

BAB I

PENDAHULUAN UMUM

1.1 Latar Belakang

Penggunaan zat warna sintetik kini berkembang pesat khususnya pada industri tekstil, cat, pencelupan kain, produksi kertas, dan percetakan. Menurut Hoque, et al. (2024), sebagian besar industri tekstil menggunakan zat warna sintesis dengan alasan murah, tahan lama, mudah diperoleh dan mudah penggunaannya. Namun, limbah zat warna yang dihasilkan umumnya merupakan senyawa organik yang bersifat sukar terurai (*non-biodegradable*) dan karsinogenik (Lellis, et al., 2019). Zat tersebut membawa dampak negatif terhadap lingkungan terutama lingkungan perairan.

Zat warna sintetik dibuat secara kimiawi melalui proses sintesis (Slama, et al., 2021). Zat warna ini memiliki beragam warna cerah yang stabil dalam berbagai kondisi dan juga mudah diperoleh dalam skala besar. Data Badan Pusat Statistik tahun 2021 mencatat bahwa rerata penggunaan zat warna sintetik selama 4 tahun terakhir mencapai lebih dari 42.000 ton per tahun di Indonesia. Banyaknya penggunaan zat warna mampu mengakibatkan terjadinya berbagai macam kerusakan lingkungan dan gangguan kesehatan. Salah satu zat warna sintesis yang banyak digunakan dalam industri tekstil adalah metil violet (Sadiku, et al., 2022).

Metil violet sering digunakan pada nilon, wol, sutera, kapas (Purnawan, et al., 2018). Zat warna ini dapat larut dalam dipropilen glikol, air, etanol, dietilen glikol (Bouasla, et al., 2010) dan mengandung anilin yang bersifat toksik, mutagenik dan karsinogenik (Berradi, et al., 2019). Zat warna ini berbahaya bagi kesehatan apabila terkena kulit, mata atau bahkan tertelan. Zat warna sintesis ini tidak mudah rusak oleh proses alami di lingkungan (Aichour, et al., 2021) dan perlakuan kimia maupun fotolitik (Jeyasubramaniana, et al., 2015), sehingga zat warna sintesis dalam air limbah yang dibuang ke lingkungan dapat bertahan untuk jangka panjang. Oleh karena itu, penanganan yang serius diperlukan untuk mengurangi dampak negatif bagi lingkungan.

Pengolahan limbah zat warna yang berasal dari limbah tekstil dapat dilakukan dengan beberapa metode seperti pengolahan biologi (Singh, et al., 2022), koagulasi-flokulasi (Ihaddaden, et al., 2022), biochar/besi oksida (Zhang, et al., 2020), biomassa yang dimodifikasi dengan surfaktan (Karaman, et al., 2020), nanosorben magnetik yang dimodifikasi (Perwez, et al., 2022), adsorpsi (Isik, et al., 2022), pengolahan klorinasi (Nikraves, et al., 2020) dan proses Fenton (Bouasla, et al., 2010). Fenomena ini memang memberikan hasil yang cukup memuaskan tetapi biaya operasional cukup mahal sehingga metode ini kurang efektif untuk diterapkan di Indonesia. Upaya penanganan pemisahan secara adsorpsi dengan menggunakan karbon aktif atau zeolit telah banyak dilakukan, namun hasilnya kurang efektif (Kacem, et al., 2015). Diantara metode penanggulangan limbah cair, fotokatalisis merupakan metode yang relatif murah serta mudah untuk diterapkan serta efisien untuk proses penguraian zat warna (Hardeli et al., 2014).

Pengolahan limbah zat warna menggunakan prinsip fotokatalisis dianggap solusi terbaik saat ini untuk mengurangi permasalahan limbah yang dapat merusak lingkungan (Zhuang, et al., 2022; Hu, et al., 2018). Fotokatalis memiliki kemampuan untuk menguraikan senyawa organik yang bersifat *non-biodegradable* (Ahmed, et al., 2021), tidak menghasilkan produk samping yang berbahaya, dapat digunakan kembali tanpa kehilangan efisiensi secara signifikan dan merupakan metode yang ramah lingkungan sekaligus ekonomis (Chakravorty dan Roy, 2024).

Fotokatalisis merupakan kombinasi antara proses fotokimia dan katalis yang dapat meningkatkan laju reaksi oksidasi dan reduksi yang diinduksikan oleh cahaya matahari atau lampu UV (Selvi dan Sagadevan, 2022; Chakravorty dan Roy, 2024). Proses fotokatalisis diawali dengan terbentuknya pasangan elektron dan *hole* (e^- , h^+) (Zhou, et al., 2024). *Hole* yang terbentuk akan bereaksi dengan air membentuk radikal hidroksil. Produk akhir pada proses ini menghasilkan senyawa yang tidak berbahaya bagi lingkungan seperti CO_2 dan H_2O (Porcu, et al., 2022). Katalis yang digunakan umumnya adalah bahan semikonduktor yang mampu mengadsorpsi foton (Bhom dan Isa, 2024).

Proses fotokatalisis dapat menggunakan katalis semikonduktor seperti TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS (Ameta, et al., 2018; Ani et al., 2024), ZrO_2 (Rani, et al., 2022), Fe_2O_3 (Mirsha, et al., 2015), CeO_2 (Kusmierek, 2020), dan ZnS (Lee, dan Wu, 2017). Semikonduktor merupakan material yang dapat dicirikan dengan terisinya pita valensi dan kosongnya pita konduksi. Pita bonding terluar disebut pita valensi, sedangkan pita antibonding terluar disebut pita konduksi (Tsendzughul dan Ogwu, 2020). Oleh sebab itu, semikonduktor dapat berfungsi sebagai fotokatalis karena semikonduktor ini memiliki celah pita yang terletak di antara batas pita konduksi dan pita valensi (Zhang, et al., 2019). Menurut Zhuang, et al. (2022), semikonduktor yang paling sering digunakan yaitu TiO_2 karena senyawa ini memiliki energi celah pita yang relatif besar (3,2 eV). Senyawa ini tidak beracun, memiliki stabilitas kimiawi dalam jangka panjang, dan stabilitas foton yang baik (Dharma, et al., 2022). Aktivitas katalisis semikonduktor ini hanya sedikit berkurang setelah penggunaannya sehingga penggunaannya dapat dilakukan berulang kali (Jeong, et al., 2013).

Proses fotokatalisis terjadi pada fase teradsorpsi (Ameta, et al., 2018). Hal ini menimbulkan masalah baru dalam proses fotodegradasi karena semikonduktor yang digunakan memiliki luas permukaan (*surface area*) yang kecil sehingga penggunaan TiO_2 sebagai fotokatalisis tanpa material pendukung atau dopan menjadi kurang efektif (Kim, et al., 2007). Partikel-partikel yang kecil akan mengalami aglomerasi sehingga material pendukung yang memiliki luas permukaan yang besar diperlukan untuk meningkatkan aktivitas fotokatalisis (Mergenbayeva, et al., 2024).

Material pendukung yang dapat meningkatkan efisiensi aktivitas fotokatalisis (Katwal, et al., 2021) adalah butiran kaca (Zhang, et al., 2020), gelas fiber (Huang, et al., 2017), silika (Pal, et al., 2016), alumina (Kim, et al., 2022), dan zeolit (Huayna, et al., 2024). Di antara berbagai material pendukung fotokatalis, zeolit merupakan bahan yang lebih efektif karena material ini memiliki ukuran pori yang seragam dan unik (Derbe, et al., 2021). Zeolit merupakan senyawa alumino-silikat terhidrat yang memiliki struktur kerangka tiga dimensi dengan rongga di dalamnya yang terbentuk

dari tetrahedral silika $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan alumina $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Untuk menyeimbangkan muatan negatif yang ada, kation natrium, kalium dan barium akan mengisi rongga tiga dimensi tersebut. Atom silikon dan aluminium dikelilingi oleh 4 atom oksigen sehingga jaringan dengan pola yang teratur terbentuk secara alami yang dapat dimodifikasi sesuai dengan tujuan aplikasinya (Kordala dan Wyszowski, 2024). Ada 2 jenis zeolit yaitu zeolit alam dan zeolit sintetis. Zeolit sintetis mempunyai sifat fisik dan kimia yang relatif sama dengan zeolit alam, karena secara umum zeolit dapat mengadsorpsi, menukar ion dan menjadi katalis. Zeolit sintetis antara lain adalah zeolit A, X, Y, P, hidroksi sodalit, dan lain-lain (Trivana, et al., 2015). Zeolit sintetis dapat dibuat dari mineral alam yang mengandung silika dan alumina (Khaleque et al., 2020), seperti bentonit dan kaolinit (Maj dan Matus, 2023).

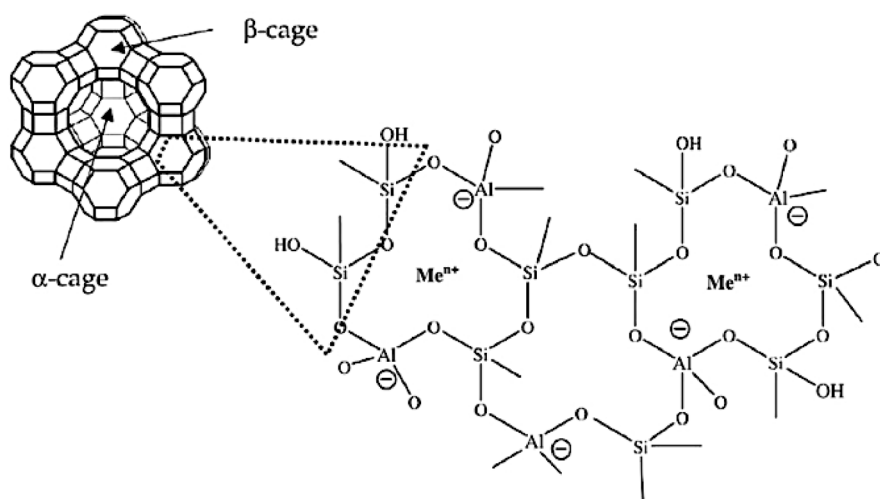
Mineral alam banyak ditemukan di Indonesia termasuk di Sulawesi Selatan. Menurut Kartawa, et al. (2006), Sangkaropi Tana Toraja merupakan salah satu daerah di Sulawesi Selatan yang memiliki mineral alam dengan kandungan SiO_2 (62,69%-81,03%) dan Al_2O_3 (9,90%-19,82%). Informasi ini menunjukkan bahwa mineral alam Sangkaropi Tana Toraja memiliki potensi yang besar untuk menghasilkan zeolit yang dapat dimanfaatkan sebagai katalis dan adsorben (Machado, et al., 2024; Nyakson, et al., 2018). Namun, pemanfaatan mineral alam tersebut masih minim, baik dalam skala penelitian maupun aplikasi industri. Hal ini disebabkan oleh beberapa faktor, seperti kurangnya teknologi pemrosesan yang efisien, keterbatasan fasilitas penelitian, dan rendahnya kesadaran akan nilai tambah yang dapat dihasilkan.

Berdasarkan uraian di atas dan mempertimbangkan aspek kimia yang memanfaatkan sumber daya alam untuk pengolahan limbah, penelitian ini mensintesis zeolit dari mineral alam Toraja dan hasil sintesis dikompositkan dengan TiO_2 untuk digunakan sebagai fotokatalis dalam mendegradasi zat warna metil violet. Tesis ini dibagi atas 3 topik yang terdiri atas sintesis zeolit dari mineral alam Toraja (Bab II), modifikasi fotokatalis TiO_2 /zeolit hasil sintesis (Bab III) dan aplikasinya sebagai fotokatalis (Bab IV). Oleh karena itu, penjelasan teori tentang ketiga topik dibahas berikut ini.

