

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI FOTOKATALIS  $\text{TiO}_2$   
ANATAS/RUTIL VARIASI KOMPOSISI SEBAGAI PENDEGRADASI  
ZAT WARNA METILEN BIRU**

**SKRIPSI**

Oleh:  
**BOBY BRIAN PERDANA PUTRA**  
NIM. 14630040



**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI  
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM  
MALANG  
2019**

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI FOTOKATALIS TiO<sub>2</sub>  
ANATAS/RUTIL VARIASI KOMPOSISI SEBAGAI PENDEGRADASI  
ZAT WARNA METILEN BIRU**

**SKRIPSI**

Oleh :  
**BOBY BRIAN PERDANA PUTRA**  
NIM. 14630040

Diajukan Kepada:  
Fakultas Sains dan Teknologi  
Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang  
Untuk Memenuhi Salah Satu Persyaratan dalam  
Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI  
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM  
MALANG  
2019**

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI FOTOKATALIS TiO<sub>2</sub>  
ANATAS/RUTIL VARIASI KOMPOSISI SEBAGAI PENDEGRADASI  
ZAT WARNA METILEN BIRU**

**SKRIPSI**

Oleh :  
**BOBY BRIAN PERDANA PUTRA**  
NIM. 14630040

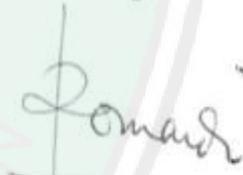
Telah Diperiksa dan Disetujui untuk Diuji  
Tanggal: 19 Juni 2019

**Pembimbing I**



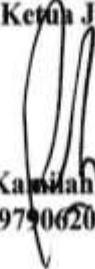
**Nur Aini, M.Si**  
NIP. 19840608 201903 2 009

**Pembimbing II**



**Romaidi, M.Si, D.Sc**  
NIP. 19810201 200901 1 019

**Mengetahui,  
Ketua Jurusan**



**Elok Kamilah Hayati, M.Si**  
NIP. 19790620 200604 2 002

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI FOTOKATALIS TiO<sub>2</sub>  
ANATAS/RUTIL VARIASI KOMPOSISI SEBAGAI PENDEGRADASI  
ZAT WARNA METILEN BIRU**

**SKRIPSI**

Oleh :  
**BOBY BRIAN PERDANA PUTRA**  
NIM. 14630040

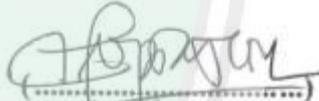
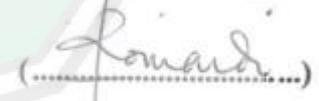
Telah Dipertahankan di Depan Dewan Penguji Skripsi  
Dan Dinyatakan Diterima Sebagai Salah Satu Persyaratan  
Untuk Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)  
Tanggal: 19 Juni 2019

Penguji Utama : Dr. Anton Prasetyo, M.Si  
NIP. 19770925 200604 1 003

Ketua Penguji : Rachmawati Ningsih, M.Si  
NIP. 19810811 200801 2 010

Sekretaris Penguji : Nur Aini, M.Si  
NIP. 19840608 201903 2 009

Anggota Penguji : Romaidi M.Si, D.Sc  
NIP. 19810201 200901 1 019

  
.....  
  
.....  
  
.....  
  
.....

Mengesahkan,  
Ketua Jurusan

  
Elok Kusnillah Hayati, M.Si  
NIP. 19790620 200604 2 002

## PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN

Saya yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Bobby Brian Perdana Putra

Nim : 14630040

Jurusan : Kimia

Fakultas : Sains dan Teknologi

Judul Penelitian : “Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis  $\text{TiO}_2$  Anatas/Rutil Variasi Komposisi sebagai Pendegradasi Zat Warna Metilen Biru”

menyatakan dengan sebenarnya bahwa skripsi ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri, bukan merupakan pengambilalihan data, tulisan atau pikiran orang lain yang saya akui sebagai hasil tulisan atau pikiran saya sendiri, kecuali dengan mencantumkan sumber cuplikan pada daftar pustaka. Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan skripsi ini hasil jiplakan, maka saya bersedia mempertanggungjawabkannya sesuai peraturan yang berlaku.

Malang, 19 Juni 2019  
Yang membuat pernyataan,



Bobby Brian Perdana Putra  
NIM. 14630040

## HALAMAN PERSEMBAHAN

Puji syukur Alhamdulillah, Skripsi ini saya persembahkan untuk :

1. Ibu Nurul Andayani dan Bapak Irianto selaku orangtua yang selalu memberikan dukungan serta do'a serta memberikan kontribusi yang begitu besar dalam hidup penulis.
2. Adik-adikku tercinta, Cindy Aulia Irianty, dan Shella Octavia Ramadhani yan selalu memberikan dukungan dan semangat.
3. Ibu Nur Aini, M.Si selaku pembimbing yang senantiasa sabar dalam memberikan bimbingan, ilmu, dan motivasi kepada penulis.



## KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT yang Maha Pengasih lagi Maha Penyayang, atas segala nikmat dan karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul **“Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis TiO<sub>2</sub> Anatas/Rutil Variasi Komposisi sebagai Pendegradasi Zat Warna Metilen Biru”** dengan sebaik mungkin. Shalawat serta salam selalu penulis haturkan kepada junjungan Nabi Muhammad SAW, sosok teladan dalam membangun peradaban dan budaya pemikiran. Iringan doa dan ucapan terima kasih yang sebesar-besarnya penulis sampaikan kepada:

1. Orang tua dan keluarga yang telah banyak memberikan perhatian, nasehat, doa, dan dukungan baik moril maupun materil yang tak mungkin terbalaskan
2. Ibu Nur Aini, M.Si selaku dosen pembimbing yang dengan penuh kesabaran dan kearifan telah memberikan bimbingan, nasehat, dan ilmu kepada penulis
3. Bapak Romaidi, M.Si, D.Sc selaku pembimbing agama, yang telah memberikan bimbingan, pengarahan, ilmu, dan nasehat kepada penulis
4. Ibu Rachmawati Ningsih, M.Si selaku konsultan dengan penuh kesabaran dan kearifan telah memberikan arahan dan pengetahuan tambahan
5. Bapak Dr. Anton Prasetyo, M.Si selaku penguji utama atas segala saran dan pertanyaan selama proses penyusunan naskah dan ujian sehingga penulis dapat menjadi pribadi yang lebih baik lagi
6. Bapak A. Ghanaim Fasya, M.Si selaku dosen wali atas motivasi, dukungan, dan ilmu yang selalu diberikan kepada penulis
7. Ibu Elok Kamilah Hayati, M.Si selaku ketua Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Maulana Malik Ibrahim Malang

8. Seluruh dosen Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang yang telah memberikan ilmu pengetahuan, pengalaman, dan wawasannya sebagai pedoman serta bekal bagi penulis
9. Segenap laboran dan admin Jurusan Kimia, terimakasih atas semua ilmu, pengalaman dan bimbingannya.
10. Fahmi Fuadul, Widiya, Nelly, Nairil, Diah, Nuril, Puja, Fadhol, Lutfi, Mustofa, Imam Abu, Aulin, Mizanul Ukhrowi, Ansori, Asrul, Ais, Thoif, Khoridatud, Muiz, Amri, Bahru Thohir, Zaki Farid, Anastika, A'an, Saoki, Ihya, Bagus Khafifudin, Guruh, Alfi, Eva, Nasikh, Fafa, Zakaria, Fahmi Eksa, Huda, Faris, Khabib, Caca, Vina, Lina, Ana, Tassya, Lisa, Rifah, Mala, Niko, Hilmi, Adi, Farchan, Kamal, Wildan, Anwar, Nanang, Feri, Difah, Ifud, Qori, Nana, Cicik, Citra, Claudia, Dita, Elsa, Fatia, Fitria, Intan, Taya, Vivin, Rezha, Roma, Risa, Dian, Baitsa, Ain, Bagus, Fiddin, Afif, Elok, Evitri, Ridho, Nasrul, Faiz Hamdan, Andi, Silvi, Surur, Nende, Suci, Iim, Elen, Rumaisha, Shovi, Meri, Ni'mah, Hasal, Lala, Aldi, Hanif, Fifit, Vivin, Fatachi, Java, Abit, Yollanda, Latif, Pipit, Riko, Vivi, Usman, Fata, Teguh, Dewi, Gurid, Fikri, Fuad, Yusril, Dio Aldo Rano, Yolla Yomi, Neri Wahyuni, Chevy Satya, Ilmi, Yunita, Syekhfu al Ghazali, Oki, Rizka Mahardika, Mirza, Bagus Kurnia, Yusron, Adit, Deva, Reza, Firdaus, Olip, Kunti, Fitri, Aisyah, Nurrohmah, Luki, Karim Amrullah, Septian Antono, Iqbal Wahyu Utomo, Rafiqi, Wafa, Udin, Didik dan seluruh sahabat penulis yang lain. Mohon maaf jika ada yang tidak sengaja terlupakan untuk disebutkan, semua karena kekurangan penulis dan terimakasih atas ilmu, pengalaman, dan dukungan dari sahabat kepada penulis.

11. Teman-teman Jurusan Kimia angkatan 2014 Fakultas Sains dan Teknologi UIN Maulana Malik Ibrahim Malang yang telah memberi motivasi, informasi, dan masukannya pada penulis
12. Kakak dan adik tingkat kimia angkatan 2011, 2012, 2013, 2015, 2016, dan 2017 yang selalu memberikan semangat, ilmu, dan doa kepada penulis.
13. Prof. Dr. Abdul Haris, M.Ag selaku Rektor Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
14. Semua pihak yang secara langsung maupun tidak langsung telah ikut memberikan bantuan dan motivasi selama penyusunan skripsi ini sampai selesai disusun, yang tidak bisa penulis sebutkan satu per satu

Semoga amal perbuatan Bapak/Ibu serta semua pihak yang membantu dalam proses penyelesaian skripsi ini diridhoi oleh Allah SWT dan dicatat sebagai amal sholeh Bapak/Ibu/Saudara sekalian. Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan skripsi ini masih jauh dari kata sempurna. Oleh karena itu, dengan segala kerendahan hati penulis mengharapkan kritik dan saran dari semua pihak yang bersifat membangun. Akhir kata, penulis berharap semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi banyak pihak. Aamiin ya Robbal alamin.

Malang, 19 Juni 2019

Penulis

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL .....</b>	<b>i</b>
<b>HALAMAN PERSETUJUAN .....</b>	<b>ii</b>
<b>HALAMAN PENGESAHAN .....</b>	<b>iii</b>
<b>PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN .....</b>	<b>iv</b>
<b>HALAMAN PERSEMBAHAN .....</b>	<b>v</b>
<b>KATA PENGANTAR .....</b>	<b>vi</b>
<b>DAFTAR ISI .....</b>	<b>ix</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN .....</b>	<b>xi</b>
<b>DAFTAR GAMBAR .....</b>	<b>xii</b>
<b>DAFTAR TABEL .....</b>	<b>xiv</b>
<b>ABSTRAK .....</b>	<b>xv</b>
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	6
1.3 Tujuan Penelitian .....	6
1.4 Batasan Masalah .....	7
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1 Karakteristik TiO <sub>2</sub> Anatas/Rutil .....	8
2.2 Nanokomposit TiO <sub>2</sub> Anatas/Rutil .....	9
2.3 Aktivitas Fotokatalis TiO <sub>2</sub> Anatas/Rutil .....	13
2.4 Metode Sintesis TiO <sub>2</sub> Anatas/Rutil .....	20
2.4.1 Sintesis Fotokatalis Anatas dan Rutil Metode Sonikasi .....	20
2.4.2 Sintesis Komposit Fotokatalis TiO <sub>2</sub> Anatas/Rutil Metode <i>Solvent Mixing and Calcination (SMC)</i> .....	23
2.5 Anjuran Menjaga Lingkungan dalam Prespektif Islam .....	26
<b>BAB III METODE PENELITIAN</b>	
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian .....	29
3.2 Alat dan Bahan .....	29
3.2.1 Alat .....	29
3.2.2 Bahan .....	29
3.3 Tahapan Penelitian .....	30
3.4 Prosedur Kerja .....	30
3.4.1 Sintesis Fotokatalis TiO <sub>2</sub> Fasa Anatas pada Suhu Kalsinasi 500°C menggunakan Metode Sonikasi .....	30
3.4.2 Sintesis Fotokatalis TiO <sub>2</sub> Fasa Rutil pada Suhu Kalsinasi 850°C menggunakan Metode Sonikasi .....	31
3.4.3 Sintesis TiO <sub>2</sub> Anatas/Rutil Metode <i>Solvent Mixing and         Calcination</i> .....	31
3.5 Teknik Karakterisasi Struktur dan Daerah Serapan Sinar Fotokatalis TiO <sub>2</sub> Variasi Komposisi Anatas:Rutil .....	31
3.5.1 Identifikasi Struktur Material Fotokatalis TiO <sub>2</sub> Anatas/Rutil dengan Teknik Difraksi Sinar-X Serbuk .....	31

3.5.2 Analisis Daerah Serapan dan Energi <i>Band Gap</i> dengan Spektroskopi UV-Vis DRS ( <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> ).....	32
3.6 Uji Aktivitas Fotokatalis TiO <sub>2</sub> Anatas/Rutil Terhadap Metilen Biru .....	32
3.6.1 Pembuatan Larutan Induk .....	32
3.6.2 Penentuan Panjang Gelombang Metilen Biru .....	32
3.6.3 Pembuatan Kurva Standar Metilen Biru .....	33
3.6.4 Penentuan Waktu Kestabilan Metilen Biru.....	33
3.6.5 Uji Aktivitas Fotokatalis Hasil Sintesis Terhadap Metilen Biru .....	33
3.7 Analisis Data .....	34
 <b>BAB IV PEMBAHASAN</b>	
4.1 Sintesis Material Fotokatalis TiO <sub>2</sub> dengan Metode Sonikasi.....	36
4.2 Karakterisasi Fotokatalis TiO <sub>2</sub> menggunakan <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	37
4.3 Karakterisasi Fotokatalis TiO <sub>2</sub> menggunakan <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> (DRS).....	42
4.4 Uji Aktivitas Fotokatalis TiO <sub>2</sub> terhadap Metilen Biru .....	46
4.4.1 Mengukur Panjang Gelombang Maksimum Metilen Biru.....	46
4.4.2 Pembuatan Kurva Standar Metilen Biru .....	47
4.4.3 Pengukuran Waktu Kestabilan Metilen Biru .....	48
4.4.4 Uji Aktivitas Fotokatalis TiO <sub>2</sub> Variasi Komposisi Anatas:Rutil terhadap Metilen Biru .....	48
4.5 Hasil Penelitian dalam Perspektif Islam .....	53
 <b>BAB V PENUTUP</b>	
5.1 Kesimpulan .....	55
5.2 Saran .....	55
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>56</b>
<b>LAMPIRAN .....</b>	<b>60</b>

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Diagram alir.....	60
Lampiran 2	Perhitungan dalam sintesis material .....	65
Lampiran 3	Hasil karakterisasi XRD .....	66
Lampiran 4	Penentuan parameter kisi menggunakan program <i>Rietica</i> .....	72
Lampiran 5	Penentuan energi <i>band gap</i> dengan persamaan Kubelka-Munk ....	77
Lampiran 6	Contoh perhitungan ukuran kristal .....	83
Lampiran 7	Hasil uji aktivitas TiO <sub>2</sub> hasil sintesis terhadap metilen biru.....	84



## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur kisi kristal anatase dan rutil.....	8
Gambar 2.2	Perbandingan pola XRD dari (a) degussa P25 dan (b) hasil sintesis TiO <sub>2</sub> anatase/rutil.....	11
Gambar 2.3	Spektra absorpsi UV-DRS untuk nanokristalin TiO <sub>2</sub> anatase/rutil metode sol-gel SMC. Komposisi rutil yang ditambahkan yakni (i) 0, (ii) 40, dan (iii) 60%. Di dalam <i>inset</i> terlihat garis spektrum dari kiri ke kanan sesuai komposisi rutil 5, 10, 20, 40, dan 60% .....	12
Gambar 2.4	Mekanisme fotokatalitik.....	13
Gambar 2.5	Skema representasi mekanisme perpindahan muatan fotokatalis anatase/rutil.....	15
Gambar 2.6	Mekanisme perpindahan muatan (a) Model anatase/rutil <i>sink</i> (Bickley, dkk., 1991), (b) Model anatase/rutil antena (Hurum, dkk., 2003), dan (c) Model anatase/rutil <i>Interface</i> .....	16
Gambar 2.7	Dekomposisi senyawa 4-klorofenol .....	17
Gambar 2.8	Struktur metilen biru.....	18
Gambar 2.9	Jalur reaksi fotokatalitik metilen biru.....	19
Gambar 2.10	Ilustrasi skema kavitas akustik.....	20
Gambar 2.11	Ukuran kristal TiO <sub>2</sub> metode sonikasi .....	22
Gambar 2.12	Foto SEM dari sampel dengan perlakuan ultrasonik selama (a) 0,5 jam, (b) 1 jam, (c) 2 jam, dan (d) 4 jam .....	22
Gambar 2.13	Fotoaktivitas TiO <sub>2</sub> anatase/rutil hasil sintesis SMC dalam mendegradasi polutan malakit hijau .....	24
Gambar 2.14	Degradasi metilen biru dengan (i) TiO <sub>2</sub> anatase metode sol-gel (ii) TiO <sub>2</sub> rutil metode sol-gel, (iii) TiO <sub>2</sub> anatase/rutil metode sol-gel SMC dengan komposisi rutil 0% (iv) TiO <sub>2</sub> anatase/rutil metode sol-gel SMC komposisi rutil 10%, dan (v) TiO <sub>2</sub> anatase/rutil metode sol-gel SMC dengan komposisi rutil 40% .....	25
Gambar 4.1	Proses sintesis (a) sebelum proses kondensasi (b) setelah kondensasi.....	37
Gambar 4.2	Sampel (a) TiO <sub>2</sub> anatase (b) TiO <sub>2</sub> rutil .....	37
Gambar 4.3	Difraktogram TiO <sub>2</sub> anatase, TiO <sub>2</sub> rutil, dan TiO <sub>2</sub> anatase/rutil variasi komposisi .....	38
Gambar 4.4	Perbesaran difraktogram TiO <sub>2</sub> A/R pada $2\theta(^{\circ}) = 25$ dan $27$ .....	39
Gambar 4.5	Hasil <i>refinement</i> difraktogram XRD TiO <sub>2</sub> A/R 75:25.....	40
Gambar 4.6	Hubungan antara reflektansi dengan panjang gelombang.....	43
Gambar 4.7	Grafik hubungan antara faktor Kubelka-Munk dengan panjang gelombang ( <i>inset</i> : perbesaran pada gelombang 400-550 nm) .....	44
Gambar 4.8	Hubungan antara $(F(R).hv)^{1/2}$ dengan energi.....	45
Gambar 4.9	(a) Struktur metilen biru (b) Panjang gelombang metilen biru .....	46
Gambar 4.10	Kurva standar metilen biru .....	47
Gambar 4.11	Waktu kestabilan metilen biru.....	48
Gambar 4.12	Hasil uji aktivitas fotokatalis TiO <sub>2</sub> variasi komposisi anatase:rutil terhadap metilen biru pada sinar UV .....	49

Gambar L.3.1 Difraktogram TiO <sub>2</sub> Anatas .....	66
Gambar L.3.2 Difraktogram TiO <sub>2</sub> Rutil.....	67
Gambar L.3.3 Difraktogram TiO <sub>2</sub> A/R 90:10 .....	68
Gambar L.3.4 Difraktogram TiO <sub>2</sub> A/R 85:15.....	69
Gambar L.3.5 Difraktogram TiO <sub>2</sub> A/R 80:20 .....	70
Gambar L.3.6 Difraktogram TiO <sub>2</sub> A/R 75:25 .....	71
Gambar L.5.1 Nilai energi <i>band gap</i> TiO <sub>2</sub> anatas .....	77
Gambar L.5.2 Nilai energi <i>band gap</i> TiO <sub>2</sub> rutil .....	78
Gambar L.5.3 Nilai energi <i>band gap</i> TiO <sub>2</sub> A/R 90:10 .....	79
Gambar L.5.4 Nilai energi <i>band gap</i> TiO <sub>2</sub> A/R 85:15 .....	80
Gambar L.5.5 Nilai energi <i>band gap</i> TiO <sub>2</sub> A/R 80:20 .....	81
Gambar L.5.6 Nilai energi <i>band gap</i> TiO <sub>2</sub> A/R 75:25 .....	82



## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Karakteristik fasa TiO <sub>2</sub> anatas dan rutil.....	9
Tabel 4.1	Parameter sel satuan TiO <sub>2</sub> anatas, A/R 75:25, dan A/R 80:20.....	41
Tabel 4.2	Parameter sel satuan TiO <sub>2</sub> rutil, A/R 85:15, dan A/R 90:10.....	41
Tabel 4.3	Ukuran kristal dan komposisi fasa TiO <sub>2</sub> hasil sintesis.....	42
Tabel 4.4	Energi <i>band gap</i> dari fotokatalis TiO <sub>2</sub> variasi komposisi anatas:rutil.....	45
Tabel 4.5	Hasil uji Anova dua arah fotokatalis TiO <sub>2</sub> variasi komposisi anatas:rutil terhadap metilen biru pada sinar UV.....	50
Tabel 4.6	Hasil uji BNT antara interaksi jenis katalis dengan waktu terhadap persen degradasi rata-rata metilen biru.....	51
Tabel L.6.1	Hasil perhitungan ukuran kristal TiO <sub>2</sub> hasil sintesis.....	83
Tabel L.7.1	Hasil uji tanpa katalis tanpa lampu UV.....	84
Tabel L.7.2	Hasil uji tanpa katalis dengan lampu UV.....	84
Tabel L.7.3	Hasil uji TiO <sub>2</sub> anatas.....	85
Tabel L.7.4	Hasil uji TiO <sub>2</sub> rutil.....	86
Tabel L.7.5	Hasil uji TiO <sub>2</sub> A/R 90:10.....	87
Tabel L.7.6	Hasil uji TiO <sub>2</sub> A/R 85:15.....	88
Tabel L.7.7	Hasil uji TiO <sub>2</sub> A/R 80:20.....	89
Tabel L.7.8	Hasil uji TiO <sub>2</sub> A/R 75:25.....	90

## ABSTRAK

Putra, Bobby Brian Perdana. 2019. **Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis TiO<sub>2</sub> Anatas/Rutil Variasi Komposisi sebagai Pendegradasi Zat Warna Metilen Biru**. Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang. Pembimbing I: Nur Aini, M.Si., Pembimbing II: Romaidi, M.Si, D.Sc, Konsultan: Rachmawati Ningsih, M.Si

---

**Kata Kunci:** fotokatalis, metilen biru, *solvent mixing and calcination (SMC)*, sonikasi, titanium dioksida

TiO<sub>2</sub> memiliki 3 fasa, yakni: anatas, rutil dan brokit. Pencampuran antara fasa anatas dan rutil diketahui dapat menurunkan energi *band gap* sehingga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik lebih baik daripada anatas murni. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis TiO<sub>2</sub> variasi komposisi anatas:rutil (100:0, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, dan 0:100) dengan metode sonikasi serta dilakukan uji aktivitas dengan bantuan sinar UV untuk mendegradasi metilen biru.

Fotokatalis TiO<sub>2</sub> variasi komposisi anatas:rutil (100:0, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, dan 0:100) berhasil disintesis dengan metode sonikasi dengan bahan awal titanium tetraisopropoksida (TTIP). Hasil sintesis dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction (XRD)*, *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)*, sedangkan untuk uji aktivitas digunakan sinar yang berasal dari lampu *UV blacklight*.

Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa TiO<sub>2</sub> hasil sintesis memiliki struktur anatas dan rutil dengan grup ruang *I4<sub>1</sub>/amd* dan *P4<sub>2</sub>/mnm*. Berdasarkan hasil karakterisasi UV-Vis DRS diketahui energi *band gap* dari TiO<sub>2</sub> anatas:rutil (100:0, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, dan 0:100) berturut-turut adalah 3,02; 2,91; 2,90; 2,90; 2,89; dan 2,86 eV. Hasil uji aktivitas dengan bantuan sinar UV menunjukkan katalis TiO<sub>2</sub> A/R 85:15 memiliki aktivitas paling baik dibanding komposisi lainnya karena mampu mendegradasi metilen biru sebesar 85,66% selama 120 menit.

## ABSTRACT

Putra, Bobby Brian Perdana. 2019. **Synthesis and Characterization of Photocatalyst TiO<sub>2</sub> Anatase/Rutile with Variation Composition for Reducing Methylene Blue**. Department of Chemistry Faculty of Science and Technology Maulana Malik Ibrahim State Islamic University of Malang. Supervisor I: Nur Aini, M. Si, Supervisor II: Romaidi, M.Si, D.Sc, Consultant: Rachmawati Ningsih, M. Si.

---

**Keywords:** photocatalyst, methylene blue, solvent mixing and calcination (SMC), sonication, titanium dioxide

TiO<sub>2</sub> has 3 phases, known as: anatase, rutile and brookite. The mixture between the anatase and rutile phases was known to reduce band gap energy so it could improve photocatalytic activity better than single phases. The aim of this study was synthesized TiO<sub>2</sub> in the composition variation of anatase: rutile (100:0, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, and 0:100) by sonication method and tested the activity with the help of UV light to degrade methylene blue.

TiO<sub>2</sub> photocatalysts in anatase: rutile composition (100:0, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, and 0:100) were successfully synthesized by sonication method with titanium tetraisopropoxide (TTIP) starting material. The synthesis results were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS). Whereas for its activity test, light from the blacklight UV lamp was used.

The results of XRD characterization showed the synthesized TiO<sub>2</sub> had anatase and rutile structures with space groups *I4<sub>1</sub>/amd* and *P4<sub>2</sub>/mnm*. Based on the results of the DRS UV-Vis characterization, it is known that the band gap energy of the upper TiO<sub>2</sub> anatase: rutile (100:0, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, and 0:100) respectively are 3.02, 2.91, 2.90, 2.90, 2.89, and 2.86 eV. The results of activity test with UV irradiation showed that TiO<sub>2</sub> A/R 85:15 had the best activity compared to other compositions because it was able to degrade methylene blue by 85.66% for 120 minutes.

