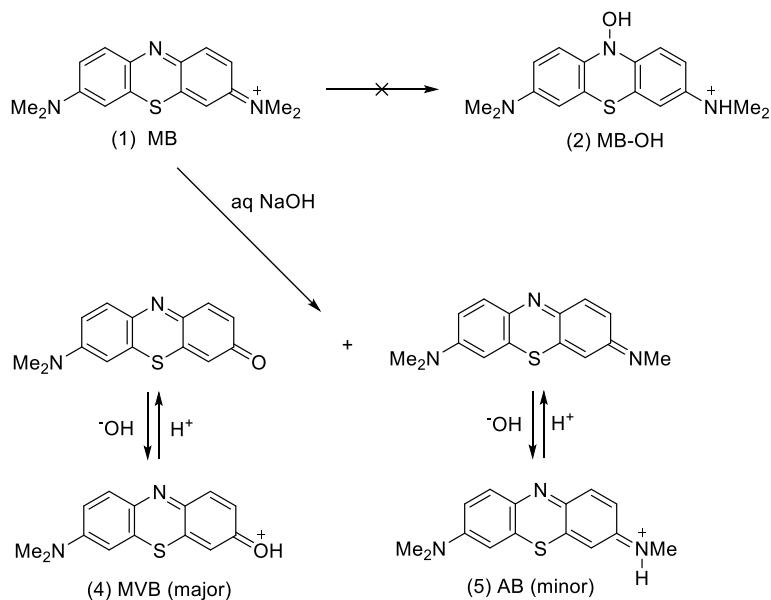
**Gambar 4.10:** Kurva hubungan pH dan degradasi MB

pH<sub>pzc</sub> TiO<sub>2</sub> yaitu 6,25 pada keadaan ini TiO<sub>2</sub> akan lebih banyak berinteraksi dengan H<sup>+</sup> yang menyebabkan permukaan TiO<sub>2</sub>

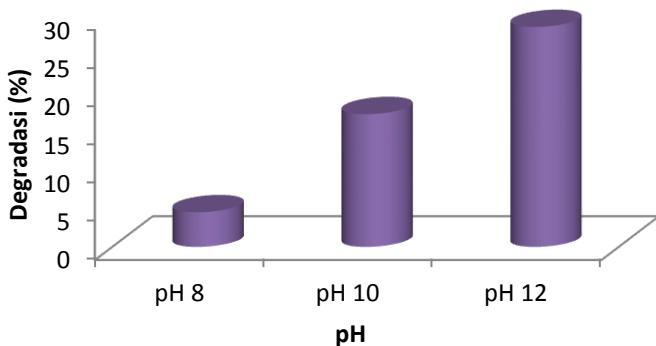
bermuatan positif. Metilen biru pada larutan *aqueos* juga bermuatan positif [20] sehingga reaksi antar muatan positif cenderung tidak disukai yang menyebabkan persen degradasi kurang optimum. pH 8, 10, dan 12 yang mewakili kondisi pH basa, pada jam ke 3 berturut-turut memiliki persen degradasi 81,9 ; 94 dan 98,9 %. Pada pH basa diperoleh persen degradasi yang lebih optimum dibandingkan pada pH asam, hal ini disebabkan oleh keadaan permukaan TiO<sub>2</sub> yang bermuatan negatif sesuai pada persamaan (2.2) [9, 23, 24] sehingga cenderung disukai reaksi dengan metilen biru yang bermuatan positif pada larutan *aqueos* dengan hasil persen degradasi yang lebih besar.

Degradasi yang lebih tinggi disebabkan lebih banyaknya pembentukan OH\* yang mampu mendegradasi senyawa warna sesuai persamaan (2.10). OH\* merupakan agen pengoksidasi kuat ( $\pm 2,8$  V) sehingga mampu mengoksidasi senyawa warna [34]. Hasil pengukuran panjang gelombang larutan metilen biru dengan pelarut akuades pada pH 12 yaitu 589,50 nm yang bergeser ke panjang gelombang yang lebih rendah. Hal tersebut sesuai dengan penelitian Jamal,dkk yang menunjukkan panjang gelombang metilen biru pada pelarut toluena yaitu 580 nm. Adanya perubahan struktur dari metilen biru dipengaruhi oleh OH akibat penambahan NaOH yang mampu menyebabkan terjadinya perubahan warna pada metilen biru, terutama pada pH tinggi . Warna larutan metilen biru akan berubah secara perlahan (biru→ungu→pink→tidak berwarna) dengan bertambahnya waktu akan terbentuk Metilen Violet Bernsthen (MVB) [66].

Perubahan struktur metilen biru pada larutan basa terdapat pada Gambar 4.12 dengan hasil utama MVB [67]. Hasil penelitian pada Gambar 4.13 menunjukkan terjadinya perubahan warna pada metilen biru yang disinari tanpa penambahan *beads* fotokatalis dengan persen degradasi pada pH 8, 10 dan 12 yaitu 4,5; 17,32; dan 28,68%.



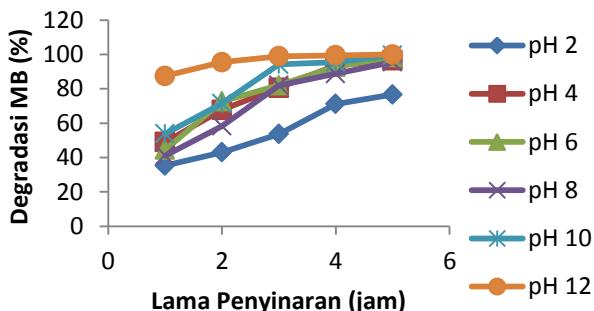
**Gambar 4.12:** reaksi MB pada pH basa [61]



**Gambar 4.13:** Kurva hubungan pH dan degradasi MB

#### 4.5 Pengaruh Lama Penyinaran Terhadap Degradasi Metilen Biru

Penanganan limbah warna metilen biru dapat dilakukan secara fotokatalitik menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{-Zeolit-Kitosan}$ .  $\text{TiO}_2$  yang memiliki energi band gap sebesar 3,2 eV setara dengan [9, 10, 11], apabila dikenai foton ( $h\nu < 387\text{nm}$ ) yang sama atau lebih besar dari energi band gap  $\text{TiO}_2$  maka elektron pada pita valensi akan tereksitasi ke pita konduksi, sehingga terbentuk hole pada pita valensi ( $h^+_{VB}$ ) dan ( $e^-_{CB}$ ) pada pita konduksi.  $h^+_{VB}$  akan bereaksi dengan  $\text{H}_2\text{O}$  membentuk  $\text{OH}^*$  dan  $\text{H}^+$ ,  $h^+_{VB}$  juga bereaksi dengan  $\text{OH}^-$  membentuk  $\text{OH}^*$  sedangkan  $e^-_{CB}$  bereaksi dengan  $\text{O}_2$  membentuk  $\text{O}_2^{-*}$  yang dinetralisasi dengan  $\text{H}_2\text{O}$  membentuk  $\text{OH}^*$ ;  $\text{OH}^-$  dan  $\text{O}_2$  seperti pada reaksi (2.3)-(2.9).  $\text{OH}^*$  yang akan berperan mendegradasi metilen biru, selain itu ( $h^+_{VB}$ ) dan ( $e^-_{CB}$ ) juga dapat berperan mendegradasi bahan organik dan mengubahnya menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  [34].



Gambar 4.14: Kurva hubungan lama penyinaran dan degradasi

Kurva pada Gambar 4.14 menunjukkan bahwa diperoleh degradasi yang semakin tinggi dengan bertambahnya waktu penyinaran. Degradasi tertinggi ditunjukkan pada jam ke 4 oleh masing-masing pH. Hal ini disebabkan lamanya waktu lebih banyak terbentuk  $\text{OH}^*$  yang mampu mendegradasi senyawa warna. Semakin lama waktu penyinaran maka  $\text{TiO}_2$  akan menangkap lebih banyak foton dan menghasilkan lebih banyak  $\text{OH}^*$  [16]. Berdasarkan hasil penelitian diperoleh persen degradasi berbanding lurus dengan lama waktu penyinaran, kondisi optiomum diperoleh pada jam ke 4 pada

pH 2, 4, 6, 8, 10, dan 12 berturut-turut 71; 93,6; 92,8; 88,7; 95,4 dan 99,4 %.

Hasil uji F pada lampiran Tabel C.17,  $F_{hitung} > F_{tabel}$  yang berarti lama penyinaran berbeda nyata terhadap degradasi metilen biru. Beda nyata lama penyinaran dilakukan uji lanjut menggunakan uji BNT, berdasarkan hasil uji pada lampiran Tabel C.18 lama penyinaran optimum yaitu pada jam ke 4 dengan signifikansi yang lebih kecil dari 0,05%.

## **BAB V**

### **PENUTUP**

#### **5.1 Kesimpulan**

Berdasarkan hasil penelitian serta pembahasan dapat disimpulkan:

1. Luas permukaan *beads* fotokatalis TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan 306,275 m<sup>2</sup>/g, rerata jejari pori 29,13 Å dan total volume pori 0,446 cm<sup>3</sup>/g. Gugus fungsi yang terdapat dalam *beads* diantaranya Si-O-Al dari zeolit, Ti-N, gugus OH dan N-H. Perubahan struktur dan morfologi menunjukkan terbentuknya *beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan yang terlihat jelas. Energi *band gap* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan yaitu 3,2 eV (381,29 nm).
2. pH larutan metilen biru memengaruhi hasil degradasi, semakin tinggi pH akan diperoleh degradasi yang lebih besar. Pada pH basa diperoleh degradasi optimum pada pH 12 yaitu 98,9 %.
3. Semakin lama waktu penyinaran akan diperoleh hasil degradasi yang semakin besar, namun cenderung konstan pada jam 4 yang dibuktikan dengan tidak terdapat beda nyata sesuai uji statistik.

#### **5.2 Saran**

Diharapkan pada penelitian selanjutnya dilakukan karakterisasi hasil degradasi agar diketahui senyawa yang terbentuk setelah proses degradasi dan dilakukan penelitian menggunakan limbah hasil penelitian

## DAFTAR PUSTAKA

1. Halim, H.S.A., Nasr, F.A., Doma, H.S., dan El-Shafai, S.A., 2004, **Chemical Industry Wastewater Treatment**, TESCE, Vol.30, No.2.
2. Mulugeta, M. dan Lelisa, B., 2014, **Removal of Methylene Blue (Mb) Dye from Aqueos Solution by Bioadsorption onto Untreated *Parthenium hysterophorus* Weed**, *Modern Chemistry and Applications* 2:4
3. Oguzie, E.E., Onuoha, G.N., dan Onuchukwu, A.I., 2004, **Inhibitory Mechanism of Mild Steel Corrosion in 2M Sulphuric Acid Solution by Methylen Blue Dye**, *Materials Chemistry and Physics.*, 89, 305-311.
4. Hidayat, W., 2008, **Teknologi Pengolahan Air Limbah**, Majari Magazine, Jakarta.
5. Demiral, I., dan Samdan, C.A., 2015, **Removal of Methylene Blue with Activated Carbon Obtained from Pumpkin Seed Shell**, *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, Vol.2, No.3.
6. Herrman, J.M., dkk, 2002, **Photocatalytic Degradation of Various Types of Dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated Titania**, *Applied Catalysis B: Environmental* 39, 75-90.
7. Manurung, R., Hasibuan, R., dan Irvan., 2004, **Perombakan Zat WARNA Azo reaktif Secara Anaerob-Aerob**, **Fakultas Teknik**, Jurusan Teknik Kimia, Universitas Sumatera Utara.
8. Fajriati, I., Mudasir., dan Wahyuni, E.T., 2014,

**Photocatalytic decolorization Study Of Methyl Orange by TiO<sub>2</sub>-Chitosan Nanocomposites, Indo. J. Chem, Vol.14, No.3, 209-218.**

9. Saggioro, E.M., dkk, 2011, **Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the Remediation of Model Textile Wastewater Containing Azo Dyes, Molecules**, 16, 10370-10386.
10. Liao, H. dan Reitberger, T., 2013, **Generation of Free OH<sub>aq</sub> Radicals by Black Light Illumination of Degussa (Evonik) P25 TuI2 Aqueous Suspensions, Catalysts**, 3, 418-443.
11. Jung, S.J.,dkk, 2014, **TiO<sub>2</sub> Anatase with a Bandgap in the Visible Region, Nano Letters.**
12. Morawski, A.W., Wawrzyniak, B., Janus, M., dan Grzmil, B., 2007, **Preparation of the TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Using Pressurized Ammonia, Polish Journal of Chemical Technology**, Vol.9, No.1, 51-56.
13. Sani, A.A., Rakhmawaty,D., dan Rostika, A., 2009, **Pembuatan Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-Zeolit Alam Asal Tasikmalaya untuk Fotodegradasi Methylene Blue, Jurnal Zeolit Indonesia**, Vol. 8 No.1
14. Hameed, B.H., dan Akpan, U.G., 2009, **Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO<sub>2</sub>-based Photocatalysts : A review, Journal of Hazardous Material** 170, 520-529.
15. Morawski, A.W., Bubacz, K., Choina, J., dan Dolat, D., 2010, **Methylene Blue and Phenol Photocatalytic Degradation on Nanoparticles of Anatase TiO<sub>2</sub>, Polish Journal of Environment Study** Vol. 19 No.4, 685-691