1.1.1 Sintesis Zeolit dari Mineral Alam

Sintesis zeolit merupakan penelitian yang berkembang pesat karena zeolit dengan mikropori seragam memiliki peran penting dalam berbagai proses industri, seperti katalisis, adsorpsi, pemisahan, serta aplikasi baru di bidang elektronik, magnetik, sensor kimia, dan kedokteran (Vegere, et al., 2020). Sejak karya perintis Barrer dan Milton pada tahun 1940-an, banyak kemajuan yang dicapai dalam sintesis zeolit selama lebih dari 70 tahun terakhir. Berbagai jenis zeolit dengan topologi kerangka, komposisi, dan sifat baru telah berhasil disintesis melalui upaya sintetik yang terus berkembang. Hingga saat ini, ribuan jenis zeolit telah disiapkan yang meliputi 176 struktur yang telah diberi kode tiga huruf oleh IZA (International Zeolite Association) Structure Commission. Selain itu, kemajuan besar juga dicapai dalam sintesis zeolit, terutama dalam pengembangan bahan zeolit berbasis silika dan alumina dengan

pori-pori yang besar dan sistem jaringan yang saling berhubungan, serta pengaturan yang tepat terhadap ukuran dan morfologi kristal zeolit. Semua perkembangan ini dapat dicapai berkat inovasi dalam strategi sintetik dan pemahaman yang lebih baik mengenai proses kristalisasi zeolit. **Gambar 1.1.** menunjukkan struktur kerangka tetrahedral pada zeolit. Karena strukturnya yang teratur, zeolit dapat digunakan sebagai katalis (Kordala et al., 2024), dan adsorben karena mampu mengadsorpsi sejumlah besar molekul yang berukuran lebih kecil atau sesuai dengan ukuran porinya (Barlokova, 2008).



Gambar 1.1. Struktur kerangka zeolit pada dua dimensi dan tiga dimensi (Foo dan Hameed, 2011)

Muatan negatif pada struktur zeolit menyebabkan zeolit mampu mengikat kation. Kation yang diikat oleh zeolit biasanya kation alkali dan alkali tanah, atau dapat digantikan dengan kation lain melalui pertukaran ion (Valdes et al., 2006). Fungsi kation sebagai pusat penyeimbang muatan untuk menjaga muatan zeolit tetap netral. Kerangka tiga dimensi ini juga menghasilkan rongga-rongga yang saling berhubungan ke segala arah. Morfologi dan struktur kristal yang terdiri atas rongga-rongga menyebabkan permukaan zeolit menjadi luas. Struktur kerangka yang terbuka inilah memungkinkan zeolit untuk melakukan adsorpsi (Foo dan Hameed, 2011).

Beberapa contoh zeolit yang dapat disintesis dari mineral alam antara lain faujasit, mordenit, offretit, feroerit, erionit, chabasit (Weitkamp, 2000), sodalite (Esafain, et al., 2019), analsim dan kankrinit (Zhang, et al., 2023). Namun, bentuk alami zeolit memiliki keterbatasan nilai, antara lain karena: (i) sering kali mengandung fase pengotor yang tidak diinginkan, (ii) komposisi kimianya bervariasi dan (iii) sifat-sifatnya belum dioptimalkan untuk aplikasi katalitik. Kelemahan mineral alam yang

banyak mengandung pengotor perlu dilakukan proses aktivasi untuk mengubah rasio Si/Al (Elysabeth dkk., 2015). Aktivasi secara kimiawi dapat dilakukan dengan menggunakan larutan asam klorida (HCl) untuk membuang senyawa pengotor, membersihkan permukaan pori dan mengatur kembali letak atom yang dipertukarkan. Setelah aktivasi kimia, proses aktivasi dilanjutkan secara fisis dengan pemanasan untuk menguapkan molekul air dan molekul-molekul kecil lainnya yang terperangkap dalam pori-pori zeolit sehingga luas permukaan pori-pori bertambah. Aktivasi pemanasan biasa disebut proses kalsinasi (Ngapa, 2017).

Menurut Khaleque, et al. (2020), zeolit dapat disintesis untuk menghasilkan produk dengan kemurnian tinggi. Beberapa metode dapat dilakukan untuk mensintesis zeolit dari mineral alam antara lain sol-gel (Dikshit, et al., 2022), kopresipitasi (Sirait, et al., 2020), impregnasi (Permanasari, et al., 2024) dan hidrotermal (Veronica, et al., 2024; Blicharz et al., 2022). Sintesis zeolit menggunakan metode hidrotermal dapat menghasilkan produk yang berbeda-beda bergantung pada pengaturan rasio Si/Al yang dilakukan. Zeolit yang dapat dihasilkan dengan metode ini antara lain adalah kankrinit, analsim, sodalit (Amin, et al., 2023; Esafain, et al., 2019), sedangkan zeolit *Lynde Type-A* (LTA) faujasit dan zeolit Na-P1 (GIS) juga dapat dihasilkan dari metode hidrotermal dengan penambahan NaOH (Blicahrz, et al., 2022). Skema sintesis zeolit secara hidrotermal dengan penambahan NaOH diberikan pada **Gambar 1.2**.



Gambar 1.2. Rangkuman grafis dari pembentukan fase zeolit secara hidrotermal (Dimodifikasi dari Blicharz, et al., 2022)

Metode hidrotermal menggunakan NaOH pada suhu 170°C selama 72 jam merupakan teknik yang efektif untuk menghasilkan zeolit dengan struktur kristal yang

terkontrol dan mikropori yang seragam (Edanol, et al., 2018). Dalam proses ini, NaOH berfungsi sebagai basa yang mengaktifkan sumber silika dan alumina, menciptakan gel yang mudah mengalami kristalisasi dalam kondisi suhu tinggi dan tekanan (Le, et al. 2018). Proses dalam autoklaf melibatkan sintesis campuran bahan dalam larutan basa pada suhu yang dikendalikan selama 72 jam, memungkinkan pembentukan struktur zeolit yang stabil dan teratur. Setelah kristalisasi, produk dapat dipisahkan, dicuci, dan dianalisis untuk memastikan kualitas zeolit yang dihasilkan (Amin, et al., 2023). Metode ini sangat berguna untuk menghasilkan zeolit dengan ukuran partikel dan morfologi yang diinginkan, kemudian dapat digunakan dalam aplikasi katalisis dan adsorpsi untuk mendegradasi zat warna.

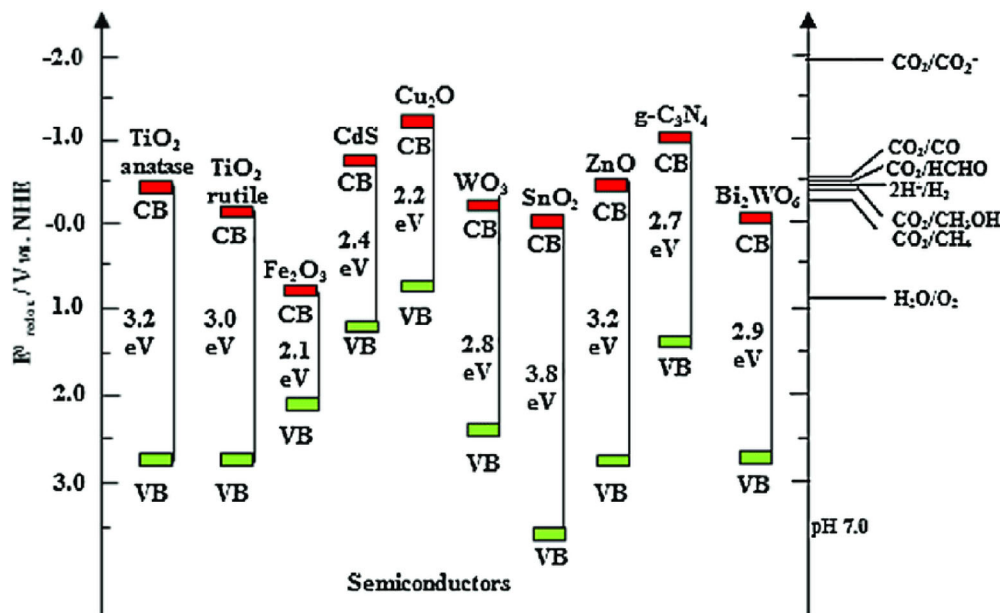
1.1.2 Modifikasi fotokatalis TiO_2 dengan Zeolit Sintetik

Fotokatalis adalah proses kimia yang melibatkan penggunaan katalis yang diaktifkan oleh cahaya, biasanya sinar ultraviolet (UV) atau sinar tampak, untuk mempercepat reaksi kimia tanpa mengalami perubahan komposisi selama reaksi berlangsung. Istilah "fotokatalis" berasal dari dua kata, yaitu "foto" yang berarti cahaya, dan "katalis," yang mengacu pada material yang dapat meningkatkan atau menurunkan laju reaksi kimia tanpa berubah secara permanen (Nath, et al. 2016).

Proses fotokatalis umumnya menggunakan material yang bersifat semikonduktor. Hal ini disebabkan oleh kemampuan unik semikonduktor untuk menyerap energi cahaya dan menghasilkan pasangan elektron-hole yang berperan penting dalam proses fotokatalitik (Zhu dan Zhou, 2019; Nath, et al., 2016). Semikonduktor merupakan bahan yang dicirikan dengan terisinya pita valensi dan kosongnya pita konduksi (Martinsen dan Heiskanen, 2023). Semikonduktor memiliki celah pita antara 0,5-5,0 eV. Cahaya yang tereksitasi dari semikonduktor menyebabkan elektron dari pita valensi meloncat ke pita konduksi (Moheimani dan Parlevliet, 2013). Senyawa semikonduktor dapat berupa dua macam unsur dengan jumlah elektron valensi keduanya adalah delapan dengan geometri tetrahedral (Williamson, et al., 2017). Elektron tidak dapat berada pada daerah celah pita antara pita valensi dan pita konduksi. Pita energi tertinggi disebut pita konduksi dan pita energi terendah yang terisi elektron disebut pita valensi, keduanya dipisahkan oleh celah pita (band gap) (Hassan, et al., 2023).

Energi celah pita adalah energi yang diperlukan suatu elektron untuk melakukan eksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi, semakin lebar energi celah pita yang dihasilkan maka semakin besar energi yang dibutuhkan (Fouad, et al., 2017). Besarnya energi yang dibutuhkan dapat diukur dengan menggunakan panjang gelombang cahaya yang dapat mengeksitasi elektron (Ningsih, 2012). Semikonduktor yang memiliki energi celah pita cukup lebar membutuhkan energi yang cukup besar untuk mengalami eksitasi. Energi dari luar seperti foton akan membuat elektron mampu tereksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi (Zhang, et al., 2023). Beberapa material fotokatalis yang banyak dilaporkan di antaranya TiO_2 (Nakata dan Fujishima, 2012), $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Masih dan Rohani 2017), ZnO (Kumar dkk., 2017), WO_3 (Aslam et al., 2014) dan fotokatalis berbasis Bi (BiOCl , BiOBr , Bi_2O_3)

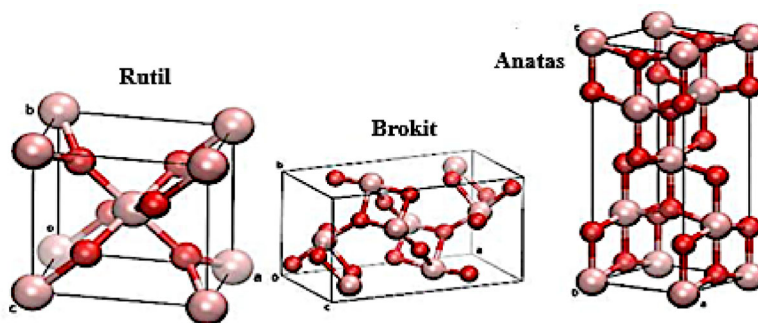
(He, et al., 2014), Bi_2WO_6 dan BiVO_4 (Underwood dan Robinson, 2022). Celah pita beberapa fotokatalis dapat dilihat pada **Gambar 1.3**.



Gambar 1.3. Celah pita fotokatalis secara umum (Ola dan Valer, 2015).