## ملخص البحث

فوترا ، بوبي برايان فردانا. ٢٠١٩. توليف وتوصيف حفاز ضوئي  $TiO_2$  أناتاس/روتيل  
لاختلاف التركيب كمحلل للون الميثيلين الأزرق. شعبة الكيمياء، كلية العلوم والتكنولوجيا،  
جامعة الإسلامية الحكومية مولانا مالك إبراهيم مالانج. المشرف: نور عيني، الماجستير  
، ورميدي، الماجستير، المستشار: رحمواتي نينجسيه ، الماجستير

الكلمات الرئيسية: حفاز ضوئي، ميثيلين أزرق ، خلط المذيبات والتكلس (Solvent )  
(SMC) (Mixing and Calcination) ، صوتنة، تيتانيوم ديوكسيد  
يحتوي  $TiO_2$  (ثاني أكسيد التيتانيوم) على ٣ مراحل ، وهي أناتاس : ، روتيل و بركيت .  
يُعرف الاختلاط بين المرحلتين أناتس و روتيل أن يقلل من الطاقة الفجوة الفرقة بحيث يمكن أن  
يحسن نشاط التحفيز الضوئي أفضل من المستويات النقية. يهدف هذا البحث إلى تجميع  
اختلافات  $TiO_2$  لاختلاف التركيب الأناتاس: الروتيل (١٠٠ : ٠ ، ٩٠ : ١٠ ، ٨٥ : ١٥ ، ٨٠ :  
٢٠ ، ٧٥ : ٢٥ ، و ١٠٠ : ٠) بواسطة طريقة الصوتنة واختبار النشاط بمساعدة ضوء الأشعة فوق  
البنفسجية لتحلل الميثيلين الأزرق.  
حفاز الضوئي  $TiO_2$  لاختلافات التركيب الأناتاس: الروتيل (١٠٠ : ٠ ، ٩٠ : ١٠ ،  
٨٥ : ١٥ ، ٨٠ : ٢٠ ، ٧٥ : ٢٥ ، و ١٠٠ : ٠) يولف بواسطة طريقة الصوتنة مع مادة بدء  
التيتانيوم الرباعي الأكسيد (TTIP) تميزت النتائج التجميعية بحيود الأشعة السينية (XRD)  
، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy)  
(Spectroscopy)، بينما استخدم اختبار النشاط الأشعة المستمدة من مصابيح الأشعة فوق  
البنفسجية لضوء أسود  
دلت نتائج توصيف XRD أن  $TiO_2$  لنتائج التوليف يحتوي على أناتاس وروتيل مع  
مجموعات فضاء  $P4_2/mnm$  و  $I4_1/amd$  . استناد إلى نتائج التوصيف DRS UV-Vis  
، يعرف أن الطاقة الفجوة الفرقة من  $TiO_2$  لاناتاس: روتيل ١٠٠ : ٠ ، ٩٠ : ٠ ، ٨٥ : ١٥ ،  
٨٠ : ٢٠ ، ٧٥ : ٢٥ ، و ١٠٠ : ٠ هي ١٠٠ : ٠ ، ٩١ : ٢ ، ٩٠ : ٢ ، ٩٠ : ٢ ، ٧٩ : ٢ ، و  
٧٩ : ٢ إيليكرون فولت. دلت نتائج اختبار النشاط بمساعدة ضوء الأشعة فوق البنفسجية أن  
المحفز  $TiO_2$  A/R ٨٥ : ١٥ له أفضل نشاط مقارنة بالتركيب الآخر لأن يمكن أن يحلل  
الميثيلين الأزرق بنسبة ٨٥.٦٦٪ لمدة ١٢٠ دقائق

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Industri merupakan suatu bidang usaha dalam mengolah bahan mentah guna memperoleh bahan jadi melalui serangkaian proses tertentu untuk mendapatkan nilai jual yang lebih tinggi. Salah satu industri yang berkembang pesat di Indonesia akhir-akhir ini adalah industri tekstil. Menurut catatan web resmi badan pusat statistik (BPS), jumlah industri tekstil di Indonesia sebanyak 2616 perusahaan pada tahun 2011 (bps.go.id). Perkembangan industri yang pesat ini disebabkan oleh kebutuhan sandang masyarakat yang besar. Namun selain manfaat yang dihasilkan, terdapat pula dampak negatif yang dihasilkan oleh industri tekstil. Salah satu dampak negatif yang dihasilkan oleh industri tekstil adalah masalah limbah zat warna meskipun telah diketahui jika limbah zat warna dari industri tekstil merupakan salah satu limbah yang memiliki sifat toksik, mutagenik, dan karsinogenik, sehingga berbahaya bagi lingkungan (Hamdaoui dan Chiha, 2006).

Metilen biru adalah zat warna yang sering digunakan oleh industri tekstil. Hal ini terbukti dari data kondisi limbah tekstil oleh Riyani (2011) yang mengandung metilen biru sebesar 13,75%. Metilen biru banyak digunakan karena harganya yang relatif murah dan juga mudah didapat, namun penggunaannya dapat menimbulkan beberapa efek buruk seperti menyebabkan iritasi pada mata, menimbulkan masalah pernafasan jika terhirup dan menyebabkan mual dan muntah jika tertelan (Muchanyereyi, dkk., 2014). Limbah yang mengandung metilen biru tersebut jika sering dibuang ke perairan, maka akan merusak lingkungan terutama

ekosistem air dan ekosistem di sekitarnya karena metilen biru memiliki struktur cincin benzen yang susah terurai dalam air.

Kerusakan lingkungan oleh perbuatan manusia di bumi sudah cukup banyak, salah satunya adalah membuang limbah cair tanpa melalui proses pengolahan limbah yang benar. Akibat dari pembuangan limbah tersebut, ekosistem lingkungan di sekitarnya bisa terganggu. Kerusakan lingkungan seperti contoh di atas telah disebutkan dalam al-Qur'an, seperti dalam Surat ar Rum ayat 41 berikut:

ظَهَرَ الْفَسَادُ فِي الْبَرِّ وَالْبَحْرِ بِمَا كَسَبَتْ أَيْدِي النَّاسِ لِيُذِيقَهُمْ بَعْضَ الَّذِي عَمِلُوا  
لَعَلَّهُمْ يَرْجِعُونَ

Artinya: “Telah nampak kerusakan di darat dan di laut disebabkan karena perbuatan tangan manusia, supaya Allah merasakan kepada mereka sebahagian dari (akibat) perbuatan mereka, agar mereka kembali (ke jalan yang benar)”

Melalui Ayat di atas, Allah SWT menegaskan bahwa kerusakan lingkungan di bumi ini adalah akibat dari perbuatan manusia yang terlalu menuruti hawa nafsunya sendiri dan Allah menghendaki agar mereka merasakan sebagian dari akibat perbuatan buruk mereka agar mereka kembali ke jalan yang benar (Tafsir Kemenag, 2017). Ayat ini sekaligus mengingatkan kita agar tidak merusak lingkungan dan turut menjaga lingkungan ini dengan sebaik-baiknya. Salah satu ikhtiar yang bisa dilakukan untuk menanggulangi kerusakan lingkungan adalah sintesis material fotokatalis untuk mendegradasi limbah zat warna.

Secara umum, teknik pengolahan limbah yang sering dilakukan oleh industri tekstil di Indonesia adalah dengan metode koagulasi-flokulasi yang dilanjutkan dengan proses biologi lumpur aktif (Djarwanti, dkk., 2009). Namun

karena metode tersebut dinilai kurang efektif dalam segi biaya serta proses pemeliharaannya, maka dibutuhkan teknologi yang praktis dan tidak menghabiskan dana yang terlalu besar namun tetap menunjukkan efektifitas degradasi limbah yang baik. Solusi yang ditawarkan untuk menyelesaikan masalah di atas, salah satunya adalah menggunakan proses fotokatalitik. Fotokatalitik adalah gabungan dari proses fotokimia dan katalitik, sehingga diperlukan cahaya sebagai sumber energi dan katalis untuk mempercepat perubahan atau reaksi kimia (Linsebigler, dkk., 1995). Katalis pada proses ini lebih sering disebut sebagai fotokatalis dan memiliki kemampuan menyerap foton dengan baik. Beberapa jenis fotokatalis yang digunakan untuk proses fotokatalitik adalah  $\text{TiO}_2$ , CdS, ZnO, CdO, PbO, dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ma'ruf, 2007).

Material semikonduktor yang paling sering digunakan dalam proses fotokatalis adalah  $\text{TiO}_2$  karena material ini memiliki kelebihan antara lain: ekonomis, memiliki serapan di wilayah UV, memiliki stabilitas kimia dalam jangka waktu yang panjang, fotoaktivitas tinggi, dan juga ramah lingkungan (Alvaro, dkk., 2006). Berbagai penelitian tentang titanium dioksida yang digunakan sebagai fotokatalis telah dilakukan untuk memecahkan berbagai masalah lingkungan, salah satunya adalah degradasi limbah zat warna (Rahmawati, dkk., 2013).

Beberapa penelitian sebelumnya tentang manfaat proses fotokatalitik untuk mendegradasi senyawa-senyawa yang ada dalam air limbah telah banyak dilakukan dan telah dipublikasikan. Seperti penelitian Aarhi dan Madras (2007) yang melakukan sintesis nanokristal  $\text{TiO}_2$  anatas dengan metode *solution combustion* untuk mendegradasi zat warna rhodamin B dan rhodamin 6G. Berdasarkan penelitian tersebut diperoleh data konstanta laju fotokatalitik rhodamin B dan

rhodamin 6G lebih baik menggunakan  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis, dengan konstanta laju masing-masing 0,2827/menit dan 0,333/menit.

Struktur kristal  $\text{TiO}_2$  di alam memiliki tiga jenis fasa, yaitu: anatas, rutil, dan brookit. Namun, struktur kristal  $\text{TiO}_2$  yang keberadaannya cukup stabil jika diaplikasikan untuk fotokatalis yaitu struktur jenis rutil dan anatas. Struktur rutil lebih stabil pada suhu tinggi, sedangkan fasa anatas lebih stabil pada suhu rendah (Martin, dkk., 1995). Berdasarkan termodinamikanya, struktur jenis rutil lebih stabil dibandingkan jenis anatas. Bentuk kristal anatas diamati mula suhu  $120^\circ\text{C}$ , dan mencapai sempurna pada suhu  $500^\circ\text{C}$ , sedangkan kristal rutil mulai terbentuk pada suhu  $700^\circ\text{C}$  (Linsebigler, dkk., 1995).

Struktur anatas menunjukkan aktivitas fotokatalitik lebih tinggi jika dibandingkan dengan struktur lainnya (Linsebigler, dkk., 1995). Efektivitas fotokatalis pada struktur anatas disebabkan luas permukaannya lebih besar sehingga sisi aktif per unit pada struktur anatas lebih besar dibandingkan jenis struktur  $\text{TiO}_2$  yang lain. Wujud kristal jenis rutil dan anatas digambarkan dalam bentuk rantai oktahedral  $\text{TiO}_6$ , dimana setiap ion  $\text{Ti}^{4+}$  dikelilingi oleh 6 atom  $\text{O}^{2-}$  dan yang membedakan dari kedua jenis struktur yaitu pada distorsi oktahedron dan pola susunan rantainya. Perbedaan dalam struktur kisi inilah yang menyebabkan setiap jenis struktur kristal  $\text{TiO}_2$  memiliki perbedaan massa jenis dan struktur pita elektronik masing-masing. Oleh karena itu, kristal  $\text{TiO}_2$  dengan struktur anatas memiliki daerah aktivasi yang lebih luas sehingga lebih reaktif terhadap cahaya dan struktur pita energinya pun lebih tinggi (Linsebigler, dkk., 1995). Selain bentuk kristal, efektivitas fotokatalis juga dipengaruhi oleh ukuran kristal. Namping Xu (1999), melaporkan bahwa  $\text{TiO}_2$  anatas mampu meningkatkan efektivitas degradasi

metilen biru ketika ukuran partikelnya diperkecil hingga kurang dari 30 nm, dengan peningkatan signifikan reaksi fotokatalitik pada penelitian tersebut terjadi pada ukuran sekitar 10 nm.

Aktivitas fasa anatas murni sudah terkenal cukup bagus dalam aktivitas fotokatalitik. Seperti pada penelitian Wibowo dan Sutanto (2013) yang melakukan sintesis nanokristal  $\text{TiO}_2$  anatas untuk mendegradasi metilen biru menggunakan metode sonikasi. Hasil penelitian tersebut diperoleh bahwa aktivitas  $\text{TiO}_2$  anatas pada waktu sonikasi 1 jam mampu mendegradasi metilen biru hingga 97,46% di bawah sinar matahari selama 5 jam. Hasil ini jauh lebih baik jika dibandingkan dengan larutan metilen biru tanpa fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang hanya bisa terdegradasi kurang dari 60% dalam kondisi yang sama. Berbeda dengan aktivitas fasa rutil murni yang cenderung kurang bagus dalam aktivitas fotokatalitik. Hal ini dapat diketahui dari penelitian Bojinova, dkk. (2007) yang memperlihatkan aktivitas fotokatalis  $\text{TiO}_2$  fasa rutil murni dalam mendegradasi zat warna malasit hijau selama 40 menit tidak lebih dari 20%. Namun, telah diketahui Degussa P25 merupakan fotokatalis komersial terbaik dengan komposisi 80% anatas dan 20% rutil. Hal ini disebabkan oleh efisiensi fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang tergantung pada morfologi kristalin dan kontak antarmuka. Interaksi antara sifat campuran fasa anatas dan rutil yang umumnya meningkatkan aktivitas fotokatalitik (Bojinova, dkk., 2007).

Menurut penelitian Kawahara, dkk. (2002), aktivitas Degussa (P-25) memiliki kandungan anatas 80% dan rutil 20% sering dipakai sebagai acuan fotokatalis karena Degussa (P-25) memiliki aktivitas fotokatalitik lebih baik daripada anatas dalam beberapa sistem reaksi dan uji aktivitasnya. Hal ini juga

menunjukkan bahwa keberadaan fasa rutil dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis Degussa (P-25). Berdasarkan hal tersebut, maka fokus penelitian ini berkaitan dengan sintesis dan karakterisasi fotokatalis  $\text{TiO}_2$  variasi komposisi anatase:rutil (100:0, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, dan 0:100) serta uji aktivitas fotokatalis  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis terhadap degradasi zat warna metilen biru pada radiasi sinar UV.

### 1.2 Rumusan Masalah

1. Bagaimana karakteristik struktur fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang disintesis pada variasi komposisi?
2. Bagaimana karakteristik sifat optik fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang disintesis pada variasi komposisi?
3. Bagaimana aktivitas fotokatalis  $\text{TiO}_2$  variasi komposisi terhadap degradasi zat warna metilen biru pada radiasi sinar ultraviolet?

### 1.3 Tujuan penelitian

1. Mengetahui karakteristik struktur fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang disintesis pada variasi komposisi.
2. Mengetahui karakteristik sifat optik fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang disintesis pada variasi komposisi.
3. Mengetahui aktivitas fotokatalis  $\text{TiO}_2$  variasi komposisi terhadap degradasi zat warna metilen biru pada radiasi ultraviolet.

#### 1.4 Batasan Masalah

1. TiO<sub>2</sub> fasa anatase disintesis dengan metode sonikasi pada suhu kalsinasi 500°C selama 2 jam.
2. TiO<sub>2</sub> fasa rutil disintesis dengan metode sonikasi pada suhu kalsinasi 850°C selama 4 jam.
3. Fotokatalis TiO<sub>2</sub> anatase/rutil disintesis menggunakan metode SMC pada suhu kalsinasi 550°C selama 2 jam.
4. Variasi komposisi fotokatalis TiO<sub>2</sub> anatase:rutil yang digunakan adalah 100:0, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, dan 0:100 (%<sup>w/w</sup>).
5. Karakteristik struktur dipelajari dengan instrumen *X-Ray Diffraction* (XRD)
6. Karakteristik sifat optik (serapan dan energi celah pita) dipelajari dengan UV-*Diffuse Reflectance* (UV-DRS).
7. Sinar UV yang digunakan berasal dari lampu UV tipe *blacklight* (365 nm, 40 Watt).

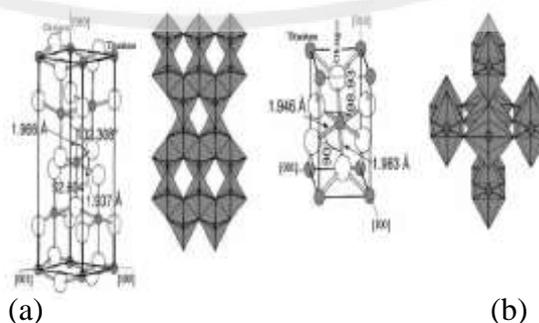
## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Karakteristik TiO<sub>2</sub> Anatas/Rutil

Titanium (IV) oksida atau biasa dikenal dengan titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) merupakan bentuk oksida dari titanium. Senyawa ini telah dimanfaatkan secara luas dalam berbagai bidang, seperti fotokatalis, elektroda dalam sel surya, dan pigmen (Argazzi dan Bignozzi, 2002). Titanium dioksida memiliki tiga fasa struktur kristal yaitu anatas, rutil, dan brokit. Akan tetapi, hanya anatas dan rutil saja yang keberadaannya cukup stabil karena pada kristal brokit terjadi distorsi maksimum yang menyebabkan struktur kristal tidak stabil (Nitya, 2012).

Struktur anatas dan rutil memiliki bentuk rantai oktahedral TiO<sub>6</sub> dengan setiap ion Ti<sup>4+</sup> dikelilingi oleh enam atom O<sup>2-</sup> oktahedron. Struktur kristal rutil dan anatas dibedakan pada distorsi oktahedron dan pola susunan rantai oktahedronnya. Pada kristal TiO<sub>2</sub> rutil hanya memperlihatkan sedikit distorsi orthorombik, sedangkan oktahedron dalam kristal anatas secara signifikan terdistorsi sehingga simetrinya lebih rendah dari pada ortorhombik (Linsebigler, dkk., 1995). Struktur kristal TiO<sub>2</sub> anatas dan rutil dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Struktur kisi kristal (a) anatas dan (b) rutil (Fujishima, dkk., 2008)

TiO<sub>2</sub> fasa kristal rutil dan anatas memiliki struktur kisi yang berbeda, sehingga menyebabkan perbedaan massa jenis dan struktur pita elektronik pada struktur kedua kristal TiO<sub>2</sub> tersebut (Sivaranjani, 2012). Jarak Ti-Ti pada kristal anatas (3,79 dan 3,04 Å) lebih besar dari pada kristal rutil (3,57 dan 2,96 Å) sedangkan jarak Ti-O anatas (1,937 dan 1,966 Å) lebih pendek dari pada kristal rutil (1,946 dan 1,983 Å) (Burdett, dkk., 1987). Pada kristal anatas, masing-masing oktahedron terhubung dengan delapan oktahedron lainnya, yaitu empat atom terhubung pada sisi dan empat atom terhubung pada sudut. Pada kristal rutil, masing-masing oktahedron terhubung dengan 10 oktahedron lainnya, yaitu pada dua tepi oksigen dan delapan atom oksigen sudut (Tracy, dkk., 2006). Rangkuman perbedaan kisi kristal, energi celah pita dan sifat fisik lainnya dari fasa anatas dan rutil dapat dilihat pada Tabel 2.1 (Sellapan, 2013).

Tabel 2.1 Karakteristik fasa TiO<sub>2</sub> anatas dan rutil

Sifat	Anatas	Rutil
Kisi Kristal	Tetragonal	Tetragonal
Celah energi $E_g$ (eV)	3,23	3,00
Volume (Å <sup>3</sup> )	136,25	62,07
Massa jenis (g/cm <sup>3</sup> )	3,9	4,2
Indeks bias	2,52	2,71
Titik didih (°C)	550*	1858
Kekerasan (Mohs)	5,5-6,0	6,0-7,0

\*berubah menjadi rutil pada suhu tinggi

## 2.2 Nanokomposit TiO<sub>2</sub> Anatas/Rutil

Adanya jenis struktur kristal TiO<sub>2</sub> yang berbeda fasa dalam satu material akan berpengaruh pada perbedaan kerapatan dari masing-masing struktur kristal, misalnya massa jenis kristal TiO<sub>2</sub> dengan struktur anatas ialah 3,9 g/cm<sup>3</sup> sedangkan struktur rutil sebesar 4,2 g/cm<sup>3</sup> seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.1. Perbedaan

massa jenis akan mempengaruhi sisi aktif dan luas permukaan dari kristal  $\text{TiO}_2$ , sehingga aktivitas penyerapan cahayanya akan berbeda (Linsebigler, dkk., 1995). Secara umum, fasa anatas memberikan hasil fotokatalitik yang lebih baik dari pada kristal rutil. Hal ini dikarenakan pada kristal anatas, bagian pita konduksi terletak lebih negatif daripada rutil sehingga menghasilkan elektron dengan potensi reduksi lebih tinggi (Kavan, 1996). Rutil memiliki kelebihan dari karakteristiknya, seperti kestabilan termal, kekerasan, dan indeks bias yang lebih tinggi daripada anatas yang telah ditunjukkan pada Tabel 2.1. Penggabungan kedua fasa ini dalam sistem komposit diharapkan dapat menghasilkan material yang lebih baik dalam segi fotoaktivitas.

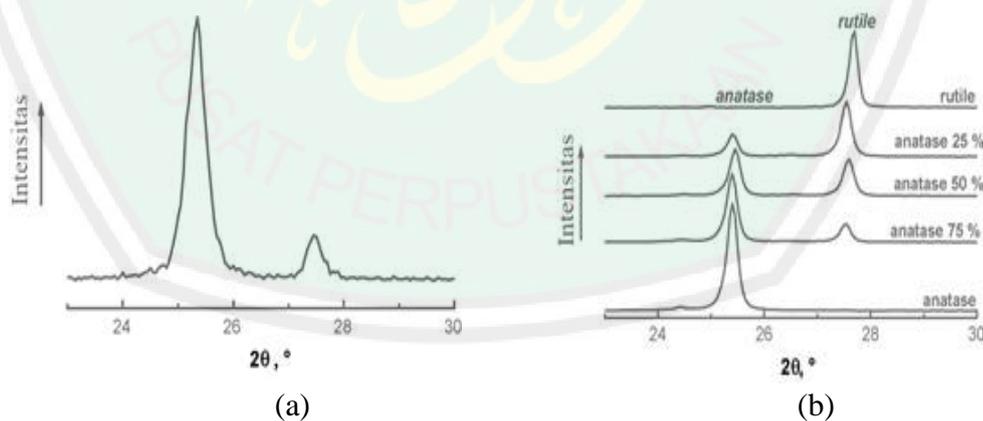
Komposit didefinisikan sebagai material yang terbentuk dari dua atau lebih material pembentuknya melalui pencampuran yang tidak homogen, dimana sifat mekanik dari masing-masing material pembentuknya berbeda-beda. Material komposit diyakini sebagai material yang lebih baik karena material komposit memiliki sifat mekanik dan karakteristik gabungan dari material pembentuknya. Pada penelitian ini akan dibuat nanokomposit, yakni komposit dalam ukuran nano. Material nano banyak dikaji karena memiliki sifat kimia dan fisika yang lebih unggul dari ukuran besar seperti mikro (Xia, dkk., 2013).

Nanokomposit anatas/rutil telah berhasil disintesis oleh Bojinova, dkk. (2007) melalui metode SMC untuk mendegradasi zat warna malasit hijau. Aktivitas fotokatalis hasil sintesis ini dibandingkan dengan aktivitas Degussa P25 (komposisi anatas 80% dan rutil 20%) yang dikenal sebagai fotokatalis  $\text{TiO}_2$  komersial terbaik. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa fotoaktivitas nanokomposit anatas/rutil terbaik dengan komposisi 80% anatas dan 20% rutil dalam

mendegradasi malasit hijau sedikit lebih rendah dibanding aktivitas Degussa P25 yang memiliki kemampuan degradasi zat warna malasit hijau sekitar 80%.

Bojinova, dkk. (2007) mengatakan bahwa keunggulan Degussa P25 dikaitkan dengan morfologi kristal yang mana menjadi salah satu sifat penting yang menyebabkan Degussa P25 memiliki efisiensi fotokatalitik yang lebih baik dibandingkan  $\text{TiO}_2$  fasa tunggal. Hurum, dkk. (2003) juga menjelaskan bahwa dalam kasus Degussa P25 terjadi transfer elektron dari rutil ke anatas berpindah menuju tempat pemisahan muatan yang lebih stabil sehingga dapat menurunkan laju rekombinasi. Selain itu, ukuran partikel rutil dan anatas dalam Degussa P25 merupakan hal penting untuk meningkatkan aktivitas katalis.

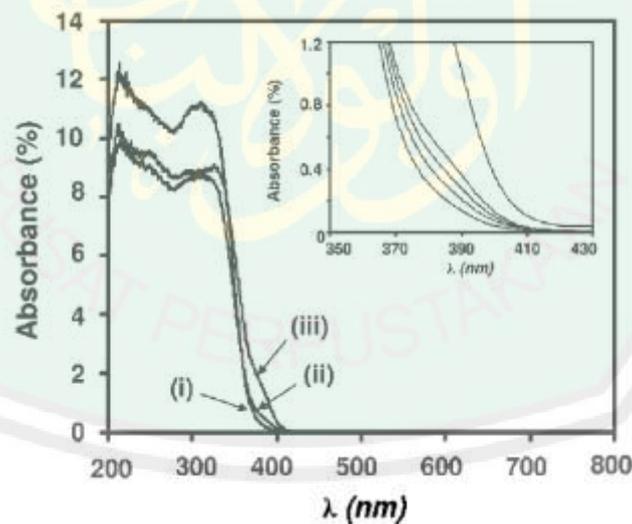
Karakteristik struktur nanokomposit anatas/rutil dapat dipelajari dengan XRD. Perbandingan data XRD (difraktogram) standar Degussa P25 dan hasil sintesis nanokomposit anatas/rutil dari penelitian Bojinova, dkk. (2007) dapat dilihat pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Perbandingan pola XRD dari (a) Degussa P25 dan (b) Hasil sintesis  $\text{TiO}_2$  anatas/rutil (Bojinova, dkk., 2007)

Standar anatase murni *International Crystallography Standar Data* (ICSD) No. 9852 memiliki puncak khas pada  $2\theta(^{\circ})$  : 25,4; 38,1; 48,1; 54,8; 62,5; dan 75,1 sedangkan standar rutil murni ICSD No. 23697 memiliki puncak khas pada  $2\theta(^{\circ})$  : 27,4; 36,1; 41,2; 56,6; 69,1; dan 69,9. Berdasarkan difraktogram pada Gambar 2.6b menggambarkan pergeseran halus pada puncak khas anatase dan rutil, sesuai dengan perubahan komposisi sampel. Dengan menggunakan persamaan Scherrer, ukuran rata-rata kristal untuk hasil sintesis nanokomposit  $\text{TiO}_2$  anatase/rutil adalah 40,7 nm untuk anatase dan 40,9 nm untuk rutil (Bojinova, dkk., 2007).

Zachariah, dkk. (2008) berhasil mensintesis nanokomposit  $\text{TiO}_2$  anatase/rutil dengan metode sol-gel SMC. Material  $\text{TiO}_2$  anatase/rutil tersebut telah dikarakterisasi dengan instrumen UV-DRS untuk mengetahui sifat optiknya yang ditunjukkan pada Gambar 2.3.