16. Ramadhana, A.K.K., Wardhani, S., dan Purwonugroho, D., 2013, **Fotodegradasi Zat Warna Methyl Orange Menggunakan TiO<sub>2</sub>-Zeolit dengan Penambahan Ion Persulfat**, *Kimia Student Journal*, Vol. 1, No 2, pp. 168-174.
17. Wardhani, S., dkk, 2016, **Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using TiO<sub>2</sub>-Natural Zeolite as A Photocatalyst**, *J.Pure App.Chem*, Vol.5, No.1, 19-27.
18. Hamdaoui, O., dan Chiha, M., 2006, **Removal Of Methylene Blue From Aqueous Solution By Wheat Bran**, *Acta Chimica Slovenia*, Vol.54, No.2, 407-418.
19. Ashour, Sheikha.S., 2010, **Kinetic and Equilibrium Adsorption of Methylene Blue and Remazol Dyes onto Steam-Activated Carbons Developed From Date Pits**, *Journal of Saudi Chemical Society* 14, 47-53.
20. Lee, B., Jeon, Y., dan Kwon, J., 2006, **Study on pH Sensor using Methylene Blue Adsorption and A Long-Period Optical Fiber Grating Pair**, *Journal of the Optical Society of Korea*, Vol.10, No.1, 28-32.
21. Faghihian, H., dan Bahranifard, A., 2011, **Application of TiO<sub>2</sub>-zeolite as Photocatalyst for Some Organic Pollutants**, *Iranian Journal of Catalysis* 1, 45-50
22. Chou, J.-C. dan Liao, L.P., 2005, **Study on PH at The Point of Zero Charge of TiO<sub>2</sub> pH ion-Sensitive Field Effect Transistor Made by the Sputtering Method**, *Thin Solid Films*, 476, 157-161.
23. Hashemipour, H., Mirzaee, M., dan Salehi, M., 2012, **Experimental Study of Influencing Factors and Kinetics in Catalytic Removal of Methylene Blue**

**with TiO<sub>2</sub> Nanopowder, American Journal of Environmental Engineering, Vol.2, No.1, 1-7.**

24. Ahmed, S., dkk, 2011, **Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Water : a review, Water, Air, & Soil Polution, 215(1-4), p.3.**
25. Kobayashi, M., Osada, M., Kato, H., dan Kakihana, M., 2014, **Design of Crystal Structure, Morphologies and Functionalities of Titanium Oxide Using Water-soluble Complexes and Molecular Control Agents, Polymer Journal, 1-6.**
26. Paola, A.D., Bellardita, M., dan Palmisano, L., 2013, **Brookite, the least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, Catalysts, 3, 36-73.**
27. Dorian, A.H.H. dan Charles, C.S., 2011, **Review of The Anatase to Rutile Phase Transformation, J Mater Sci, 46, 855-874.**
28. Zaleska, A., 2008, **Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review, Recent Patents on Engineering, 2, 157-164.**
29. Shangguan, W., Yuan, J., Chen, M., dan Shi, J., 2006, **Preparations and Photocatalytic Hydrogen Evolution of N-doped TiO<sub>2</sub> from Urea and Titanium Tetrachloride, International Journal of Hydrogen Energy, 31, 1326-1331.**
30. Yan, Z., dkk, 2010, **Preparation of Highly Visible-light Active N-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, Journal of Material Chemistry, 20, 5301-5309.**
31. Lin, Y.T., dkk, 2013, **The Synergistic Effect of Nitrogen Dopant and Calcination Temperature on the Visible-Light-Induced Photoactivity of N-Doped TiO<sub>2</sub>, International Journal of Photoenergy,**

<http://www.hindawi.com/journals/ijp/2013/268723/>,  
diakses tgl 4 Maret 2016.

32. Fatimah, I., dan Wijaya, K., **Sintesis TiO<sub>2</sub>-Zeolit Sebagai Fotokatalis Pada Pengolahan Limbah Cair Industri Tapioka Secara Adsorpsi-Fotodegradasi, TEKNOIN**, Vol.10, No.4, 257-267
33. Erwan, A dan Pujiastuti, C.,2007, **Pengaruh Ukuran Zeolit dan Penambahan NaEDTA Pada Penyerapan Logam Zn dalam Limbah Elektroplating, Makalah Seminar Nasional Soebardjo Brotohardjono, Pengolahan Sumber daya Alam Terbarukan**, Surabaya.
34. Permatasari, O.D., 2015, **Pengaruh Komposisi N Pada Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N dan Volume H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% terhadap Degradasi Methyl Orange Secara Fotokatalitik, Skripsi**, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Brawijaya, Malang
35. Guillard, C., dkk, 2003, **Influence of Chemical Structure of Dyes, of pH and of Inorganic Salts on their Photocatalytic Degradation by TiO<sub>2</sub> Comparison of the Efficiency of Powder and Supported TiO<sub>2</sub>, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 158, 27-36
36. Houas, A, dkk, 2001, **Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water, Applied Catalysis B: Environmental**, 31, 145-157.
37. Andari, N.D., 2014, **Studi Pengaruh dan pH terhadap Degradasi Metilen Biru Menggunakan Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-Zeolit, Skripsi**, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang.

38. El-Rassy, H., dan Oweini, R.A., 2009, **Synthesis and Characterization by FTIR Spectroscopy of Silica Aerogels Prepared Using Several Si(OR)<sub>4</sub> and R”Si(OR')<sub>3</sub> Precursors**, *Journal of Molecular Structure* 919, 140-145.
39. Gaffney, J.S., Marley, N.M., dan Jones, D.E., 2012, **Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, Characterization of Materials**, edited by Elton N.Kaufmann. Copyright John Wiley & Sons, Inc.
40. Utubira, Y., Wijaya, K., Triyono, dan Sugiharto, E., 2006, **Preparation and Characterization of TiO<sub>2</sub>-Zeolite and its Application To Degrade Textile Wastewater by Photocatalytic Method**, *Indo J.Chem*, Vol. 6, No.3, 231-237.
41. Anggraeni, N.D., 2008, **Analisa SEM (Scanning Electron Microscopy) dalam Pemantauan Proses Oksidasi Magnetite Menjadi Hematite**, *Seminar Nasional – VII Rekayasa dan Aplikasi Teknik Mesin di Industri Kampus ITENAS*, Bandung.
42. Al-Harbi, L.M., Kosa, S.A., Maksod, I.H.A.E., dan Hegazy, E.Z., 2015, **The Photocatalytic of TiO<sub>2</sub>-Zeolite Composite for Degradation of Dye Using Synthetic UV and Jeddah Sunlight**, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 565849.
43. Ratiu, C., dkk, 2008, **Synthesis and Characterization of Zeolite Materials Functionalized with Undoped and N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanocrystals**, *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, Vol.8.
44. Rosyid, M., Nawangsih, E., dan Dewita, 2012, **Perbaikan Surface Area Analyzer Nova-1000 (Alat Penganalisis Luas Permukaan Serbuk)**, *Prosiding Seminar Penelitian Pengolahan Perangkat Nuklir*,

*Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan,*  
Yogyakarta.

45. Sattler, K.D., 2010, **Handbook of Nanophysics Functional Nanomaterials**, edisi 5, CRC Press.
46. Kanda, N dan Chiyodaku, tanpa tahun, **Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors –Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra-, Application News**, Shimadzu, No.A428.
47. Triyati, E., 1985, **Spektrofotometer Ultra-Violet dan Sinar Tampak Serta Aplikasinya dalam Oseanologi, Oseana**, Vol.X, No.1, 39-47.
48. Lusia, A., 2009, **Desulfurisasi Minyak Solar Dengan Menggunakan Adsorben Zeolit Alam**, *Jurnal Zeolit Indonesia*, 8, 1.
49. Affandi, F., Hadisi, H., 2011, **The Activation Method Influence Of Natural Zeolit On Decreasing Temperature Of Warm-Mix Asphalt**, *Pusat Litbang Jalan dan Jembatan*.
50. Lestari, D.Y., 2010, **Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam dari Berbagai Negara**, *Prosiding Seminar Kimia dan Pendidikan Kimia*, Yogyakarta.
51. Lestari, Y.D., 2015, **Pengaruh Komposisi Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N dalam Zeolit terhadap Degradasi Methylene Blue menggunakan Sinar Matahari**, *Skrripsi*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang.
52. Parasmayanti, F., 2014, **Pengaruh Lama Sonikasi Pada pembuatan Film PANI-Ag/Ni Terhadap Kristalinitas dan Konduktivitasnya**, *Skrripsi*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,

Program Studi Fisika, Universitas Negeri Malang,  
Malang.

53. Firnando, H. G. dan Astuti, 2015, **Pengaruh Suhu Pada Proses Sonikasi Terhadap Morfologi partikel dan Kristalinitas Nanopartikel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**, *Jurnal Fisika Unand*, Vol.4, No.1.
54. Tao, Y., dkk, 2015, **Synthesis of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with Ultrasonication at low Temperature**, *Journal of Materials science and Chemical Enggining*, 3, 29-36.
55. Suedina, M.L., dkk, 2012, **Application of Infrared Spectroscopy to Analysis of Chitosan/Clay Nanocomposites**, *Infrared Spectroscopy- Material Science, Engineering and Technology*, diterjemahkan oleh: Prof. Theophanides Theophile (Ed.).
56. Akimkhan, A. M., 2012, **Structural and Ion-Exchange Properties of Natural Zeolite**, *Ion Exchange Technologies*.
57. Karge, H.G., tanpa tahun, **Verified Syntheses of Zeolitic MaterialsCharacterization by IR Spectroscopy**, [http://www.izaonline.org/synthesis/VS\\_2ndEd/IR\\_Spectroscopy.htm](http://www.izaonline.org/synthesis/VS_2ndEd/IR_Spectroscopy.htm), diakses tgl 10 juli 2016.
58. Heraldy, E., Hisyam, S. W., dan Sulistyono, 2003, **Characterization And Activation Of Natural Zeolit From Ponorogo**, *Indonesian Journal of Chemistry*, Vol.3 No.2, 91-97.
59. Damayanti, C.A., 2014, **Studi Pengaruh Konsentrasi TiO<sub>2</sub> dalam Zeolit terhadap Degradasi Methylene Blue secara Fotokatalitik**, *Skripsi*,

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,  
Universitas Brawijaya, Malang.

60. Munandar, A., Krisdiyanto, D., Khamidinal, dan Artsanti, P., 2014, **Adsorpsi Logam Pb dan Fe dengan Zeolit Alam Teraktivasi Asam Sulfat**, Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia VI, Surakarta.
61. Nurhayati, N.D. dan Atikasari, A., 2015, **Sintesis dan Karakterisasi Katalis Cu/Zeolit Dengan Metode Presipitasi**, Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia, Surakarta
62. Mohamad, N., dkk, 2013, **The Effect of Chitosan Content to Physical and Degradation Properties of Biodegradable Urea Fertilizer**, Journal of Scientific & Innovative Research, Vol.2, No.5, 893-902.
63. Vettrivel, V., Rajendran, K. dan Kalaiselvi, V., 2015, **Synthesis and Characterization of Pure Titanium dioxide Nanoparticles by Sol-gel Method**, International Journal of Chemtech Research, Vol.7, No.3, 1090-1097.
64. Alfina, B.T., Wardhani, S., dan Tjahjanto, R.T., 2015, **Sintesis TiO<sub>2</sub>-N/Zeolit Untuk Degradasi Metilen Biru**, Kimia Student Journal, Vol.1, No.1, 599-605.
65. Mahnaz, M.A., 2009, **Preparation, Characterization And Application Of Polypyrrole-Chitosan Conducting Polymer Composite**, Thesis, Universiti Putra Malaysia
66. Jamal, M.M. El., dan Tabbara, M.A., 2012, **A Kinetic Study Of Discoloration Of Methylene Blue By Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Comparison With NaOH**, Journal Of The

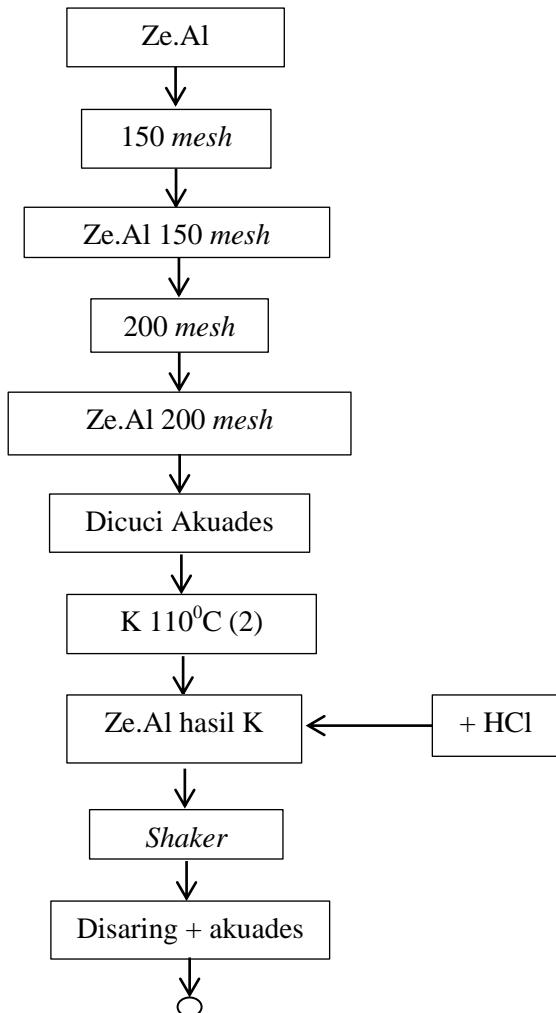
*University Of Chemical Technology and Metallurgy,*  
Vol.47, No.3, 275-282.