Berdasarkan **Gambar 1.3**, nilai dalam mengidentifikasi posisi pita valensi dan pita konduksi penting untuk mengembangkan bahan semikonduktor dengan tujuan meningkatkan aktivitas fotokatalitiknya. Sebagai contoh, TiO_2 memiliki potensi untuk pemisahan polutan organik yang bersifat *non-biodegradable*. Material TiO_2 memiliki kemampuan pengoksidasi yang kuat untuk dekomposisi polutan organik sehingga cukup menjanjikan (Zarzzeka, et al., 2024). Material ini dapat digunakan sebagai fotokatalis, memiliki sifat superhidrofisilitas, stabil secara kimia, memiliki daya tahan yang lama dan tidak beracun (Nakata dan Fujishima, 2012).

Titanium dioksida (TiO_2) adalah bahan semikonduktor oksida logam tipe-n dan memiliki beberapa struktur di antaranya: rutil, anatase, brookit (**Gambar 1.4**), srilankit (Dobrzanski, et al., 2016). Fase TiO_2 merupakan parameter penentu paling esensial untuk sifat-sifat bahan. Fase awal kristal TiO_2 umumnya adalah anatase, kemudian terjadi transformasi fase menjadi rutil pada suhu kalsinasi 600°C yang bersifat konstruktif dan reversible (Guo et al., 2007; Chen et al., 2003). Transformasi brookit menjadi rutil terjadi pada suhu kalsinasi sekitar 800°C (Oi et al., 2016). Transformasi fase ini akan memengaruhi sifat dan kinerja dari katalis TiO_2 .



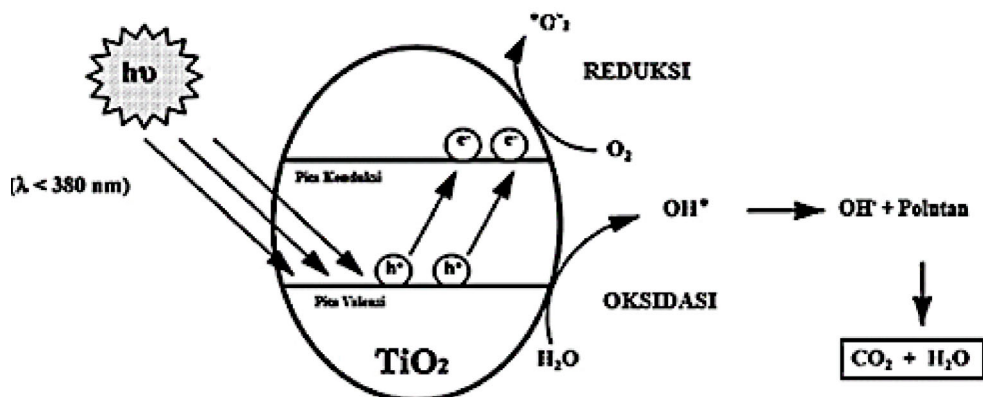
Gambar 1.4. Struktur kristal TiO_2 (a) rutil; (b) brookit; (c) anatas (Dimodifikasi dari Pelaez et al., 2012).

Material TiO_2 anatas memiliki energi celah pita yang lebih tinggi yaitu 3,2 eV (388 nm), sedangkan energi celah pita rutil adalah 3,0 eV (410 nm) yang menyerap cahaya tampak (Ola dan Valer, 2015). Sifat struktural, optik, dan listrik dari TiO_2 dituliskan pada **Tabel 1.1**.

Tabel 1.1. Sifat-sifat material TiO_2

Sifat-sifat	Anatas	Rutil	Brookit	Ref
Struktur dan grup ruang	Tetragonal <i>I41/amd</i>	Tetragonal <i>P42/mmm</i>	Ortorombik <i>Pbca</i>	(Bourikas, et al., 2014; Carp, et al., 2004)
Unit per sel (Z)	4	2	8	(Hanaor dan Sorrell, 2010)
Ukuran kristal (Å)	<11	>35	11-35	(Zhang dan Banfield, 2000)
Parameter kisi (nm)	a = b = 0,3785 c = 0,9514	a = b = 0,4594 c = 0,2959	a = c = 0,5436 b = 0,9166	(Carp, et al., 2004; Oi, et al., 2016)
Energi celah pita (eV)	3,26	3,05	NA	(Carp, et al., 2004)

Mekanisme proses fotokatalitik ditampilkan pada **Gambar 1.5**. Proses fotokatalitik terjadi ketika foton dengan energi yang cukup (sama dengan atau lebih dari energi celah pita semikonduktor) diserap oleh semikonduktor, elektron dari pita valensi (VB) akan tereksitasi ke pita konduksi (CB) yang menghasilkan lubang (hole) di VB. Proses generasi elektron-hole (e^-/h^+) ini dikenal sebagai fotoeksitasi. Elektron (e^-) terfotoeksitasi akan terlibat dalam reaksi reduksi oksigen, sedangkan h^+ akan terlibat dalam reaksi oksidasi molekul air yang teradsorpsi pada permukaan fotokatalis (Tahir dan Amin, 2015; Ghaly et al., 2015).



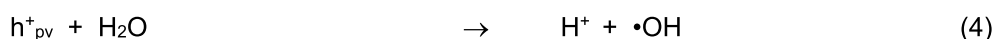
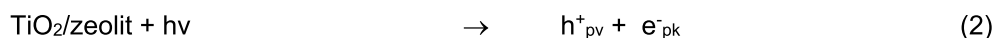
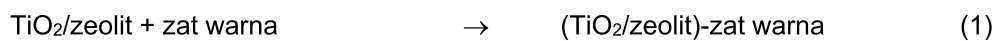
Gambar 1.5. Mekanisme proses fotokatalitik pada material fotokatalis TiO_2
(Dimodifikasi dari Ghaly, et al., 2011)

Sifat fotokatalitik TiO_2 terjadi dengan terbentuknya elektron-hole (e^-/h^+) akibat penyerapan sinar UV oleh material TiO_2 . Hole (h^+) pada pita valensi akan berdifusi ke permukaan TiO_2 dan bereaksi dengan molekul air yang teradsorpsi membentuk $\bullet\text{OH}$. Elektron pada pita konduksi berpartisipasi dalam proses reduksi, yang biasanya bereaksi dengan molekul oksigen di udara untuk menghasilkan anion radikal superoksida ($\bullet\text{O}_2^-$) (Nakata dan Fujishima, 2012; Bakar dan Foad, 2023). Anion superoksida mengalami reaksi reduksi membentuk hidrogen peroksida yang berubah menjadi H_2O yang dimanfaatkan oleh h^+ untuk membentuk $\bullet\text{OH}$ yang memengaruhi unsur bermuatan positif dari senyawa polutan, sehingga struktur senyawa polutan dipecah menjadi senyawa yang lebih sederhana yaitu karbon dioksida dan air (Kustiningsih, et al., 2020).

Beberapa penelitian telah menyebutkan bahwa TiO_2 memiliki kemampuan adsorpsi yang rendah, sehingga efisiensi fotokatalitiknya juga rendah. Efektivitas fotokatalis TiO_2 dapat ditingkatkan dengan menambahkan bahan pembawa pada katalis untuk meningkatkan luas permukaan (Kamegawa dkk., 2014). Menurut Kautsar, dkk. (2013) aktivitas fotokatalis TiO_2 dapat ditingkatkan melalui impregnasi pada bahan pendukung yang memiliki kemampuan adsorpsi tinggi. Zeolit memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi dibandingkan dengan bahan berpori lainnya, seperti bentonit atau karbon aktif. Jadi, zeolit merupakan bahan pembawa yang paling efektif digunakan sebagai bahan pendukung untuk menjadi komposit zeolit/ TiO_2 . Zeolit yang digunakan pada sintesis komposit yaitu zeolit sintetis dengan alasan konsistensi komposisi, stabilitas kimia dan termal yang lebih baik, serta fleksibilitas dalam desain struktur, seperti ukuran pori dan rasio Si/Al, yang sulit dicapai oleh zeolit alam (Jiang, et al., 2016; Langauer, et al., 2021).

Zeolit sintetis merupakan bahan pembawa yang optimal untuk fotokatalis karena memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi, kapasitas adsorpsi yang baik, serta

stabilitas yang tinggi (Koohsaryan dan Anbia, 2016). Zeolit berperan sebagai donor dan akseptor elektron bagi TiO_2 , serta dapat menyerap senyawa organik dan memfasilitasi penempatannya di permukaan fotokatalis TiO_2 , sehingga mempercepat laju fotokatalitik (Liao et al., 2019). Selain itu, zeolit memiliki sifat kimia yang mudah diatur, stabilitas termal yang tinggi, ramah lingkungan, dan dapat mendelokalisasi elektron tereksitasi dari TiO_2 sehingga meminimalkan rekombinasi lubang elektron (Mahalakshmi et al., 2009; Shankar, et al., 2006). Adapun reaksi fotokatalis TiO_2 /zeolit dalam mendegradasi zat warna metil violet dapat ditulis sebagai berikut (Kustiningsih et al., 2020).



Penelitian Joseph, et al. (2013) membuktikan bahwa persentase efisiensi fotodegradasi dengan menggunakan TiO_2 /zeolit lebih tinggi daripada TiO_2 karena zeolit memiliki luas permukaan lebih besar sehingga dapat meningkatkan efisiensi degradasi fotokatalis TiO_2 . Fotokatalis TiO_2 dikompositkan dengan material pendukung zeolit sintetis yaitu analsim dan kankrinit. Dalam fotokatalis, analsim sering dimodifikasi dengan impregnasi logam seperti TiO_2 untuk meningkatkan efisiensi fotodegradasi polutan organik di bawah sinar UV. Struktur analsim yang teratur membantu mendistribusikan bahan aktif secara merata, sehingga meningkatkan area aktif dan efisiensi reaksi (Azizi dan Yousefpour, 2020), sedangkan struktur pori kankrinit mendukung penyerapan molekul target, sementara modifikasi dengan semikonduktor TiO_2 memperluas kemampuan menyerap panjang gelombang cahaya (Botella, et al., 2022).

Material oksida logam pada umumnya disintesis dengan metode reaksi kimia padatan yang membutuhkan waktu sintesis yang lama dan suhu tinggi atau melalui fasa cair. Beberapa metode diantaranya (a) sol-gel (Abbad, et al., 2020), (b) hidrotermal (Wategaonkar, et al., 2020), (c) presipitasi (Wang, et al., 2020), (d) solvothermal (Huang, et al., 2008), dan (e) sonikasi (Tiple, et al., 2021). Fotokatalis TiO_2 dikompositkan dengan zeolit menggunakan metode sonikasi. Metode sonikasi (Ultrasonic Irradiation) merupakan salah satu metode alternatif yang memanfaatkan gelombang ultrasonik dengan frekuensi 20 kHz - 10 MHz untuk memecah ion-ion metal pada molekul sehingga diharapkan terjadi proses pertumbuhan kristal dengan cepat dan tidak terjadi oksidasi pada ion-ion metal yang mengakibatkan terbentuknya

partikel amorf (Firnando dan Astuti, 2015). Keunggulan metode sonikasi adalah sebagai berikut (Gedanken dan Perelshtein, 2015; Bang dan Suslick, 2010):

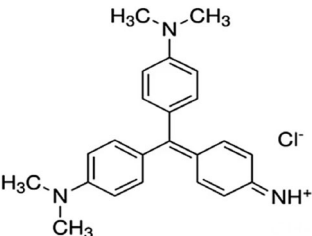
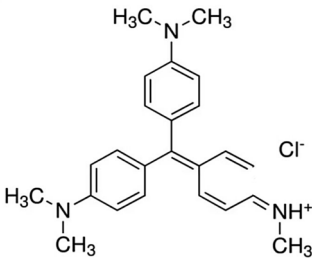
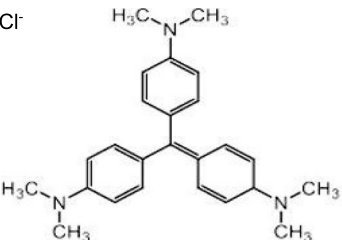
1. waktu reaksi yang lebih cepat dan hasil yang lebih tinggi,
2. lebih sedikit energi yang dibutuhkan dengan suhu reaksi yang lebih rendah,
3. distribusi ukuran partikel produk yang lebih seragam,
4. luas permukaan yang lebih tinggi,
5. kemurnian fase yang lebih tinggi.