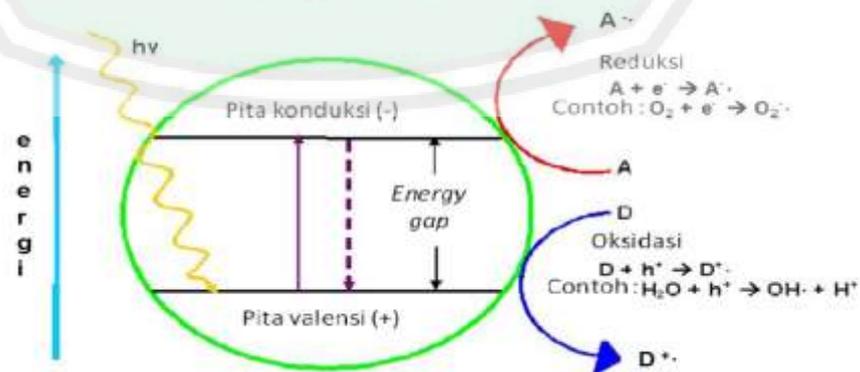


Gambar 2.3 Spektra absorpsi UV-DRS untuk nanokristalin  $\text{TiO}_2$  anatase/rutil metode sol-gel SMC. Komposisi rutil yang ditambahkan yakni (i) 0 (ii) 40, dan (iii) 60%. Di dalam inset, terlihat garis-garis spektrum dari kiri ke kanan sesuai dengan komposisi rutil 5, 10, 20, 40, dan 60% (Zachariah, dkk., 2008)

Berdasarkan spektra pada Gambar 2.3 dapat diketahui jika komposisi rutil diperbesar maka dapat menggeser bilangan gelombang yang lebih besar, sehingga energi celah pita akan semakin kecil. Pada jurnal tersebut juga disebutkan besar energi celah pita untuk anatas murni (0% rutil) adalah 3,3 eV dan berubah menjadi 3,02 eV ketika komposisi rutilnya 60%. Dengan kata lain, semakin besar komposisi rutil yang ditambahkan pada nanokomposit dapat memperkecil energi celah pita.

### 2.3 Aktivitas Fotokatalis TiO<sub>2</sub> Anatas/Rutil

Material semikonduktor seperti TiO<sub>2</sub> baik anatas atau rutil dapat mendegradasi senyawa organik karena memiliki energi celah pita yang tidak terlalu lebar, sehingga jika ada suatu cahaya diserap oleh material tersebut dan cahaya tersebut memiliki energi yang sama atau lebih besar dari energi celah pita semikonduktor maka elektron material tersebut dapat tereksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi. Eksitasi elektron tersebut juga menghasilkan *hole* bermuatan positif di pita valensi. Selanjutnya, pasangan elektron dan *hole* ini akan mendegradasi senyawa organik melalui reaksi reduksi-oksidasi (redoks). Proses mekanisme fotokatalitik secara umum dapat dilihat pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Mekanisme fotokatalitik (Licciulli, 2002)

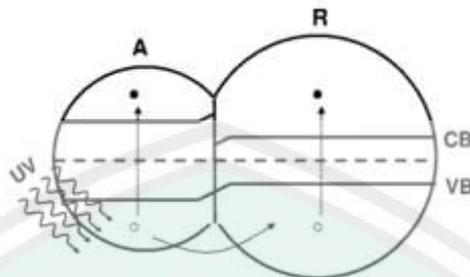
Gambar 2.4 menjelaskan bahwa mekanisme fotokatalitik secara umum adalah pembentukan radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ) dan pembentukan spesi anion super oksida ( $\bullet\text{O}_2$ ). Setelah proses eksitasi, *hole* akan memecah air membentuk radikal hidroksil. Radikal hidroksil tersebut akan bereaksi dengan molekul organik dan mendegradasinya menjadi senyawa intermediet yang lain. Di sisi lain, elektron yang tereksitasi di pita konduksi akan bereaksi dengan oksigen untuk membentuk spesi anion super oksida. Anion super oksida tersebut akan bereaksi dengan senyawa intermediet hasil pemecahan molekul organik sebelumnya, sehingga membentuk produk akhir.

Mekanisme proses fotokatalitik semikonduktor  $\text{TiO}_2$  pada degradasi zat warna secara umum dijelaskan sebagai berikut:

- (1)  $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e_{CB}^-, h_{VB}^+)$
- (2)  $\text{TiO}_2(h_{VB}^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{OH}^-$
- (3)  $\text{TiO}_2 (h_{VB}^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \bullet\text{OH}$
- (4)  $\text{O}_2 + \text{TiO}_2 (e_{CB}^-) \rightarrow \text{TiO}_2 + \bullet\text{O}_2^-$
- (5)  $2 \bullet\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{OH}^- + 2 \bullet\text{OH}$
- (6)  $\text{OH}\bullet + \text{Zat Warna} \rightarrow \text{Senyawa intermediet}$
- (7)  $\bullet\text{O}_2^- + \text{Senyawa intermediet} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

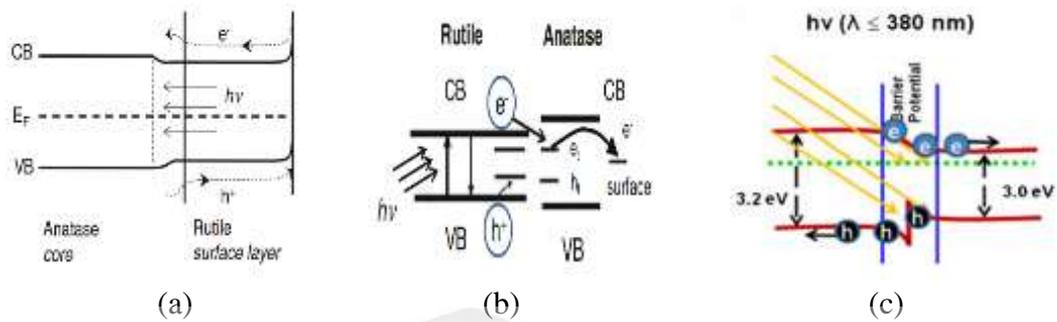
Berdasarkan mekanisme tersebut maka elektron dan *hole* berperan penting dalam proses degradasi senyawa organik, sehingga keduanya harus dijauhkan agar mencegah kembalinya elektron ke pita valensi (rekombinasi). Pada sistem nanokoposit anatas/rutil terdapat mekanisme yang dapat memisahkan elektron dan *hole* sehingga laju rekombinasi dapat diminimalisir. Representasi mekanisme

perpindahan muatan dari fotokatalis nanokomposit TiO<sub>2</sub> anatase/rutil ditunjukkan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Skema representasi mekanisme perpindahan muatan fotokatalis anatase/rutil. Dengan A=Anatase, R=Rutil, CB=Conduction Band, dan VB= Valence Band (Zachariah, dkk., 2008)

Salah satu mekanisme yang diusulkan, dikenal sebagai mekanisme pemisahan muatan. Hal ini terkait dengan pemisahan pasangan elektron dan *hole* ( $e^-/h^+$ ) yang dapat menurunkan laju rekombinasi sehingga dapat meningkatkan aktivitas nanokomposit TiO<sub>2</sub> anatase/rutil. Gambar 2.5 memperlihatkan ketika nanokomposit anatase/rutil saling bersentuhan satu sama lain, terdapat pita yang tidak bersentuhan pada antarmuka. Hal ini menyebabkan elektron yang tereksitasi di pita konduksi anatase tidak bisa berpindah ke pita konduksi rutil. Di sisi lain, ada pita yang terhubung pada pita valensi anatase dan rutil, sehingga memungkinkan *hole* yang terbentuk di pita valensi anatase untuk berpindah ke rutil. Hal ini secara efektif akan mengakibatkan elektron yang terakumulasi dalam pita konduksi anatase dan *hole* pada pita valensi rutil. Hal tersebut dapat meningkatkan *lifetime* dari pasangan  $e^-/h^+$  sehingga fotoaktivitas fotokatalis anatase/rutil bisa meningkat (Zachariah, dkk., 2008). Selain itu, ada beberapa representasi lain dari mekanisme perpindahan muatan fotokatalis anatase/rutil yang ditunjukkan oleh Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Mekanisme perpindahan muatan (a) Model anatas/rutil *sink* (Bickley, dkk., 1991) (b) Model anatas/rutil antena (Hurum, dkk., 2003), dan (c) Model anatas/rutil *Interface* (Nadeem, dkk., 2010)

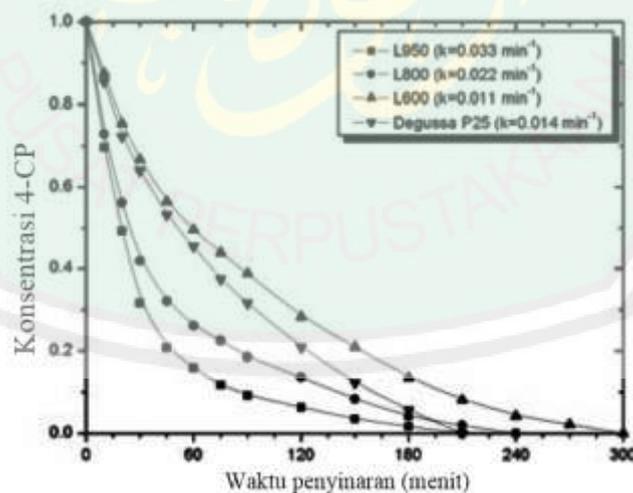
Gambar 2.6a menjelaskan mekanisme dari model anatas/rutil *sink*, dimana di dalam fotokatalis anatas/rutil diasumsikan terjadi *overlay* rutil di anatas. Sebagian besar cahaya diserap oleh *overlay* rutil dan proses fotoeksitasi terjadi di *underlying* anatas. Pada mekanisme ini elektron akan berpindah dari rutil ke anatas, namun migrasi elektron dari pita konduksi rutil ke pita konduksi anatas dapat dikatakan tidak menguntungkan secara energi karena migrasinya berasal dari energi rendah ke energi yang lebih tinggi.

Gambar 2.6b merupakan model antena yang menjelaskan bahwa fotoeksitasi hanya terjadi di fasa rutil saja. Setelah itu, elektron yang tereksitasi akan ditransfer ke anatas (lebih tepatnya elektron akan ditransfer ke lokasi *trapping electron* yang letaknya sedikit di bawah nilai energi dari pita konduksi anatas). Pada akhirnya, elektron yang tereksitasi akan mengisi permukaan atas *trapping* di fasa anatas dan sekaligus membentuk *hole* di fasa rutil yang nantinya bisa digunakan dalam reaksi oksidatif (Hurum, dkk., 2003).

Gambar 2.6c. menjelaskan model antarmuka anatas/rutil yang menjelaskan bahwa setelah dikenai sinar UV, eksitasi elektron terjadi paling utama di fasa anatas. Perbedaan mencolok model ini daripada yang lain adalah adanya penghalang

muatan. Penghalang muatan ini terbentuk diantara dua fasa yang mendorong migrasi elektron dalam wilayah antarmuka dari pita konduksi anatas ke pita konduksi rutil serta mendorong migrasi *hole* ke pita valensi anatas (Nadeem dkk., 2010).

Berdasarkan mekanisme-mekanisme fotoeksitasi pada nanokomposit TiO<sub>2</sub> anatas/rutil di atas, dapat disimpulkan bahwa sistem nanokomposit mampu menurunkan laju rekombinasi dengan cara memisahkan muatan elektron dan *hole* diantara dua fasa. Seiring dengan menurunnya laju rekombinasi, maka aktivitas fotokatalitik suatu material akan semakin baik. Bakardjieva, dkk. (2011) telah melaporkan bahwa sintesis nanokomposit TiO<sub>2</sub> anatas/rutil dengan komposisi 78,4% anatas dan 21,6% rutil menunjukkan fotoaktivitas yang lebih baik daripada standar Degussa P25 (80% anatas dan 20% rutil). Hal ini dapat dilihat dari hasil uji aktivitas fotokatalitik dekomposisi senyawa 4-klorofenol(4-CP) pada Gambar 2.7.

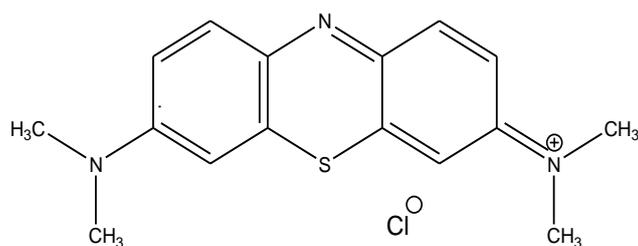


Gambar 2.7 Dekomposisi senyawa 4-klorofenol (Bakardjieva, dkk., 2011)

Gambar 2.7 menjelaskan fotoaktivitas sampel L-950 (komposisi 78,4% anatas dan 21,6% rutil) memiliki fotoaktivitas paling baik dengan laju reaksi penurunan konsentrasi 4-CP sebesar 0,033 per menit. Nilai ini 2,5 kali lebih besar dibandingkan dengan standar Degussa P-25 yang hanya mampu mendegradasi 4-CP dengan laju reaksi penurunan konsentrasi 4-CP sebesar 0,0014 per menit.

Aktivitas nanokomposit anatas/rutil pada degradasi metilen biru belum banyak dilaporkan. Metilen biru merupakan salah satu jenis pewarna thiazine yang biasa digunakan sebagai bahan baku pewarna kain sutra, wool, kertas, dan kosmetik. (Endang, 2006). Senyawa ini juga dikenal sebagai asam biru 93, helvetia biru, atau kapas biru. Metilen biru termasuk senyawa kimia aromatis heterosiklik dengan rumus molekul dengan rumus molekul  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ . Di beberapa tempat, penggunaan zat ini sudah dikurangi karena metilen biru memiliki efek buruk terhadap filtrasi biologi dan kemampuan warnanya untuk melekat pada kulit dan juga pakaian (Jardim, 1993). Namun faktanya, metilen biru masih banyak digunakan secara massal oleh berbagai industri di Indonesia.

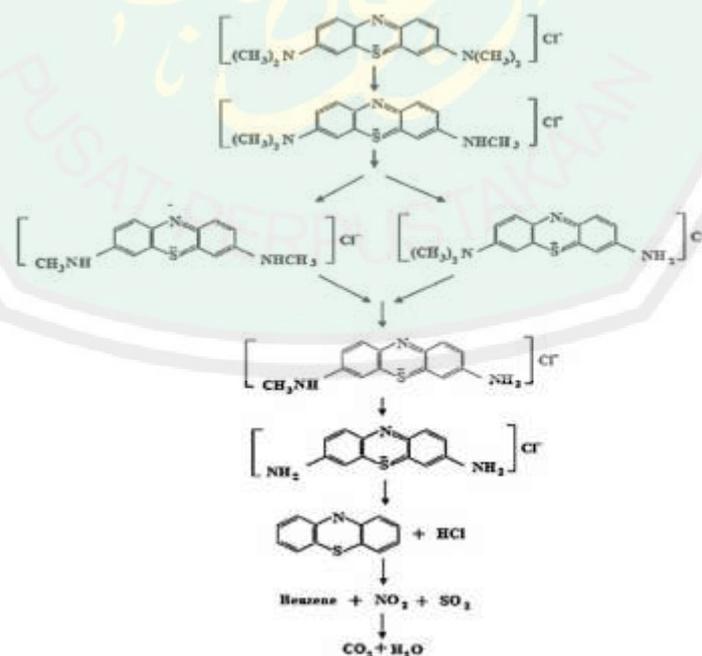
Senyawa ini berbentuk kristal berwarna hijau gelap pada suhu ruang, namun saat dilarutkan dalam pelarut alkohol atau air, zat ini akan berubah menjadi warna biru dengan absorpsi pada panjang gelombang 664 nm (Oz, dkk., 2009). Struktur metilen biru ditunjukkan pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Struktur metilen biru (Endang, 2006)

Beberapa penelitian sebelumnya dilaporkan bahwa fotokatalis  $\text{TiO}_2$  dapat mendegradasi metilen biru, seperti penelitian oleh Wibowo dan Sutanto (2013) yang melakukan sintesis nanokristal  $\text{TiO}_2$  anatas untuk mendegradasi metilen biru menggunakan metode sonikasi. Hasil penelitian tersebut diperoleh bahwa aktivitas  $\text{TiO}_2$  anatas pada waktu sonikasi 1 jam mampu mendegradasi metilen biru hingga 97,46% di bawah sinar matahari selama 5 jam. Hasil ini jauh lebih baik jika dibandingkan dengan larutan metilen biru tanpa fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang hanya bisa terdegradasi kurang dari 60% dalam kondisi yang sama. Berdasarkan penelitian tersebut diketahui jika  $\text{TiO}_2$  mampu mendegradasi metilen biru dengan cukup baik.

Metilen biru secara fotokatalitik terdegradasi secara bertahap menghasilkan beberapa intermediet aromatis yang selanjutnya menghasilkan produk akhir berupa  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ . Jalur reaksi fotokatalitik metilen biru tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.9.



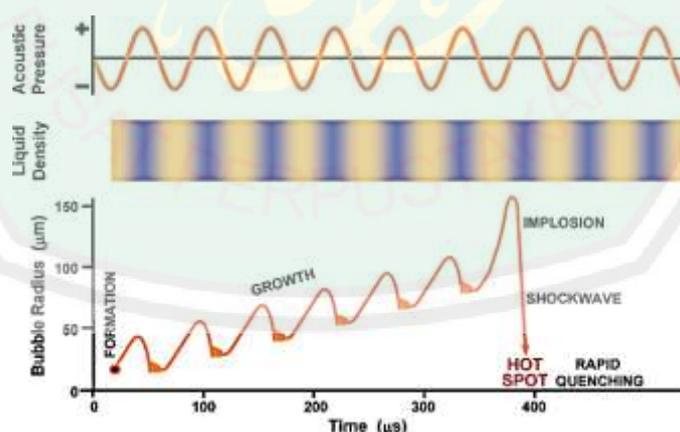
Gambar 2.9 Jalur reaksi fotokatalitik metilen biru (Dariani, dkk., 2016)

## 2.4 Metode Sintesis TiO<sub>2</sub> Anatas/Rutil

### 2.4.1 Sintesis Fotokatalis TiO<sub>2</sub> Anatas dan Rutil dengan Metode Sonikasi

Metode sonikasi ialah proses kimia memakai teknologi suara dengan frekuensi 20 kHz-10 MHz. Sederhananya, proses sonikasi merupakan proses penembakan gelombang ultrasonik (frekuensi 20 KHz-10 MHz) ke dalam medium cair untuk menghasilkan gelembung kavitasasi sehingga membuat partikel memiliki diameter yang kecil, yakni skala nanometer (Suslick dan Price, 1999).

Ketika gelombang ultrasonik berada di dalam medium cair, maka dapat menimbulkan kavitasasi akustik. Kavitasasi akustik didefinisikan sebagai siklus (i) pembentukan gelembung (*bubble formation*) (ii) pertumbuhan gelembung (*bubble growth*), dan (iii) keruntuhan implusif gelembung kavitasasi (*implosion*) dalam sebuah cairan. *Bubble collapse* (ketidakstabilan gelembung), yakni pecahnya gelembung kecil menghasilkan energi yang sangat besar atau disebut *hotspot*. Ilustrasi peristiwa ini dapat dilihat pada Gambar 2.10.



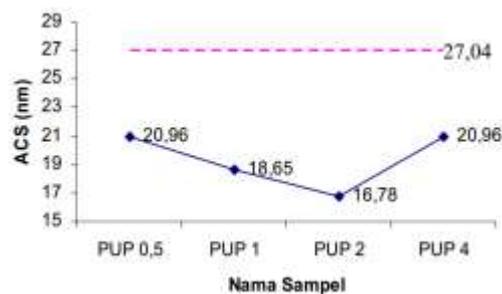
Gambar 2.10 Ilustrasi skema kavitasasi akustik (Bang dan Suslick, 2010)

*Hotspot* adalah pemanasan lokal yang sangat intens yaitu sekitar 5000 K dengan tekanan sekitar 1000 bar, laju pemanasan dan pendinginannya bisa sangat cepat yaitu 10<sup>10</sup> K/s (Suslick dan Price, 1999). Dengan kata lain, energi yang dihasilkan dengan laju pemanasan dan pendinginan yang sangat cepat dapat digunakan untuk menghasilkan material semikonduktor.

Ketidaksempurnaan permukaan partikel atau gas yang terperangkap dapat bertindak sebagai awal pembentukan gelembung kavitasi pada permukaan partikel. Apabila gelembung ini pecah akibat tekanan dan suhu tinggi maka akan dihasilkan energi kinetik sangat besar yang berubah menjadi energi panas. Energi kinetik yang besar inilah yang kemudian menyebabkan partikel terpecah menjadi ukuran nano (Rojabiyah, 2017).

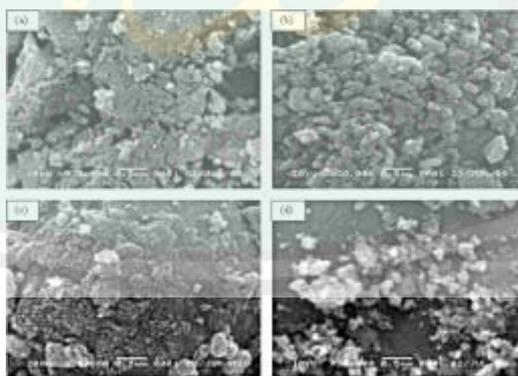
Mandzy (2005) melaporkan bahwa 3 jenis *nanopowder* TiO<sub>2</sub> komersial (anatas, rutil, dan Degussa) yang teraglomerasi dengan ukuran masing-masing 1530, 1500, dan 1020 nm dapat berkurang ukurannya menjadi 300, 250, dan 230 nm setelah diultrasonikasi dengan frekuensi ultrasonik 24 kHz dan energi spesifik 5,7x10<sup>6</sup> kJ/m<sup>3</sup>. Jadi, energi yang diberikan dalam sonikasi berperan untuk memecah ukuran partikel reaktan menjadi lebih kecil.

Pada penelitian Timuda, dkk. (2010) telah dilaporkan 4 hasil karakterisasi TiO<sub>2</sub> yang disintesis menggunakan metode sonikasi dengan variasi waktu 0,5; 1; 2 ; dan 4 jam serta sebagai pembanding digunakan bubuk komersil Degussa P25. Selanjutnya hasil sintesis tersebut diberi nama PUP0,5; PUP 1; PUP2; dan PUP 4 sesuai dengan waktu sintesis masing-masing. Setelah melalui proses perhitungan, maka didapat hasil ukuran kristal TiO<sub>2</sub> yang berhasil disintesis yang dapat dilihat pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11 Ukuran kristal  $\text{TiO}_2$  metode sonikasi (Timuda, dkk., 2010)

Berdasarkan hasil sintesis dan data yang dapat dilihat pada Gambar 2.11, Timuda, dkk. (2010) menyimpulkan bahwa ukuran kristal  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis metode sonikasi lebih kecil daripada  $\text{TiO}_2$  komersil (Degussa P25). Penelitian dengan prekursor  $\text{TiCl}_4$  tersebut juga menunjukkan bahwa hasil dari metode sonikasi menghasilkan partikel yang memiliki morfologi *mesoporous* (berpori) dan berada pada ukuran nanometer. Hal tersebut dapat dilihat dari foto SEM dari sampel dengan perlakuan ultrasonik variasi waktu pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12 Foto SEM dari sampel dengan perlakuan ultrasonik selama (a) 0,5 (b) 1 (c) 2, dan (d) 4 jam (Timuda, dkk., 2010)

Pada Gambar 2.12 dapat dilihat pada PUP 0,5 menunjukkan ukuran partikel yang tidak seragam akibat adanya bongkahan-bongkahan yang kemungkinan akibat dari penggumpalan, begitu pula pada PUP 2. Pada PUP 4, ukuran partikel yang teramati cukup bervariasi. Terdapat beberapa bongkahan hasil penggumpalan butiran-butiran kecil. Sedangkan sampel PUP 1 memiliki bentuk partikel bulat dengan distribusi yang hampir merata. Sifat berpori sekaligus ukuran partikel dalam skala nanometer (*mesoporous nanoparticle*) memberikan manfaat semakin banyaknya kemungkinan molekul zat warna yang bisa terserap.

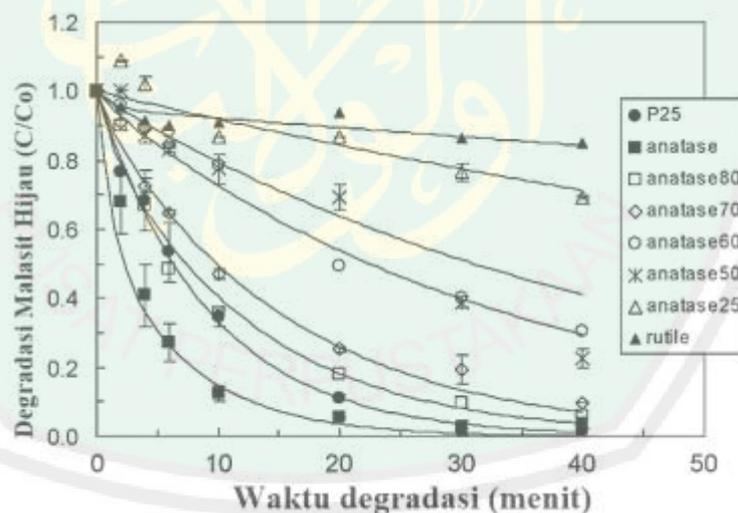
#### **2.4.2 Sintesis Komposit Fotokatalis TiO<sub>2</sub> Anatas/Rutil dengan Metode *Solvent Mixing and Calcination* (SMC)**

*Solvent Mixing and Calcination* atau disingkat SMC adalah suatu metode yang digunakan untuk mencampurkan antara TiO<sub>2</sub> fasa anatas dan juga rutil. Metode ini melibatkan pencampuran fisik secara konvensional antar prekursor yang diikuti oleh pencampuran pelarut tertentu. Setelah itu dikeringkan untuk menghilangkan pelarut dan juga dilakukan kalsinasi agar membangun kopling elektronik diantara dua fasa campuran.

Metode ini tergolong baru, namun memiliki potensi yang baik dalam mencampurkan fasa anatas dan rutil. Penelitian dari Zachariah, dkk. (2008) adalah salah satu penelitian yang pertama kali mempopulerkan metode SMC. Hasil dari penelitian tersebut menunjukkan bahwa nanokristalin fasa campuran TiO<sub>2</sub> anatas/rutil yang didapat dari metode sol-gel SMC ini menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang maksimum karena adanya fasa rutil yang diberikan secara optimal. Pada penelitian ini, dilakukan penambahan isopropanol sebagai medium pelarut fasa anatas dan rutil untuk mendapatkan campuran yang homogen.

Selanjutnya dilakukan pemanasan pada suhu 100°C untuk menghilangkan pelarut dan dilakukan kalsinasi pada suhu 600°C selama 2 jam untuk membangun *electronic coupling* diantara 2 campuran fasa.