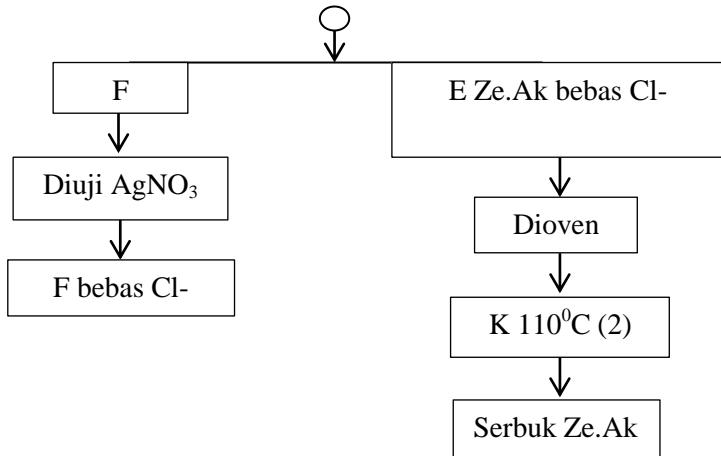
67. Mills, A., dkk, 2011, **Effect Of Alkali On Methylene Blue (C.I. Basic Blue 9) and Other Thiazine Dyes, Dyes and Pigments**, Vol.88, 149-155.

## LAMPIRAN

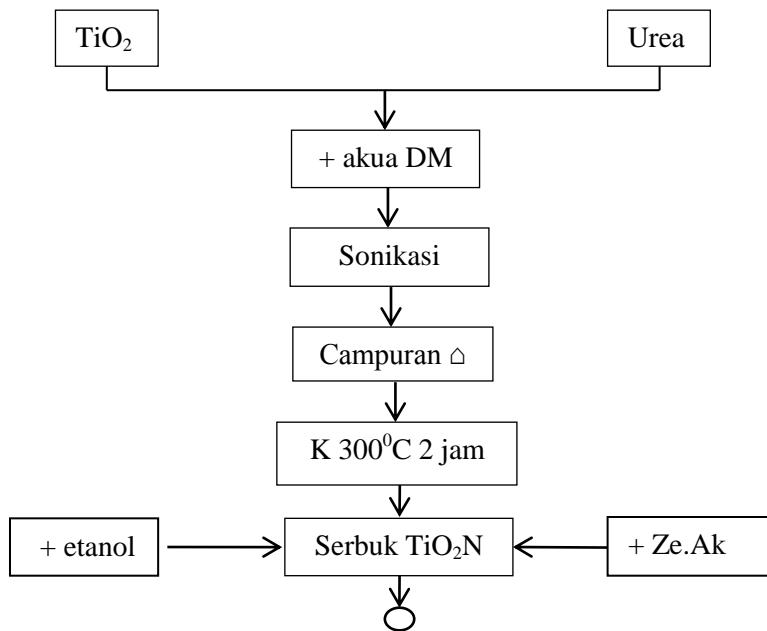
### LAMPIRAN A: Diagram Alir Penelitian

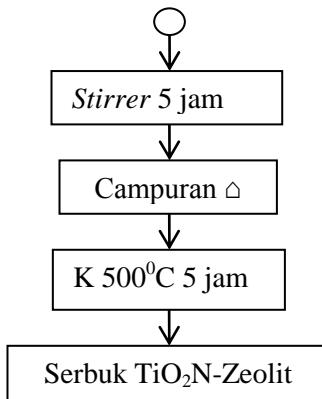
#### A.1 Aktivasi Zeolit Alam



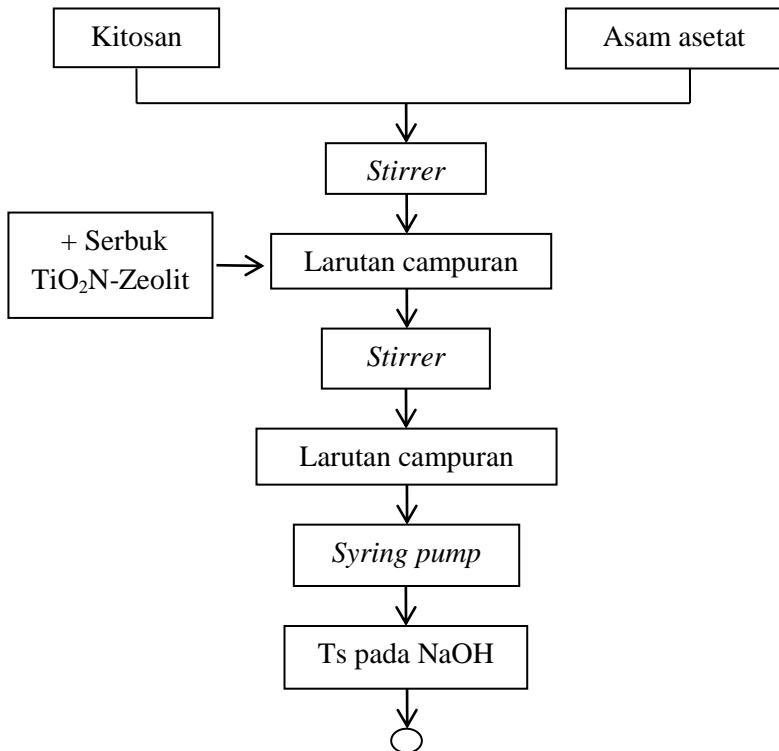


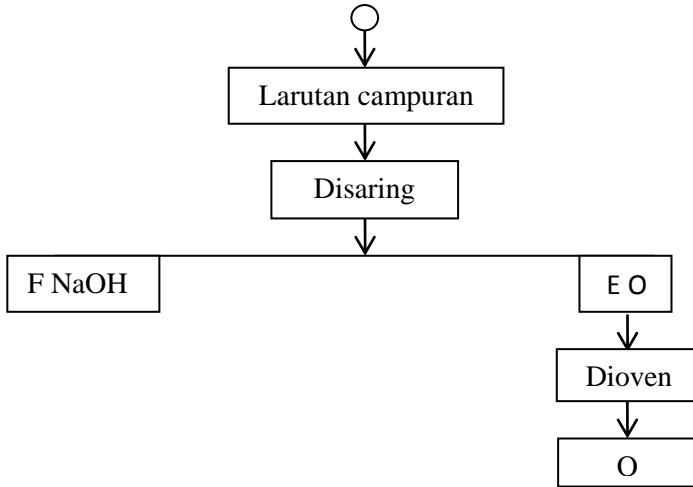
## A.2 Sintesis fotokatalis TiO<sub>2</sub>N-Zeolit



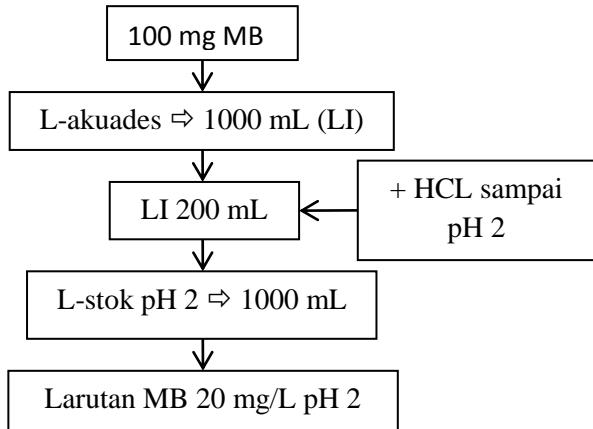


### A.3 Pembuatan *beads* fotokatalis TiO<sub>2</sub>N-Zeolit



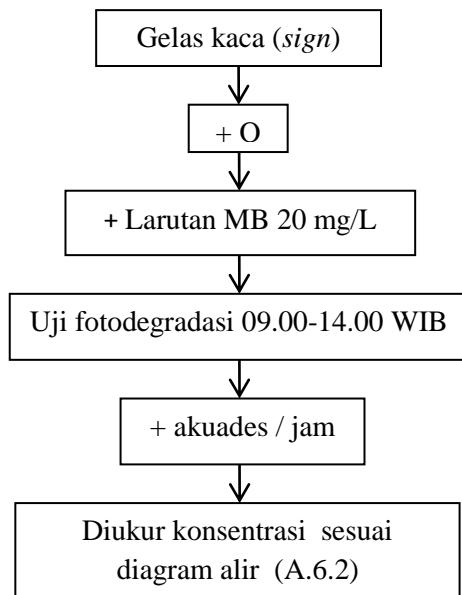


#### A.4 Preparasi larutan metilen biru 20 mg/L pH 2, 4, 6, 8, 10, 12



**Catatan:** dibuat larutan metilen biru pH 4, 6, 8, 10, 12 menggunakan prosedur yang sama dengan mengubah penambahan HCl dan NaOH 0,05 M sampai diperoleh pH yang diinginkan.

## A.5 Uji Fotodegradasi pengaruh pH dan lama penyinaran terhadap degradasi metilen biru

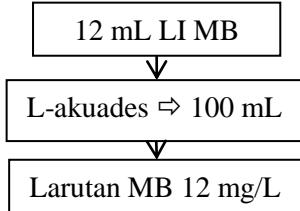


**Catatan :** Dilakukan uji fotodegradasi larutan metilen biru pH 4, 6, 8, 10, 12 dengan prosedur yang sama.

## A.6 Pengukuran konsentrasi metilen biru

### A.6.1 Pengukuran panjang gelombang maksimum metilen biru dengan spektrofotometer UV Visible

#### A.6.1.1 larutan metilen biru 12, 10, 8, 6, 4, 2 mg/L

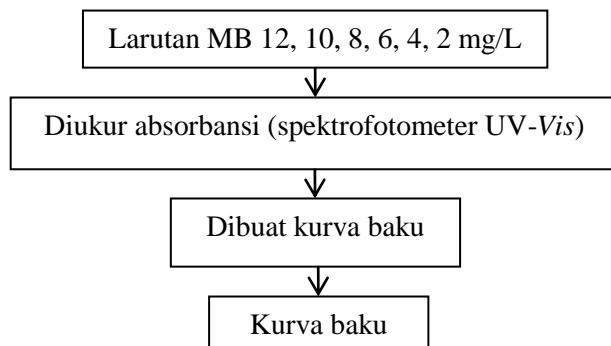


Larutan metilen biru dengan variasi konsentrasi berikutnya dibuat dengan prosedur yang sama dan pengenceran bertingkat sesuai tabel A.1 :

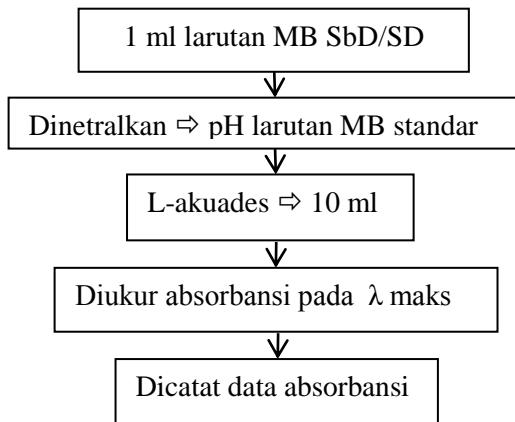
**Tabel A.1:** Volume yang dibutuhkan untuk membuat variasi konsentrasi larutan metilen biru dengan pengenceran bertingkat.