Prinsip metode sonikasi adalah memanfaatkan efek kavitasi akustik, gelombang ultrasonik dengan frekuensi sangat tinggi yang diradiasikan ke dalam larutan (Zhu, et al., 2024). Ketika suatu larutan diradiasi dengan gelombang ultrasonik, maka dalam larutan tersebut, tumbukan terjadi antar partikel penyusun larutan yang bertekanan tinggi. Pada metode sonikasi terjadi proses kavitasi, prosesnya diawali terbentuknya gelembung diikuti dengan pertumbuhan gelembung mencapai ukuran stabil dan akhirnya pecah akibat suara yang ditimbulkan oleh gelombang ultrasonik (Gedanken dan Perelshtein, 2015).

1.1.3 Aplikasi Komposit TiO_2 /zeolit sebagai Fotokatalis Metil Violet

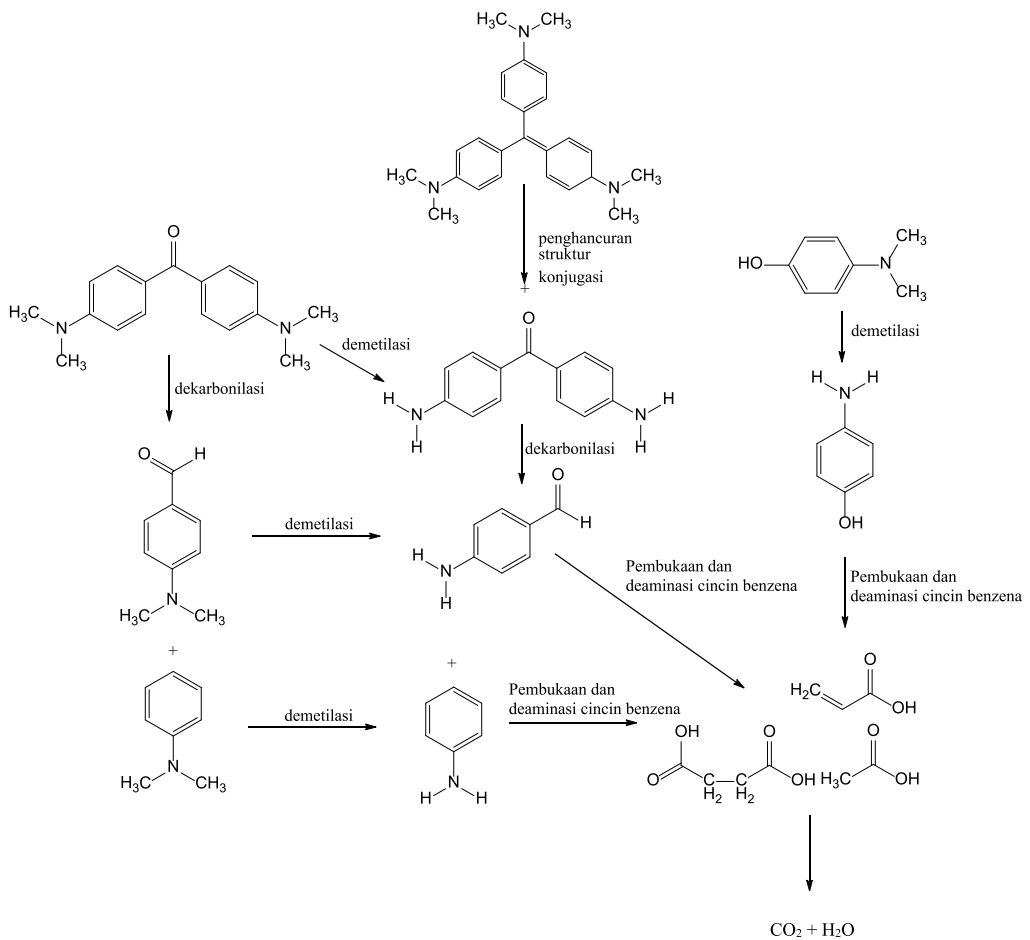
Metil violet adalah sebuah zat warna sintesis yang memiliki beberapa jenis diantaranya tetrametil (2B), pentametil (6B) dan heksametil (10B) pararosanilin. Bahan kimia ini dapat digunakan sebagai indikator pH dan zat warna dalam bidang kimia dan kedokteran. Kegunaan utama metil violet adalah untuk memberi warna ungu pada tekstil dan memberikan warna ungu tua pada cat dan tinta cetak. Sebagai zat warna, metil violet 6B lebih gelap dari 2B dan kurang gelap dari 10B. Metil violet larut dalam air, etanol, dietilen glikol, dan dipropilen glikol (Bouasla et al., 2010). Sifat-sifat dari metil violet dijabarkan pada **Tabel 1.2**.

Tabel 1.2. Sifat-sifat Metil Violet

Nama	Struktur Kimia	Berat Molekul (g/mol)	λ_{max} (nm)
Metil Violet ($\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_3$)		393.5	584
Metil Violet 6B ($\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$)		379.9	585
Metil Violet 10B ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$)		407.9	590

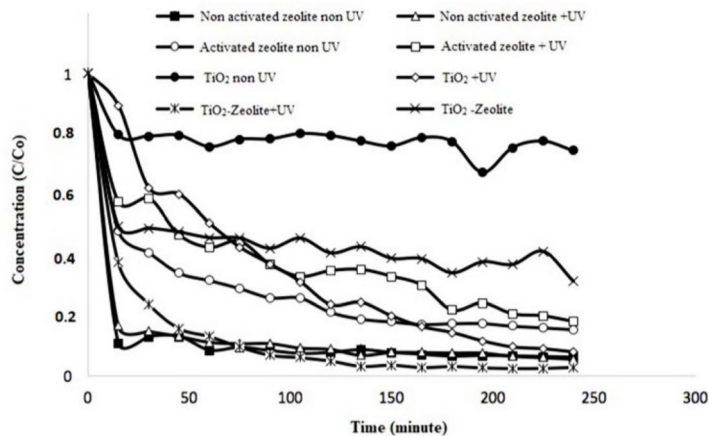
Sumber : Kundackl dan Karadag, 2013; Sanjaya, 2012

Kustiningsih, et al. (2020) melakukan perbandingan efektivitas katalis zeolit, TiO_2 , dan fotokatalis TiO_2 /zeolit alam Bayah dengan dan tanpa lampu UV dalam proses degradasi zat warna sintetis metil violet dengan konsentrasi 20 mg/L selama 4 jam. Persentase degradasi zat warna metil violet paling banyak diperoleh dengan menggunakan TiO_2 /zeolit alam tersebut adalah sebesar 94,75%. Mekanisme fotodegradasi metil violet diberikan pada **Gambar 1.6**.



Gambar 1.6. Mekanisme fotodegradasi metil violet (Huang et al., 2020)

Mekanisme fotodegradasi zat warna metil violet dengan menggunakan TiO_2 /zeolit hampir sama dengan reaksi fotokatalisis TiO_2 murni, namun penambahan zeolit dapat meningkatkan adsorpsi metil violet, yaitu terjadi gaya tarik menarik antara senyawa metil violet dengan zeolit. Fotokatalis TiO_2 yang diimbangkan pada zeolit akan mendegradasi metil violet lebih banyak (Kustiningsih, et al., 2020). Degradasi metil violet dengan variasi katalis ditampilkan pada **Gambar 1.7**.



Gambar 1.7. Diagram degradasi metil violet dengan variasi katalis (Kustiningsih et al., 2020)

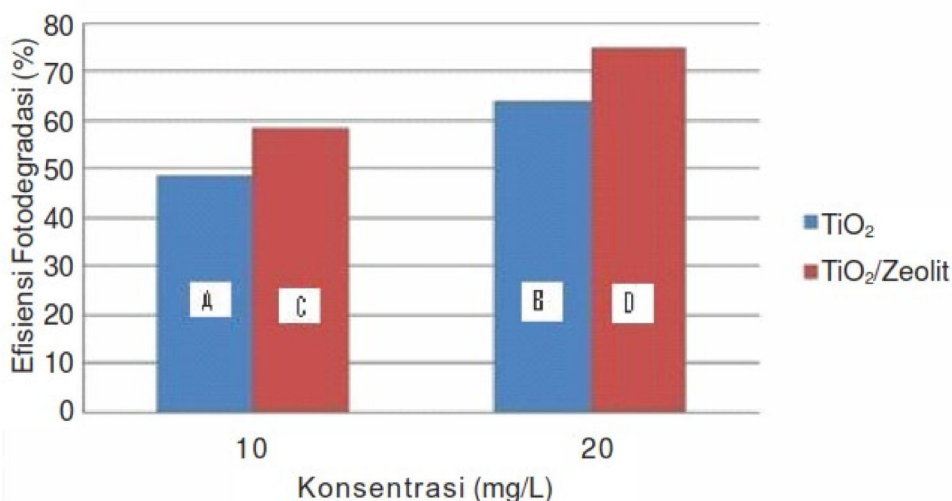
Fotodegradasi merupakan reaksi pemecahan suatu senyawa oleh cahaya. Reaksi fotodegradasi atau reaksi penguraian senyawa organik pada dasarnya merupakan reaksi oksidasi yang diinduksi oleh cahaya UV (ultraviolet) (Khan, et al., 2020). Reaksi tersebut dapat berlangsung apabila dalam suatu sistem terdapat sumber cahaya (foton), substrat organik, oksigen dan fotokatalis. Prinsip dari fotodegradasi adalah adanya loncatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi pada logam yang dikenai cahaya atau foton (Khan, et al., 2024). Adanya loncatan elektron ini mengakibatkan munculnya *hole* atau lubang yang dapat berinteraksi dengan pelarut yang berupa air membentuk radikal $\cdot\text{OH}$. Radikal $\cdot\text{OH}$ ini bersifat aktif dan dapat menguraikan senyawa organik. Proses fotodegradasi diawali dengan suatu semikonduktor yang menyerap cahaya untuk membentuk *hole* yang kemudian diikuti oksidasi ion OH^- dari H_2O untuk membentuk radikal (Kansal et al., 2006).

Metode fotodegradasi merupakan metode yang cukup efektif untuk dilakukan karena metode ini dapat menguraikan senyawa zat warna menjadi senyawa yang tidak berbahaya seperti H_2O dan CO_2 (Oladoye, et al., 2024). Metode ini dapat dilakukan dengan menggunakan katalis yang berupa semikonduktor. Metode fotodegradasi menggunakan bahan fotokatalis dan iradiasi ultraviolet yang energinya sesuai atau lebih besar dari energi celah fotokatalis tersebut. Dengan metode fotodegradasi ini, zat warna akan diurai menjadi komponen-komponen yang lebih sederhana dan lebih aman untuk lingkungan (Sakthivel et al., 2003).

Secara teoritik fotodegradasi terjadi karena $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ mengandung oksida titanium yang merupakan suatu bahan semikonduktor dengan struktur elektronik yang khas yaitu memiliki pita valensi terisi dan pita konduksi yang kosong (Mergenbayeva, et al., 2024). Fotodegradasi metil violet dengan fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ alam ini dilakukan dalam UV reaktor. Selama proses penyinaran, pengadukan dilakukan dengan *magnetic stirrer* agar reaksi fotodegradasi berlangsung secara lebih homogen. Semakin lama waktu penyinaran maka semakin

tinggi energi foton yang dihasilkan. Meningkatnya energi foton yang dihasilkan akan menghasilkan OH radikal ($\bullet\text{OH}$) yang semakin banyak (Rahman, et al., 2018). Radikal $\bullet\text{OH}$ adalah oksidator kuat yang dapat digunakan untuk mendegradasi zat warna metil violet. Banyaknya $\bullet\text{OH}$ yang dihasilkan akan meningkatkan jumlah zat warna metil violet yang terdegradasi (Shokry, et al., 2025). Radikal $\bullet\text{OH}$ dihasilkan dari hole positif (h^+) dari uap air yang teradsorb pada permukaan katalis semikonduktor. Pembentukan h^+ dipengaruhi oleh energi ($h\nu$) yang dipancarkan oleh sinar. Semakin besar $h\nu$ yang dipancarkan oleh sinar visible maka h^+ yang terbentuk akan semakin banyak (Anwar, 2011).