Bojinova, dkk. (2007) juga melakukan metode serupa meskipun belum menamainya SMC. Prinsip metode sintesis nanokompositnya sama, yakni mencampurkan bubuk anatas dan rutil dengan komposisi 25, 50, 60, 70, 75, dan 80% anatas dan ditambahkan etanol yang digunakan sebagai pelarut. Selanjutnya dipanaskan pada suhu 200°C selama 2 jam untuk menghilangkan etanol. Hasil sintesis yang didapat cukup bagus meskipun fotoaktivitasnya masih sedikit di bawah Degussa P25. Fotoaktivitas TiO<sub>2</sub> anatas/rutil hasil sintesis SMC dalam mendegradasi polutan malasit hijau dapat dilihat pada Gambar 2.13.

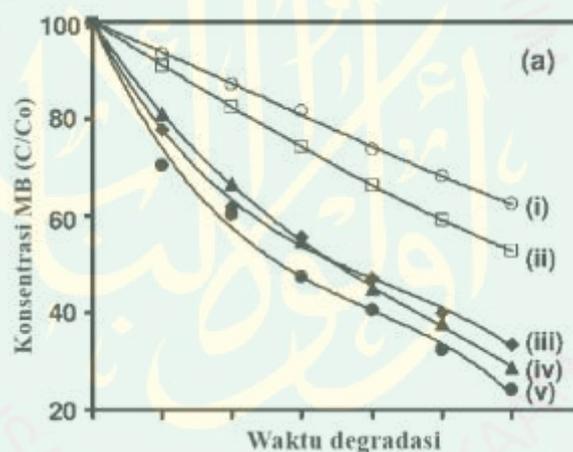


Gambar 2.13 Fotoaktivitas TiO<sub>2</sub> anatas/rutil hasil sintesis SMC dalam mendegradasi polutan malasit hijau (Bojinova, dkk., 2007)

Pada Gambar 2.13 dapat dilihat fotokatalis anatas/rutil dengan komposisi 80:20 memiliki fotoaktivitas yang cukup baik. Laju degradasinya sedikit di bawah

Degussa P25 yang berarti ada material nanokomposit fasa campuran anatase/rutil cukup potensial untuk dikembangkan lebih lanjut.

Perbedaan antara penelitian Zachariah, dkk. (2008) dan Bojinova, dkk. (2007) adalah pemilihan pelarut yang digunakan pada saat metode SMC. Bojinova, dkk. (2007) menggunakan pelarut etanol sedangkan Zachariah, dkk. (2008) menggunakan pelarut isopropanol. Berdasarkan fotoaktivitas hasil sintesisnya, pelarut isopropanol dari penelitian Zachariah, dkk. (2008) terbukti menghasilkan nanokomposit anatase/rutil dengan aktivitas fotokatalitik yang lebih baik daripada fasa tunggal anatase. Aktivitas fotokatalitik tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.14.



Gambar 2.14 Degradasi metilen biru dengan (i) TiO<sub>2</sub> anatase metode sol-gel (ii) TiO<sub>2</sub> rutil metode sol-gel (iii) TiO<sub>2</sub> anatase/rutil metode sol-gel SMC dengan komposisi rutil 0% (iv) TiO<sub>2</sub> anatase/rutil metode sol-gel SMC dengan komposisi rutil 10%, dan (v) TiO<sub>2</sub> anatase/rutil metode sol-gel SMC dengan komposisi rutil 40% (Zachariah, dkk., 2008)

Gambar 2.14 menunjukkan fotoaktivitas nanokomposit anatase/rutil yang disintesis dengan metode sol-gel SMC lebih baik daripada fasa tunggal anatase yang disintesis dengan metode sol-gel dan fasa tunggal anatase yang disintesis dengan metode sol-gel SMC tanpa penambahan fasa rutil. Aktivitas fotokatalitik terbaik dalam

penelitian tersebut adalah nanokomposit anatas/rutil metode sol-gel SMC dengan pelarut isopropanol komposisi rutil 40%. Oleh karena itu, pada penelitian ini saya akan menggunakan pelarut isopropanol pada proses SMC.

## 2.5 Anjuran Menjaga Lingkungan dalam Perspektif Islam

Lingkungan merupakan bagian dari kehidupan manusia karena manusia adalah makhluk sosial yang tidak bisa hidup sendiri dan dalam memenuhi kebutuhannya. Manusia sangat bergantung dengan lingkungan sekitarnya, sehingga sungguh manusia akan merugi jika tidak menjaga lingkungannya dengan baik. Dalam Al Qur'an, Allah dengan tegas melarang manusia untuk berbuat kerusakan di muka bumi. Hal ini telah dijelaskan dalam Surat al A'raf ayat 56

وَلَا تُفْسِدُوا فِي الْأَرْضِ بَعْدَ إِصْلَاحِهَا وَادْعُوهُ خَوْفًا وَطَمَعًا إِنَّ رَحْمَتَ اللَّهِ قَرِيبٌ  
مِّنَ الْمُحْسِنِينَ

Artinya: “Dan janganlah kamu membuat kerusakan di muka bumi, sesudah (Allah) memperbaikinya dan berdoalah kepada-Nya dengan rasa takut (tidak akan diterima) dan harapan (akan dikabulkan). Sesungguhnya rahmat Allah amat dekat kepada orang-orang yang berbuat baik”

Menurut Ibnu Katsir (2015), Allah SWT melarang perbuatan yang menimbulkan kerusakan di muka bumi dan hal-hal yang membahayakan kelestariannya sesudah diperbaiki. Karena sesungguhnya apabila segala sesuatunya berjalan sesuai dengan kelestariannya, kemudian terjadilah pengrusakan padanya, hal tersebut akan membahayakan semua hamba Allah.

Kondisi lingkungan pada saat ini tampak begitu memprihatinkan, adapun contohnya adalah rusaknya hutan karena dijadikan lahan perkebunan, tercemarnya ekosistem perairan dan udara akibat limbah pabrik, hingga punahnya berbagai jenis spesies. Padahal, manusia dan makhluk hidup lainnya tidak bisa lepas dari unsur tanah, udara, dan air dalam kehidupan sehari-hari.

Rasulullah SAW selalu mengajarkan pentingnya menjaga lingkungan karena sejatinya di dunia ini manusia tidak hidup sendiri, tapi terdapat hewan dan juga tumbuhan. Sumber daya alam memang diciptakan untuk makhluk hidup di bumi dengan manusia sebagai khalifah, namun Rasulullah mengingatkan agar menggunakan sumber daya alam tersebut sesuai dengan batas kewajaran agar tidak merugikan makhluk hidup lainnya. Dalam konteks ini, Rasulullah menghimbau umatnya agar memerhatikan kelestarian dan turut merawat lingkungan beserta makhluk hidup yang ada di dalamnya. Anjuran untuk menyayangi makhluk hidup yang ada di bumi ini tertulis dalam hadist di bawah ini:

“...إِرْحَمِ مَنْ فِي الْأَرْضِ يَرْحَمَكَ مَنْ فِي السَّمَاءِ...”

Artinya: “Sayangilah makhluk yang ada di bumi, niscaya yang ada dilangit akan menyayangimu”. (HR At-Tirmidzi)”

Hadist di atas menyeru kepada manusia untuk senantiasa berbuat baik kepada seluruh makhluk hidup yang ada di bumi dengan berbagai cara, termasuk menjaga dan melestarikan lingkungan. Rasulullah SAW juga memberikan motivasi kepada umatnya, yakni dengan menjaga lingkungan di bumi maka Allah akan memberikan dua pahala sekaligus, yaitu kebaikan ketika di bumi berupa kehidupan

yang sehat dan damai karena lingkungannya bersih serta mendapat balasan berupa surga di akhirat.

Salah satu bentuk ikhtiar dalam menanggulangi kerusakan lingkungan ialah modifikasi fotokatalis  $\text{TiO}_2$  agar dapat mendegradasi limbah zat warna secara optimal. Modifikasi tersebut dilakukan dengan cara mensintesis  $\text{TiO}_2$  fasa anatas dan fasa rutil menggunakan metode sonikasi, lalu kedua fasa  $\text{TiO}_2$  tersebut digabungkan agar membentuk komposit menggunakan metode SMC. Usaha penanggulangan limbah zat warna dengan fotokatalis  $\text{TiO}_2$  ini diharapkan dapat bermanfaat bagi lingkungan, sehingga menjadikan kita sebagai umat yang dicintai oleh Rasullullah SAW dan hamba yang dirahmati oleh Allah SWT.



## BAB III

### METODOLOGI PENELITIAN

#### 3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini akan dilaksanakan pada bulan April 2018–Februari 2019 di Laboratorium Kimia Anorganik Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang. Pengambilan data Spektrofotometer UV-Vis dan UV-DRS dilakukan di Laboratorium Kimia Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang dan untuk pengambilan data XRD dilakukan di Laboratorium Divisi Karakterisasi Material dan Metalurgi ITS Surabaya.

#### 3.2 Alat dan Bahan

##### 3.2.1 Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian kali ini adalah: *beaker glass* 100 dan 500 mL, gelas arloji, spatula, neraca analitik, *mortar agate*, tanur, krusibel alumina, oven, gelas ukur 50 mL, aluminium foil, corong glass, erlenmeyer 250 mL, statif, *ultrasonic cleaning bath* (Branson *Ultrasonic* model B3510-MT), Spektrofotometer UV-Vis, *X-Ray Diffraction* serbuk (XRD, Philip E'xpert Pro), dan Spektrofotometer UV-*Diffuse Reflectance* (UV- DRS).

##### 3.2.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan-bahan yang digunakan isopropanol 99% (Merck), titanium (IV) isopropoksida 97% (Sigma Aldrich CAS no. 546-68-9), metilen biru (MB), dan akuades.

### 3.3 Tahap Penelitian

Tahapan-tahapan dalam penelitian ini adalah:

1. Sintesis fotokatalis TiO<sub>2</sub> fasa anatase menggunakan metode sonikasi dengan suhu kalsinasi 500°C selama 2 jam.
2. Sintesis fotokatalis TiO<sub>2</sub> fasa rutil menggunakan metode sonikasi dengan suhu kalsinasi 850°C selama 4 jam.
3. Sintesis fotokatalis TiO<sub>2</sub> anatase/rutil menggunakan metode SMC dengan variasi komposisi anatase:rutil sebesar 90:10, 85:15, 80:20, dan 75:25 dengan suhu kalsinasi 550°C selama 2 jam.
4. Karakterisasi struktur kristal menggunakan XRD serbuk, sedangkan karakterisasi daerah serapan sinar serta energi *band gap* menggunakan Spektrofotometer UV-DRS.
5. Uji aktivitas metilen biru pada sinar UV selama 0, 15, 30, 60, 90 dan 120 menit.

### 3.4 Prosedur Kerja

#### 3.4.1 Sintesis Fotokatalis TiO<sub>2</sub> fasa Anatase pada Suhu Kalsinasi 500°C Menggunakan Metode Sonikasi

Titanium (IV) isopropoksida (TTIP) 10 mL dimasukkan ke dalam erlenmeyer yang berisi pelarut isopropanol sebanyak 40 mL. Kemudian disonikasi dengan *ultrasonic cleaning bath* selama waktu aktif total 2 jam. Hasil sonikasi didiamkan selama 2 minggu kemudian dicuci dengan isopropanol dan disaring. Endapan yang diperoleh diuapkan di dalam oven pada temperatur 110°C selama 2 jam. Setelah kering, padatan digerus dengan mortar agate dan dibentuk pelet. Pelet dikalsinasi pada suhu 500°C selama 2 jam.

### **3.4.2 Sintesis Fotokatalis TiO<sub>2</sub> fasa Rutil pada Suhu Kalsinasi 850°C Menggunakan Metode Sonikasi**

Titanium (IV) isopropoksida (TTIP) 10 mL dimasukkan ke dalam erlenmeyer yang berisi pelarut isopropanol sebanyak 40 mL. Kemudian disonikasi dengan *ultrasonic cleaning bath* selama waktu aktif total 2 jam. Hasil sonikasi didiamkan selama 2 minggu kemudian dicuci dengan isopropanol dan disaring. Endapan yang diperoleh diuapkan di dalam oven pada temperatur 110°C selama 2 jam. Setelah kering, padatan digerus dengan mortar agate dan dibentuk pelet. Pelet dikalsinasi pada suhu 850°C selama 4 jam.

### **3.4.3. Sintesis TiO<sub>2</sub> Anatas/Rutil dengan Metode *Solvent Mixing and Calcination* (SMC)**

Fotokatalis TiO<sub>2</sub> anatas dan rutil hasil sintesis dicampurkan dengan variasi komposisi anatas:rutil sebesar 90:10, 85:15, 80:20, dan 75:25 pada *mortar agate*. Campuran kemudian digerus dalam pelarut isopropanol 100 mL selama 1 jam untuk mendapatkan campuran yang homogen lalu dioven pada suhu 100°C selama 2 jam. Selanjutnya dikalsinasi pada suhu 550°C selama 2 jam untuk membangun kopling elektronik antara dua fasa campuran. Selanjutnya, fotokatalis TiO<sub>2</sub> anatas/rutil hasil sintesis dengan berbagai komposisi tersebut dikarakterisasi dengan instrumen XRD dan UV-DRS.

## **3.5 Teknik Karakterisasi Struktur dan Daerah Serapan Sinar Fotokatalis TiO<sub>2</sub> Anatas/Rutil**

### **3.5.1 Identifikasi Struktur Material Fotokatalis TiO<sub>2</sub> Anatas/Rutil dengan Teknik Difraksi Sinar-X Serbuk**

Material TiO<sub>2</sub> anatas/rutil dikarakterisasi dengan seperangkat alat XRD serbuk untuk identifikasi struktur. Instrumen XRD menggunakan radiasi

monokromator Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) pada 30 mA dan 40 kV,  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ): 20-80. Mula-mula sampel dihaluskan hingga menjadi serbuk yang sangat halus, kemudian ditempatkan pada preparat. Selanjutnya ditempatkan pada sampel *holder* dan disinari dengan sinar-X. Hasil yang diperoleh (difraktogram) akan dibandingkan dengan standar untuk  $\text{TiO}_2$  anatas (ICSD No. 9852) dan standar  $\text{TiO}_2$  rutil (ICSD No. 23697).

### **3.5.2 Analisis Daerah Serapan dan *Band Gap* dengan Spektroskopi UV-DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*)**

Karakterisasi dengan UV-DRS dilakukan untuk mengetahui serapan sinar dan energi *band gap* dari material hasil sintesis. Sampel yang akan dikarakterisasi dalam bentuk serbuk halus ditempatkan pada *sample holder* kemudian diukur persentase reflektansinya pada panjang gelombang 200-800 nm.

## **3.6 Uji Aktivitas Fotokatalis $\text{TiO}_2$ Anatas/Rutil Hasil Sintesis pada Degradasi Metilen Biru**

### **3.6.1 Pembuatan Larutan Induk Metilen Biru**

Metilen biru murni sebanyak 10 mg dilarutkan dalam akuades sampai tepat pada tanda batas labu ukur 100 mL. Larutan lalu dikocok hingga homogen, sehingga diperoleh larutan induk metilen biru 100 ppm.

### **3.6.2 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Metilen Biru**

Penentuan panjang gelombang maksimum pada larutan metilen biru 10 ppm dilakukan pada rentang panjang gelombang UV-Vis mulai 400 sampai 800 nm. Panjang gelombang maksimum ditentukan dengan melihat absorbansi terbesar atau

panjang gelombang yang paling banyak diserap oleh metilen biru. Data panjang gelombang maksimum kemudian digunakan untuk membentuk kurva standar.

### 3.6.3 Pembuatan Kurva Standar Metilen Biru

Larutan metilen biru digunakan pada variasi 1-10 ppm dengan rentang 1 ppm (dari pengenceran larutan induk 100 ppm metilen biru dengan akuades) sebanyak 10 mL. Kemudian larutan yang telah dibuat tersebut ukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimumnya. Hasil pembuatan kurva standar yang sudah dilakukan diperoleh hubungan antara absorbansi ( $A$ ) dengan konsentrasi ( $c$ ). Hasil pengukuran kurva standar akan diperoleh persamaan regresi liniernya sehingga bisa ditentukan  $A_0$  yang merupakan konsentrasi terukur dari larutan induk.

### 3.6.4 Penentuan Waktu Kestabilan Metilen Biru

Larutan metilen biru 10 ppm diukur pada menit ke-0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, dan 100 dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maximum. Kemudian dibuat kurva hubungan antara absorbansi dan waktu operasional.

### 3.6.5 Uji Aktivitas Fotokatalis Hasil Sintesis Terhadap Larutan Metilen Biru

Uji aktivitas dilakukan dengan membandingkan absorbansi awal dan absorbansi akhir metilen biru setelah didegradasi oleh fotokatalis. Larutan metilen biru 10 ppm 100 mL mula-mula dimasukkan ke dalam *beaker glass* 250 mL dan ditambahkan 0,1 gram  $\text{TiO}_2$  A/R variasi komposisi. Campuran tersebut didiamkan

selama waktu kestabilan dalam kondisi gelap agar tercapai kesetimbangan absorpsi. Setelah itu dimasukkan dalam reaktor dengan variasi waktu penyinaran 15, 30, 60, 90, dan 120 menit. Hasil degradasi kemudian *dicentrifuge* untuk memisahkan larutan endapan fotokatalis dan supernatan. Supernatan yang didapatkan selanjutnya dipindahkan ke dalam kuvet untuk diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan pengulangan pembacaan absorbansi dilakukan sebanyak 3 kali. Analisis data dilakukan dengan melihat perbandingan absorbansi metilen biru sebelum dan sesudah degradasi. Persen degradasi dihitung dengan persamaan 3.1.

$$\text{Degradasi (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \dots\dots\dots(3.1)$$

Dengan  $A_0$  adalah absorbansi awal, dan  $A_t$  adalah absorbansi pada waktu  $t$  (Chauan, dkk., 2012).

### 3.7 Analisis Data

1. Ukuran partikel dapat ditentukan dengan menggunakan tetapan Debye-Scherrer pada persamaan 3.2.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(3.2)$$

Dengan  $D$  = ukuran partikel (nm),  $\lambda$  = panjang gelombang radiasi,  $K$  = konstanta (0,9),  $\beta$  = luas lebar setengah puncak (*FWHM*) dalam satuan radian, dan  $\theta$  = sudut puncak dalam satuan derajat.

2. Proses *refinement* dilakukan terhadap data XRD dengan menggunakan program *Rietica*. Analisis *refinement* dengan program *Rietica* dilakukan dengan cara memasukkan dua jenis data yakni data parameter struktur dan

intensitas difraksi sinar X. Data parameter struktur adalah data masukan model perhitungan yang diambil dari data standar TiO<sub>2</sub> anatas (ICSD No. 9852) dan standar TiO<sub>2</sub> rutil (ICSD No. 23697), sedangkan data intensitas berasal dari data intensitas difraksi sinar-X material. Kedua parameter struktur dan intensitas difraksi sinar-X tersebut dianalisis dengan metode Le Bail.

3. Data yang diperoleh dari hasil karakterisasi dengan UV-DRS dianalisa dengan persamaan Kubelka-Munk yang ditunjukkan pada Persamaan 3.3.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \dots \dots \dots (3.3)$$

Dengan  $F(R)$  = faktor Kubelka-Munk,  $K$  adalah koefisien absorpsi molar,  $S$  adalah koefisien *scattering*,  $R$  adalah nilai reflektan yang diukur terhadap standar. Nilai energi *band gap* ditentukan dari membuat plot antara antara  $(F(R).hv)^{1/2}$  (sebagai sumbu  $y$ ) vs energi foton ( $hv$ ) (sebagai sumbu  $x$ ). Energi foton ( $hv$ ) bisa dihitung dari data panjang gelombang yang terukur, dimana  $hv = hc/\lambda$  dengan  $c$  adalah tetapan cahaya dan  $h$  adalah tetapan plank. Energi *band gap* dihitung secara regresi linier pada nilai  $x$  ( $hv =$  energi *band gap*) ketika  $y=0$ .

4. Komposisi rutil terhadap anatas dihitung dengan persamaan 3.4.

$$\text{Rutil(\%)} = \frac{\text{Intensitas Rutil}_{(110)}}{\text{Intensitas Rutil}_{(110)} + (0,8) \times \text{Intensitas Anatas}_{(101)}} \times 100\% \dots (3.4)$$

5. Nilai absorbansi dari hasil degradasi larutan metilen biru yang dianalisis dimasukkan ke persamaan regresi ( $y = ax + b$ ) dari kurva standar untuk mengetahui konsentrasi akhir larutan metilen biru setelah proses degradasi. Variabel “ $y$ ” adalah nilai absorbansi, sedangkan variabel “ $x$ ” merupakan nilai konsentrasi dari metilen biru.

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

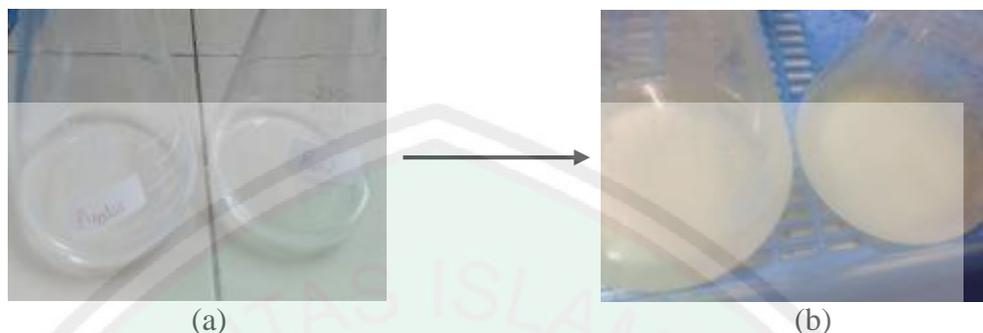
Sintesis TiO<sub>2</sub> fasa anatas, fasa rutil, dan variasi komposisi fasa anatas:rutil dilakukan pada penelitian ini untuk mengetahui aktivitas degradasinya terhadap metilen biru. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan instrumen XRD dan UV-DRS untuk mengidentifikasi struktur fasa dan untuk mengetahui energi *band gap*.

#### 4.1 Sintesis Material Fotokatalis TiO<sub>2</sub>

Prekursor yang digunakan pada penelitian ini adalah titanium tetraisopropoksida (TTIP), sedangkan isopropanol berfungsi sebagai pelarut dan medium cair saat proses sonikasi. Tahap pertama yang dilakukan saat sintesis TiO<sub>2</sub> adalah melarutkan TTIP ke dalam isopropanol. Pada tahap ini terjadi proses hidrolisis, dimana air yang ada dalam isopropanol bertindak sebagai agen penghidrolisis prekursor TTIP. Reaksi hidrolisis ini dapat terjadi karena TTIP mengandung atom pusat Ti<sup>4+</sup> yang bersifat sangat elektropositif sehingga mudah terhidrolisis oleh nukleofil lemah seperti air dan alkohol.

Larutan hasil sonikasi tersebut didiamkan selama 3 minggu hingga terbentuk endapan berwarna putih. Proses terbentuknya endapan putih pada proses kondensasi ditampilkan pada Gambar 4.1. Endapan yang didapat selanjutnya mengalami perubahan menjadi TiO<sub>2</sub> setelah tahap kalsinasi. TiO<sub>2</sub> fasa anatas dan rutil yang terbentuk setelah tahap kalsinasi berbentuk serbuk berwarna putih, namun fasa rutil memiliki tekstur yang lebih keras daripada fasa anatas. TiO<sub>2</sub> fasa anatas dan rutil yang telah terbentuk, kemudian dicampur dengan variasi komposisi

untuk membentuk  $\text{TiO}_2$  A/R (campuran anatase/rutil). Gambar 4.2 menunjukkan material  $\text{TiO}_2$  anatase dan rutil yang telah disintesis.



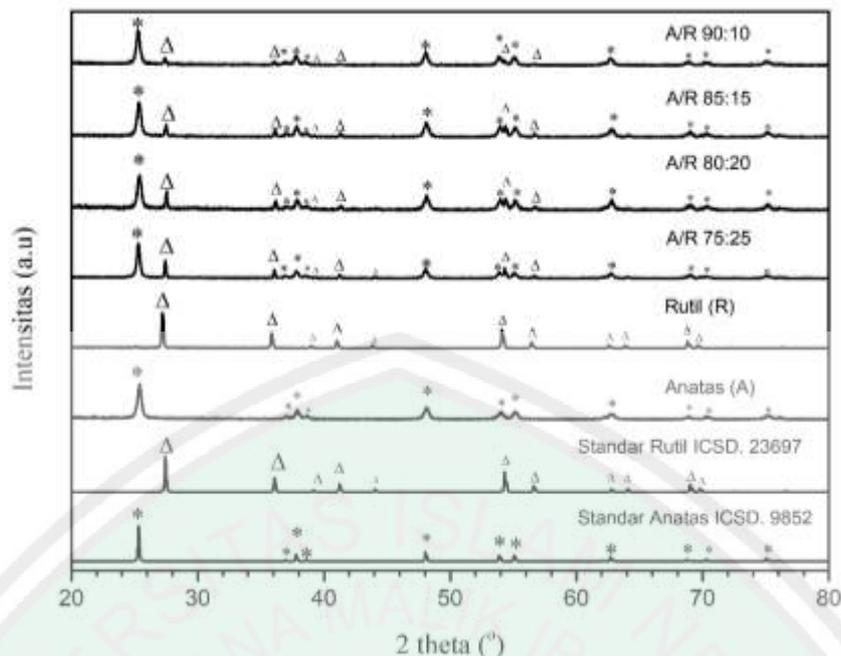
Gambar 4.1 Proses sintesis (a) sebelum kondensasi (b) setelah kondensasi



Gambar 4.2 Sampel (a)  $\text{TiO}_2$  anatase (b)  $\text{TiO}_2$  rutil

#### 4.2 Karakterisasi Fotokatalis $\text{TiO}_2$ menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)*

Material fotokatalis  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis dikarakterisasi dengan instrumen XRD untuk mengetahui fasa, data struktur, dan ukuran kristalnya. Pola difraktogram yang didapat dari hasil karakterisasi XRD selanjutnya dibandingkan dengan standar ICSD nomor 9852 untuk  $\text{TiO}_2$  fasa anatase dan ICSD nomor 23697 untuk fasa rutil. Difraktogram hasil karakterisasi seluruh material  $\text{TiO}_2$  yang telah disintesis ditampilkan pada Gambar 4.3.