MB (mg/L)	V1 (ml)	C1 (mg/L)	V2 (ml)	C2 (mg/L)
10	83	12	100	10
8	80	10	100	8
6	75	8	100	6
4	66	6	100	4
2	50	4	100	2

#### A.6.1.2 Pengukuran Absorbansi



### A.6.2 Pengukuran konsentrasi metilen biru sebelum dan sesudah degradasi



**Catatan:** Pengukuran absorbansi variasi pH dan lama penyinaran menggunakan prosedur yang sama.

#### Keterangan:

Ze.Al → Zeolit alam

Ze.Ak → Zeolit aktivasi

△ → Pengeringan (Diuapkan + oven)

K → Kalsinasi

F → Filtrat

E → Endapan

Ts → diteteskan

O → Manik-manik TiO<sub>2</sub>N-Zeolit

MB → Metilen Biru

L-(jenis) ⇔ (Jumlah mL) → dilarutkan dalam jenis pelarut  
dalam sejumlah mL pelarut

LI → Larutan Induk

(sign) → gelas kaca bertanda batas 25 ml

SbD/SD → Sebelum Degradasi/Sesudah Degradasi

## LAMPIRAN B: Lampiran perhitungan

### B.1 Fotokatalis TiO<sub>2</sub>N

Pembuatan fotokatalis TiO<sub>2</sub>N menggunakan mol TiO<sub>2</sub> 0,03 mol dengan perbandingan TiO<sub>2</sub>N: Urea (20:3), massa TiO<sub>2</sub> yang digunakan yaitu :

$$\begin{aligned}\text{Massa TiO}_2 \text{ (g)} &= \text{mol TiO}_2 \times \text{Mr TiO}_2 \\ &= 0,03 \text{ mol} \times 79,87 \text{ g/mol} \\ &= 2,4 \text{ g}\end{aligned}$$

Urea yang dibutuhkan sesuai perbandingan (20:3) yaitu :

$$\begin{aligned}\text{Massa Urea (g)} &= \frac{3}{20} \times 0,03 \text{ mol} \times \text{Mr Urea} \\ &= 0,0045 \text{ mol} \times 60 \text{ g/mol} \\ &= 0,27 \text{ g}\end{aligned}$$

### B.2 Preparasi NaOH 0,4 M

Padatan NaOH yang diperlukan untuk membuat NaOH 0,4 M dalam 100 ml akuades yaitu :

$$\begin{aligned}[\text{NaOH}] &= \frac{\text{mol NaOH}}{\text{Volume NaOH (ml)}} \\ 0,4 \text{ M} &= \frac{\text{mol NaOH}}{100 \text{ ml}}\end{aligned}$$

$$\text{mol NaOH} = 40 \text{ mmol}$$

$$\text{mol NaOH} = 0,004 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa NaOH (g)} &= \text{mol NaOH} \times \text{Mr NaOH} \\ &= 0,004 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} \\ &= 1,6 \text{ g}\end{aligned}$$

### B.3 Preparasi NaOH 0,05 M

NaOH 0,05 M dibuat dari NaOH 0,4 M, NaOH 0,4M yang diperlukan yaitu :

$$\begin{aligned}\text{V}_1 \cdot \text{C}_1 &= \text{V}_2 \cdot \text{C}_2 \\ \text{V}_1 \cdot 0,4 \text{ M} &= 100 \text{ ml} \cdot 0,05 \text{ M} \\ \text{V}_1 &= \frac{5}{0,4} \\ \text{V}_1 &= 12,5 \text{ ml}\end{aligned}$$

#### B.4 Asam Asetat 1 %

Berat jenis CH<sub>3</sub>COOH = 1,049 g/mL

Kadar CH<sub>3</sub>COOH = 98%

Mr CH<sub>3</sub>COOH = 60,05 g/mol

Volume CH<sub>3</sub>COOH 98% M yang dibutuhkan untuk membuat CH<sub>3</sub>COOH 1% dalam 100 ml:

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2$$

$$V_1 \cdot 0,98 = 100 \text{ ml} \cdot 0,01 \cdot M$$

$$V_1 = 1,02 \text{ ml}$$

#### B.5 Preparasi larutan metilen biru

- a. Metilen biru 100 mg/L (Larutan induk)

Serbuk metilen biru ditimbang sejumlah 100 mg dilarutkan hingga 1 L menggunakan akuades :

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}$$

$$100 \text{ m} = 100 \text{ mg/L}$$

- b. Metilen biru 12 mg/L

Larutan metilen biru 12 ppm dibuat dengan memipet 12 ml larutan metilen biru 100 ppm kemudian ditambahkan akuades sampai 100 ml :

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2$$

$$V_1 \cdot 100 \text{ mg/L} = 0,1 \text{ L} \cdot 12 \text{ mg/L}$$

$$V_1 = 0,012 \text{ L}$$

$$V_1 = 12 \text{ ml}$$

Untuk larutan metilen biru 10 ,8, 6, 4, 2 ppm dibuat sesuai prosedur pada pembuatan larutan metilen biru 12 ppm dengan pengenceran bertingkat sesuai tabel 2.1.

#### B.6 Preparasi Larutan HCl 0,4 M dan 0,05 M

Berat jenis HCl = 1,16 g/mL

Kadar HCl = 32%

Mr HCl = 36,461 g/mol

$$\begin{aligned} [\text{HCl}] &= \frac{\text{berat jenis (g/mL)}}{\text{Mr (g/mol)}} \times \frac{32}{100} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \\ &= \frac{1,16 \text{ g/mL}}{36,461 \text{ g/mol}} \times \frac{32}{100} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \\ &= 10,179 \text{ M} \end{aligned}$$

- a. HCl 0,4 M

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2$$

$$V_1 \cdot 10,179 \text{ M} = 1000 \text{ ml} \cdot 0,4 \text{ M}$$

$$V_1 = 39 \text{ ml}$$

b. HCl 0,05 M

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2$$

$$V_1 \cdot 10,179 \text{ M} = 1000 \text{ ml} \cdot 0,05 \text{ M}$$

$$V_1 = 12,5 \text{ ml}$$

### B.7 Pembuatan larutan stok pH 2, 4, 6, 8, 10, 12

Larutan stok pH asam dibuat dengan menambahkan HCl 0,4 M, sedangkan pH basa dengan penambahan NaOH 0,4 M dengan volume tertertu kemudian ditambahkan akuades sampai 1000 ml, volume HCl dan NaOH yang dipipet yaitu :

a. pH 2

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

$$2 = -\log [H^+]$$

$$10^{-2} = [H^+]$$

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2$$

$$V_1 \cdot 0,4 \text{ M} = 1000 \text{ ml} \cdot 0,01 \text{ M}$$

$$V_1 = 25 \text{ ml}$$

b. pH 4

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

$$4 = -\log [H^+]$$

$$10^{-4} = [H^+]$$

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2$$

$$V_1 \cdot 0,4 \text{ M} = 1000 \text{ ml} \cdot 0,0001 \text{ M}$$

$$V_1 = 0,25 \text{ ml}$$

c. pH 6

$$14 = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$14 = 6 + \text{pOH}$$

$$8 = \text{pOH}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$6 = -\log [\text{H}^+]$$

$$10^{-6} = [\text{H}^+]$$

$$\begin{aligned}V_1 \cdot C_1 &= V_2 \cdot C_2 \\V_1 \cdot 0,4 \text{ M} &= 1000 \text{ ml} \cdot 1 \times 10^{-6} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \times 10^{-3} \text{ ml}\end{aligned}$$

d. pH 8

$$14 = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$14 = 8 + \text{pOH}$$

$$6 = \text{pOH}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$6 = -\log [\text{OH}^-]$$

$$10^{-6} = [\text{OH}^-]$$

$$\begin{aligned}V_1 \cdot C_1 &= V_2 \cdot C_2 \\V_1 \cdot 0,4 \text{ M} &= 1000 \text{ ml} \cdot 1 \times 10^{-6} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \times 10^{-3} \text{ ml}\end{aligned}$$

e. pH 10

$$14 = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$14 = 10 + \text{pOH}$$

$$4 = \text{pOH}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$4 = -\log [\text{OH}^-]$$

$$10^{-4} = [\text{OH}^-]$$

$$\begin{aligned}V_1 \cdot C_1 &= V_2 \cdot C_2 \\V_1 \cdot 0,4 \text{ M} &= 1000 \text{ ml} \cdot 1 \times 10^{-4} \text{ M} \\V_1 &= 0,25 \text{ ml}\end{aligned}$$

f. pH 12

$$14 = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$14 = 12 + \text{pOH}$$

$$2 = \text{pOH}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$2 = -\log [\text{OH}^-]$$

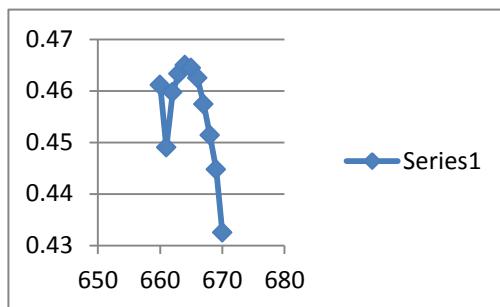
$$10^{-2} = [\text{OH}^-]$$

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2$$

$$V_1 \cdot 0,4 \text{ M} = 1000 \text{ ml} \cdot 1 \times 10^{-12} \text{ M} \rightarrow V_1 = 25 \text{ ml}$$

## LAMPIRAN C. Hasil Penelitian

### C.1 Penentuan panjang gelombang maksimum Metilen Biru

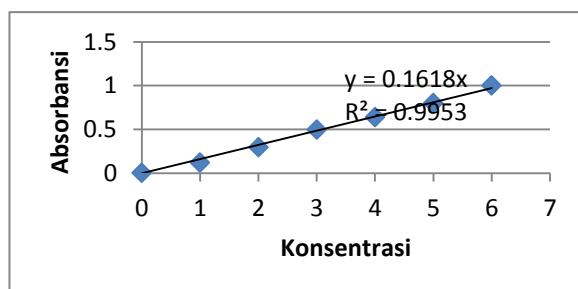


Gambar C.1 Penentuan  $\lambda$  maksimum metilen biru pada  $\lambda$  658-672 nm

### C.2 Pembuatan kurva baku metilen biru

Tabel C.1 Data absorbansi metilen biru

Absorbansi	Konsentrasi metilen biru
0	0
0.119	1
0.294	2
0.495	3
0.638	4
0.798	5
0.998	6

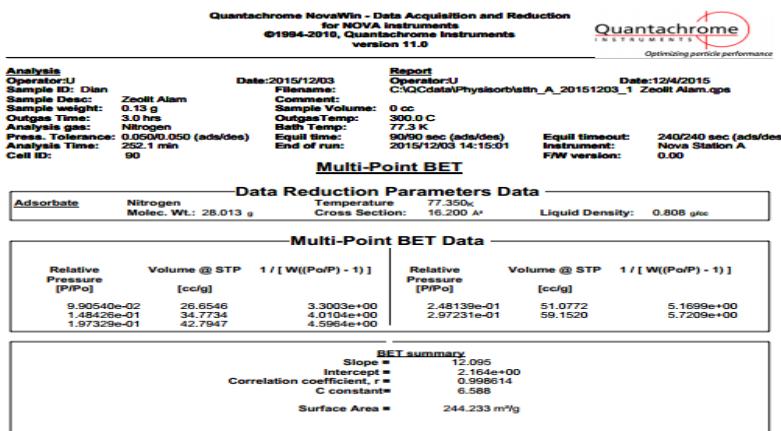


Gambar C.2 Kurva baku metilen biru pH metilen biru pada panjang gelombang 664,5 nm

## C.3 Karakterisasi *beads* fotokatalis TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan

### C.3.1 Karakterisasi SAA

#### C.3.1.1 Zeolit Alam



#### Total Pore Volume

#### Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen Molec. Wt.: 28.013 g	Temperature 77.350K	Cross Section: 16.200 Å <sup>2</sup>	Liquid Density: 0.808 g/cc
-----------	----------------------------------	------------------------	--------------------------------------	----------------------------

#### Total Pore Volume summary Total Pore Volume

Total pore volume = 3.668e-01 cc/g  
for pores smaller than 1041.0 Å (Radius)  
at P/Po = 0.99070

#### Average Pore Size

#### Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen Molec. Wt.: 28.013 g	Temperature 77.350K	Cross Section: 16.200 Å <sup>2</sup>	Liquid Density: 0.808 g/cc
-----------	----------------------------------	------------------------	--------------------------------------	----------------------------