Dalam penelitian yang dilakukan oleh Joseph et al (2013), fotokatalis TiO_2 dan $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ digunakan untuk menguraikan larutan zat warna indigo. Larutan zat warna indigo 10 mg/L yang dihasilkan terurai dalam waktu 5 jam menggunakan TiO_2 dan $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ untuk menguraikannya masing-masing sebesar 48,8% dan 58,6%. Ketika konsentrasi larutan zat warna indigo ditingkatkan menjadi 20 mg/L, penggunaan fotokatalis TiO_2 terurai hingga 63,8% dan $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ terurai hingga 75%. Persentase efisiensi fotodegradasi dengan menggunakan $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ lebih tinggi dibandingkan dengan penggunaan semikonduktor TiO_2 karena zeolit memiliki luas permukaan yang lebih besar sehingga dapat meningkatkan efisiensi dekomposisi fotokatalis TiO_2 . Persentase degradasi larutan warna indigo ditampilkan pada **Gambar 1.8**.



Gambar 1.8. Persentase efisiensi fotodegradasi larutan warna indigo setelah 5 jam (Dimodifikasi dari Joseph, et al., 2013)

Penggunaan fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ sintetik untuk fotodegradasi metil violet menawarkan solusi yang efisien dan ramah lingkungan dalam mengatasi pencemaran air oleh zat warna sintetis. Kombinasi antara sifat fotokatalitik TiO_2 dan kemampuan adsorpsi zeolit memberikan sinergi yang meningkatkan degradasi zat warna menjadi senyawa yang lebih sederhana dan aman bagi lingkungan.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian yang telah dijelaskan sebelumnya, maka yang menjadi rumusan masalah pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. bagaimana sintesis dan karakteristik zeolit dan material fotokatalis TiO_2 /zeolit sintetis?
2. bagaimana kondisi optimum (waktu, massa dan konsentrasi) fotokatalis TiO_2 /zeolit sintetis dalam mendegradasi metil violet?
3. bagaimana efektivitas fotokatalis TiO_2 /zeolit sintetis dan TiO_2 /mineral alam dalam fotodegradasi zat warna metil violet?

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang dan permasalahan yang ada, maka penelitian ini mempunyai tujuan, antara lain:

1. mensintesis dan menentukan karakteristik zeolit dan material fotokatalis TiO_2 /zeolit sintetis,
2. menguji kondisi optimum (waktu, massa, konsentrasi) fotokatalis TiO_2 /zeolit sintetis dalam mendegradasi metil violet,
3. menganalisis efektivitas fotokatalis TiO_2 /zeolit sintetis dan TiO_2 /mineral alam dalam fotodegradasi zat warna metil violet.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat, antara lain:

1. menghasilkan metode sintesis material fotokatalis TiO_2 /zeolit sintetis dan uji aktivitasnya terhadap zat warna metil violet,
2. memberikan informasi tentang karakteristik struktural serta komposisi optimum fotokatalis TiO_2 /zeolite sintetis,
3. memberikan informasi aplikasi fotokatalis TiO_2 /zeolit sintetis yang digunakan pada zat warna sintesis metil violet.

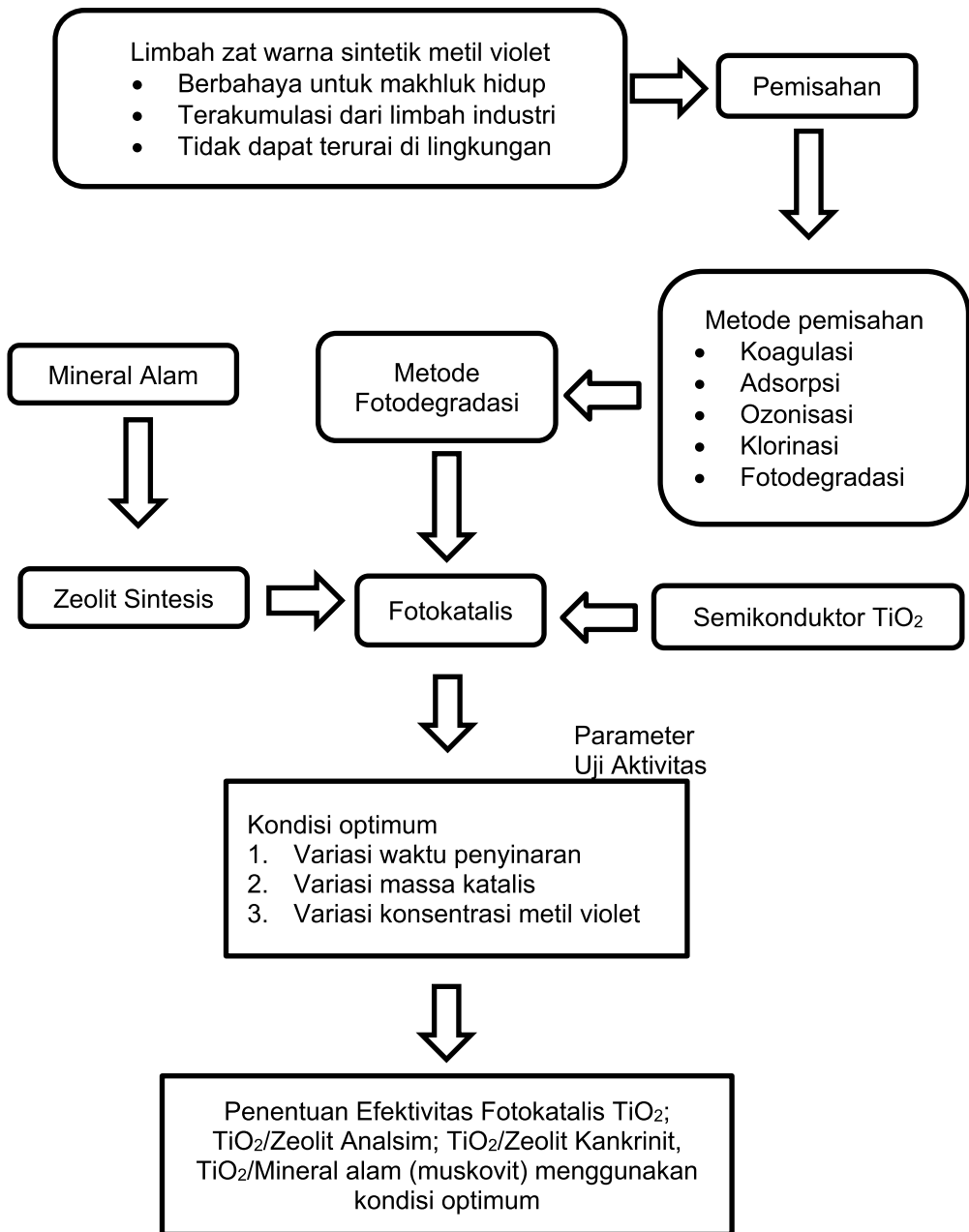
1.5 Hipotesis

Hipotesis dari penelitian ini adalah:

1. zeolit disintesis dengan metode hidrotermal dengan penambahan benih mineral alam,
2. fotokatalis TiO_2 -zeolit disintesis dengan metode sonikasi dengan karakteristik yang baik dan sesuai dalam mendegradasi zat warna metil violet,
3. kondisi optimum (massa, waktu dan konsentrasi) fotokatalis TiO_2 -zeolit dapat diketahui mendegradasi zat warna metil violet,
4. fotokatalis TiO_2 -zeolit memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi terhadap fotodegradasi zat warna metil violet.

1.6 Kerangka Pikir

Permasalahan lingkungan yang disebabkan oleh limbah zat pewarna sintetik telah meresahkan dan menjadi ancaman bagi kehidupan makhluk hidup. Berbagai upaya telah dilakukan untuk mengurangi konsentrasi zat warna sintetik di dalam limbah perairan yang mengarah pada pencarian metode baru, efektif dan efisien. Salah satu metode yang akan digunakan yaitu metode fotodegradasi. Metode fotodegradasi dipilih karena metode ini mudah, ekonomis dan efektif dalam menangani pencemaran. Metode fotodegradasi telah terbukti dapat mengurangi konsentrasi zat warna sintetik dalam limbah perairan yang ada di lingkungan. Fotokatalitik dapat menggunakan fotokatalis semikonduktor TiO_2 namun masih menimbulkan masalah baru dalam proses fotodegradasi karena semikonduktor yang digunakan memiliki luas permukaan (*surface area*) yang kecil sehingga daya adsorpsi pada proses fotokatalis relatif rendah. Untuk mengatasi kekurangan dari semikonduktor TiO_2 maka suatu adsorben ditambahkan sehingga proses degradasi polutan dapat meningkat untuk menghasilkan fotokatalis TiO_2 -zeolit. Penambahan zeolit akan meningkatkan kemampuan fotokatalitiknya. Penelitian yang dilakukan berupaya untuk memanfaatkan sifat lain yang terdapat pada zeolit yaitu sifatnya sebagai katalis. Fotokatalis TiO_2 -zeolit yang dibuat untuk memanfaatkan sifat adsorben dan katalis pada zeolit dan sifat fotokatalis pada semikonduktor TiO_2 sehingga material tersebut dapat digunakan untuk pengolahan limbah zat warna sintetik yaitu metil violet. Gambaran kerangka pikir penelitian ini dapat dilihat pada **Gambar 1.9**.



Gambar 1.9. Diagram kerangka pikir penelitian

1.6 Daftar Pustaka

- Abbad, S. Guergouri. K., Gazaout, S., Diebabra, S., Zertal, A., Barille, R., dan Zaabat, M. 2020. Effect of Silver Doping on The Photocatalytic Activity of TiO_2 Nanopowders Synthesized by The Sol-Gel Route. *Journal Environmental Chemistry and Engineering*, 8(3): 1-7. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103718.
- Ahmed, S., Ara, G., and Susan, A.B.H. Green Nanomaterials for Photocatalytic Degradation of Toxic Organic Compounds. Review Article, *Current Pharmaceutical Biotechnology*, XXXX, XX, 1-27. DOI: 10.2174/1389201023666211231100843
- Aichour, A., Djafer, K.H., and Zaghouane, B.H 2021. Textile dyes removal from wastewater using recent promising composites: A review. *Algerian Journal of Chemical Engineering* 02: 49–65. DOI: 10.5281/zenodo.5451775
- Alvand, M., Ma, Z., Kokate, R., Kumar, P.V., Pan, J., Amal, R., Lovell, E.C., and Jalili, A.R. 2024. Uncovering the role of vanadium-doped Ni_2P for low concentration urea oxidation. *Chemical Engineering Journal*. 500: 157130. DOI: 10.1016/j.cej.2024.157130
- Amin, I.I., Wahab, A. W., Mukti, R.R., and Taba, P. 2023. Synthesis and characterization of zeolite type ANA and CAN framework by hydrothermal method of Mesawa natural plagioclase feldspar. *Applied Nanoscience*. pages 1-10. DOI:10.1007/s13204-022-02756-4.
- Anwar, D. I. 2011. Sintesis Komposit Fe- TiO_2 - SiO_2 sebagai Fotokatalis Pada Degradasi Erionyl Yellow. Tesis. FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Aslam, M., Ismail, I. M. I., Chandrasekaran, S., dan Hameed, A. 2014. Morphology. Controlled Bulk Synthesis of Disc-Shaped WO_3 Powder and Evolution of Its Photocatalytic Activity for The Degradation of Phenols. *Journal of Hazardous Material*, 276: 120-128. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.05.022
- Azizi, S.N., and Yousefpour, M. 2010. Synthesis of Zeolites NaA and Analcime Using Rice Husk Ash as Silica Source Without Using Organic Template. *Journal of Materials Science* 45(20): 5692 - 5697 DOI:10.1007/s10853-010-4637-7.
- Bakar, F. A., and Foad, N. S. I. M. 2023. Synthesis of TiO_2 photocatalyst with tunable optical properties and exposed facet for textile wastewater treatment. *Results in Optics*, 13: 100545. DOI: 10.1016/j.rio.2023.100545.
- Bang, J. H., dan Suslick, K. S. 2010. Applications of Ultrasound to The Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials*, 22(10): 1039-1059. DOI: 10.1002/adma.200904093
- Berradi, M., Hsisou, Rachid, Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., Bachiri, A. E., and Harfi, A, E. 2019. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs: a review. *Heliyon*. 5: e02711. Pages1-11. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02711
- Blicharz, E.G., Panek, R., Franus, M., Franus, W. 2022. Mechanochemically Assisted Coal Fly Ash Conversion into Zeolite. *Materials*, 15,7174. DOI: 10.3390/ma15207174