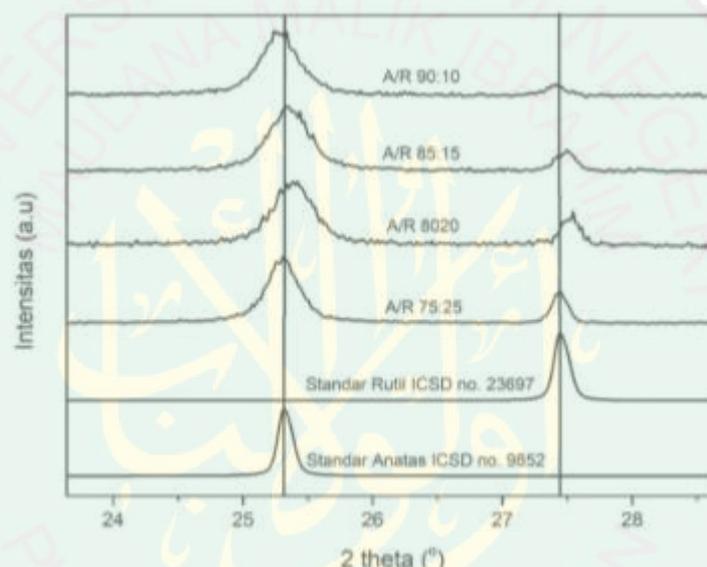
Gambar 4.3 Difraktogram  $\text{TiO}_2$  anatase,  $\text{TiO}_2$  rutil, dan  $\text{TiO}_2$  anatase/rutil variasi komposisi

Berdasarkan Gambar 4.3 diketahui bahwa pola difraksi  $\text{TiO}_2$  anatase yang disintesis telah sesuai dengan pola difraksi standar ICSD anatase nomor 9852. Hal ini ditunjukkan dengan munculnya puncak tertinggi khas  $\text{TiO}_2$  anatase pada  $2\theta$  ( $^\circ$ ) = 25,32; 36,96; 37,80; 38,58; 48,06; 53,88; 55,08; 62,70; 68,70; 70,30; dan 75,06 yang mempunyai intensitas tinggi. Selain itu juga tidak ada pengotor yang ditandai dengan tidak adanya puncak-puncak difraksi selain puncak dari standar ICSD anatase nomor 9852 dalam difraktogram tersebut yang mengindikasikan bahwa kristal anatase telah terbentuk.

Fotokatalis  $\text{TiO}_2$  rutil juga berhasil disintesis dan telah sesuai dengan standar ICSD rutil nomor 23697. Hal ini ditunjukkan dengan munculnya puncak tertinggi khas  $\text{TiO}_2$  rutil pada  $2\theta$  ( $^\circ$ ) = 27,44; 36,08; 44,04; 54,32; 56,62; 62,76; 64,04; 69,10; dan 69,80 yang mempunyai intensitas tinggi. Selain itu tidak ada pengotor yang ditandai dengan tidak adanya puncak-puncak difraksi pengotor

dalam difraktogram tersebut yang mengindikasikan bahwa kristal rutil telah terbentuk.

Fotokatalis TiO<sub>2</sub> anatase/rutil variasi komposisi yang disintesis memiliki fasa campuran anatase dan rutil yang ditandai dengan kecocokan difraksi standar ICSD anatase nomor 9852 dan standar ICSD rutil nomor 23697. Hal ini bisa dilihat dari adanya puncak tertinggi khas anatase pada  $2\theta$  (°) sekitar 25,32 dan puncak tertinggi khas rutil pada  $2\theta$  (°) sekitar 27,44 yang ditunjukkan oleh Gambar 4.4.

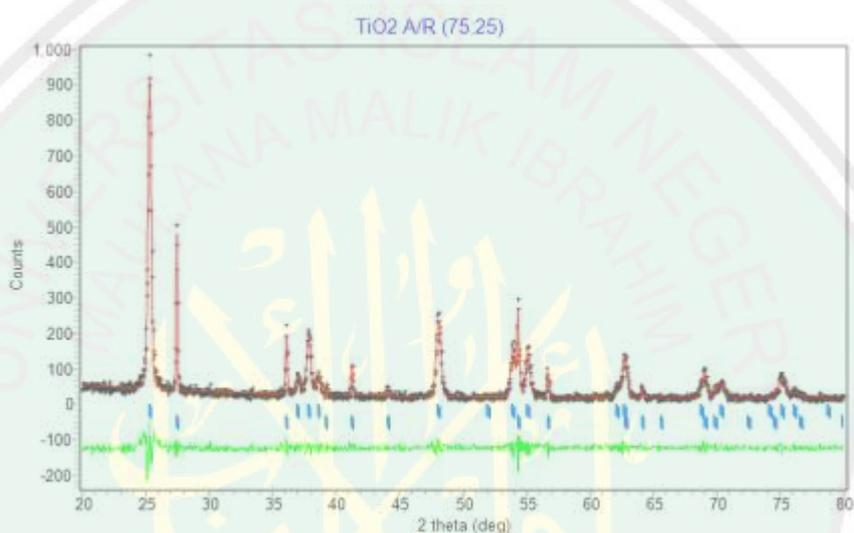


Gambar 4.4 Perbesaran difraktogram XRD pada  $2\theta$  (°) = 25 dan 27

Berdasarkan Gambar 4.4 dapat dilihat adanya sedikit pergeseran puncak ke arah  $2\theta$  yang lebih besar pada variasi komposisi anatase:rutil 80:20 dan 85:15 namun tidak terlalu signifikan. Pergeseran  $2\theta$  tersebut diduga karena adanya cacat dalam kisi kristal material tersebut dan berkaitan dengan regangan kisi (Shidopur, dkk., 2014).

Untuk mengetahui adanya perubahan parameter sel dan data kristalografi lainnya akibat variasi komposisi anatase:rutil dilakukan analisis *refinement* dengan

metode Le-Bail yang dibantu dengan perangkat lunak *rietica*. Informasi yang didapat dari proses *refinement* ini adalah nilai faktor profil ( $R_p$ ), faktor profil terbobot ( $R_{wp}$ ), dan indeks *goodness-of-fit* ( $GoF$ ). Nilai  $R_p$  dan  $R_{wp}$  yang bisa diterima dalam analisis *refinement* adalah  $<20\%$  (Kisi, 1994). Hasil *refinement* pada sampel  $TiO_2$  A/R 75:15 disajikan pada Gambar 4.5 dan variasi komposisi lainnya ditampilkan pada Lampiran 3.



Gambar 4.5 Hasil *refinement* difraktogram XRD  $TiO_2$  A/R 75:15

Hasil analisis *refinement* ditampilkan pada Tabel 4.1 dan 4.2. Berdasarkan kedua tabel tersebut dapat diketahui bahwa  $TiO_2$  yang disintesis dengan variasi komposisi anatase:rutil ini memiliki grup ruang  $I4_1/amd$  (fasa anatase) dan  $P4_2/mnm$  (fasa rutil) dengan kisi kristal tetragonal. Nilai parameter kisi  $a$  dan  $c$  tidak mengalami perubahan secara signifikan. Nilai  $R_p$  dan  $R_{wp}$  seluruh sampel memiliki nilai kurang dari 20% yang mengindikasikan kecocokan antara  $TiO_2$  hasil sintesis dengan standar  $TiO_2$  fasa anatase dan rutil yang tinggi.

Tabel 4.1 Parameter sel satuan TiO<sub>2</sub> anatase, A/R 75:25, dan A/R 80:20

Parameter	TiO <sub>2</sub> Anatas	TiO <sub>2</sub> A/R (75:25)		TiO <sub>2</sub> A/R (80:20)	
		<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>
Grup ruang	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>
Kisi kristal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Unit asimetrik(z)	4	4	2	4	2
<i>a b</i> (Å)	3,776	3,7861	4,5914	3,7835	4,5843
<i>c</i> (Å)	9,494	9,5337	2,9587	9,5147	2,9603
Volume(Å <sup>3</sup> )	135,37	136,83	62,37	136,20	62,21
<i>R<sub>p</sub></i> (%)	13,56	13,43		14,94	
<i>R<sub>wp</sub></i> (%)	10,7	10,37		12,13	
<i>GoF</i> (χ <sup>2</sup> )	0,93	0,825		0,273	

Tabel 4.2 Parameter sel satuan TiO<sub>2</sub> rutil, A/R 85:15, dan A/R 90:10

Parameter	TiO <sub>2</sub> Rutil	TiO <sub>2</sub> A/R (85:15)		TiO <sub>2</sub> A/R (90:10)	
		<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>
Grup ruang	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>
Kisi kristal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Unit asimetrik (Z)	2	4	2	4	2
<i>a b</i> (Å)	4,6043	3,7846	4,5884	3,7901	4,5986
<i>c</i> (Å)	2,9683	9,5177	2,9587	9,5320	2,9589
Volume (Å <sup>3</sup> )	62,92	136,32	62,29	136,93	62,57
<i>R<sub>p</sub></i> (%)	17,15	14,30		15,09	
<i>R<sub>wp</sub></i> (%)	17,44	11,23		12,25	
<i>GoF</i> (χ <sup>2</sup> )	0,597	0,428		0,396	

Data XRD selanjutnya digunakan untuk menentukan ukuran kristal menggunakan persamaan Debye-Scherrer. Sedangkan untuk rasio fraksi berat rutil terhadap anatase dihitung dengan persamaan 3.4 Puncak difraksi yang digunakan untuk menghitung ukuran kristal dan rasio fraksi berat adalah puncak tertinggi pada  $2\theta$  (°) = 25,32 untuk fasa anatase (101) dan  $2\theta$  (°) = 27,44 untuk fasa rutil (110). Ukuran kristal masing-masing sampel dan juga komposisi fasa ditampilkan pada Tabel 4.3.

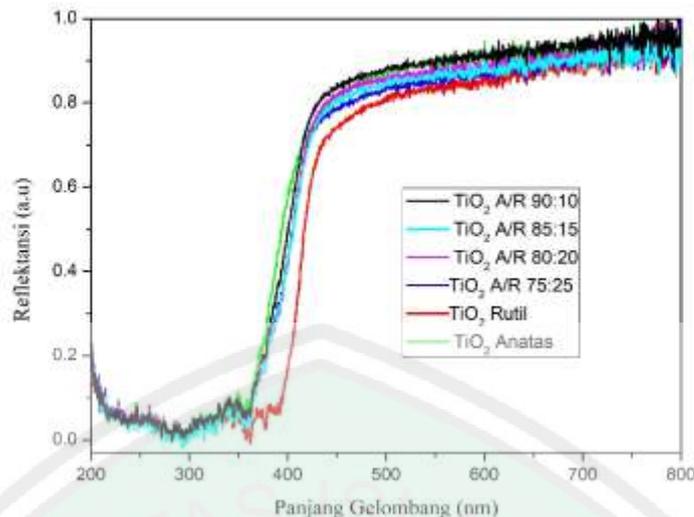
Tabel 4.3 Ukuran kristal dan komposisi fasa TiO<sub>2</sub> hasil sintesis

Nama Sampel	Komposisi Anatas:Rutil	%Anatas	%Rutil	Ukuran Kristal (nm)	
				Anatas ( <sub>101</sub> )	Rutil ( <sub>110</sub> )
TiO <sub>2</sub> Anatas	100:0	100	-	22,93	-
TiO <sub>2</sub> A/R 90:10	90:10	77,6	22,4	22,93	43,97
TiO <sub>2</sub> A/R 85:15	85:15	68,5	31,5	20,06	40,31
TiO <sub>2</sub> A/R 80:20	80:20	58,7	41,3	20,07	53,75
TiO <sub>2</sub> A/R 75:25	75:25	60,9	39,1	26,75	60,46
TiO <sub>2</sub> Rutil	0:100	-	100	-	48,18

Berdasarkan Tabel 4.3, diketahui ukuran kristal paling kecil dimiliki oleh fotokatalis TiO<sub>2</sub> A/R 85:15 yang memiliki ukuran kristal fasa anatas sebesar 20,06 nm dan ukuran kristal fasa rutil sebesar 40,31 nm. Perbedaan ukuran kristal kedua fasa ini dipengaruhi oleh suhu dan lama waktu kalsinasi saat sintesis TiO<sub>2</sub> fasa tunggalnya. Semakin tinggi suhu dan lama waktu kalsinasi maka energi permukaan partikel juga akan meningkat dan mengakibatkan partikel-partikel kecil TiO<sub>2</sub> tidak stabil, sehingga partikel-partikel yang awalnya kecil tersebut akan bergabung satu sama lain hingga membentuk kristal yang lebih besar untuk menurunkan energi permukaan (Prasad, dkk., 2010).

#### 4.3 Karakterisasi Fotokatalis TiO<sub>2</sub> menggunakan UV-Vis *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS)

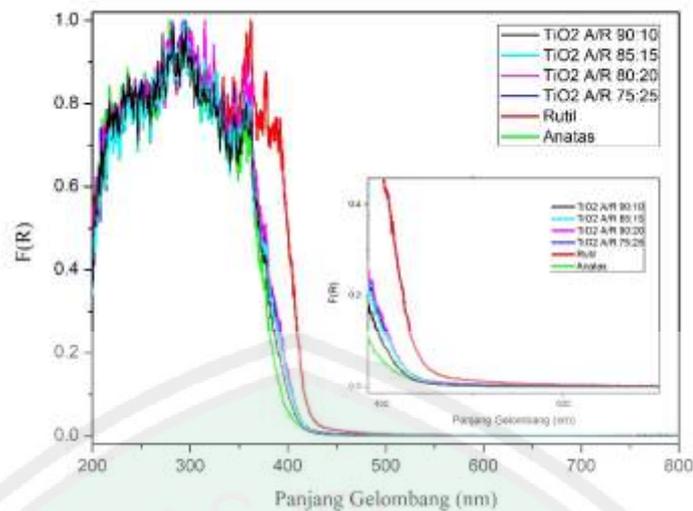
Karakterisasi dengan UV-Vis DRS ini bertujuan untuk mengetahui nilai energi *band gap* dari material fotokatalis TiO<sub>2</sub> yang telah disintesis. Menurut Lestari dkk. (2012), nilai energi *band gap* merupakan hal yang penting bagi material semikonduktor karena energi tersebut merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi kinerja semikonduktor dalam perpindahan elektron dan *hole*. Hasil karakterisasi DRS fotokatalis TiO<sub>2</sub> A/R variasi komposisi yang menunjukkan hubungan antara reflektansi dan panjang gelombang ditampilkan pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Hubungan antara reflektansi dengan panjang gelombang

Berdasarkan Gambar 4.6 dapat diketahui bahwa pada daerah UV maupun sinar tampak tidak terjadi perubahan reflektansi yang signifikan. Pada panjang gelombang 200-360 nm yang masih dalam daerah UV diketahui reflektansi terendah dimiliki oleh fotokatalis  $\text{TiO}_2$  A/R 85:15. Nilai reflektansi yang semakin rendah menandakan adanya potensi penyerapan cahaya yang semakin besar dan koefisien absorpsi yang lebih tinggi daripada fotokatalis lainnya pada panjang gelombang tersebut, sehingga fotokatalis  $\text{TiO}_2$  A/R 85:15 diharapkan memiliki aktivitas fotokatalis yang efektif.

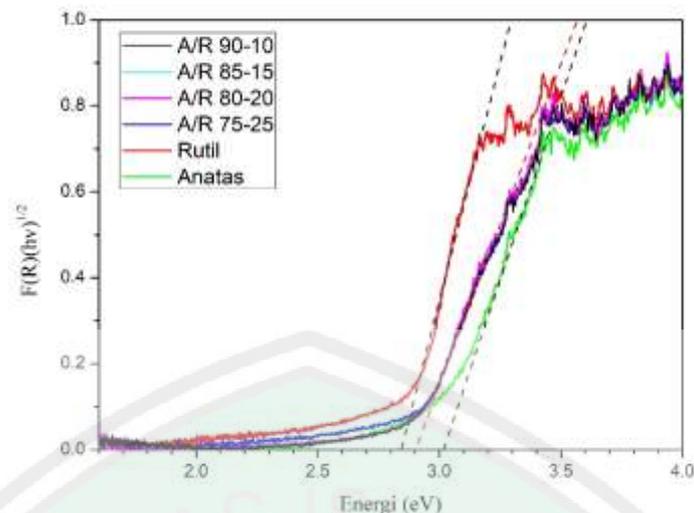
Sifat serapan sampel padat dipelajari dengan teori Kubelka-Munk. Faktor Kubelka-Munk atau nilai  $F(R)$  ini sebanding dengan nilai koefisien absorpsi ( $k$ ) per scattering ( $s$ ). Nilai  $F(R)$  didapat dari persamaan  $F(R) = (1-R)^2/2R$ , dimana  $R$  adalah nilai reflektansi. Hubungan antara faktor Kubelka-Munk dengan panjang gelombang disajikan pada Gambar 4.7



Gambar 4.7 Grafik hubungan antara faktor Kubelka-Munk dengan panjang gelombang (*inset*: perbesaran pada panjang gelombang 400-550 nm)

Berdasarkan Gambar 4.7, pada panjang gelombang 200-380 nm atau pada daerah UV diketahui bahwa seluruh sampel memiliki rata-rata nilai  $F(R)$  sebesar 0,8. Pada panjang gelombang 380-450 nm yang ditunjukkan pada *inset* menunjukkan penurunan yang signifikan. Setelah panjang gelombang 450 nm, nilai  $F(R)$  seluruh sampel cenderung landai dan mendekati nol. Berdasarkan data tersebut, dapat disimpulkan bahwa sampel yang telah disintesis memiliki kemampuan menyerap cahaya lebih besar pada daerah sinar UV.

Analisis lebih lanjut yakni menentukan energi *band gap* material fotokatalis  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis yang didapat dari perpotongan dari grafik antara  $(F(R).h\nu)^{1/2}$  sebagai sumbu  $y$  dan energi sebagai sumbu  $x$  yang diperlihatkan pada Gambar 4.8. Hasil lengkap data energi *band gap* tersaji pada Tabel 4.4.



Gambar 4.8 Hubungan antara  $(F(R).hv)^{1/2}$  dengan energi

Tabel 4.4 Energi *band gap* dari fotokatalis  $TiO_2$  variasi komposisi anatas:rutil

No.	Fotokatalis	<i>Band Gap</i> (eV)
1	$TiO_2$ Anatas	3,02
2	$TiO_2$ Anatas:Rutil (90:10)	2,91
3	$TiO_2$ Anatas:Rutil (85:15)	2,90
4	$TiO_2$ Anatas:Rutil (80:20)	2,90
5	$TiO_2$ Anatas:Rutil (75:25)	2,89
6	$TiO_2$ Rutil	2,86

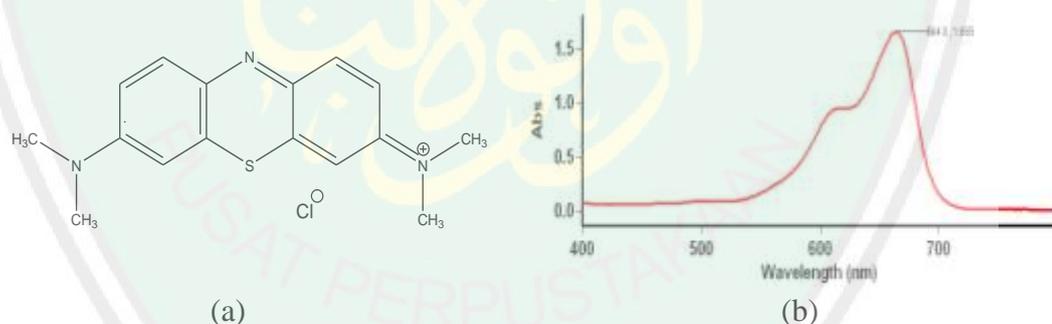
Berdasarkan Tabel 4.4 dapat diketahui bahwa  $TiO_2$  fasa anatas dan fasa rutil hasil sintesis memiliki energi *band gap* sebesar 3,02 dan 2,86 eV. Nilai tersebut lebih kecil daripada standar nilai *band gap*  $TiO_2$  anatas dan rutil yang bernilai 3,20 dan 3,00 eV. Hal ini disebabkan karena suhu tanur yang tinggi saat sintesis dapat menyebabkan penurunan energi *band gap* (Reyes, dkk., 2010) dan pelarut yang digunakan yakni isopropanol juga menjadi salah satu faktor yang menyebabkan penurunan energi *band gap* (Wiranwetchayan, dkk., 2017).  $TiO_2$  fasa campuran anatas-rutil memiliki nilai energi *band gap* lebih kecil daripada  $TiO_2$  fasa anatas dan lebih besar daripada  $TiO_2$  fasa rutil, yakni 2,91-2,89 eV. Zachariah (2008) juga

melaporkan bahwa TiO<sub>2</sub> campuran fasa anatas:rutil pada penelitiannya memiliki energi *band gap* yang lebih rendah daripada anatase.

Energi *band gap* yang semakin kecil dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis karena energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi lebih sedikit. Namun energi *band gap* yang terlalu kecil seperti yang dimiliki rutil juga tidak terlalu bagus karena dapat mempercepat laju rekombinasi antara elektron dan *hole* material tersebut (Hoffman, dkk., 1995). Selain membentuk energi *band gap* yang lebih kecil daripada anatase, percampuran antara fasa anatase dan rutil ini juga bertindak sebagai situs rekombinasi atau *trapping* elektron dan *hole*, sehingga dapat meningkatkan aktivitas degradasi.

#### 4.4 Uji Aktivitas Fotokatalis TiO<sub>2</sub> terhadap Metilen Biru

##### 4.4.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Metilen Biru



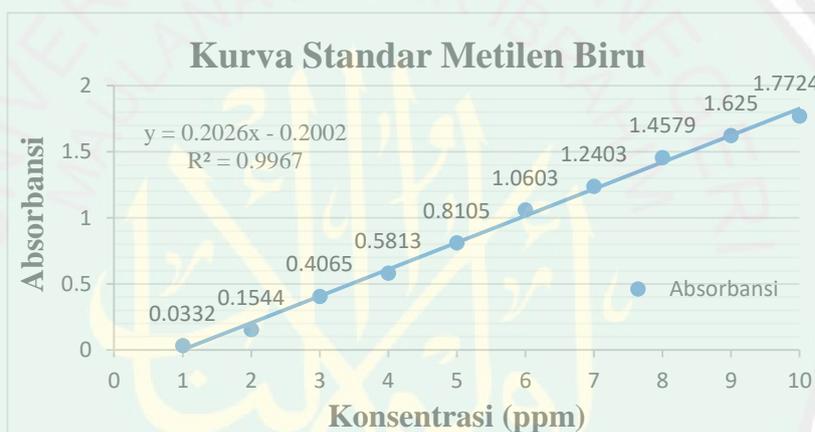
Gambar 4.9 (a) Struktur metilen biru (b) Panjang gelombang metilen biru

Metilen biru seperti ditunjukkan pada Gambar 4.9a, tersusun dari gugus alifatik dan benzena yang terkonjugasi. Gugus benzena ini mempunyai pasangan elektron  $\pi$  yang mudah tereksitasi ke orbital yang lebih tinggi. Saat elektron  $\pi$  berpindah dari orbital *bonding* ke orbital *antibonding* maka terjadi transisi dari orbital  $\pi$  ke  $\pi^*$ , sehingga sistem menyerap pada panjang gelombang yang lebih

panjang. Hasil pengukuran panjang gelombang maksimum metilen biru adalah 664 nm yang ditunjukkan pada Gambar 4.9b.

#### 4.4.2 Pembuatan Kurva Standar Metilen Biru

Pembuatan kurva standar dilakukan dengan membuat seri larutan standar metilen biru dari konsentrasi 1 ppm hingga 10 ppm. Seluruh larutan standar tersebut diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664 nm, lalu dibuat kurva hubungan antara konsentrasi dan absorbansi.



Gambar 4.10 Kurva standar metilen biru

Gambar 4.10 menunjukkan bahwa hubungan antara absorbansi dan konsentrasi berbanding lurus. Berdasarkan kurva standar di atas, diperoleh nilai regresi ( $R^2$ ) sebesar 0,9667 dan persamaan regresi linier, yaitu  $y = 0.2026x + 0.2002$ , dimana  $x$  adalah nilai konsentrasi metilen biru dan  $y$  adalah nilai absorbansi yang diketahui dari pengukuran instrumen UV-Vis. Berdasarkan nilai regresi yang hampir mendekati 1, hal ini menunjukkan tingginya linieritas hubungan antara konsentrasi dengan absorbansi.

#### 4.4.3 Penentuan Waktu Kestabilan Metilen Biru

Gandjar dan Rohman (2012) melaporkan bahwa absorbansi senyawa berwarna seperti metilen biru menurun hingga waktu tertentu sampai didapat absorbansi yang stabil dimana perubahan absorbansinya kecil, sehingga perlu dilakukan pengukuran aktivitas fotokatalis terhadap metilen biru pada saat waktu kestabilannya. Pada penelitian ini dilakukan pengukuran waktu kestabilan dari menit ke-0 sampai menit ke-100. Hasil pengukuran ini dapat dilihat pada Gambar 4.11.

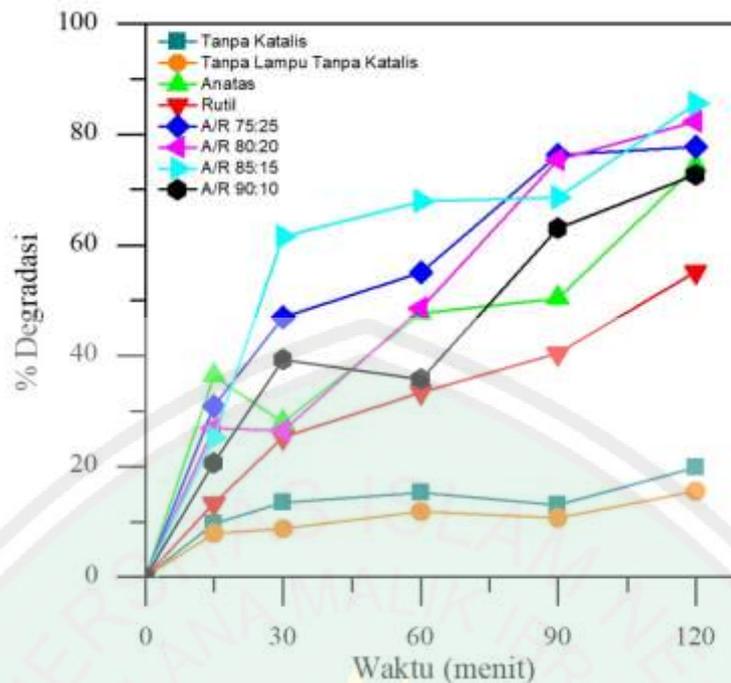


Gambar 4.11 Waktu kestabilan metilen biru

Berdasarkan Gambar 4.11 dapat diketahui bahwa metilen biru mulai stabil pada menit ke-50 yang ditunjukkan dengan selisih absorbansi paling kecil yaitu sebesar 0,0105 pada menit ke-50 hingga 60. Oleh karena itu, uji aktivitas fotokatalis  $\text{TiO}_2$  variasi komposisi anatas:rutil dilakukan pada menit ke-50.

#### 4.4.4 Uji Aktivitas Fotokatalis Hasil Sintesis Terhadap Metilen Biru

Hasil uji aktivitas fotokatalis  $\text{TiO}_2$  variasi komposisi anatas:rutil terhadap metilen biru pada sinar UV (360 nm, 40 watt) ditampilkan pada Gambar 4.12.



Gambar 4.12 Hasil uji aktivitas fotokatalis  $\text{TiO}_2$  variasi komposisi anatas:rutil terhadap metilen biru pada sinar UV

Nilai persen degradasi tiap material dapat dilihat pada tabel yang ada pada lampiran 7. Nilai persen degradasi metilen biru tanpa adanya katalis dan tanpa penyinaran lampu UV paling maksimal sebesar 15,49% selama 120 menit, berbeda dengan perlakuan adanya penyinaran lampu UV tanpa katalis yang memiliki nilai degradasi sebesar 19,71% selama 120 menit. Adanya penambahan fotokatalis  $\text{TiO}_2$  dapat meningkatkan persen degradasi metilen biru secara maksimal hingga 85,66% selama 120 menit. Untuk memastikan adanya pengaruh antara interaksi fotokatalis dan waktu terhadap persen degradasi metilen biru maka dilakukan uji statistik anova dua arah.