#### Average Pore Size summary

Average pore Radius = 3.00369e+01 Å

Gambar C.3 Hasil Karakterisasi SAA Zeolit Alam

### C.3.1.2 Zeolit Aktivasi Asam

**Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments.**  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



Analysis		Report	
Operator:U	Date:2015/12/04	Operator:U	Date:12/4/2015
Sample ID: Dian	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\listn_A_20151203_1_Zeolit Aktivasi Asam.qps	
Sample Desc: Zeolit Aktivasi Asam	Comment:		
Sample weight: 0.12 g	Sample Volume:	0 cc	
Outgas Time: 3.0 ms	Outgas Temp:	500.0 C	
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp:	77.3 K	
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time:	90/90 sec (ads/des)	
Analysis Time: 255.2 min	End of run:	2015/12/04 21:15:19	
Cell ID: 90			

#### Multı-Point BET

##### Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>

#### Multı-Point BET Data

Relative Pressure [P/P <sub>0</sub> ]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((P <sub>0</sub> /P) - 1) ]	Relative Pressure [P/P <sub>0</sub> ]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((P <sub>0</sub> /P) - 1) ]
9.99960e-02	27.2421	3.2632e+00	2.46818e-01	52.1033	5.0322e+00
1.49127e-01	35.6993	3.9281e+00	3.00108e-01	61.0067	5.6237e+00
1.96066e-01	43.5244	4.4833e+00			

BET summary	
Slope =	11.690
Intercept =	2.146e+00
Correlation coefficient, r =	0.998944
C constant*	6.446
Surface Area =	251.686 m <sup>2</sup> /g

#### Total Pore Volume

##### Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>

#### Total Pore Volume summary

#### Total Pore Volume

Total pore volume = 3.804e-01 cc/g  
for pores smaller than 1029.5 Å (Radius)  
at P/P<sub>0</sub> = 0.99060

#### Average Pore Size

##### Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>

#### Average Pore Size summary

Average pore Radius = 3.02309e+01 Å

Gambar C.4 Hasil karakterisasi SAA zeolit alam aktivasi asam

### C.3.1.3 TiO<sub>2</sub>

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA Instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



Analysis Operator:	U	Date:	2015/11/25	Report Operator:	U	Date:	11/30/2015
Sample ID:	Dian	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\Inn_A_20151124_1_TiO2_1b.qps				
Sample Desc:	TiO2 1b	Comment:					
Sample weight:	0.315 g	Sample Volume:	0 cc				
Outgas Time:	3.0 hrs	Outgas Temp:	300.0 C				
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	77.3 K				
Press. Tolerance:	0.050/0.050 (ads/des)	Equil time:	9090 sec (ads/des)	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)	Instrument:	Nova Station A
Analysis Time:	833.1 min	End of run:	2015/11/25 23:22:03	F/W version:	0.00		
Cell ID:	90						

#### Multi-Point BET

##### Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350k	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>		

#### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ]
9.80160e-02	18.8760	4.6062e+00	2.49025e-01	30.0287	8.8355e+00
1.57319e-01	23.2016	6.4380e+00	2.97840e-01	33.7117	1.0067e+01
1.95176e-01	25.5803	7.4685e+00			

#### BET summary

Slope = 27.135  
Intercept = 2.070e+00  
Correlation coefficient, r = 0.998803  
C constant= 14.107

Surface Area = 119.242 m<sup>2</sup>/g

#### Total Pore Volume

##### Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350k	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>		

#### Total Pore Volume summary

#### Total Pore Volume

Total pore volume = 1.395e+00 cc/g  
for pores smaller than 998.9 Å (Radius)  
at P/Po = 0.99031

#### Average Pore Size

##### Data Reduction Parameters Data

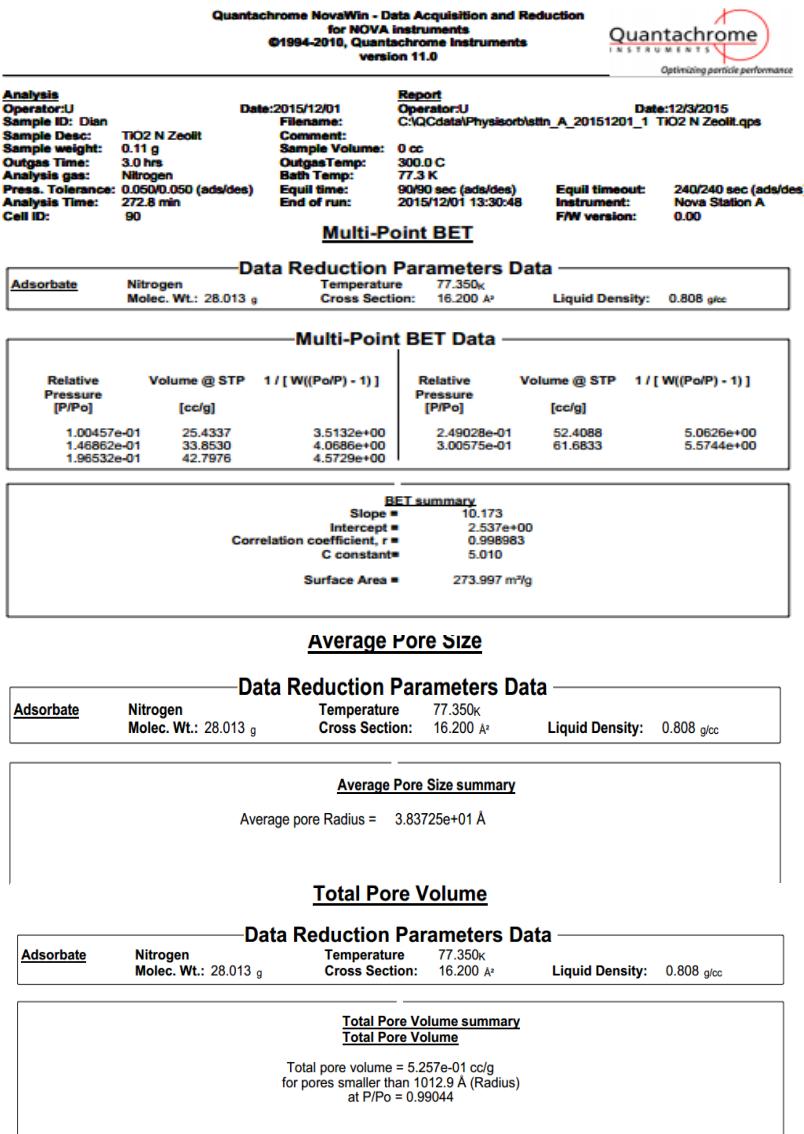
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350k	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>		

#### Average Pore Size summary

Average pore Radius = 2.34032e+02 Å

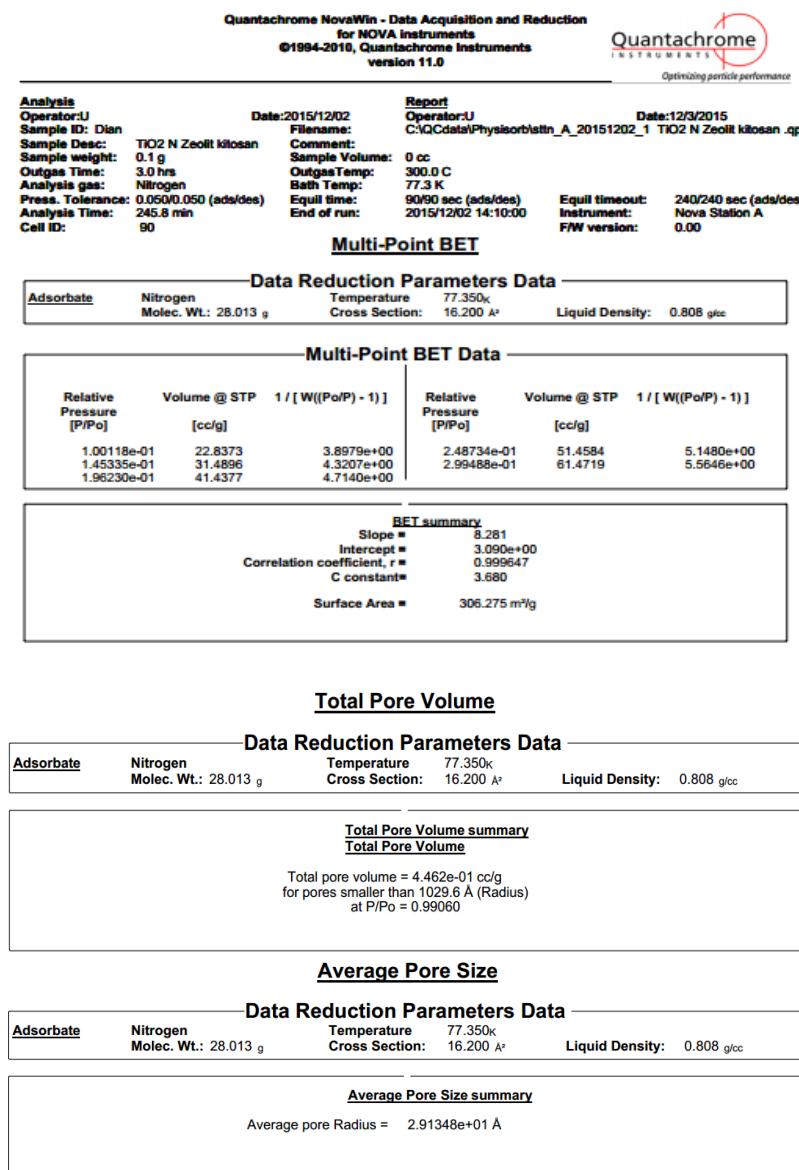
Gambar C.5 Hasil karakterisasi SAA TiO<sub>2</sub>

### C.3.1.4 TiO<sub>2</sub>N-Zeolit



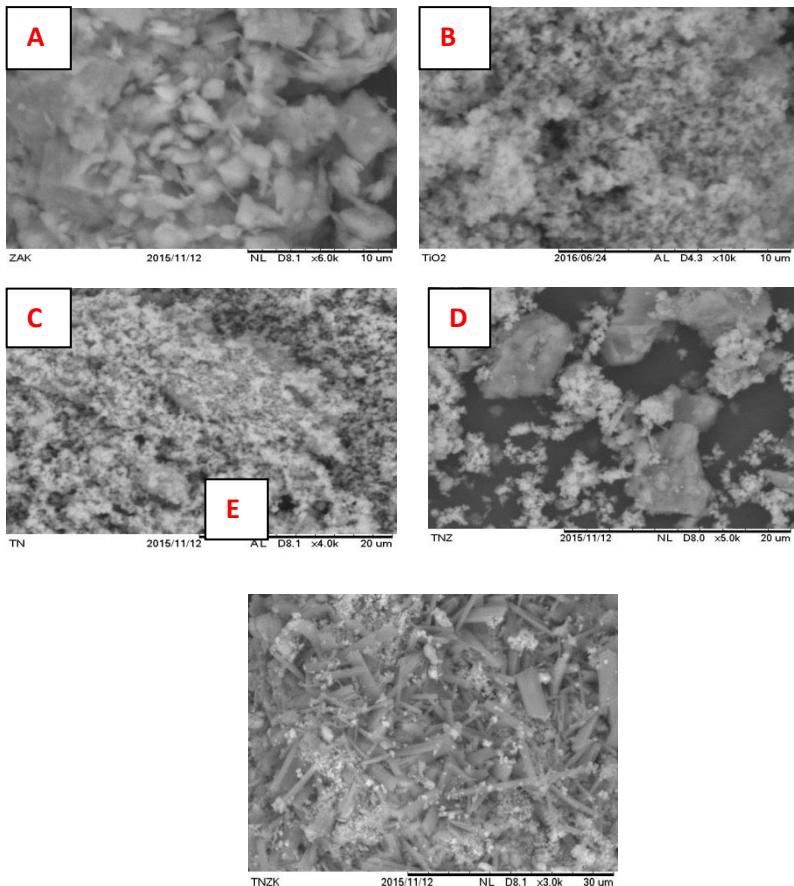
Gambar C.6 Hasil karakterisasi SAA TiO<sub>2</sub>N-Zeolit