- Botella, E.P., Valencia, S., and Rey, F. 2022. Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. *Chemical Review*. 122: 17647–17695. DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00140
- Bouasla, C., Samar, M. E. H., dan Ismail, F. 2010. Degradation of Methyl Violet 6B Dye by The Fenton Process. *Desalination* 254. Pages 35-41. DOI: 10.1016/j.desal.2009.12.017
- Bourikas, K., Kordulis, C., dan Lycourghiotis, A. 2014. Titanium Dioxide (Anatase and Rutile): Surface Chemistry, Liquid-Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts, *Chemical Reviews*, 114(19): 9754-823. DOI: 10.1021/cr300230q.
- Burhan, M., Wakil, M., and Ng, K.C. 2018. Energy distribution function-based universal adsorption isotherm model for all types of isotherm. *International Journal of Low-Carbon Technologies* 13: 292–297. DOI: 10.1093/ijlct/cty031.
- Carp, O., Huisman, C. L., and Reller. A. 2004. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1-2): 33-177.
- Chen, Y. F., Lee, C. Y., Yeng, M. Y., dan Chiu, H. T. 2003. The Effect of Calcination Temperature on The Crystallinity of TiO₂ Nanopowders. *Journal of Crystal Growth*, 247(3-4): 363-370. DOI: 10.1016/S0022-0248(02)01938-3.
- Deng, Y., Flury, M., Harsh, J.B., Felmy, A.R., and Qafoku, O. 2006. Cancrinite and sodalite formation in the presence of cesium, potassium, magnesium, calcium and strontium in Hanford tank waste simulants. *Applied Geochemistry*. Pages 2049–2063. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2006.06.019.
- Derbe, T., Temesgen, S., and Bitew M. 2021. A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites. *Advances in Materials Science and Engineering*. 6637898, pages 1-17. DOI: 10.1155/2021/6637898
- Dey, A., Varagnolo, S., Power, N.P., Vangapally, N., Elias, Y., Dampthey, L., Jaato, B.N., Gopalan, S., Golrokhi, Z., Sonar, P., Selvaraj, V., Aurbach, D., and Krishnamurthy, S. 2023. Doped MXenes—A new paradigm in 2D systems: Synthesis, properties and applications. *Progress in Materials Science*. 139: 101166 pages 1-70. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101166
- Dikshit, A.K., Chugh, K., Chaturvedi, S.K., and Mohapatra, B.N. 2022. Synthesis of mesoporous phase materials via Sol-gel process using Indian cementitious raw material. *material today proceedings*, 62(2): 1132-1138. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.04.326.
- Dobrzański, L.A., M.M. Szindler., M. Szindler., Lukaszkwicz, K., Drygała, A., M. P.V. Prokopowicz. Nanocrystalline TiO₂ powder prepared by sol-gel method for dye-sensitized solar cells. *Arch. Metall. Mater.*, Vol. 61 (2016), No 2, p. 833–836. DOI: 10.1515/amm-2016-0140
- Edanol, Y. D.G., Usman, K.A.S., Jr, S.C.B., Mantua, M.E and Jr, L.M.P. 2018. Utilizing Silica from Rice Hull for the Hydrothermal Synthesis of Zeolite Y. *KIMIKA* Volume 29, Number 1, pp. 17-21. DOI: 10.26534/kimika.v29i1.17-21
- Elysabeth, T., Jufrodi., dan Hudaeni. 2015. Adsorpsi Logam Berat Besi dan Timbal

Menggunakan Zeolit Alam Bayah Teraktivasi. *Jurnal Chemtech*. 1(10).

- Esafain, M., Warr, L.N., Grattoff, G., Meyer, T., Schafmeister, M.T., Kruth, A., and Tertrich, H. 2019. Synthesis of Hydroxy-Sodalite/Cancrinite Zeolites from Calcite-Bearing Kaolin for the Removal of Heavy Metal Ions in Aqueous Media. *Minerals*, 9: 484. DOI: 10.3390/min9080484
- Firmando, H. G., dan Astuti. 2015. Pengaruh Suhu pada Proses Sonikasi Terhadap Morfologi Partikel dan Kristalinitas Nanopartikel Fe_3O_4 . *Jurnal Fisika Unand*, 4(1): 1-5. DOI: 10.25077/jfu.4.1.%.25p.2015.
- Foo, K. Y., dan Hameed, B.H. 2011. The Environmental Application of Activated Carbon/Zeolite Composite Materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162: 22-28. DOI: 10.1016/j.cis.2010.09.003
- Fouad, M.M., Shihata, L.A., and Morgan, I.A. 2017. An integrated review of factors influencing the performance of photovoltaic panels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 80: 1499-1511. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.141
- Fouad, S.M., Y.M.S. El-Shazly, M.A. Alyoubi, S.A. Nosier, M.H. Abdel-Aziz. 2023. Enhanced photocatalytic degradation of cationic dyes using slurry of anatase titania in a falling film reactor, *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 8: 100518. DOI: 10.1016/j.cscee.2023.100518.
- Gadenken, A., dan Perelshtein, I. 2015. 18 - Power ultrasound for the production of nanomaterials. *Power Ultrasonics. Applications of High-Intensity Ultrasound*. p:543-576. DOI: 10.1016/B978-1-78242-028-6.00018-1
- Georgiev, D., Bogdanov, B., Angelova, K., Markovska, I., and Hristov, Y. 2009. SYNTHETIC ZEOLITES - STRUCTURE, CLASSIFICATION, CURRENT TRENDS IN ZEOLITE SYNTHESIS REVIEW. International Science conference 4th - 5th Stara Zagora, BULGARIA "Economics and Society Development on the Base of Knowledge", 5(7): 1-5.
- Ghaly, M.Y., Jamil, T.S., El-Seesy, I.E., Souaya, E.R., and Nasr, R.A. 2011. Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO_2 . *Chemical Engineering Journal*, 16(1): 446-454. DOI: 10.1016/j.cej.2011.01.028
- Guo, Y. G., Hu, Y. S., Sigle, W., dan Maeir, J. 2007. Superior Electrode Performance of Nanostructured Mesoporous TiO_2 (Anatase) through Efficient Hierarchical Mixed Conducting Networks. *Advanced Materials*, 19(16): 2087-2091. DOI: 10.1002/adma.200602828.
- Hardeli., Afianti, R., Desy, K., Nopri Andriko., Hary, S., 2014, Degradasi Methyl Violet dan Methylen Blue oleh Fotokatalis TiO_2 , Eksakta, Vol 1.
- Hassan, M.A., El-Nemr, M.A., Elkatory, M.R., Ragab, S., Niculescu, V.C., and El-Nemr, A. 2023. Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review. *Topics in Current Chemistry*, 381:31. DOI: 10.1007/s41061-023-00444-7
- He, L., Zhou, H., Wang, H., Yue, C., Li, H., Zhang, H., Yang, S. and Ma, T. 2024. Photocatalytic degradation by TiO_2 -conjugated/coordination polymer

- heterojunction: Preparation, mechanisms, and prospects. Review. Applied Catalysis B: Environment and Energy 344: 123605. DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.123605
- Herrera, C.A.R., Cruz-Cruz, I., Cedeno, I.H.J., Romero, O.M., and Zuniga, A.E. (2021). Influence of the Epoxy Resin Process Parameters on the Mechanical Properties of Produced Bidirectional [$\pm 45^\circ$] Carbon/Epoxy Woven Composites. *Polymers* 13: 1273. DOI: 10.3390/polym13081273.
- Hoque, M. B., Oyshi, T. H., Hannan, M. A., Haque, P., Rahman, M. M., Shahid, M. A., & Sheikh, S. 2024. Unraveling the ecological footprint of textile dyes: A growing environmental concern. *Pollution Study*, 5(2), 3014. <https://doi.org/10.54517/ps.v5i2.3014>
- Huang, C., Ding, Y., Chen, Y., Li, P., Zhu, S., and Shen, S. (2017). Highly efficient Zr doped-TiO₂/glass fiber photocatalyst and its performance in formaldehyde removal under visible light. *Journal of Environmental Sciences*. 60, pages 61-69. DOI: 10.1016/j.jes.2017.06.041.
- Huang, Y. R., Kong, Y., Li, H. Z., and Wei, X. M. 2020. Removal of crystal violet by ultraviolet/persulfate: effects, kinetics and degradation pathways. *Environmental Technology and Innovation*, 18, 1-10.
- Huayna, G., Laura, A., Churata, R., Lazo, L., Guzman, R., Ramos, P.G. and Rodeiguez J.M. (2024). Synthesis and Characterization of a Photocatalytic Material from TiO₂ Nanoparticles Supported on Zeolite Obtained from Ignimbrite Residue Used in Decolorization of Methyl Orange. *Appl. Sci.* 14: 3146. DOI: 10.3390/app14083146.
- Hu, G., Yang, J., Duan, X., Yang, C., Yang, J., Liu, W., and Liu, Q. 2021. Recent developments and challenges in zeolite-based composite photocatalysts for environmental applications. *Chemical Engineering Journal* 417: 129209. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129209
- Ibrahim, M.A., Musyaffa, M.H., Hetiyanto, H., Haryadi, H. 2022. PURIFICATION OF ETHANOL BY CONTINUOUS ADSORPTION METHOD USING ZEOLITE 3A AND CALCIUM OXIDE. *Jurnal Kimia Riset*, 7(1): 9-19. Online ISSN: 2528-0422.
- Ihaddaden, S., Aberkane, D., Boukerroui, A., and Robert, D. 2022. Removal of methylene blue (basic dye) by coagulation-flocculation with biomaterials (bentonite and Opuntia ficus indica). *Journal of Water Process Engineering*. 49: 102952. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102852.
- Ifeanyi, M.S.A., Bilainu, O., and Yusuf, M.I. 2024. Effects of transition metal doping on the properties and catalytic performance of ZSM-5 zeolite catalyst on ethanol-to-hydrocarbons conversion. *Fuel Communications*. 18: 100101. pages 1-11. DOI: 10.1016/j.jfueco.2023.100101.
- Irodia, R., Ungureanu, C., Satulu, V., and Mindroiu, V.M. 2023. Photocatalyst Based on Nanostructured TiO₂ with Improved Photocatalytic and Antibacterial Properties. *Materials*. 16: 7509. Pages 1-22. DOI: 10.3390/ma16247509.