Nilai signifikansi kurang dari 0,05 pada Tabel 4.5 menunjukkan bahwa adanya pengaruh antara interaksi fotokatalis dengan waktu, sehingga dapat

dikatakan bahwa penambahan fotokatalis mampu memberikan efek degradasi yang signifikan dibandingkan dengan perlakuan tanpa katalis.

Tabel 4.5 Hasil uji Anova dua arah fotokatalis TiO<sub>2</sub> variasi komposisi anatas:rutil terhadap metilen biru pada sinar UV.

<i>Source</i>	<i>Type III Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F</i>	<i>Sig.</i>
<i>Corrected Model</i>	69025,136	39	1769,875	1870,385	0,000
<i>Intercept</i>	200206,232	1	200206,232	211575,735	0,000
Jenis Katalis	37769,699	7	5395,671	5702,086	0,000
Waktu	21539,352	4	5384,833	5690,637	0,000
Penyinaran					
Jenis Katalis*Waktu	9716,084	28	347,003	366,709	0,000
<i>Error</i>	75,701	80	0,946		
<i>Total</i>	269307,069	120			
<i>Corrected Total</i>	69100,837	119			

a. *R Squared = 0,999 (Adjusted R Squared = 0,998)*

b. Nilai Signifikansi <0,05= ada pengaruh

Setelah diketahui ada pengaruh antara interaksi fotokatalis dengan waktu, selanjutnya dilakukan uji Beda Nyata Terkecil (BNT) untuk mengetahui perbedaan tiap perlakuan interaksi jenis katalis dan waktu terhadap presentase degradasi metilen biru. Hasil analisis uji BNT pada interaksi katalis dengan waktu dan presentase degradasi metilen biru ditampilkan pada Tabel 4.6.

Hasil uji lanjut BNT dapat dikatakan signifikan apabila notasi berbeda dengan lainnya. Berdasarkan pada notasi uji BNT di Tabel 4.6, diketahui bahwa yang memenuhi syarat tersebut dan memberikan pengaruh penurunan degradasi secara signifikan ada 2 yakni TiO<sub>2</sub> A/R 80:20 dan TiO<sub>2</sub> A/R 85:15 pada waktu 120 menit. Sedangkan fotokatalis yang paling baik dalam mendegradasi metilen biru adalah TiO<sub>2</sub> A/R 85:15 selama 120 menit dengan nilai degradasi sebesar 85.6631%.

Tabel 4.6 Hasil Uji BNT antara interaksi jenis katalis dengan waktu terhadap persen degradasi rata-rata metilen biru

No.	Perlakuan (Katalis_Waktu)	Degradasi rata-rata (%)	No.	Perlakuan (Katalis_Waktu)	Degradasi rata-rata (%)
1.	Tanpa Katalis_Tanpa Lampu_15	7,8662 <sup>a</sup>	21.	TiO <sub>2</sub> A/R 90:10_30	39,3311 <sup>jk</sup>
2.	Tanpa Katalis_Tanpa Lampu_30	8,7207 <sup>ab</sup>	22.	Rutil_90	40,3964 <sup>kl</sup>
3.	Tanpa Katalis_15	95,444 <sup>ab</sup>	23.	Rutil_30	43,0640 <sup>l</sup>
4.	Tanpa Katalis_Tanpa Lampu_90	10,7312 <sup>abc</sup>	24.	TiO <sub>2</sub> A/R 75:25_30	46,8772 <sup>m</sup>
5.	Tanpa Katalis_Tanpa Lampu_60	11,8404 <sup>bc</sup>	25.	Anatas_60	47,7148 <sup>mn</sup>
6.	Tanpa Katalis_90	13,0466 <sup>cd</sup>	26.	TiO <sub>2</sub> A/R 80:20_60	48,5706 <sup>mn</sup>
7.	Rutil_15	13,3070 <sup>cd</sup>	27.	Anatas_90	50,3551 <sup>n</sup>
8.	Tanpa Katalis_30	13,5413 <sup>cd</sup>	28.	TiO <sub>2</sub> A/R 75:25_60	55,0422 <sup>o</sup>
9.	Tanpa Katalis_60	15,2231 <sup>d</sup>	29.	Rutil_120	55,2168 <sup>o</sup>
10.	Tanpa Katalis Tanpa Lampu_120	15,4986 <sup>d</sup>	30.	TiO <sub>2</sub> A/R 85:15_30	61,5638 <sup>p</sup>
11.	Tanpa Katalis_120	19,7165 <sup>e</sup>	31.	TiO <sub>2</sub> A/R 90:10_90	62,9673 <sup>p</sup>
12.	TiO <sub>2</sub> A/R 90:10_15	20,6260 <sup>e</sup>	32.	TiO <sub>2</sub> A/R 85:15_60	67,9201 <sup>q</sup>
13.	TiO <sub>2</sub> A/R 85:15_15	25,2148 <sup>f</sup>	33.	TiO <sub>2</sub> A/R 85:15_90	68,5484 <sup>q</sup>
14.	TiO <sub>2</sub> A/R 80:20_30	26,3546 <sup>f</sup>	34.	TiO <sub>2</sub> A/R 90:10_120	72,6829 <sup>r</sup>
15.	TiO <sub>2</sub> A/R 80:20_15	26,9561 <sup>f</sup>	35.	Anatas_120	74,3223 <sup>rs</sup>
16.	Anatas_30	27,8408 <sup>fg</sup>	36.	TiO <sub>2</sub> A/R 80:20_90	75,7414 <sup>rst</sup>
17.	TiO <sub>2</sub> A/R 75:25_15	30,7964 <sup>gh</sup>	37.	TiO <sub>2</sub> A/R 75:25_90	76,255 <sup>st</sup>
18.	Rutil_60	33,4223 <sup>hi</sup>	38.	TiO <sub>2</sub> A/R 75:25_120	77,7303 <sup>t</sup>
19.	TiO <sub>2</sub> A/R 90:10_60	35,7995 <sup>i</sup>	39.	TiO <sub>2</sub> A/R 80:20_120	82,3428 <sup>u</sup>
20.	Anatas_15	36,3816 <sup>ij</sup>	40.	TiO <sub>2</sub> A/R 85:15_120	85,6631 <sup>v</sup>

Uji aktivitas fotokatalis dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu: energi *band gap*, ukuran kristal, ukuran partikel, morfologi, laju rekombinasi, dan luas permukaan material (Alvaro, M. 2006). Pada penelitian ini, ditampilkan data ukuran kristal dan energi *band gap* material untuk mendukung penjelasan hasil uji aktivitas. Hasil uji aktivitas terbaik diperoleh pada sampel TiO<sub>2</sub> A/R 85:15 yang memiliki ukuran kristal paling kecil, yakni 20,06 dan 40,31 nm untuk fasa anatas dan rutil. TiO<sub>2</sub> A/R 85:15 memiliki nilai energi *band gap* sebesar 2,90 eV. Meskipun nilai energi *band gap* tersebut bukan merupakan nilai energi *band gap* yang paling kecil, data UV-DRS lainnya (Gambar 4.6) menunjukkan bahwa material fotokatalis yang memiliki nilai reflektansi rendah pada daerah sinar UV adalah TiO<sub>2</sub> A/R 85:15. Nilai reflektansi rendah tersebut menunjukkan kemampuan absorbansi yang tinggi, sehingga TiO<sub>2</sub> A/R 85:15 mampu bekerja optimal dalam mendegradasi metilen biru pada daerah UV.

Keunggulan dari TiO<sub>2</sub> campuran anatas/rutil dibandingkan dengan fase tunggal adalah adanya sambungan *heterojunction* yang menyebabkan pemisahan muatan antara elektron dan *hole* sehingga dapat meningkatkan aktivitas degradasinya. Hal ini dapat dilihat pada hasil uji aktivitas di Tabel 4.6, TiO<sub>2</sub> anatas/rutil secara umum memiliki aktivitas lebih baik daripada TiO<sub>2</sub> fase tunggal. Namun karena laju rekombinasi, morfologi, dan distribusi partikel tidak diketahui pada penelitian ini maka perlu dilakukan karakterisasi dengan spektroskopi *photoluminescence* dan *scanning electron microscopy* pada penelitian selanjutnya.

Hasil uji aktivitas juga dipengaruhi oleh senyawa yang didegradasi. Senyawa metilen biru diketahui sebagai senyawa yang tidak stabil karena dapat terdegradasi akibat adanya faktor cahaya dan waktu. Dalam penelitian ini dilakukan

uji aktivitas dengan menggunakan konsentrasi metilen biru yang kecil, yakni 10 ppm, sehingga kesalahan pengukuran akibat ketidakstabilan metilen biru akan berpengaruh besar terhadap hasil yang diperoleh.

#### 4.5 Hasil Penelitian dalam Prespektif Islam

Menurut Prado, dkk. (2008), pembuangan limbah zat warna ke lingkungan adalah sumber pencemaran lingkungan dan dapat menjadi masalah serius bagi kesehatan dan lingkungan sekitarnya. Oleh karena itu, limbah zat warna tersebut harus diolah terlebih dahulu sebelum dibuang ke lingkungan. Material  $TiO_2$  merupakan salah satu material semikonduktor yang memiliki banyak manfaat salah satunya dapat digunakan untuk penanganan limbah zat warna seperti metilen biru.

Adanya manfaat dari  $TiO_2$  ini menjadikan kita sebagai manusia, khususnya umat Islam untuk senantiasa berfikir dan memahami tentang sifat dan karakteristik  $TiO_2$  karena Allah tidak pernah menciptakan sesuatu dengan sia-sia. Hal ini sesuai dalam firman Allah dalam Surat al Jaatsiyah ayat 13 yang berbunyi:

وَسَخَّرَ لَكُمْ مَّا فِي السَّمٰوٰتِ وَمَا فِي الْاَرْضِ جَمِيعًا مِّنْهُۥ اِنَّ فِيْ ذٰلِكَ لَاٰيٰتٍ لِّقَوْمٍ يَّتَفَكَّرُوْنَ

Artinya: *“Dan Dia telah menundukkan untukmu apa yang di langit dan apa yang di bumi semuanya, (sebagai rahmat) daripada-Nya. Sesungguhnya pada yang demikian itu benar-benar terdapat tanda-tanda (kekuasaan Allah) bagi kaum yang berfikir”*

Tafsir Quraish Shihab memberikan penjelasan bahwa Allah telah menundukkan semua yang ada di langit dan bumi untuk kemaslahatan manusia. Sesungguhnya nikmat tersebut merupakan bukti yang jelas atas kekuasaan Allah

bagi orang-orang yang berfikir. Salah satu wujud berfikir serta mengoptimalkan akal yang diberikan Allah adalah dengan cara mengkajinya serta melakukan penelitian ilmiah. Manusia khususnya umat Islam diperintahkan Allah SWT untuk mencari hikmah dari ciptaan Nya, karena Allah telah menciptakan segala sesuatu dengan penuh hikmah dan tidak ada satupun yang sia-sia. Hal ini dijelaskan dalam Surat Shaad ayat ke 27 yang berbunyi:

وَمَا خَلَقْنَا السَّمَاءَ وَالْأَرْضَ وَمَا بَيْنَهُمَا بُطُلًا

Artinya: “Dan Kami tidak menciptakan langit dan bumi dan apa yang ada antara keduanya tanpa hikmah.”

Tafsir Ibnu Katsir menjelaskan bahwa Allah SWT tidak sekali-kali menciptakan makhluk-Nya dengan main-main, melainkan Dia ciptakan mereka supaya mereka menyembah-Nya dan mengagungkan-Nya. Oleh karena itu, kita sebagai manusia perlu berusaha mempelajari segala jenis ciptaan Nya, termasuk senyawa  $\text{TiO}_2$  untuk dapat diambil hikmahnya. Dalam penelitian ini, dikaji tentang manfaat  $\text{TiO}_2$  sebagai pendegradasi limbah zat warna metilen biru yang berbahaya bagi lingkungan. Hasil dari penelitian ini diketahui bahwa seluruh sampel  $\text{TiO}_2$  mampu mendegradasi metilen biru dan nilai persen degradasi metilen biru paling optimum adalah 85,66% yang diperoleh dengan katalis  $\text{TiO}_2$  A/R 85:15.

## BAB V

### PENUTUP

#### 5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Material  $\text{TiO}_2$  yang disintesis pada variasi komposisi anatase:rutil 100:0 memiliki fasa anatase, variasi 0:100 memiliki fasa rutil, dan pada variasi 90:10, 85:15, 80:20, 75:25. memiliki struktur fasa anatase dan rutil.
2. Nilai energi *band gap* yang diperoleh untuk  $\text{TiO}_2$  variasi komposisi anatase:rutil (100:0, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, dan 0:100) masing-masing adalah 3,02; 2,91; 2,90; 2,90; 2,89; dan 2,86 eV.
3. Nilai aktivitas degradasi terbaik dimiliki oleh  $\text{TiO}_2$  A/R 85:15 yang mampu mendegradasi metilen biru sebesar 85,66% selama 120 menit.

#### 5.2 Saran

1. Perlu dilakukan karakterisasi dengan instrumen *Scanning Electron Microscopy* untuk mengetahui morfologi dari fotokatalis  $\text{TiO}_2$  A/R.
2. Perlu dilakukan karakterisasi dengan instrumen *Photoluminescence* untuk mengetahui pengaruh variasi komposisi anatase:rutil terhadap kecepatan rekombinasi elektron dan *hole*.

## DAFTAR PUSTAKA

- Aarathi, T., dan Madras G. 2007. Photocatalytic Degradation of Rhodamine Dyes with Nano-TiO<sub>2</sub>. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(1): 7-14.
- Ad-Dimasqy, Al-Imam F.I, Ibnu Katsir. 2000. Tafsir Ibnu Katsir. Bandung: Penerbit Sinar Baru Algesindo Bandung. Diterjemahkan oleh Bahrun Abu Bakar, Lc.
- Alvaro, M., Aprile, C., Benitez, M., Carbonell, E., dan Garcia, H. 2006. Photocatalytic activity of structured mesoporous TiO<sub>2</sub> Materials. *Journal Physyc Chemistry*. 110(13): 6661-6665.
- Argazzi, R., dan Bignozzi, C. A. 2002. Solvatochromic Dye Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *Nano Letters Journal*, 2(6): 625-628.
- Bakardjieva S., Subrt, J., Pulisova P., Marikova, M., dan Szatmary, L. 2011 Photoactivity of Anatase–Rutile TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Mixtures Obtained by Heat Treatment of Titanium Peroxide Gel. *Materials Research Society*, 135(2): 129-134.
- Bang, J.H., dan Suslick, K.S. 2010. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials Journal*, 2(2): 1039-1059.
- Bojinova, A., Kralchevska R., Poullos I., dan Dushkin, C. 2007. Anatase/rutile TiO<sub>2</sub> Composites: Influence of the Mixing Ratio on the Photocatalytic Degradation of Malachite Green and Orange II in Slurry. *Materials Chemistry and Physics Journal*, 10(6) : 187-192.
- Bickley, R.I., Gonzalez-Carreno, T., Lees, J.S., Palmisano, L., dan Tilley, R.J.D. 1991. A Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 9(2): 178-190.
- Burdett, J.K., Hughbanks, T., Miller, J.G., Richardson, J.W., dan Smith, J.V. 1987. Structural-Electronic Relationships in Inorganic Solids: Powder Neutron Diffracton Studies of Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium Dioxide at 15 and 295 Kelvin. *Journal of the American Chemical Society*, 109(12): 3639-3646.
- Dariani, R. S., Esmaeili, A., Mortezaali, A., dan Dehghanpour, S. 2016. Photocatalytic Reaction and Degradation of Methylene Blue on TiO<sub>2</sub> Nano-sized Particles. *International Journal for Light and Electron Optics*. 127(18): 7143-7154.
- Djarwanti, C.S., dan Yuniarti, A. 2009. Degradasi Fotokatalitik Polutan Organik dalam Air Limbah menggunakan TiO<sub>2</sub> Nano Partikel Sistem Lapisan Tipis-Alir. *Jurnal Riset Industri*, 3(2): 109-117.

- Endang, P. 2006. Degradasi Methylene Blue Dengan Metode Fotokatalisis dan Fotoelektrokatalisis Menggunakan Film TiO<sub>2</sub>. *Skripsi*. Bogor: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Jurusan Kimia Institut Pertanian Bogor.
- Fujishima, A., Xintong, Z., dan Donald, A. 2008. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12): 515-582.
- Gandjar, I.G., dan Rohman, A. 2012. *Kimia Farmasi Analisis*. Yogyakarta: Pustaka Pelajar.
- Hamdaoui, O., dan Chiha, M. 2006. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Wheat Bran. *Acta Chimica Slovenica Journal*, 54(2): 407-418.
- Hoffmann. M.R., S.T. Martin., W. Choi., dan D.W. Bahnemann. 1995. Enviromental Applications of Semiconductor Photocatalysis: Chemical Reviews. *American Chemical Society*. 95(1) : 69-96.
- Hurum, D.C., Agrios, A.G., Gray, K.A., Rajh, T., dan Thurnauer, M.C. 2003. Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> using EPR. *The Journal of Physical Chemistry B*, 10(7): 4545-4549.
- Ismunandar. 2006. *Padatan Oksida Logam: Struktur, Sintesis, dan Sifat-sifatnya*. Bandung: Penerbit ITB.
- Jardim, W.F., dan Nogueira, R.F.P. 1993. Photodegradation of Methylene Blue Using Solar Light and Semiconductor TiO<sub>2</sub>. *Journal of Chemical Education*, 70(10): 861-862.
- Kawahara, T., Konishi, Y., Tada, H., Tohge, N., Nishii, J., dan Ito, S. 2002. A Patterned TiO<sub>2</sub>(Anatase)/TiO<sub>2</sub>(Rutile) Bilayer-Type Photocatalyst: Effect of the Anatase/Rutile Junction on the Photocatalytic Activity. *Angewandte Chemie*, 114(15): 2935-2937.
- Kementrian Agama Republik Indonesia. 2017. Tafsir Ringkas KEMENAG. (<https://quran.kemenag.go.id/index.php/tafsir/1/30/41>) diakses pada 5 Maret 2019.
- Kisi, E. H., 1994. Rietveld Analysis of Powder Diffraction Patterns. *Material Forum*. 26(18): 135-153.
- Lestari, D., Wisnu, S., Eko, B.S. 2012. Preparasi Nanokomposit ZnO/TiO<sub>2</sub> dengan Sonokimia serta Ujiaktivitasnya untuk Fotodegradasi Fenol. *Indonesian Journal of Chemical Science*. 1(1) : 1-6.

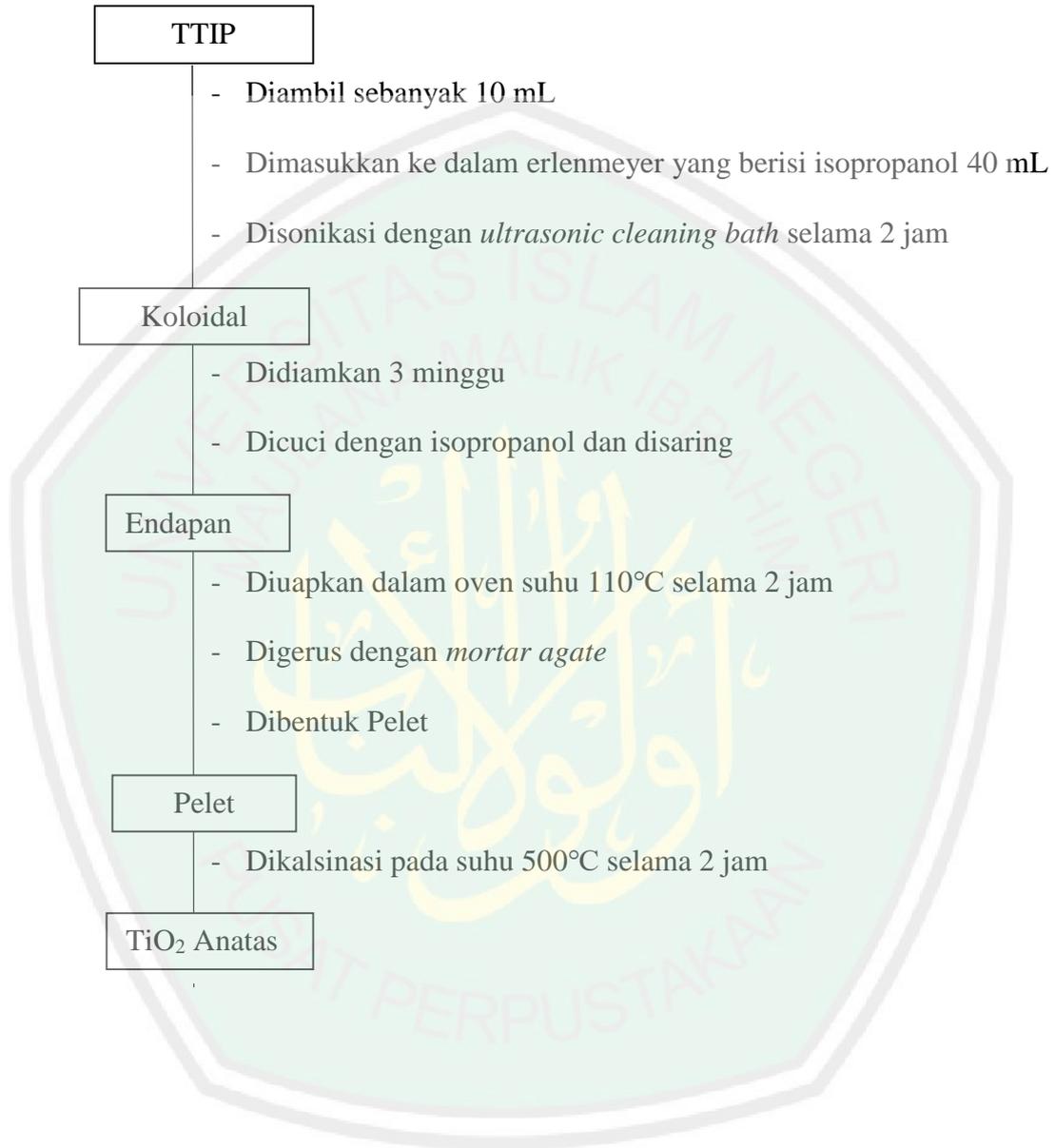
- Licciulli, A. dan Lisi D. 2002. *Self-Cleaning Glass*. Italia: University Degli Studio Di Lecce.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., dan Yates, J. T. 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanism, and Selected Result. *Chemical Reviews*, 95(3): 735-758.
- Ma'ruf, Muhammad. 2007. Kajian Pembuatan Lapis Tipis TiO<sub>2</sub>-Ekstrak Kulit Manggis (*Garcinia Mangostana L.*) sebagai Elektroda Kerja dalam Sel Surya berbasis Sensitiser Zat Warna. *Skripsi*. Jogjakarta: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada.
- Mandzy, N., Grulke, E., dan Druffel, T. 2005. Breakage of TiO<sub>2</sub> Agglomerates in Electrostatically Stabilized Aqueous Dispersions. *Journal Powder Technology*, 160(2): 121-126.
- Muchanyereyi N., Nyasha, M., Luke, G., dan Eric, T. 2014. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Dehydrated Maize Tassels. Bindura University of Science Education, Bindura, Zimbabwe. *Research Journal of Chemical Sciences*, 4(11): 5-12.
- Nadeem, M.A., Murdoch, M., Waterhouse, G.I.N., Metson, J.B., Keane, M.A., Llorca, J., dan Idriss, H. 2010. Photoreaction of Ethanol on Au/TiO<sub>2</sub> Anatase: Comparing the Micro to Nanoparticle Size Activities of the Support for Hydrogen Production. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 21(6): 250-255.
- Nitya, N. 2012. Degradasi Limbah Deterjen (Senyawa Linear Alkil Benzena Sulfonat) dengan Fotokatalis Berbasis TiO<sub>2</sub> dan Batu Apung. *Skripsi*. Depok: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Jurusan Kimia Universitas Indonesia.
- Oz, M., Lorke, D.E., dan Petroianu, G.A. 2009. Methylene Blue and Alzheimer's Disease. *Biochemical Pharmacology*, 78(8): 927-932.
- Prasad, K., Pinjari, D.V., Pandit, A.B., dan Mhaske, S.T. 2010. Phase Transformation of Nanostructured Titanium Dioxide from Anatase to Rutile via Combined Untrasound Assisted Sol-Gel Technique. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(2): 409-415.
- Reyes, L. Gonzalez., Perez, I. Hernandez., Arceo, L. Diaz-Barrifa, Rosales, D. H., Estrada, Arce E., Parra, R. Suarez., Rivera, J.J. Cruz. 2010. Temperature Effects during Ostwald Ripening on Structural and Band Gap Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles prepared by Sonochemical Synthesis. *Materials Science and Engineering B*, 175: (9-13).

- Riyani, K., dan Tien, S. 2011. Pengaruh Karbon Aktif Terhadap Aktivitas Fotodegradasi Zat Warna Pada Limbah Cair Industri Tekstil Menggunakan Fotokatalis TiO<sub>2</sub>. *Jurnal Molekul*, 6(2): 113 – 122.
- Rojabiyah, M.N. 2017. Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis Titanium Dioksida (TiO<sub>2</sub>) Terdoping Vanadium (III) 0,3 % Variasi Temperatur Kalsinasi Menggunakan Metode Sonikasi. *Skripsi*. Malang: Sains dan Teknologi Jurusan Kimia Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang.
- Sellapan, R. 2013. Mechanisms of Enhanced Activity of Model TiO<sub>2</sub>/Carbon and TiO<sub>2</sub>/Metal Nanocomposite Photocatalysts. *Thesis*. Sweden: Department of Applied Physics Chalmers University of Technology Göteborg.
- Shidopur, R., Simchi, A. Ghanbari, F., dan Vossoughi, M. 2014. Photodegradation of Organic Dye by Zinc Oxide Nanosystems with Special Defect Structure: Effect of Morphology and Annealing Temperature. *Journal Applied Catalysis A: General*, 472(2): 198-204.
- Shihab, M. Quraisy. 2002. *Tafsir Al-Misbah jilid 6*. Jakarta: Lentera Hati.
- Suslick, K.S. dan Price, G.J. 1999. Application of Ultrasound to Material Chemistry. *Annual Review of Materials Science*, 29(1): 295-326.
- Timuda, G. E., Maddu, A., Irmansyah, dan Widyatmoko, B. 2010. Sintesis Partikel Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> untuk Aplikasi Sel Surya Menggunakan Metode Sonokimia. Penelitian ini disajikan dalam *Prosiding Pertemuan Ilmiah XXIV HFI Jateng dan Daerah Istimewa Yogyakarta*. Semarang, 10 April 2010. 1(1): 104-109.
- Wiranwetchayan, O., Promnopas S., Thongtem, T., Chaipanich, A., dan Thongtem, S. 2017. Effect of alcohol solvents on TiO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel method. *Journal surface and coatings technology*. 326: 1-19.
- Wibowo, S., dan Sutanto, H. 2013. Sintesis Nanomaterial TiO<sub>2</sub> Menggunakan Metode Sonokimia dan Aplikasinya untuk Fotodegradasi Methylene Blue. Penelitian ini dipublikasikan dalam *Prosiding Seminar Nasional Diponegoro Physics 1<sup>st</sup> Conference Universitas Diponegoro*. Semarang. 9 November 2013.
- Xia T., Zhang C., Oyler, N.A, and Chen, X. 2013. Hydrogenated TiO<sub>2</sub> Nanocrystals: A Novel Microwave Absorbing Material. *Advanced Materials Journal*, 25(47): 6905-6910.
- Zachariah, A., Baju V., Shukla, S., Deepa, K.S., James, J., dan Warriar, K.G.K. 2008. Synergistic Effect in Photocatalysis As Observed for Mixed-Phase Nanocrystalline Titania Processed via Sol-Gel Solvent Mixing and Calcination. *The Journal of Physical Chemistry*, 112(30): 11345-11356.