### C.3.1.5 TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan



**Gambar C.7 Hasil karakterisasi SAA TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan**

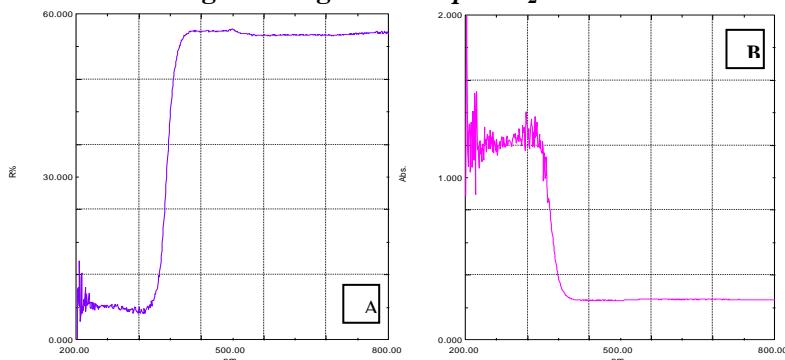
### C.3.2 Karakterisasi SEM



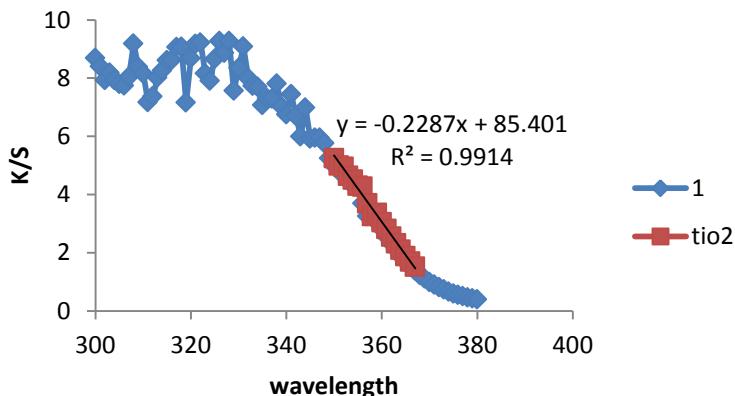
**Gambar C.8** Hasil Karakterisasi SEM (a) Zeolit aktivasi asam 6000x (b) TiO<sub>2</sub> 10.000x (c) TiO<sub>2</sub>N 4000x (d) TiO<sub>2</sub>N-Zeolit 5000x (e) TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan 3000x

### C.3.3. Karakterisasi DRS

#### C.3.3.1 Perhitungan Energi Band Gap TiO<sub>2</sub>



**Gambar C.9:** a) Spektrum hubungan absorbansi dengan panjang gelombang TiO<sub>2</sub> b) Spektrum hubungan Reflektansi dengan panjang gelombang TiO<sub>2</sub>



**Gambar C.10:** Kurva hubungan panjang gelombang terhadap nilai K/S pada TiO<sub>2</sub>

**Tabel C.2:** Perhitungan nilai K/S TiO<sub>2</sub>

Nm	Abs	R%	R/100	2R	1-R	K/S
350	1.176	8.06	0.0806	0.1612	0.9194	5.243774
351	0.98	8.4	0.084	0.168	0.916	4.994381
352	1.155	8.463	0.08463	0.16926	0.91537	4.950385

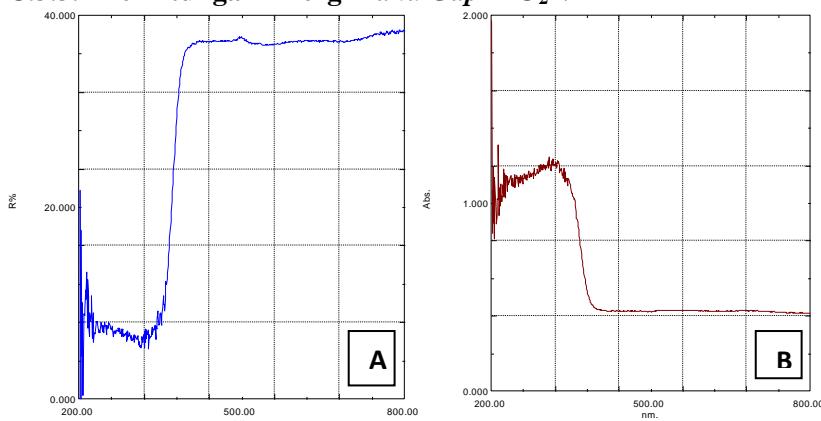
353	1.103	8.931	0.08931	0.17862	0.91069	4.643132
354	0.997	9.151	0.09151	0.18302	0.90849	4.509639
355	1.018	9.512	0.09512	0.19024	0.90488	4.304078
356	1.13	9.579	0.09579	0.19158	0.90421	4.267647
357	1.005	10.776	0.10776	0.21552	0.89224	3.693821
358	0.953	11.908	0.11908	0.23816	0.88092	3.258398
359	0.855	11.597	0.11597	0.23194	0.88403	3.369445
360	0.848	12.543	0.12543	0.25086	0.87457	3.049002
361	0.873	13.348	0.13348	0.26696	0.86652	2.81262
362	0.847	14.378	0.14378	0.28756	0.85622	2.549425
363	0.815	15.385	0.15385	0.3077	0.84615	2.326844
364	0.782	16.55	0.1655	0.331	0.8345	2.103898
365	0.749	17.903	0.17903	0.35806	0.82097	1.882343
366	0.712	19.243	0.19243	0.38486	0.80757	1.694562
367	0.685	20.692	0.20692	0.41384	0.79308	1.519853

Dari persamaan linier dapat dihitung nilai panjang gelombang tepi ketika  $y=0$  maka,

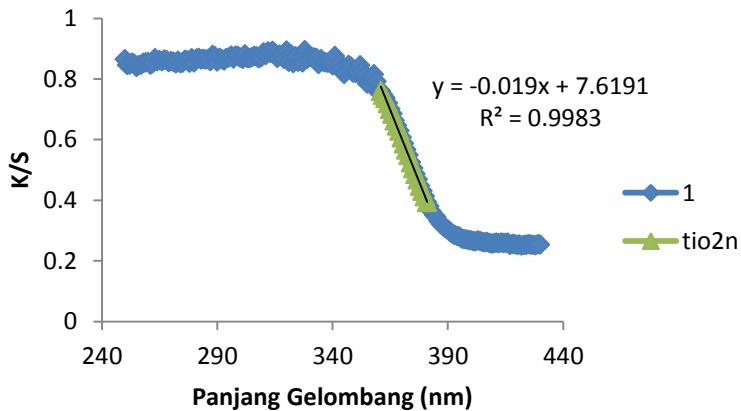
$$\begin{aligned} K/S &= \frac{(1-R)^2}{(2R)} = \frac{0.84529636}{0.1612} \\ &= 5.243774 \end{aligned} \quad \begin{aligned} y &= -0,2287x + 85,401 \\ x &= b/a \\ &= 85,401/0,2287 \\ &= 373,41 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E &= hc/\lambda \\ &= \frac{(6,626 \times 10^{-34} \text{ Js})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{373,41 \text{ nm}} \\ &= \frac{19,878 \times 10^{-26} \text{ J}}{373,41 \times 10^{-9} \text{ m}} \\ E(\text{eV}) &= \frac{0,0532 \times 10^{-17} \text{ J}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} \\ &= 3,28 \text{ eV} \end{aligned}$$

### C.3.3.2 Perhitungan Energi Band Gap TiO<sub>2</sub>N



**Gambar C.11:** a) Spektrum hubungan reflektansi dengan panjang gelombang TiO<sub>2</sub>N b) Spektrum hubungan absorbansi dengan panjang gelombang TiO<sub>2</sub>N



**Gambar C.12:** Kurva hubungan panjang gelombang terhadap nilai K/S pada TiO<sub>2</sub>N

**Tabel C.3:** Perhitungan nilai K/S TiO<sub>2</sub>N

<b>nm</b>	<b>Abs</b>	<b>R%</b>	<b>R/100</b>	<b>2R</b>	<b>1-R</b>	<b>K/S</b>
361	0.918	12	0.12	0.24	0.76	0.76
362	0.899	12.59	0.1259	0.2518	0.7482	0.7482
363	0.878	13.164	0.13164	0.26328	0.73672	0.73672
364	0.859	13.988	0.13988	0.27976	0.72024	0.72024
365	0.825	14.938	0.14938	0.29876	0.70124	0.70124
366	0.806	15.744	0.15744	0.31488	0.68512	0.68512
367	0.779	16.833	0.16833	0.33666	0.66334	0.66334
368	0.762	17.688	0.17688	0.35376	0.64624	0.64624
369	0.733	18.504	0.18504	0.37008	0.62992	0.62992
370	0.709	19.609	0.19609	0.39218	0.60782	0.60782
371	0.687	20.644	0.20644	0.41288	0.58712	0.58712
372	0.668	21.651	0.21651	0.43302	0.56698	0.56698
373	0.647	22.51	0.2251	0.4502	0.5498	0.5498
374	0.627	23.727	0.23727	0.47454	0.52546	0.52546
375	0.61	24.712	0.24712	0.49424	0.50576	0.50576
376	0.592	25.655	0.25655	0.5131	0.4869	0.4869
377	0.575	26.544	0.26544	0.53088	0.46912	0.46912
378	0.561	27.592	0.27592	0.55184	0.44816	0.44816
379	0.545	28.424	0.28424	0.56848	0.43152	0.43152
380	0.532	29.359	0.29359	0.58718	0.41282	0.41282
381	0.52	30.289	0.30289	0.60578	0.39422	0.39422

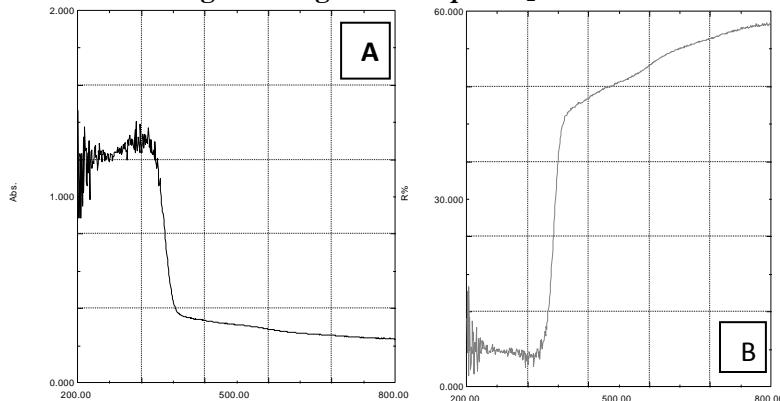
Dari persamaan linier dapat dihitung nilai panjang gelombang tepi ketika y=0 maka,

$$\begin{aligned} K/S &= \frac{(1-R)^2}{(2R)} = 0.5776 \\ &= \frac{0.24}{0.24} \\ &= 0.76 \end{aligned}$$

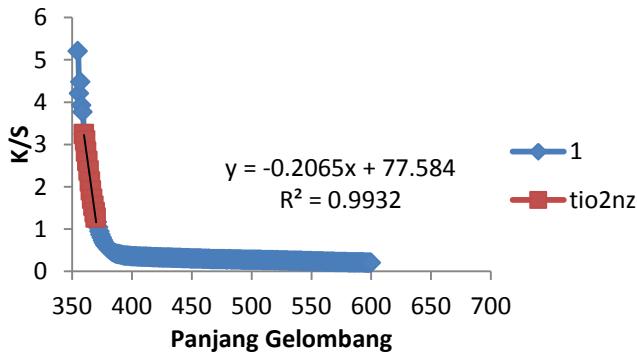
$$\begin{aligned} y &= -0,019x + 7,6191 \\ x &= b/a \\ &= 7,6191/0,019 \\ &= 401 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E &= hc/\lambda \\
 &= (6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}) (3 \times 10^8 \text{ m/s}) \\
 &\quad 401 \text{ nm} \\
 &= \frac{19,878 \times 10^{-26} \text{ J}}{401 \times 10^{-9} \text{ m}} \\
 E (\text{eV}) &= \frac{0.0496 \times 10^{-17} \text{ J}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} \\
 &= 3,09 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

### C.3.3.3 Perhitungan Energi Band Gap TiO<sub>2</sub>N-Zeolit



**Gambar C.13:** a) Spektrum hubungan absorbansi dengan panjang gelombang TiO<sub>2</sub>N-Zeolit b) Spektrum hubungan reflektansi dengan panjang gelombang TiO<sub>2</sub>N-Zeolit



**Gambar C.14:** Kurva hubungan panjang gelombang terhadap nilai K/S pada TiO<sub>2</sub>N-Zeolit

**Tabel C.4:** Perhitungan nilai K/S TiO<sub>2</sub>N-Zeolit

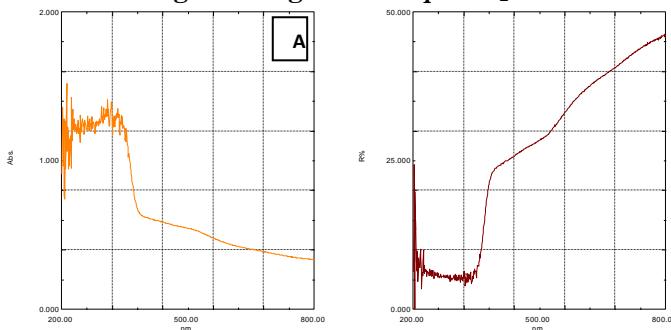
Nm	Abs	R%	R/100	2R	1-R	K/S
360	0.923	11.955	0.11955	0.2391	0.88045	3.242125
361	0.911	12.413	0.12413	0.24826	0.87587	3.0901
362	0.878	13.295	0.13295	0.2659	0.86705	2.827287
363	0.849	14.122	0.14122	0.28244	0.85878	2.611185
364	0.819	15.129	0.15129	0.30258	0.84871	2.380556
365	0.78	16.417	0.16417	0.32834	0.83583	2.127708
366	0.754	17.691	0.17691	0.35382	0.82309	1.914751
367	0.72	19.084	0.19084	0.38168	0.80916	1.715416
368	0.689	20.406	0.20406	0.40812	0.79594	1.55229
369	0.661	21.825	0.21825	0.4365	0.78175	1.400076
370	0.634	23.253	0.23253	0.46506	0.76747	1.266525