- Isik, M., Saleh, I. M'barek, E. Yabalak, N. Dizge dan B. Deepanraj. 2022. Investigation of the adsorption performance of cationic and anionic dyes using hydrocharred waste human hair. *Biomass Convers. Biorefinery*. 1–14.
- Janek, M., Bugar, I., Lorenc, D., Szocs, V., Velic, D., Chorvat, D. 2009. Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Selected Layered Silicates Clays and Clay Minerals, 57(4): 416–424. DOI: 10.1346/CCMN.2009.0570402.
- Jeong, M.G., Park, E.J., Seo, H.O., Kim, K.D., Kim, Y.D., Lim, D.C. 2013. Humidity effect on photocatalytic activity of TiO₂ and regeneration of deactivated photocatalysts. *Applied Surface Science* 271: 164–170. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.01.155.
- Jiang, Z., Yang, J., Ma, X., Yuan, J. 2016. Synthesis of pure NaA zeolites from coal fly ashes for ammonium removal from aqueous solutions. *Clean Technology Environmental. Policy*, 18, 629–637. Doi: 10.1007/s10098-015-1072-0
- Joseph, C. G., Liew, Y. L. S., Bono, A., dan Teng, L. Y. 2013. Photodegradation of Indigo Dye Using TiO₂ and TiO₂/Zeolite System. *Asian Journal of Chemistry*, 25(15): 8402-8406. DOI: 10.14233/ajchem.2013.14768.
- Joseph, I. V., Doyle, A.M., Amedlous, A., Mintova, S., and Tosheva, L. 2022. Scalable solvent-free synthesis of aggregated nanosized single-phase cancrinite zeolite. *Materials Today Communications*. 32: 103879. pages 1-7. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.103879.
- Kacem, M., Pellerano, M., Delebarre, A. 2015. Pressure swing adsorption for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation: Comparison between activated carbons and zeolites performances. *Fuel Processing Technology* 138: 271–283. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.04.032
- Kamegawa, T., Ishiguro, Y., Kido, R., dan Yamashita, H. 2014. Design of Composite Photocatalyst of TiO₂ and Y-Zeolite for Degradation of 2-Propanol in The Gas Phase under UV and Visible Light Irradiation. *Molecules*, 19(10): 16477-16488. DOI: 10.3390/molecules191016477.
- Kansal, S. K., Singh, M., and Sud, D. 2006. Studies on Photodegradation of Two Commercial Dyes in Aqueous Phase Using Different Photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 141(3): 581-590. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.035
- Katwal, R. Kothari dan D. Pathania. 2021. Chapter 10 - An overview on degradation kinetics of organic dyes by photocatalysis using nanostructured electrocatalyst. *Delivering Low-Carbon Biofuels with Bioproduct Recovery*. 195–213. DOI: 10.1016/B978-0-12-821841-9.00005-0.
- Khan, I., Saeed, K., Ali, N., Khan I., Zhang B and Sadiq M. 2020. Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, (5): 104364. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104364
- Khan, S., Noor, T., Iqbaal, N., and Yaqoob, L. 2024. Photocatalytic Dye Degradation from Textile Wastewater: A Review. *ACS Omega*, 9:21751-21767. DOI: 10.1021/acsomega.4c00887

- Khaleque, A., Alam, M. M., Hoque, M., Mondal, S., Haeder, J.B., Xu, B., Johir, M.A.H., Karmakar, A.K., Zhou, J.L., Ahmed, M.B., Moni, M.A. 2020. Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications. A review. *Environmental Advances*. 2: 100019. DOI: 10.1016/j.envadv.2020.100019
- Kautsar, A., Ramadhana, K., Wardhani, S., dan Purwonugroho, D. 2013. Fotodegradasi Zat Warna Methyl Orange Menggunakan TiO₂-Zeolite dengan Penambahan Ion Persulfat. *Kimia Student Journal*, 1(2): 168-174.
- Koohsaryan, E., and Anbia, M. 2016. Nanosized and Hierarchical Zeolites: A Short Review. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(4): 447-467. DOI: 10.1016/S1872-2067(15)61038-5.
- Kordala, N., and Wyszowski, M. 2024. Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications. *Molecules*, 29: 1069. DOI: 10.3390/molecules29051069.
- Krol, M. 2020. Natural Vs. Synthetic Zeolites. *Crystals*, 10(7): 622-629. DOI: 10.3390/cryst10070622.
- Kusmierek, E. 2020. A CeO₂ Semiconductor as a Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Material for the Remediation of Pollutants in Industrial Wastewater: A Review. *Catalysts* 10: 1435. DOI: 10.3390/catal10121435
- Kustiningsih, I., Restiani, R., Raharja, T., Hasna, A., and Sari, D. K. 2020. Degradation of Metil violet Using TiO₂-Bayah Natural Zeolite Photocatalyst. *Journal of Chemical Engineering and Environment*, 15(1): 10-20. DOI: 10.23955/rkl.v14i2.11953.
- Längauer, D., Cablik, V., Hredzak, S., Zubrik, A., Matik, M., Dankova, Z. 2021. Preparation of Synthetic Zeolites from Coal Fly Ash by Hydrothermal Synthesis. *Materials*, 14: 1267. DOI: 10.3390/ma14051267.
- Le, V.Q., Do, Q.M., Hoang, M.D., Nguyen, H.T. The role of active silica and alumina in geopolymerization. *Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering*, 60(2): 16-23. DOI: 10.31276/VJSTE.60(2).16
- Lee, G.J., and Wu, J.J. 2017. Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications — A review. *Powder Technology* 318: 8–22. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.05.022
- Lellis, B., Polono, C.Z.F., Pamphile, J.A., and Polonio, J.C. 2019. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation* 3, 275-290 DOI: 10.1016/j.biori.2019.09.001
- Li, S., Jia, S., Nagasaka, T., Bai, H. and Yang, L. 2023. CO₂ Adsorption Properties of Amine-Modified Zeolites Synthesized Using Different Types of Solid Waste. *Sustainability*. 5: 10144. pages 1-17. DOI: 10.3390/su151310144.
- Liao, G., He, W., and He, Y. 2019. Investigation of Microstructure and Photocatalytic Performance of a Modified Zeolite Supported Nanocrystal TiO₂ Composite. *Catalyst*, 9(502): 1-13. DOI: 10.3390/catal9060502.
- Liu Y., dan Pan, H. 2013. Hydrogen Storage Materials. Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells. p377-405. DOI: 10.1016/B978-0-444-53880-2.00018-1

- Ma, H., 2016. Preparation of potassium sulfate and zeolite NaA from K-feldspar by a novel hydrothermal process. *International Journal of Mineral Processing* 155. DOI:10.1016/j.minpro.2016.08.017
- Machado, R.C., Valle, S.F., Sena, T.B.M., Perrony, P.E.P., Bettiol, W., Ribeiro, C. 2024. Aluminosilicate and zeolitic materials synthesis using alum sludge from water treatment plants: Challenges and perspectives. *Waste Management*, 186: 94-108. DOI: 10.1016/j.wasman.2024.05.046.
- Maddah, H.A., A.S. Alzhrani, M. Bassyouni, M.H. Abdel-Aziz, M. Zoromba, A. M. Almalki. 2018. Evaluation of various membrane filtration modules for the treatment of seawater, *Appl. Water Sci.* 8: 1–13.
- Mahalakshmi, M., Priya, S. V., Arabindoo, B., Palanichamiy, M., dan Murugesan. 2009. Photocatalytic Degradation of Aqueous Propoxur Solution Using TiO₂ and H Zeolite-Supported TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1): 336-343. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.098.
- Maj, I., and Matus, K. 2023. Aluminosilicate Clay Minerals: Kaolin, Bentonite, and Halloysite as Fuel Additives for Thermal Conversion of Biomass and Waste. A Review. *Energies*. 16: 4359. DOI: 10.3390/en16114359.
- Martinsen, G.O., and Heiskanen, A. 2023. Chapter 2 - Electrolytics. *Bioimpedance and Bioelectricity Basics (Fourth Edition)* Pages 7-36. DOI: 10.1016/B978-0-12-819107-1.00014-5.
- Masih, D., Ma, Y., Rohani, S, 2017. Graphitic C₃N₄ Based Noble-Metal-Free Photocatalyst Systems: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 206: 556-588. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.01.061.
- Mehrotra, K., Yablonsky, G.S., and Ray, A.K. 2003. Kinetic studies of photocatalytic degradation in a TiO₂ slurry system: Distinguishing working regimes and determining rate dependences. *Jurnal*.
- Mergenbayeva, S., Zhanibek, A., Milana, B., John, V., Dionissios, M., Timur, S.A., and Stavros, G.P. 2024. TiO₂/Zeolite Composites for SMX Degradation under UV Irradiation. *Catalysts*. 14: 147. pages1-16. DOI: 10.3390/catal14020147
- Mo, J., Zhang, Y., Q. Xu, and R. Yang. 2009. Effect of TiO₂/adsorbent hybrid photocatalysts for toluene decomposition in gas phase. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, no. 1, pp. 276–281.
- Moheimani, N.R., and Parlevliet, D. 2013. Sustainable solar energy conversion to chemical and electrical energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27: 494-504. DOI: 10.1016/j.rser.2013.07.006.
- Naggar, M.A.E., A.H. Maghawry, A.A. Alturki, S.A. Nosier, M. Hussein, M.H. Abdel-Aziz. 2024. TiO₂-catalyzed photodegradation of methylene blue in a helical FEP tubing reactor: modeling and optimization using response surface methodology, *Appl. Water Sci.* 14 (9): 207.
- Nakata, K., dan Fujishima, A. 2012. TiO₂ Photocatalyst: Design and Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3): 169-189. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.

- Nath, R.K., Zain, M.F.M., and Jamil, M. 2016. An environment-friendly solution for indoor air purification by using renewable photocatalysts in concrete: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62: 1184 - 1194 DOI: 10.1016/j.rser.2016.05.018.
- Ngapa, Y. D. 2017. Kajian pengaruh asam-basa pada aktivasi zeolit dan karakterisasinya sebagai adsorben pewarna biru metilena. *Jurnal Kimia dan Pendidikan Kimia*, 2(2), 90-96.
- Nikraves, B., Shomalnasab, A., Nayyer, A., Aghababaei, N., Zarebi, R., and Ghanbaru, F. 2020. UV/Chlorine Process for dye degradation in aqueous solution: Mechanism, affecting factors, and toxicity evaluation for textile wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8(5): 104244. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104244
- Ningsih, T. 2012. Pemanfaatan Bahan Additive Abu Sekam Padi pada Cement Portland PT Semen Baturaja (PERSERO). *Jurnal Teknik Kimia Universitas Sriwijaya* Vol 18 No. 4 (ISSN 2339-1960).
- Novembre, D. and Gimeno, D. 2021. Synthesis and characterization of analcime (ANA) zeolite using a kaolinitic rock. *Scientific Reports*. 11:13373 pages 1-10. DOI: 10.1038/s41598-021-92862-0.
- Nyankson, E., Efavi, J. K., Yaya, A., Manu, G., Asare, K., Daafuor, J., and Abrokwhah, R. Y. 2018. Synthesis and characterisation of zeolite-A and Zn-exchanged zeolite-A based on natural aluminosilicates and their potential applications. *Cogent Engineering*, 5(1), 1440480. DOI: 10.1080/23311916.2018.1440480
- Oi, L. E., Choo, M. Y., Lee, H. V., Ong, H. C., Hamid, S. B. A., dan Juan, J. C. 2016. Recent Advances of Titanium Dioxide (TiO₂) for Green Organic Synthesis. *Royal Society of Chemistry Advances*, 6(110): 108741-108754. DOI: 10.1039/C6RA22894A.
- Ola, O., and Valer, M.M.M. 2015. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 24: 16–42. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001.
- Oladoye, P.A., Kadhon, M., Khan, I., Aziz, K.H.H., and Alli Y.A. 2024. Advancements in adsorption and photodegradation technologies for Rhodamine B dye wastewater treatment: fundamentals, applications, and future directions. *Green Chemical Engineering*, 5, (4): 440-460. DOI: 10.1016/j.gce.2023.12.004
- Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery MK., Falaras, P., Kontos, AG., Dunlop, PSM., Hamilton, JWJ., Byrne, J., K O'shea., Entezari, M.H dan Dionysiou, D. D. 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 125: 331-349. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- Permanasari, A. R., Sihombing, R. P., Yulistiani, F., Paramitha, T., Tsamarah, A. F., Meydillahaq, E., & Wibisono, W. 2024. The synthesis of Fe-Zeolite catalyst by impregnation process and its catalytic performance in glucose