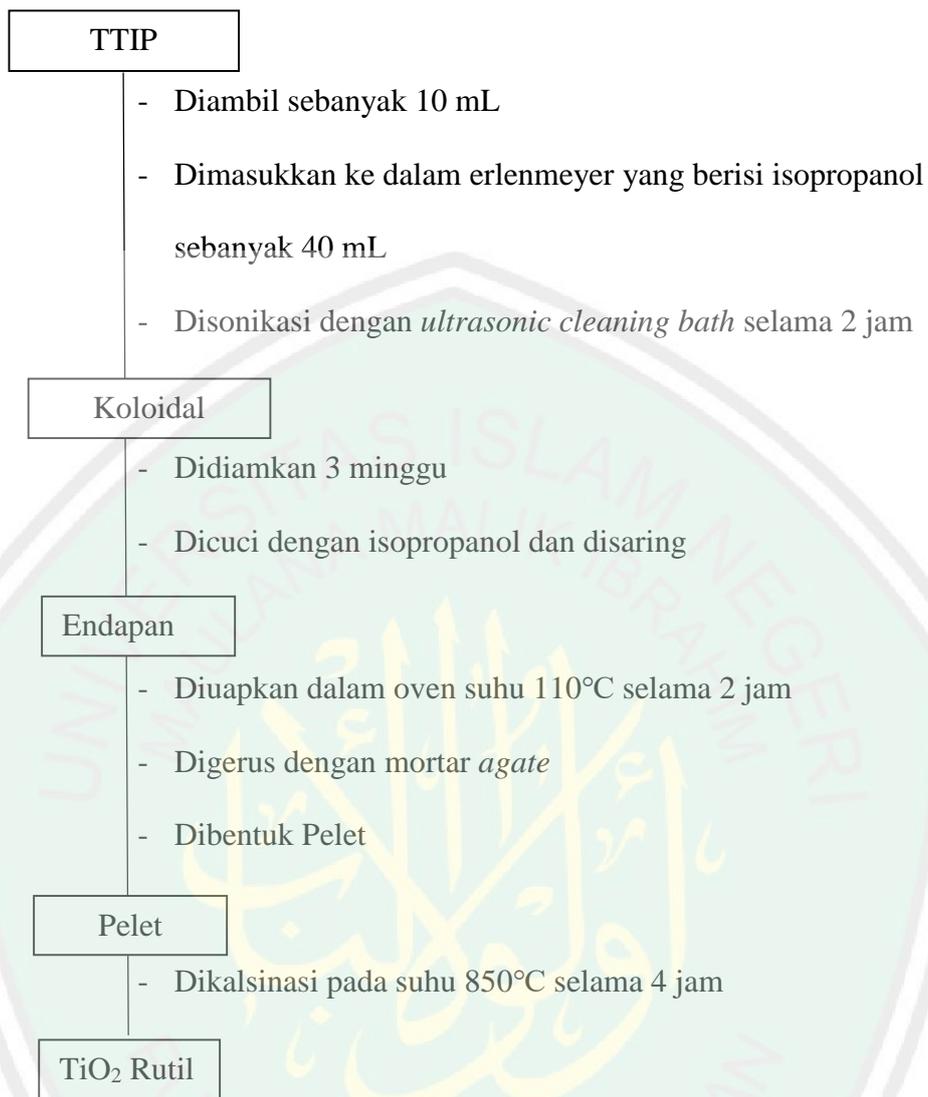
## LAMPIRAN

### Lampiran 1. Diagram Alir

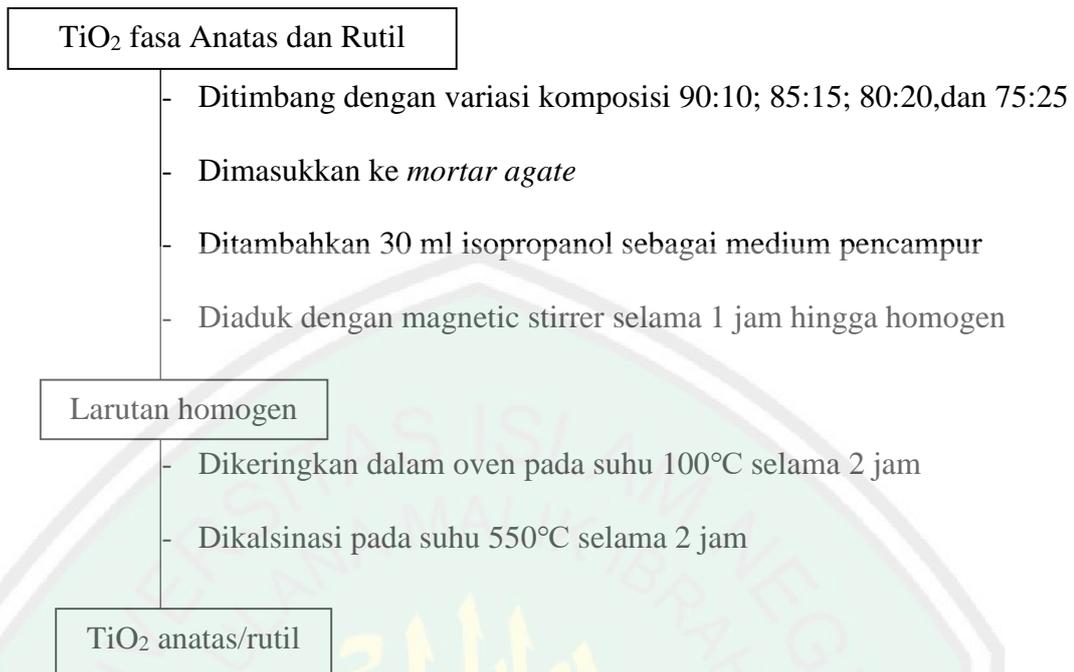
#### L.1.1 Sintesis fotokatalis TiO<sub>2</sub> anatas metode sonikasi



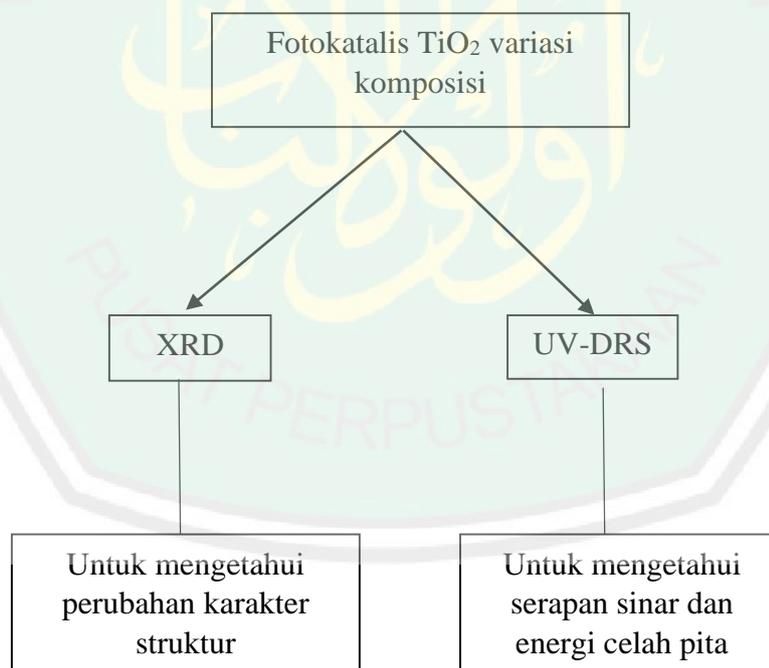
### L.1.2 Sintesis fotokatalis TiO<sub>2</sub> rutil metode sonikasi



### L.1.3 Sintesis fotokatalis TiO<sub>2</sub> anatase/rutil metode SMC



### L.1.4 Karakterisasi fotokatalis TiO<sub>2</sub> anatase/rutil metode Sonikasi-SMC



### L.1.5 Uji aktivitas fotokatalis

#### L.1.5.1 Pembuatan larutan induk metilen biru 100 ppm

10 mg metilen biru (MB)

- Dimasukkan dalam labu ukur 100 ml
- Dilarutkan dengan aquades hingga tanda batas

Larutan induk MB 100 ppm

#### L.1.5.2 Penentuan panjang gelombang maksimum metilen biru

10 ml larutan MB 10 ppm

- Diukur serapannya pada panjang gelombang 400-800 nm

Hasil

#### L.1.5.3 Pembuatan kurva standar metilen biru

10 ml larutan MB dengan konsentrasi 1,2,3,4,5,6,7,8,9, dan 10 ppm

- Diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum menggunakan instrumen UV-Vis

Hasil

#### L.1.5.4 Uji Aktivitas Fotokatalis Pada Metilen Biru dengan Reaktor Fotokatalitik

##### L.1.5.4.1 Uji larutan kontrol MB (tanpa lampu tanpa katalis)

100 ml larutan MB 10 ppm

- Diambil 5 mL dan dipindah ke dalam tabung reaksi
- Dianalisa absorbansinya pada panjang gelombang 664 nm pada menit ke-15, 30, 60, 90, dan 120

Hasil

##### L.1.5.4.1 Uji larutan kontrol MB (tanpa fotokatalis)

100 ml larutan MB 10 ppm

- Didiamkan selama waktu kestabilan
- Diambil 5 mL dan dipindah ke dalam tabung reaksi ( $A_0$ )
- Disinari dengan lampu UV selama 15 menit
- Diambil 5 mL ke dalam 3 tabung reaksi berbeda ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ) setelah mencapai waktu uji aktivitas
- Dianalisa dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664 nm
- Diulangi langkah diatas dengan mengganti variasi waktu penyinaran 15, 30, 60, 90, dan 120 menit

Hasil

#### L.1.5.4.1 Uji larutan MB dengan fotokatalis TiO<sub>2</sub> hasil sintesis

100 ml larutan MB 10 ppm

- Didiamkan selama waktu kestabilan
- Diambil 5 mL dan dipindah ke dalam tabung reaksi (A<sub>0</sub>)
- Ditambahkan fotokatalis TiO<sub>2</sub> anatas sebanyak 0,1 gram
- Disinari dengan lampu UV selama 15 menit
- Diambil 5 mL ke dalam 3 tabung reaksi berbeda (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>) setelah mencapai waktu penyinaran 15 menit
- Disentrifuge dengan kecepatan 3000 rpm selama 3 menit
- Dianalisa dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664 nm
- Diulangi langkah diatas dengan mengganti variasi waktu penyinaran 15, 30, 60, 90, dan 120 menit dan variasi komposisi fotokatalis TiO<sub>2</sub>

Hasil

#### Lampiran 2. Perhitungan dalam sintesis material

Massa TTIP = volume TTIP x massa jenis ( $\rho$ ) TTIP

$$= 10 \text{ ml} \times 0,96 \text{ gram/cm}^3$$

$$= 9,6 \text{ gram}$$

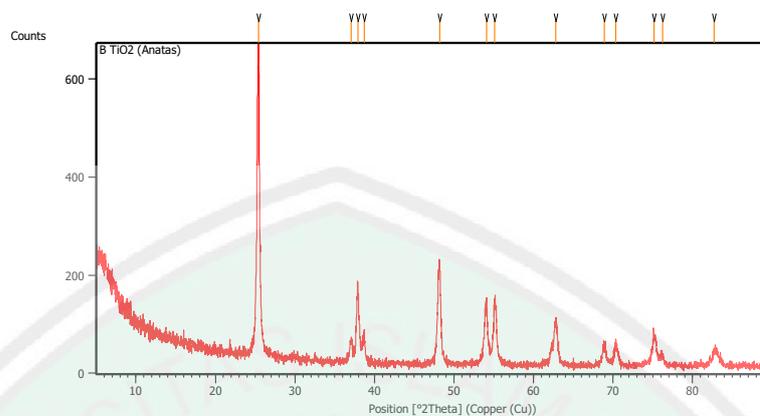
Massa Target =  $\frac{\text{Ar Ti} \times 1}{\text{Mr TTIP}} \times \frac{\text{Mr TiO}_2}{\text{Ar Ti} \times 1} \times \text{massa TTIP}$

$$= \frac{47,9}{284,22} \times \frac{80}{47,9} \times 9,6 \text{ gram}$$

$$= 2,7021 \text{ gram}$$

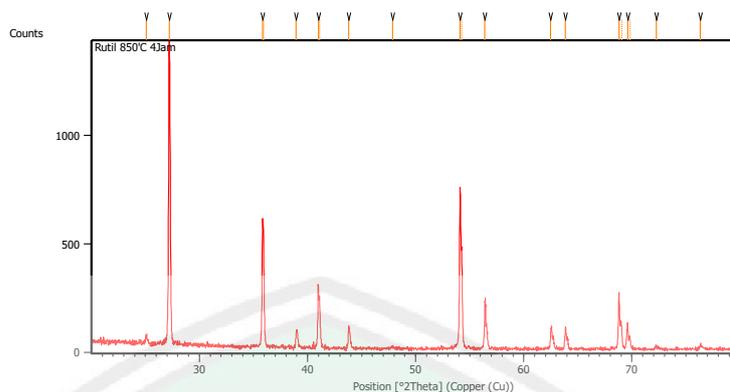
### Lampiran 3. Hasil Karakterisasi XRD

#### L.3.1 Difraktogram TiO<sub>2</sub> Anatas



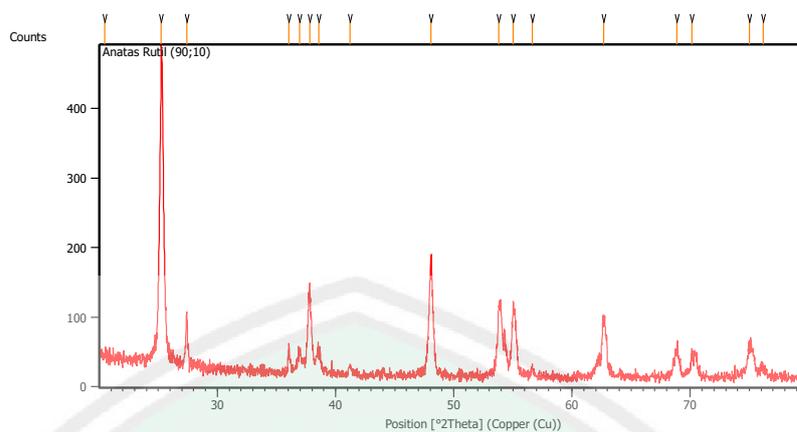
Pos. [ $^{\circ}$ 2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [ $^{\circ}$ 2Th.]	d-spacing [ $\text{\AA}$ ]	Rel. Int. [%]
25.4320	604.68	0.2342	3.50237	100.00
37.0573	43.96	0.2676	2.42602	7.27
37.9200	157.57	0.2676	2.37278	26.06
38.6949	53.89	0.2676	2.32703	8.91
48.1830	202.31	0.3680	1.88865	33.46
54.0955	122.63	0.1338	1.69536	20.28
55.1226	122.02	0.3680	1.66618	20.18
62.7729	83.79	0.4684	1.48027	13.86
68.8706	39.13	0.4684	1.36334	6.47
70.3265	46.12	0.1673	1.33865	7.63
75.1392	61.02	0.4015	1.26440	10.09
76.2481	18.74	0.3346	1.24875	3.10
82.7196	31.44	0.4015	1.16670	5.20

### L.3.2 Difraktogram TiO<sub>2</sub> Rutil



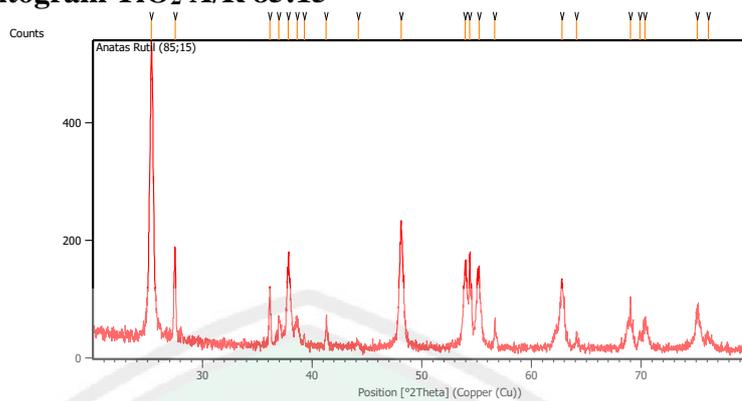
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
25.1003	38.69	0.1338	3.54790	2.82
27.1921	1372.97	0.1673	3.27954	100.00
35.8217	554.48	0.1224	2.50474	40.39
35.9252	495.84	0.0612	2.50396	36.11
38.9303	67.59	0.1224	2.31159	4.92
40.9942	301.02	0.0816	2.19985	21.92
41.1064	237.14	0.0612	2.19955	17.27
43.7945	95.13	0.1224	2.06546	6.93
47.8707	11.32	0.2448	1.89866	0.82
54.0936	741.17	0.1020	1.69401	53.98
54.2501	438.40	0.0816	1.69369	31.93
56.4044	218.89	0.1224	1.62997	15.94
62.4941	81.31	0.1836	1.48497	5.92
63.8533	102.41	0.0816	1.45660	7.46
68.7993	261.66	0.1224	1.36345	19.06
69.0499	107.30	0.1224	1.36249	7.81
69.6063	126.18	0.1632	1.34961	9.19
69.8252	54.53	0.1224	1.34925	3.97
72.2686	12.33	0.4896	1.30630	0.90
76.3269	21.71	0.1224	1.24663	1.58

### L.3.3 Difraktogram TiO<sub>2</sub> A/R 90:10



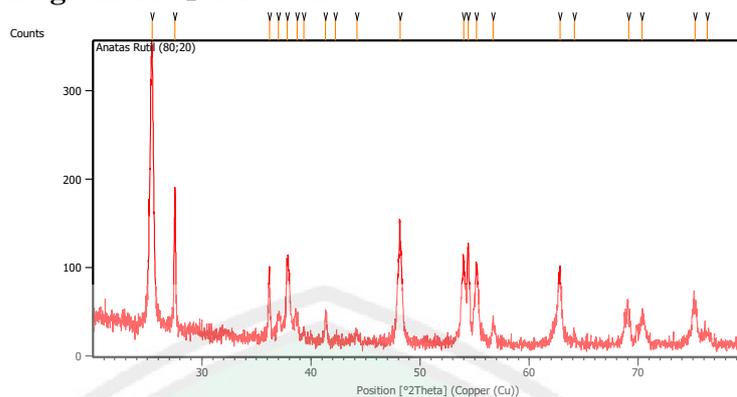
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
20.4717	5.43	0.8029	4.33840	1.21
25.2571	447.86	0.0836	3.52623	100.00
27.4258	73.47	0.0836	3.25212	16.40
36.0369	37.60	0.1338	2.49233	8.40
36.9321	26.74	0.2676	2.43395	5.97
37.7982	124.16	0.2676	2.38015	27.72
38.5856	32.36	0.2676	2.33337	7.22
41.2116	14.56	0.2007	2.19056	3.25
48.0759	158.09	0.3011	1.89260	35.30
53.8097	101.40	0.1004	1.70369	22.64
55.0235	101.61	0.2342	1.66895	22.69
56.6280	13.09	0.2007	1.62541	2.92
62.6679	82.13	0.3346	1.48250	18.34
68.8599	34.85	0.5353	1.36353	7.78
70.1325	30.04	0.2676	1.34187	6.71
75.0063	43.84	0.6022	1.26631	9.79
76.1508	13.36	0.2676	1.25010	2.98

### L.3.4 Difraktogram TiO<sub>2</sub> A/R 85:15



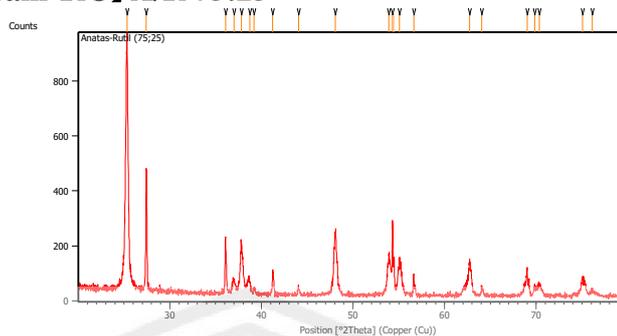
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
25.3283	495.63	0.0836	3.51648	100.00
27.5095	154.09	0.1004	3.24242	31.09
36.1260	79.80	0.1673	2.48639	16.10
36.9753	47.45	0.1338	2.43121	9.57
37.8168	132.77	0.3011	2.37902	26.79
38.6409	42.95	0.2007	2.33016	8.67
39.2714	17.77	0.1171	2.29419	3.59
41.2883	49.47	0.1338	2.18667	9.98
44.1913	7.96	0.4015	2.04952	1.61
48.1138	204.33	0.3011	1.89120	41.23
53.9591	136.53	0.2342	1.69932	27.55
54.3632	143.96	0.0836	1.68765	29.05
55.2004	130.40	0.1004	1.66402	26.31
56.6602	46.82	0.1338	1.62456	9.45
62.7739	110.16	0.1673	1.48025	22.23
64.1176	19.98	0.2676	1.45244	4.03
69.0264	79.58	0.1004	1.36065	16.06
69.8582	26.45	0.1673	1.34647	5.34
70.3346	45.29	0.2676	1.33851	9.14
75.0959	60.49	0.4015	1.26502	12.21
76.0984	25.52	0.2007	1.25083	5.15

### L.3.5 Difraktogram TiO<sub>2</sub> A/R 80:20



Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
25.4161	319.64	0.1171	3.50453	100.00
27.5407	162.55	0.0836	3.23881	50.86
36.1692	79.81	0.1338	2.48352	24.97
37.0017	22.46	0.2342	2.42953	7.03
37.8275	89.22	0.2007	2.37837	27.91
38.7170	24.48	0.3346	2.32576	7.66
39.3302	12.75	0.2007	2.29090	3.99
41.3312	34.01	0.2007	2.18449	10.64
42.2169	1.53	0.4684	2.14069	0.48
44.2144	10.01	0.4015	2.04851	3.13
48.1478	125.79	0.1673	1.88995	39.35
53.9907	87.75	0.2007	1.69840	27.45
54.4100	113.49	0.1004	1.68631	35.51
55.1605	85.96	0.1338	1.66513	26.89
56.6897	30.65	0.1004	1.62379	9.59
62.8062	82.28	0.3346	1.47957	25.74
64.1308	11.53	0.2007	1.45217	3.61
69.0921	36.72	0.4015	1.35951	11.49
70.3541	31.75	0.3346	1.33819	9.93
75.2220	41.80	0.4015	1.26322	13.08
76.3286	11.22	0.4015	1.24764	3.51

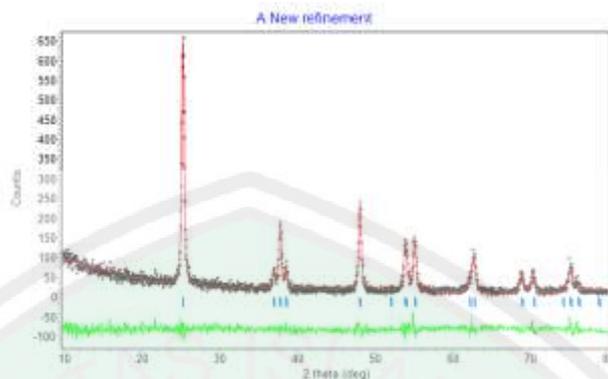
### L.3.6 Difraktogram TiO<sub>2</sub> A/R 75:25



Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
25.3302	901.03	0.1506	3.51622	100.00
27.4340	439.04	0.1338	3.25116	48.73
36.0798	206.58	0.0836	2.48947	22.93
36.9826	51.99	0.3346	2.43075	5.77
37.8015	178.92	0.3011	2.37995	19.86
38.7093	42.76	0.2676	2.32620	4.75
39.1722	26.71	0.1673	2.29978	2.96
41.2402	89.78	0.0669	2.18911	9.96
44.0502	31.85	0.1338	2.05576	3.53
48.0679	224.64	0.2342	1.89290	24.93
53.9158	148.55	0.1673	1.70059	16.49
54.3232	249.42	0.0816	1.68740	27.68
54.4696	125.99	0.0816	1.68739	13.98
55.0697	125.31	0.1632	1.66628	13.91
56.6233	78.38	0.0816	1.62419	8.70
62.7410	123.75	0.2448	1.47972	13.73
64.0328	31.77	0.1224	1.45295	3.53
68.9988	103.99	0.1224	1.36000	11.54
69.8310	33.03	0.1428	1.34581	3.67
70.3467	43.58	0.2448	1.33720	4.84
75.0459	63.58	0.2448	1.26469	7.06
76.1186	21.56	0.4080	1.24952	2.39

## Lampiran 4. Penentuan parameter kisi dengan perhitungan Le Bail menggunakan program Rietica

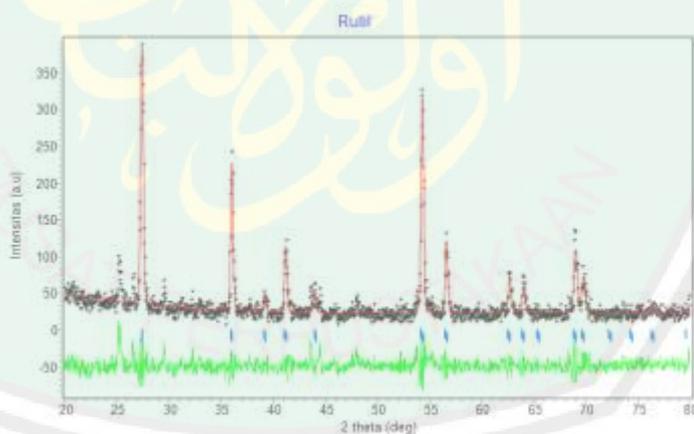
### L.4.1 TiO<sub>2</sub> Anatas



CELL PARAMETERS = 3.776000 0.000000 0.000000  
 3.776000 0.000000 0.000000  
 9.494284 0.000019 0.001336  
 RECIPROCAL CELL = 0.265 0.265 0.105 90.000 90.000 90.000  
 CELL VOLUME = 135.371170