Dari persamaan linier dapat dihitung nilai panjang gelombang tepi ketika y=0 maka,

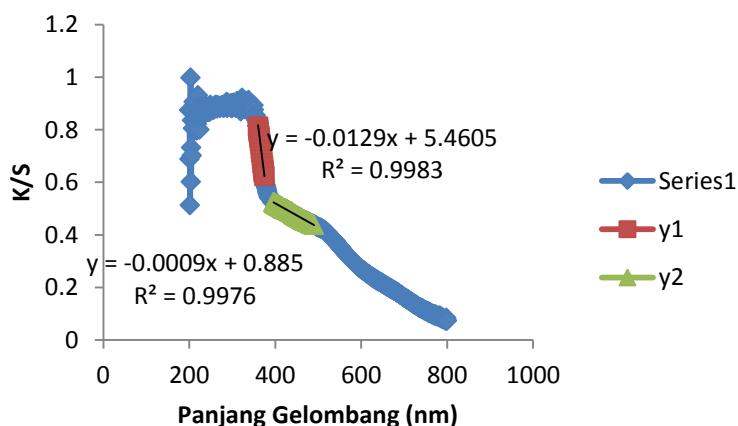
$$\begin{aligned}
 \text{K/S} &= \frac{(1-R)^2}{(2R)} = \frac{0.235836497}{1.02874} & y &= -0,2065x + 77,584 \\
 &= 0.229247912 & x &= b/a \\
 &&&= 77,584/0,2065 \\
 &&&= 357,7 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E &= hc/\lambda \\
 &= (6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}) (3 \times 10^8 \text{ m/s}) \\
 &\quad \frac{357,7 \text{ nm}}{357,7 \times 10^{-9} \text{ m}} \\
 &= \frac{19,878 \times 10^{-26} \text{ J}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} \\
 E (\text{eV}) &= \frac{0,0529 \times 10^{-17} \text{ J}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} \\
 &= 3,30 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

### C.3.3.3 Perhitungan Energi Band Gap TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan



**Gambar C.15:** a) Spektrum hubungan absorbansi dengan panjang gelombang TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan b) Spektrum hubungan reflektansi dengan panjang gelombang TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan



**Gambar C.16:** Kurva hubungan panjang gelombang terhadap nilai K/S pada TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan

**Tabel C.5:** Perhitungan nilai K/S TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan (y1)

Nm	abs	R%	R/100	2R	1-R	K/S
360	1.049	9.395	0.09395	0.1879	0.8121	8.64396
361	1.003	9.953	0.09953	0.19906	0.80094	8.047222
362	0.979	10.461	0.10461	0.20922	0.79078	7.559316
363	0.962	11.031	0.11031	0.22062	0.77938	7.065361

364	0.938	11.534	0.11534	0.23068	0.76932	6.670019
365	0.913	12.173	0.12173	0.24346	0.75654	6.214902
366	0.891	12.854	0.12854	0.25708	0.74292	5.779679
367	0.868	13.68	0.1368	0.2736	0.7264	5.309942
368	0.847	14.287	0.14287	0.28574	0.71426	4.99937
369	0.826	14.993	0.14993	0.29986	0.70014	4.669779
370	0.804	15.63	0.1563	0.3126	0.6874	4.397953
371	0.787	16.365	0.16365	0.3273	0.6727	4.110602
372	0.77	16.939	0.16939	0.33878	0.66122	3.903536
373	0.753	17.703	0.17703	0.35406	0.64594	3.64876
374	0.737	18.169	0.18169	0.36338	0.63662	3.50388
375	0.726	18.782	0.18782	0.37564	0.62436	3.324247

**Tabel C.6:** Perhitungan nilai K/S TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan (y2)

Nm	Abs	R%	R/100	2R	1-R	K/S
396	0.623	23.775	0.23775	0.4755	0.5245	1.103049
397	0.623	23.804	0.23804	0.47608	0.52392	1.100487
398	0.621	23.842	0.23842	0.47684	0.52316	1.09714
399	0.621	23.949	0.23949	0.47898	0.52102	1.08777
400	0.619	24.023	0.24023	0.48046	0.51954	1.081339
401	0.618	24.098	0.24098	0.48196	0.51804	1.074861
402	0.619	24.092	0.24092	0.48184	0.51816	1.075378
403	0.617	24.135	0.24135	0.4827	0.5173	1.07168
404	0.617	24.246	0.24246	0.48492	0.51508	1.062196
405	0.614	24.307	0.24307	0.48614	0.51386	1.057021
406	0.614	24.255	0.24255	0.4851	0.5149	1.061431
407	0.614	24.316	0.24316	0.48632	0.51368	1.056259
408	0.612	24.297	0.24297	0.48594	0.51406	1.057867
409	0.61	24.461	0.24461	0.48922	0.51078	1.04407
410	0.61	24.535	0.24535	0.4907	0.5093	1.037905
411	0.61	24.496	0.24496	0.48992	0.51008	1.04115

412	0.611	24.582	0.24582	0.49164	0.50836	1.034009
413	0.61	24.536	0.24536	0.49072	0.50928	1.037822
414	0.608	24.669	0.24669	0.49338	0.50662	1.026835
415	0.607	24.651	0.24651	0.49302	0.50698	1.028315
416	0.608	24.757	0.24757	0.49514	0.50486	1.019631
417	0.605	24.829	0.24829	0.49658	0.50342	1.013774
418	0.604	24.956	0.24956	0.49912	0.50088	1.003526
419	0.601	24.96	0.2496	0.4992	0.5008	1.003205
420	0.602	25.027	0.25027	0.50054	0.49946	0.997842
421	0.602	25.055	0.25055	0.5011	0.4989	0.99561
422	0.601	24.998	0.24998	0.49996	0.50004	1.00016
423	0.601	25.04	0.2504	0.5008	0.4992	0.996805
424	0.6	25.017	0.25017	0.50034	0.49966	0.998641
425	0.6	25.154	0.25154	0.50308	0.49692	0.987755
426	0.6	25.128	0.25128	0.50256	0.49744	0.989812
427	0.6	25.235	0.25235	0.5047	0.4953	0.981375
428	0.598	25.215	0.25215	0.5043	0.4957	0.982947
429	0.599	25.259	0.25259	0.50518	0.49482	0.979492
430	0.597	25.317	0.25317	0.50634	0.49366	0.974958
431	0.596	25.403	0.25403	0.50806	0.49194	0.968271
432	0.595	25.444	0.25444	0.50888	0.49112	0.9651
433	0.594	25.481	0.25481	0.50962	0.49038	0.962246
434	0.594	25.505	0.25505	0.5101	0.4899	0.9604
435	0.591	25.597	0.25597	0.51194	0.48806	0.953354
436	0.592	25.563	0.25563	0.51126	0.48874	0.955952
437	0.591	25.632	0.25632	0.51264	0.48736	0.950687
438	0.591	25.681	0.25681	0.51362	0.48638	0.946965
439	0.59	25.722	0.25722	0.51444	0.48556	0.943861
440	0.589	25.774	0.25774	0.51548	0.48452	0.939939
441	0.587	25.864	0.25864	0.51728	0.48272	0.933189
442	0.588	25.882	0.25882	0.51764	0.48236	0.931845

443	0.584	26.044	0.26044	0.52088	0.47912	0.919828
444	0.584	26.068	0.26068	0.52136	0.47864	0.91806
445	0.584	26.151	0.26151	0.52302	0.47698	0.911973
446	0.582	26.173	0.26173	0.52346	0.47654	0.910366
447	0.581	26.198	0.26198	0.52396	0.47604	0.908543
448	0.581	26.266	0.26266	0.52532	0.47468	0.903602
449	0.58	26.282	0.26282	0.52564	0.47436	0.902443
450	0.58	26.381	0.26381	0.52762	0.47238	0.895303
451	0.577	26.401	0.26401	0.52802	0.47198	0.893868
452	0.577	26.413	0.26413	0.52826	0.47174	0.893007
453	0.577	26.559	0.26559	0.53118	0.46882	0.882601
454	0.577	26.524	0.26524	0.53048	0.46952	0.885085
455	0.576	26.52	0.2652	0.5304	0.4696	0.88537
456	0.575	26.628	0.26628	0.53256	0.46744	0.877723
457	0.574	26.654	0.26654	0.53308	0.46692	0.875891
458	0.574	26.711	0.26711	0.53422	0.46578	0.871888
459	0.572	26.711	0.26711	0.53422	0.46578	0.871888
460	0.571	26.785	0.26785	0.5357	0.4643	0.866716
461	0.572	26.913	0.26913	0.53826	0.46174	0.857838
462	0.571	26.933	0.26933	0.53866	0.46134	0.856459
463	0.569	26.981	0.26981	0.53962	0.46038	0.853156
464	0.569	26.996	0.26996	0.53992	0.46008	0.852126
465	0.568	27.017	0.27017	0.54034	0.45966	0.850687
466	0.567	27.109	0.27109	0.54218	0.45782	0.844406
467	0.567	27.164	0.27164	0.54328	0.45672	0.840671
468	0.566	27.205	0.27205	0.5441	0.4559	0.837897
469	0.565	27.243	0.27243	0.54486	0.45514	0.835334
470	0.564	27.237	0.27237	0.54474	0.45526	0.835738
471	0.564	27.319	0.27319	0.54638	0.45362	0.830228
472	0.563	27.313	0.27313	0.54626	0.45374	0.83063
473	0.563	27.388	0.27388	0.54776	0.45224	0.825617

474	0.563	27.388	0.27388	0.54776	0.45224	0.825617
475	0.562	27.47	0.2747	0.5494	0.4506	0.820167
476	0.561	27.495	0.27495	0.5499	0.4501	0.818512
477	0.561	27.515	0.27515	0.5503	0.4497	0.817191
478	0.561	27.55	0.2755	0.551	0.449	0.814882
479	0.559	27.583	0.27583	0.55166	0.44834	0.812711
480	0.559	27.585	0.27585	0.5517	0.4483	0.812579
481	0.559	27.623	0.27623	0.55246	0.44754	0.810086
482	0.558	27.718	0.27718	0.55436	0.44564	0.803882
483	0.558	27.76	0.2776	0.5552	0.4448	0.801153
484	0.557	27.776	0.27776	0.55552	0.44448	0.800115
485	0.556	27.844	0.27844	0.55688	0.44312	0.795719
486	0.556	27.879	0.27879	0.55758	0.44242	0.793465
487	0.555	27.878	0.27878	0.55756	0.44244	0.793529
488	0.555	27.936	0.27936	0.55872	0.44128	0.789805
489	0.553	27.956	0.27956	0.55912	0.44088	0.788525
490	0.552	28.052	0.28052	0.56104	0.43896	0.782404

Dari persamaan linier dapat dihitung nilai panjang gelombang tepi ketika  $y=0$  maka,

$$\begin{aligned} K/S &= \frac{(1-R)^2}{(2R)} = \frac{0,874}{0,1879} & y_1 = y_2 \\ &= 0,17712901 & -0,0129X + 5,4605 = -0,0009X + 0,885 \\ && -0,0129X + 0,0009X = 0,885 - 5,4605 \\ && -0,012X = -4,5755 \\ && X = 381,29 \text{ nm} \end{aligned}$$

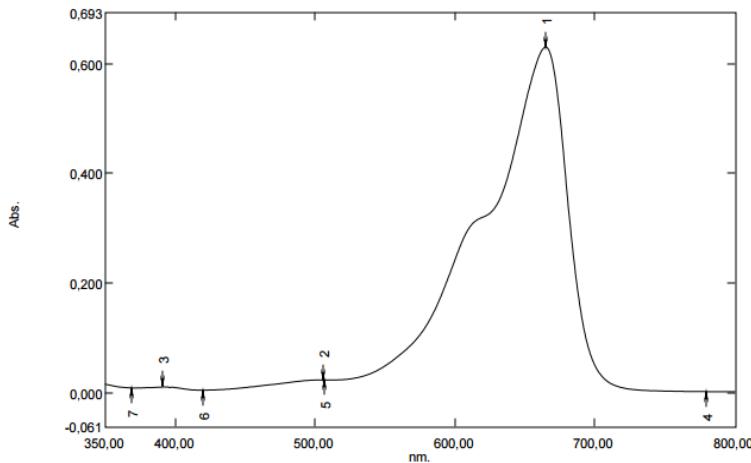
$$\begin{aligned} E &= hc/\lambda \\ &= \frac{(6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}) (3 \times 10^8 \text{ m/s})}{381,29 \text{ nm}} \\ &= \frac{19,878 \times 10^{-26} \text{ J}}{381,29 \times 10^{-9} \text{ m}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E (\text{eV}) &= \frac{0,05213 \times 10^{-17} \text{ J}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} \\ &= 3,2 \text{ eV} \end{aligned}$$

### C.3.4 Panjang gelombang metilen biru pada variasi pH

**Tabel C.7** Panjang gelombang metilen biru pada variasi pH dan faktor pengenceran (fp).

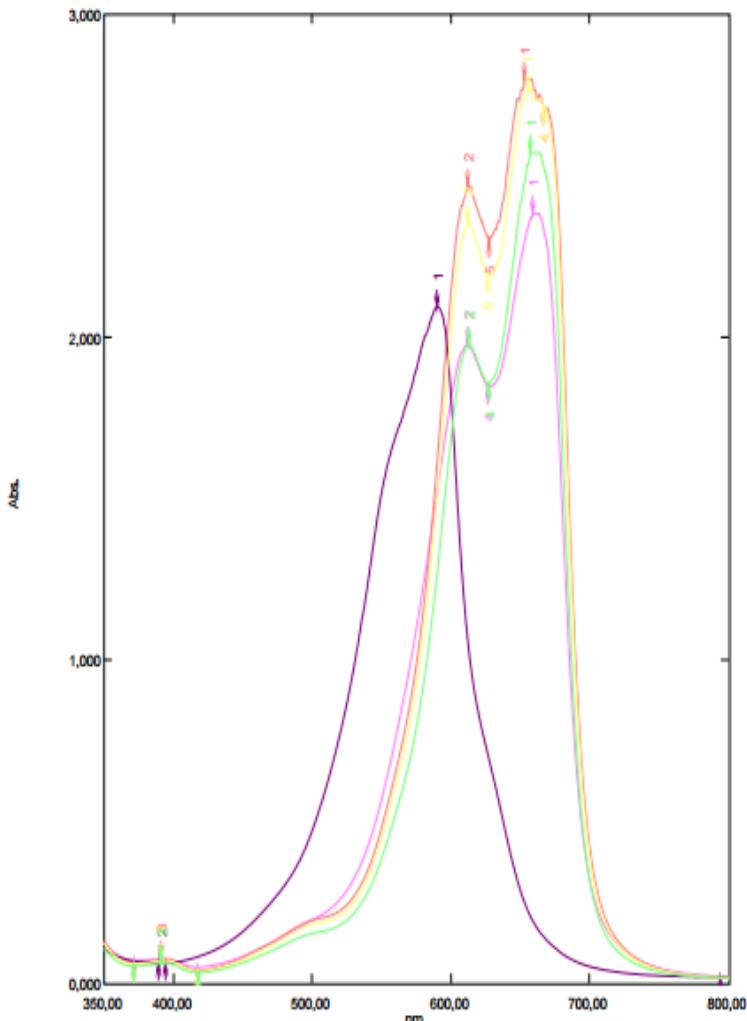
No	Sampel	Panjang gelombang maks	Absorbansi
1.	MB pH(neutral MB) 20 ppm	657,00	2,767
2.	MB pH 2	656,00	2,251
2.	MB pH 4	653,00	2,799
3.	MB pH 6	655,00	2,767
4.	MB pH 8	657,50	2,571
5.	MB pH 10	659,00	2,382
6.	MB pH 12	589,50	2,094
7.	MB pH(neutral MB) 20 ppm fp10x	664,50	0,437
	MB pH 2 fp 10x	664,50	0,363
8.	MB pH 4 fp 10x	664,50	0,473
9.	MB pH 6 fp 10x	664,50	0,405
10.	MB pH 8 fp 10x	664,50	0,324
11.	MB pH 10 fp 10x	663,50	0,303
12.	MB pH 12 fp10x	592,00	0,250



No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1	●	664,50	0,630	

**Gambar C.17:** Spektra UV-Vis Metilen biru pada pH metilen biru (Standard)

- 
- mb ph 10 R0 - RawData - E:\2016\ANORGANIK\ELLA\DKK\mb ph 10 R0.spc
  - mb ph 12 R0 - RawData - E:\2016\ANORGANIK\ELLA\DKK\mb ph 12 R0.spc
  - mb ph 4 R0 - RawData - E:\2016\ANORGANIK\ELLA\DKK\mb ph 4 R0.spc
  - mb ph 6 R0 - RawData - E:\2016\ANORGANIK\ELLA\DKK\mb ph 6 R0.spc
  - mb ph 8 R0 - RawData - E:\2016\ANORGANIK\ELLA\DKK\mb ph 8 R0.spc



**Gambar C.18:** Spektra UV-Vis Metilen Biru pada variasi

#### C.4 Data absorbansi hasil penyinaran pengaruh pH awal metilen biru dan lama penyinaran

**Tabel C.8** Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 2 dengan *beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan 0,1 g lama penyinaran 5 jam.

Jam ke	C <sub>0</sub> (mg/L)	Abs	Abs Rata-rata	F <sub>p</sub>	C <sub>t</sub> (mg/L)	Degradasi (%)
1	20	0,2094	0,2095	10	12,92808	35,3
		0,2096				
2	20	0,1850	0,1845	10	11,40297	42,9
		0,1840				
3	20	0,146	0,15	10	9,270705	53,6
		0,154				
4	20	0,0935	0,0935	10	5,778739	71,1
		0,0935				
5	20	0,077	0,0755	10	4,666255	76,6
		0,0756				

**Tabel C.9** Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 4 dengan *beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan 0,1 g lama penyinaran 5 jam.

Jam ke	C <sub>0</sub> (mg/L)	Abs	Abs Rata-rata	F <sub>p</sub>	C <sub>t</sub> (mg/L)	Degradasi (%)
1	20	0,175	0,165	10	10,19778	49
		0,155				
2	20	0,1042	0,1045	10	6,458591	67,7
		0,1048				
3	20	0,063	0,063	10	3,893696	80,5
		0,064				
4	20	0,0255	0,0205	10	1,266996	93,6
		0,0155				
5	20	0,0120	0,0115	10	0,710754	96,4
		0,0110				

**Tabel C.10** Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 6 dengan *beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan 0,1 g lama penyinaran 5 jam.

Jam ke	C <sub>0</sub> (mg/L)	Abs	Abs Rata-rata	f <sub>p</sub>	C <sub>t</sub> (mg/L)	Degradasi (%)
1	20	0,1780	0,1795	10	11,09394	44,5
		0,18				
2	20	0,0880	0,0885	10	5,469716	72,6
		0,0890				
3	20	0,064	0,058	10	3,584672	82
		0,052				
4	20	0,016	0,023	10	1,4221508	92,89
		0,030				
5	20	0,0045	0,005	10	0,309023	98,4
		0,0055				

**Tabel C.11** Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 8 dengan *beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan 0,1 g lama penyinaran 5 jam.

Jam ke	C <sub>0</sub> (mg/L)	Abs	Abs Rata-rata	f <sub>p</sub>	C <sub>t</sub> (mg/L)	Degradasi (%)
1	20	0,1980	0,1905	10	11,77379	41,13
		0,183				
2	20	0,134	0,135	10	8,343634	52,28
		0,136				
3	20	0,0589	0,0585	10	3,615575	81,9
		0,0581				
4	20	0,0365	0,0365	10	2,252871	88,7
		0,0365				
5	20	0,0141	0,0145	10	0,896168	95,5
		0,0149				

**Tabel C.12** Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 10 dengan *beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan 0,1 g lama penyinaran 5 jam.

Jam ke	C <sub>0</sub> (mg/L)	Abs	Abs Rata-rata	f <sub>p</sub>	C <sub>t</sub> (mg/L)	Degradasi (%)
1	20	0,1495	0,1495	10	9,239802	53,8
		0,1495				
2	20	0,0922	0,0925	10	5,716934	71,4

		0,0928				
3	20	0,022	0,019	10	1,174289	94,12
		0,016				
4	20	0,014	0,01475	10	0,911619	95,4
		0,0154				
5	20	0,0016	0,0015	10	0,092707	99,5
		0,0017				

**Tabel C.13** Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 12 dengan *beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan 0,1 g lama penyinaran 5 jam.

Jam ke	C <sub>0</sub> (mg/L)	Abs	Abs Rata-rata	f <sub>p</sub>	C <sub>t</sub> (mg/L)	Degradasi (%)
1	20	0,04	0,0406	10	2,509271	87,45
		0,041				
2	20	0,015	0,0148	10	0,91471	95,4
		0,0146				
3	20	0,0034	0,0034	10	0,210136	98,9
		0,0034				
4	20	0,0018	0,00172	10	0,106304	99,46
		0,0016				
5	20	0,0004	0,00031	10	0,019159	99,90
		0,00022				

**Tabel C.14** Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 8 tanpa *beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan 0,1 g lama penyinaran 3 jam.

Jam ke	C <sub>0</sub> (mg/L)	Abs	Abs Rata-rata	f <sub>p</sub>	C <sub>t</sub> (mg/L)	Degradasi (%)
1	20	0,301509	0,301515	10	18,53501	6,8
		0,301520				
2	20	0,285475	0,285469	10	17,64331	11,7
		0,285460				
3	20	0,308990	0,308997	10	19,09747	4,5
		0,308999				

**Tabel C.15** Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 10 tanpa *beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan 0,1 g lama penyinaran 3 jam.

Jam ke	C <sub>0</sub> (mg/L)	Abs	Abs Rata-rata	f <sub>p</sub>	C <sub>t</sub> (mg/L)	Degradasi (%)
1	20	0,315719	0,315722	10	19,51311	2,43
		0,315728				
2	20	0,315520	0,315526	10	19,50096	2,49
		0,315535				
3	20	0,267538	0,267543	10	16,53543	17,32
		0,267550				

**Tabel C.16** Data absorbansi pengukuran hasil degradasi metilen biru 20 mg/L pH 12 tanpa *beads* TiO<sub>2</sub>N-Zeolit-Kitosan 0,1 g lama penyinaran 3 jam.

Jam ke	C <sub>0</sub> (mg/L)	Abs	Abs Rata-rata	f <sub>p</sub>	C <sub>t</sub> (mg/L)	Degradasi (%)
1	20	0,269673	0,269667	10	16,66667	16,6
		0,269660				
2	20	0,16110	0,16114	10	9,959184	50,2
		0,16121				
3	20	0,230757	0,230764	10	14,2623	28,6
		0,230770				

## C.5 Data Hasil Uji Statistik

### C.5.1 Uji F menggunakan software spss

**Tabel C.17** Hasil Uji F Anova

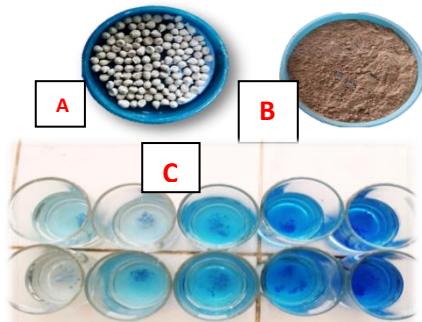
	Sum of Squares	Df	Mean Square	F	Sig
Between Groups	291,101	4	72,775	8,483	,000
Within Groups	214,467	25	8,579		
Total	505,568	29			

### C.5.2 Uji BNT menggunakan *software spss*

Tabel C.18 Hasil Uji BNT

(I)Lama Penyinaran	(J) Lama Penyinaran	Mean Difference (I-J)	Std.Error	Sig.
1.000	2.000	3.242	1.69	.067
	3.000	6.002	1.69	.002
	4.000	7.670	1.69	.000
	5.000	8.511	1.69	.000
2.000	1.000	-3.242	1.69	.067
	3.000	2.759	1.69	.115
	4.000	4.427	1.69	.015
	5.000	5.268	1.69	.005
3.000	1.000	-6.002	1.69	.002
	2.000	-2.759	1.69	.115
	4.000	1668	1.69	.333
	5.000	2509	1.69	.150
4.000	1.000	-7.670	1.69	.000
	2.000	-4.427	1.69	.015
	3.000	1.668	1.69	.333
	5.000	0841	1.69	.623
5.000	1.000	-8.511	1.69	.000
	2.000	-5268	1.69	.005
	3.000	-2509	1.69	.150
	4.000	-0841	1.69	.623

### C.6 Dokumentasi Penelitian



Gambar C.19: (A) beads  $\text{TiO}_2\text{N}$ -Zeolit-Kitosan (B) Zeolit Aktivasi  
(C) Hasil degradasi pada pH 6