-----+-----  
 |Rp |Rwp | GOF |  
 -----+-----  
 | 13.56 | 10.70 | 0.9321E-01

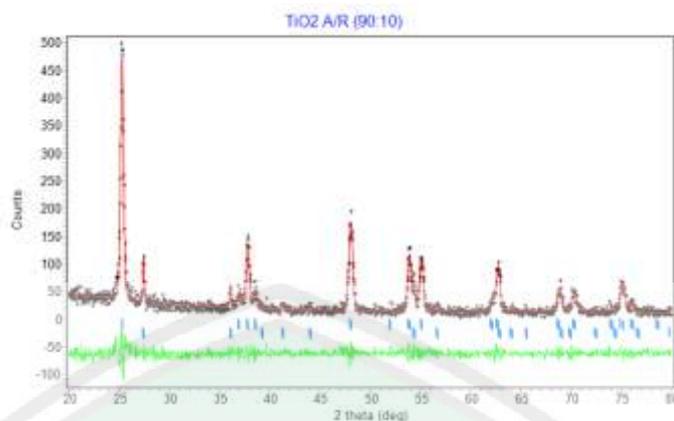
### L.4.2 TiO<sub>2</sub> Rutil



CELL PARAMETERS = 4.604391 0.000000 0.000403  
 4.604391 0.000000 0.000403  
 2.968304 -0.000002 0.000266  
 RECIPROCAL CELL = 0.217 0.217 0.337 90.000 90.000 90.000  
 CELL VOLUME = 62.929264

-----+-----  
 |Rp |Rwp | GOF |  
 -----+-----  
 | 17.15 | 17.44 | 0.5972E-01

### L.4.3 TiO<sub>2</sub> A/R 90:10



PHASE: Anatas

CELL PARAMETERS = 3.790174 -0.000002 0.000360  
 3.790174 -0.000002 0.000360  
 9.532019 -0.000004 0.001065

RECIPROCAL CELL = 0.264 0.264 0.105 90.000 90.000 90.000  
 CELL VOLUME = 136.931442

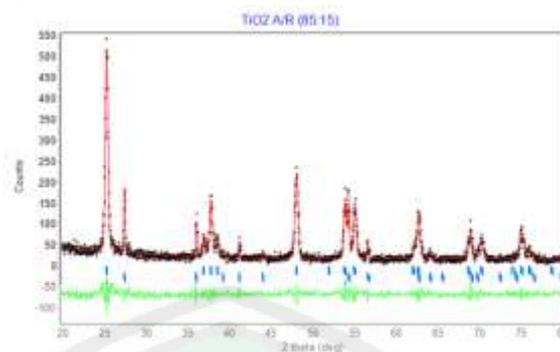
PHASE: Rutil

CELL PARAMETERS = 4.598625 0.000000 0.000528  
 4.598625 0.000000 0.000528  
 2.958991 -0.000001 0.000861

RECIPROCAL CELL = 0.217 0.217 0.338 90.000 90.000 90.000  
 CELL VOLUME = 62.574806

-----+  
 |Rp | Rwp | GOF |

-----+  
 | 15.09 | 12.25 | 0.3962E-01 |

L.4.4 TiO<sub>2</sub> A/R 85:15

PHASE: Anatas

CELL PARAMETERS = 3.784620 0.000003 0.000307

3.784620 0.000003 0.000307

9.517722 0.000012 0.000941

RECIPROCAL CELL = 0.264 0.264 0.105 90.000 90.000 90.000

CELL VOLUME = 136.325653

PHASE: Rutil

CELL PARAMETERS = 4.588407 -0.000002 0.000251

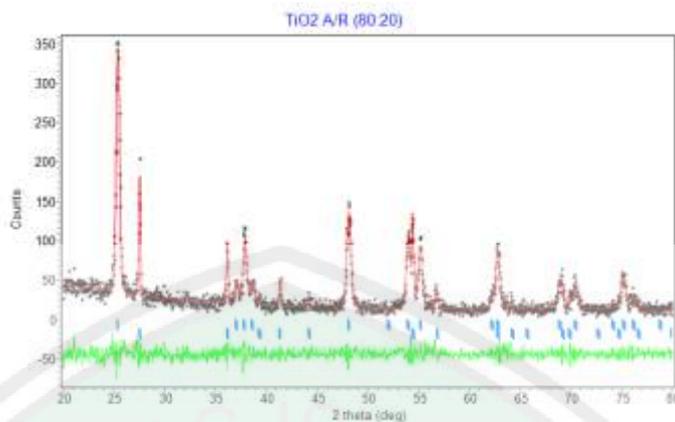
4.588407 -0.000002 0.000251

2.958700 0.000000 0.000000

RECIPROCAL CELL = 0.218 0.218 0.338 90.000 90.000 90.000

CELL VOLUME = 62.290924

Rp	Rwp	GOF
14.30	11.23	0.4289E-01

L.4.5 TiO<sub>2</sub> A/R 80:20

PHASE: Anatase

CELL PARAMETERS = 3.783504 -0.000008 0.000404

3.783504 -0.000008 0.000404

9.514744 -0.000003 0.001194

RECIPROCAL CELL = 0.264 0.264 0.105 90.000 90.000 90.000

CELL VOLUME = 136.202606

PHASE: Rutile

CELL PARAMETERS = 4.584321 0.000000 0.000226

4.584321 0.000000 0.000226

2.960317 -0.000000 0.000339

RECIPROCAL CELL = 0.218 0.218 0.338 90.000 90.000 90.000

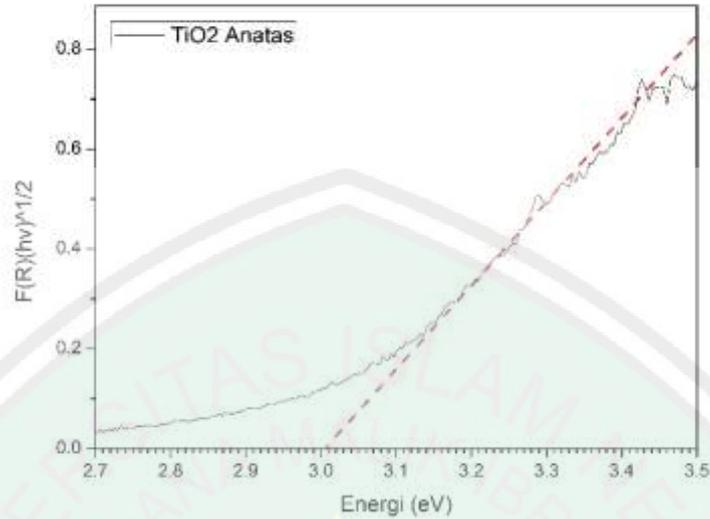
CELL VOLUME = 62.214024

+-----+  
|Rp |Rwp | GOF |+-----+  
| 14.94 | 12.13 | 0.2733E-01 |



## Lampiran 5. Penentuan energi *band gap* dengan persamaan Kubelka-Munk

### L.5.1 Nilai energi *band gap* TiO<sub>2</sub> anatas



Gambar L.5.1 Nilai *band gap* TiO<sub>2</sub> anatas

Diketahui :

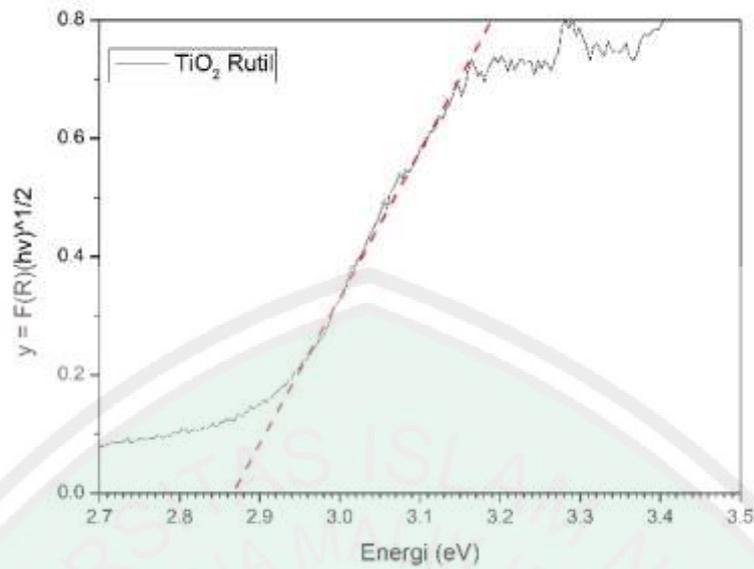
$$E_g = 3,02 \text{ eV}$$

$$h = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ js}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ j}} \times 1 \text{ eV} = 4,1360 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$$

Nilai *band gap* pada saat  $y = 0$

$$\lambda = \frac{h c}{E} = \frac{4,1360 \times 10^{-15} \text{ eV.s} \times 3 \times 10^{17} \text{ nm.ps}}{3,02 \text{ eV}} = 410,86 \text{ nm}$$

### L.5.2 Nilai energi *band gap* TiO<sub>2</sub> rutil



Gambar L.6.2 Nilai *band gap* TiO<sub>2</sub> rutil

Diketahui :

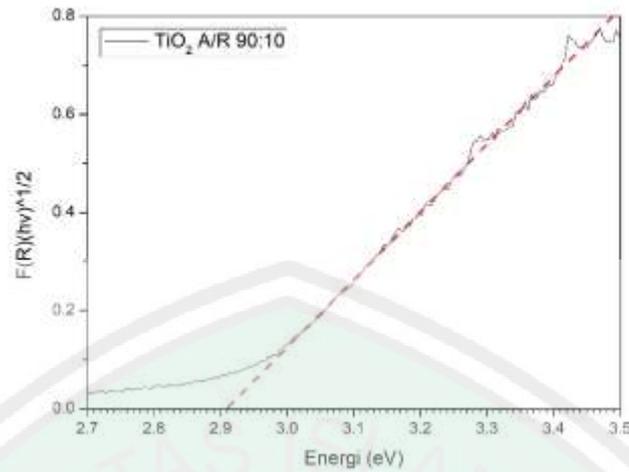
$$E_g = 2,86 \text{ eV}$$

$$h = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ js}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ j}} \times 1 \text{ eV} = 4,13608 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$$

Nilai *band gap* pada saat  $y = 0$

$$\lambda = \frac{h c}{E} = \frac{4,13608 \times 10^{-15} \text{ eV.s} \times 3 \times 10^{17} \text{ nm.ps}}{2,86 \text{ eV}} = 433.85 \text{ nm}$$

### L.5.3 Nilai energi *band gap* TiO<sub>2</sub> A/R 90:10



Gambar L.5.3 Nilai *band gap* TiO<sub>2</sub> A/R 90:10

Diketahui :

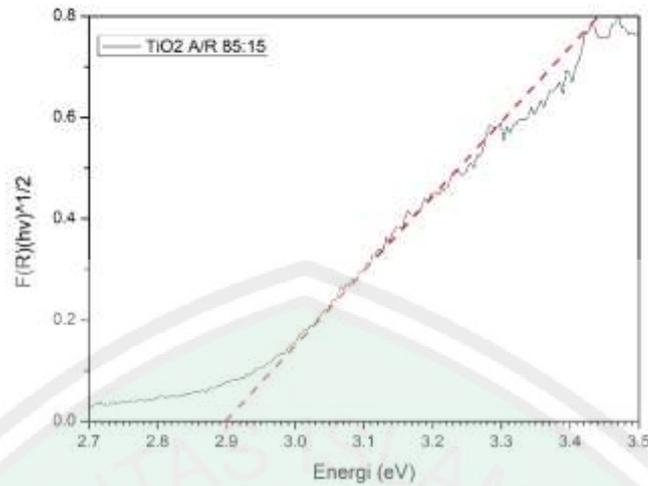
$$E_g = 2,91 \text{ eV}$$

$$h = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ js}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ j}} \times 1 \text{ eV} = 4,13608 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$$

Nilai *band gap* pada saat  $y = 0$

$$\lambda = \frac{h c}{E} = \frac{4,13608 \times 10^{-15} \text{ eV.s} \times 3 \times 10^{17} \text{ nm.ps}}{2,91 \text{ eV}} = 426,39 \text{ nm}$$

#### L.5.4 Nilai energi *band gap* TiO<sub>2</sub> A/R 85:15



Gambar L.5.4 Nilai *band gap* TiO<sub>2</sub> A/R 85:15

Diketahui :

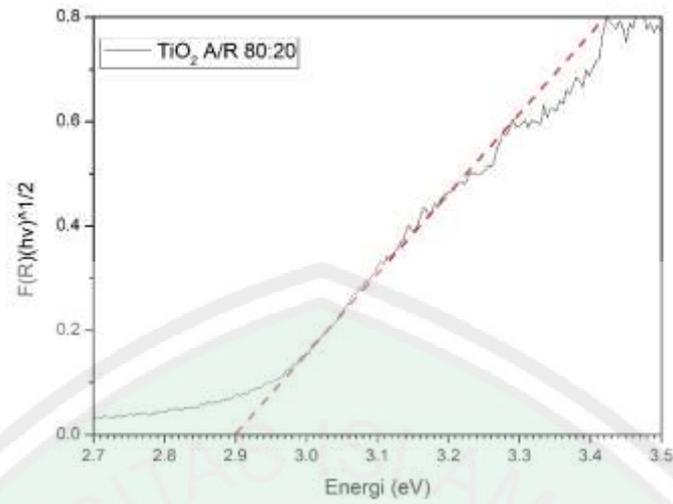
$$E_g = 2,9 \text{ eV}$$

$$h = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ js}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ j}} \times 1 \text{ eV} = 4,13608 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$$

Nilai *band gap* pada saat  $y = 0$

$$\lambda = \frac{h c}{E} = \frac{4,13608 \times 10^{-15} \text{ eV.s} \times 3 \times 10^{17} \text{ nmps}}{2,9 \text{ eV}} = 427,87 \text{ nm}$$

### L.5.5 Nilai energi *band gap* TiO<sub>2</sub> A/R 80:20



Gambar L.5.5 Nilai *band gap* TiO<sub>2</sub> A/R 80:20

Diketahui :

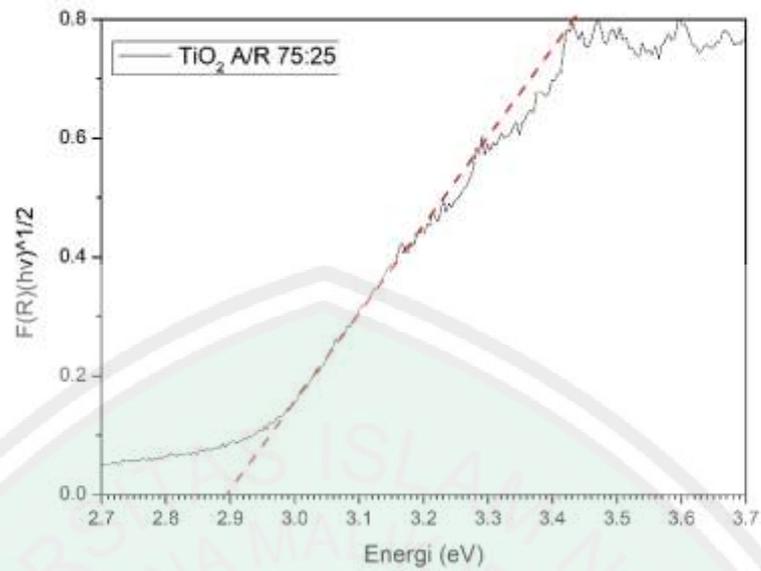
$$E_g = 2,9 \text{ eV}$$

$$h = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ js}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ j}} \times 1 \text{ eV} = 4,13608 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$$

Nilai *band gap* pada saat  $y = 0$

$$\lambda = \frac{h c}{E} = \frac{4,13608 \times 10^{-15} \text{ eV.s} \times 3 \times 10^{17} \text{ nm.ps}}{2,9 \text{ eV}} = 427,87 \text{ nm}$$

### L.5.6 Nilai energi *band gap* TiO<sub>2</sub> A/R 75:25



Gambar L.5.6 Nilai *band gap* TiO<sub>2</sub> A/R 75:25

Diketahui :

$$E_g = 2,89 \text{ eV}$$

$$h = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ js}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ j}} \times 1 \text{ eV} = 4,13608 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$$

Nilai *band gap* pada saat  $y = 0$

$$\lambda = \frac{h c}{E} = \frac{4,13608 \times 10^{-15} \text{ eV.s} \times 3 \times 10^{17} \text{ nmps}}{2,89 \text{ eV}} = 429,35 \text{ nm}$$

### Lampiran 6. Contoh perhitungan ukuran kristal

Perhitungan ukuran kristal atau *crystallite size* dapat menggunakan persamaan Debye-Scherrer (persamaan 3.2). Data-data untuk perhitungan TiO<sub>2</sub> anatas adalah:

$$\lambda (K\alpha) : 1,5405$$

$$\beta (\text{FWHM}) : 0.0061 \text{ radian}$$

$$2\theta : 25,42953 \rightarrow \theta = \frac{25,4293}{2} = 12,7147^\circ$$

$$\text{Cos } \theta : 0,9754$$

Sehingga *crystallite size* yang diperoleh adalah :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{0,9 \times 1,5405}{0.0061 \times 0,9754} = 22,93 \text{ nm}$$

Perhitungan *crystallite size* senyawa lain dilakukan dengan cara yang sama. Hasil perhitungan *crystallite size* dirangkum pada Tabel L.5.1

Tabel L.6.1 Hasil perhitungan ukuran kristal TiO<sub>2</sub> hasil sintesis

Sampel	Crystallite Size (nm)	
	Fasa Anatas (101)	Fasa Rutil (110)
TiO <sub>2</sub> Anatas	22,93	-
TiO <sub>2</sub> A/R 90:10	22,93	43,97
TiO <sub>2</sub> A/R 85:15	20,06	40,31
TiO <sub>2</sub> A/R 80:20	20,07	53,75
TiO <sub>2</sub> A/R 75:25	26,75	60,46
TiO <sub>2</sub> Rutil	-	48,18

## Lampiran 7. Hasil uji aktivitas $\text{TiO}_2$ hasil sintesis terhadap metilen biru

### L.7.1 Tanpa katalis tanpa lampu UV (360 nm, 40 watt)

Tabel L.7.1 Hasil uji tanpa katalis tanpa lampu UV

Waktu	Absorbansi	Konsentrasi terukur	% Degradasi
0 menit	1,8673	10,2048	0
15 menit	1,7047	9,4022	7,8645
30 menit	1,687	9,3149	8,7206
60 menit	1,6225	8,9965	11,8403
90 menit	1,6454	9,1095	10,7327
120 menit	1,5469	8,6233	15,4969

### L.7.2 Tanpa katalis dengan lampu UV (360 nm, 40 watt)

Tabel L.7.2 Hasil uji tanpa katalis dengan lampu UV

Waktu	Absorbansi	Konsentrasi terukur	% Degradasi
0 menit	1,6529	9,1465	0
15 menit	1,476	8,2734	9,5461
30 menit	1,4019	7,9076	13,5448
60 menit	1,3708	7,7541	15,2231
90 menit	1,4111	7,9531	13,0484
120 menit	1,2875	7,3430	19,71830

### L.7.3 TiO<sub>2</sub> anatas

Tabel L.7.3 Hasil uji TiO<sub>2</sub> Anatas

Waktu	Absorbansi	Konsentrasi terukur	% Degradasi	Rata-rata
0 menit	1,3898	7,8479	0	0
15 menit	0,8229	5,0498	35,6540	
15 menit	0,7808	4,8420	38,30188	36,3815
15 menit	0,8303	5,0863	35,1886	
0 menit	1,6168	8,9684	0	0
30 menit	1,0924	6,3800	28,8607	
30 menit	1,1099	6,4664	27,8976	27,8407
30 menit	1,1305	6,5681	26,7638	
0 menit	1,629	9,0286	0	0
60 menit	0,7663	4,7704	47,1626	
60 menit	0,7407	4,6441	48,56221	47,7148
60 menit	0,7616	4,7472	47,4196	
0 menit	1,7994	9,8696	0	0
90 menit	0,8066	4,9693	49,6499	
90 menit	0,7913	4,8938	50,4150	50,3550
90 menit	0,7796	4,8361	51,0002	
0 menit	1,5667	8,7211	0	0
120 menit	0,2553	2,2482	74,2203	
120 menit	0,2435	2,1900	74,2203	74,3222
120 menit	0,2499	2,2216	74,52600	

### L.7.4 TiO<sub>2</sub> rutil

Tabel L.7.4 Hasil uji TiO<sub>2</sub> Rutil

Waktu	Absorbansi	Konsentrasi terukur	% Degradasi	Rata-rata
0 menit	1,5941	8,8563	0	0
15 menit	1,3358	7,5814	14,3955	
15 menit	1,3742	7,7709	12,2554	13,3069
15 menit	1,356	7,6811	13,2697	
0 menit	1,8307	10,0241	0	0
30 menit	1,3326	7,5656	24,5260	
30 menit	1,2907	7,3588	26,5891	25,2728
30 menit	1,329	7,5478	24,7033	
0 menit	1,486	9,6189	0	0
60 menit	1,0595	6,2176	35,3602	
60 menit	1,1201	6,5167	32,2506	33,4222
60 menit	1,1122	6,4777	32,6559	
0 menit	1,7121	9,4387	0	0
90 menit	0,9408	5,6317	40,3336	
90 menit	0,9461	5,6579	40,0564	40,3963
90 menit	0,9319	5,5878	40,7990	
0 menit	1,5876	8,8242	0	0
120 menit	0,6112	4,0049	54,6146	
120 menit	0,5866	3,8835	55,9906	55,2168
120 menit	0,6035	3,9669	55,0453	

**L.7.5 TiO<sub>2</sub> A/R 90:10**Tabel L.7.5 TiO<sub>2</sub> A/R 90:10

Waktu	Absorbansi	Konsentrasi terukur	% Degradasi	Rata-rata
0 menit	1,7252	9,5034	0	0
15 menit	1,353	7,6663	19,3310	
15 menit	1,3036	7,4225	21,8967	20,6260
15 menit	1,3276	7,5409	20,6502	
0 menit	1,7133	9,4447	0	0
30 menit	0,9544	5,6989	39,6603	
30 menit	0,9556	5,7048	39,5975	39,3310
30 menit	0,9721	5,7862	38,7353	
0 menit	1,5515	8,6461	0	0
60 menit	0,9414	5,6347	34,8290	
60 menit	0,9177	5,5177	36,1819	35,7995
60 menit	0,9141	5,5000	36,3875	
0 menit	1,856	10,1490	0	0
90 menit	0,5922	3,9111	61,4628	
90 menit	0,531	3,6090	64,4392	62,9672
90 menit	0,5606	3,7551	62,9997	
0 menit	1,9418	10,5725	0	0
120 menit	0,4011	2,9679	71,9281	
120 menit	0,3779	2,8534	73,0112	72,6828
120 menit	0,3758	2,8430	73,1092	

**L.76 TiO<sub>2</sub> A/R 85:15**Tabel L.7.6 TiO<sub>2</sub> A/R 85:15

Waktu	Absorbansi	Konsentrasi terukur	% Degradasi	Rata-rata
0 menit	1,8018	9,8815	0	0
15 menit	1,2971	7,3904	25,2097	
15 menit	1,2691	7,2522	26,6083	25,2147
15 menit	1,3248	7,5271	23,8261	
0 menit	1,9228	10,4787	0	0
30 menit	0,6221	4,0587	61,2670	
30 menit	0,6047	3,9728	62,0866	61,5638
30 menit	0,6206	4,0513	61,3377	
0 menit	2,0071	10,8948	0	0
60 menit	0,5312	3,6100	66,8644	
60 menit	0,4994	3,4531	68,3051	
60 menit	0,4931	3,4220	68,5905	67,9200
0 menit	1,9592	10,6584	0	0
90 menit	0,5078	3,49457	67,2131	
90 menit	0,4689	3,30256	69,0145	68,5483
90 menit	0,4602	3,25962	69,4174	
0 menit	2,0504	11,1085	0	0
120 menit	0,1307	1,6332	85,2972	
120 menit	0,11	1,5310	86,2170	85,6630
120 menit	0,1267	1,6135	85,4749	

**L.7.7 TiO<sub>2</sub> A/R 80:20**Tabel L.7.7 TiO<sub>2</sub> A/R 80:20

Waktu	Absorbansi	Konsentrasi terukur	% Degradasi	Rata-rata
0 menit	1,6653	9,2077	0	0
15 menit	1,129	6,5607	28,7483	
15 menit	1,1724	6,7749	26,4218	26,9561
15 menit	1,1859	6,8415	25,6982	
0 menit	1,8785	10,2601	0	0
30 menit	1,3329	7,5671	26,2471	
30 menit	1,3102	7,4550	27,3392	26,3546
30 menit	1,3489	7,6461	25,47746	
0 menit	1,7921	9,8336	0	0
60 menit	0,9021	5,4407	49,6624	
60 menit	0,9237	5,5473	48,4571	48,5705
60 menit	0,9392	5,6238	47,5922	
0 menit	1,8665	10,2008	0	0
90 menit	0,3318	2,6258	74,2584	
90 menit	0,2988	2,4629	75,8552	75,4713
90 menit	0,2896	2,4175	76,3003	
0 menit	1,9838	10,7798	0	0
120 menit	0,1898	1,9249	82,1428	
120 menit	0,181	1,8815	82,5457	82,3427
120 menit	0,1855	1,9037	82,3397	

**L.7.8 TiO<sub>2</sub> A/R 75:25**Tabel L.7.8 Hasil uji TiO<sub>2</sub> A/R 75:25

Waktu	Absorbansi	Konsentrasi terukur	% Degradasi	Rata-rata
0 menit	1,5263	8,5217	0	0
15 menit	0,9946	5,8973	30,7964	
15 menit	1,0016	5,9318	30,3909	30,7964
15 menit	0,9876	5,8627	31,2018	
0 menit	1,2787	7,2996	0	0
30 menit	0,6006	3,9526	45,8516	
30 menit	0,5649	3,7764	48,2656	46,8771
30 menit	0,5908	3,9042	46,5143	
0 menit	1,7606	9,6781	0	0
60 menit	0,6614	4,2527	56,0587	
60 menit	0,6802	4,3455	55,0999	55,0421
60 menit	0,7024	4,4550	53,9677	
0 menit	1,3284	7,5449	0	0
90 menit	0,2138	2,0434	72,9163	
90 menit	0,1404	1,6811	77,71817	76,2549
90 menit	0,1341	1,6500	78,1303	
0 menit	1,7889	9,8178	0	0
120 menit	0,2657	2,2996	76,5773	
120 menit	0,2184	2,0661	78,9553	77,7302
120 menit	0,2442	2,1934	77,6582	