- isomerization. *Advanced Materials Research*, 1179, 85–93. DOI: 10.4028/p-7wyRNB
- Perwez, M., H. Fatima, M. Arshad, V. Meena and B. Ahmad. 2022. Magnetic iron oxide nanosorbents effective in dye removal. *Int. Journal of Environmental Science and Technology*. 1–18. DOI: 10.1007/s13762-022-04003-3
- Puneetha. J., Nagaraju, K., and Rathna, A. 2021. Investigation of photocatalytic degradation of crystal violet and its correlation with bandgap in ZnO and ZnO/GO nanohybrid. *Inorganic Chemistry Communications*. 125 (108460): 1-12. DOI : 10.1016/j.inoche.2021.108460.
- Purnawan, C., Wahyuningsih, S., and Nawakusuma, V. (2018). Methyl violet degradation using photocatalytic and photoelectrocatalytic processes over Graphite/PbTiO₃ composite. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 13(1), 127–135. <https://doi.org/10.9767/bcrec.13.1.1354.127-135>
- Rahman, A., Nurjayadi, M., Wartilah, R., Kusriani, E., Prasetyanto, E. A., & Degermenci, V. 2018. Enhanced activity of TiO₂/natural zeolite composite for degradation of methyl orange under visible light irradiation. *International Journal of Technology*, 9(6), 1159–1167. DOI: 10.14716/ijtech.v9i6.2368.
- Sabalova, V., Brinek, A., and Sladek, V. 2018. The effect of hydrochloric acid on microstructure of porcine (*Sus scrofa domesticus*) cortical bone tissue. *Forensic Science International* 291: 260-271. DOI: 10.1016/j.forsciint.2018.08.030.
- Sadiku, M., Selimi, T., Berisha, A., Maloku, A., Mehmeti, V., Thaci, V., and Hasani, N. (2022). Removal of Methyl Violet from Aqueous Solution by Adsorption onto Halloysite Nanoclay: Experiment and Theory. *Toxics*. 10: 445. Pages 1-19. <https://doi.org/10.3390/toxics10080445>
- Sakthivel S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabindoo, B., Palanichamy, M. and Murugesan, M. 2003. Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂, Solar Energy Material and Solar Cells, 77: 65-82.
- Sanjaya, H., Hardeli, dan Syafitri, R. 2018. Degradasi metil violet menggunakan katalis ZnO-TiO₂ secara fotolisis. *Eksakta*, 19(1), 1-7. DOI: 10.24036/eksakta/vol19-iss01
- Saule, M., Zhanibek, A., Milana, B., John, V., Dionissios, M., Timur, S.A., and Stavros, G.P. 2024. TiO₂/Zeolite Composites for SMX Degradation under UV Irradiation. *Catalysts*. 14: 147. pages1-16. DOI: 10.3390/catal14020147.
- Selim, A.Q., Mohamed, E.A., Seliem, M.K., Zayed, A.M. 2018. Synthesis of sole cancrinite phase from raw muscovite: Characterization and optimization. 762: 653-667. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.05.195.
- Shankar, M. V., Anandan, S., Ventachalam, V., Arabindoo, B., dan Murugesan, V. 2006. Fine Route for An Efficient Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) by Zeolite-Supported TiO₂. *Chemosphere*, 63(6): 1014-1021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.08.041.
- Shokry, F., El-Gedawy, M., Nosier, S. A., Aziz, M. A. H. 2025. Optimizing photocatalytic degradation of methyl violet dye in a recirculating slurry-type

- reactor. *Results in Chemistry* 13: 101980. DOI: 10.1016/j.rechem.2024.101980.
- Side, S., Putro, S.E., Pratiwi, D.E., Rahma, A., and Rahman, A. 2023. The Effect of Acid Treatment on The Characteristics of Modernite Zeolite. *Jurnal Sainsmat*, 12 (2): 114-123. ISSN 2579 - 5686.
- Singh, A., Pal, D. B., M. Akbar., Alhazmi, A., Haque, S., Yoon, T., Srivastava, N., and Gepta, V. K. 2022. Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment: New insight. *Bioresource Technology*. 343: 126154. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126154
- Sirait, M., Saragih, K. S. D., Nurfajriani, and Gea, S. 2020. The fabrication of natural zeolite via co-precipitation method as Cu, Pb, and Zn metal absorbent. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 2020(3). <https://doi.org/10.2478/lpts-2020-0014>
- Slama, H. B., Chenari Bouket, A., Pourhassan, Z., Alenezi, F. N., Silini, A., Cherif-Silini, H., Oszako, T., Luptakova, L., Golińska, P., & Belbahri, L. (2021). Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts, and treatment methods. *Applied Sciences*, 11(14), 6255. <https://doi.org/10.3390/app11146255>
- Su, S., Ma, H., Chuan, X., and Cai, B. 2016. *Preparation of potassium sulfate and zeolite NaA from K-feldspar by a novel hydrothermal process. International Journal of Mineral Processing*, 155, 130–135. DOI: 10.1016/j.minpro.2016.08.017.
- Sun, Qing., Hu, Xiaolong., heng, Shuilin., and Sun, Himing. 2015. Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles supported on natural zeolite, *Jurnal University of Mining and Technology*, China.
- Tahir, M., and Amin, N. S. 2015. Indium-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors to CH₄. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 98–109. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.06.037
- Tan, I.A.W., Abdullah, M.O., Lim, L.L.P., and Yeo, T.H.C. 2017. Surface Modification and Characterization of Coconut Shell-Based Activated Carbon Subjected to Acidic and Alkaline Treatments. *Journal of Applied Science and Process Engineering*, 4(2). e-ISSN: 2289-7771.
- Teng-Ong, S., Cheng, W.S., and Hung, Y.T. 2012. Photodegradation of Commercial Dye, Methylene Blue Using Immobilized TiO₂. *International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering*. 43: 23.
- Tiple, A., Sinhmar, P. S., and Gogate. P. R. 2021. Improved Direct Synthesis of TiO₂ Catalyst Using Sonication and Its Application for The Desulfurization of Thiophen. *Ultrasonic Sonochemistry*, 73(1): 1-14.
- Toshihide, H.D.D., and Nicholson, D. 2011. Capillary condensation of adsorbates in porous materials. *Advances in Colloid and Interface Science* 169. pages 40–58. DOI: 10.1016/j.cis.2011.08.003
- Tovani, C.B., Ferreira, C.R., Simao, A.M.S., Bolean, M., Coppeta, L., Rosato, N., Bottini, M., Ciancaglini, P., and Ramos, A.P. 2020. Characterization of the in

- Vitro Osteogenic Response to Submicron TiO₂ Particles of Varying Structure and Crystallinity. *ACS Omega* pages: 1-11. DOI 10.1021/acsomega.0c00900
- Trivana, L., Sugiarti, S., dan Rohaeti, E. 2015. Sintesis zeolit dan komposit zeolit/TiO₂ dari kaolin serta uji adsorpsi-fotodegradasi biru metilena. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, 11(2), 147–162.
- Underwood, T. M., & Robinson, R. S. 2022. Adducing knowledge capabilities of instrumental techniques through the exploration of heterostructures' modification methods. *ChemPhysChem*, 23, e202200241. DOI: 10.1002/cphc.202200241.
- Vaiano, V. M. Matarangolo, O. Sacco, D. Sannino. 2017. Photocatalytic treatment of aqueous solutions at high dye concentration using praseodymium-doped ZnO catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 209: 621–630, DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.03.015.
- Valdes, M. G., Cordoves, A. I. P., and Garcia, M. E. D. 2006. Zeolites and Zeolite-Based Materials in Analytical Chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(1): 24-30.
- Vegere, K., Laura Vitola, Pauls P. Argalis, Diana Bajare, and Andrey E. Krauklis. 2019. Alkali-Activated Metakaolin as a Zeolite-Like Binder for the Production of Adsorbents. *Inorganics*, 7(12), 141. <https://doi.org/10.3390/inorganics7120141>
- Veronica, J., Mollah, M., Anwar, B., and Yuliani, G. 2024. *Synthesis of composite ZnO-zeolite and its application as adsorbent: A systematic review*. *Jurnal Kartika Kimia*, 7(2), 102-112. <https://doi.org/10.26874/jkk.v7i2.264>
- Wang, Z., Liu, S., Cao, X., Wu, S., Liu, C., Li, G., Jiang, W., Wang, H., Wang, N., dan Ding, W. 2020. Preparation and Characterization of TiO₂ Nanoparticles by Two Different Precipitation Methods. *Ceramics International*, 46(10): 1533-15341.
- Wardhani, S., Bahari, A., & Khunur, M. M. 2017. Aktivitas fotokatalitik beads TiO₂-N/Zeilut-Kitosan pada fotodegradasi metilen biru (kajian pengembangan, sumber sinar dan lama penyinaran). *Journal of Environmental Engineering and Sustainable Technology*, 3(2), 78-84.
- Wategaonkar, S. B., Pawar, R. P., Parale, V. G., Nade, D. P., Sargar, B. M., dan Mane, R. K. 2020. Synthesis of Rutile TiO₂ Nanostructures by Single Step Hydrothermal Route and Its Characterization. *Material Today: Proceedings*, 23: 444-451.
- Weitkamp, J. 2000. *Zeolites and catalysis*. *Solid State Ionics*, 131(1–2), 175–188. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9)
- Williamson, B. A. D., Buckeridge, J., Brown, J., Ansbro, S., Palgrave, R. G., & Scanlon, D. O. 2016. *Engineering valence band dispersion for high mobility p-type semiconductors*. *Chemistry of Materials*, 28(11), 3532-3543. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03306>
- Zarzzeka, C., Goldoni, J., Oliveira, J.R.P., Lenzi, G.G., Bagatini, M.D., and Colpini, M.L.S. 2024. Photocatalytic action of Ag/TiO₂ nanoparticles to emerging

- pollutants degradation: A comprehensive review. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 8: 100177. DOI: 10.1016/j.scenv.2024.100177
- Zhang, P., O'Connor, D., Wang, Y., Jiang, L., Xia, T., Wang, L., Tsang, D.C., Ok, Y.S., Hou, D. A green biochar/iron oxide composite for methylene blue removal. (2020). *J. Hazard. Mater.* 384: 121286. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121286>
- Zhang, S., Zhang, J., Sun, J., and Tang, Z. (2020). Capillary microphotoreactor packed with TiO₂-coated glass beads: An efficient tool for photocatalytic reaction. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. 147: 107746. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107746>
- Zhou, H., Wang, H., Yue, C., He, L., Li, H., Zhang, H., Yang, S. and Ma, T. (2024). Photocatalytic degradation by TiO₂-conjugated/coordination polymer heterojunction: Preparation, mechanisms, and prospects. Review. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*. 344: 123605. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123605>
- Zhu, X., Das, R.S., Bhavya, M.L., Vaquero, M.G., and Tiwari, B.K. 2024. Acoustic cavitation for agri-food applications: Mechanism of action, design of new systems, challenges and strategies for scale-up. *Ultrasonics Sonochemistry*, 105: 106850. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2024.106850.
- Zhu, D., and Zhou, Q. (2019). *Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review*. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12, 100255. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100255>
- Zhuang, Q. Zhu, G. Li, Z. Wang, P. Zhan, C. Ren, Z. Si, S. Li, D. Cai dan P. Qin. 2022. Photocatalytic degradation of organic dyes using covalent triazine-based framework. *Mater. Res. Bull.* 146: 111619. DOI: 10.1016/j.materresbull.2021.111619.

BAB II

TOPIK PENELITIAN I SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZEOLIT KANKRINIT DAN ZEOLIT ANALSIM DARI MINERAL ALAM TORAJA MENGUNAKAN METODE HIDROTHERMAL

2.1 Abstrak

Latar belakang. Mineral alam adalah zat padat anorganik yang terbentuk secara alami melalui proses geologi. Mineral alam Toraja dengan kandungan SiO_2 , Al_2O_3 dan Na_2O . Proses sintesis dilakukan untuk menghasilkan zeolit kankrinit dan analsim yang memiliki kemurnian tinggi, aktivitas katalitik, sifat kimia yang mudah diatur, stabilitas termal yang lebih tinggi. **Tujuan.** Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis dan mengkarakterisasi zeolit dari mineral alam Toraja dengan menggunakan NaOH sebagai sumber basa. **Metode.** Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal dengan suhu 170°C selama 72 jam, kemudian dilakukan karakterisasi terhadap zeolit sintetik yang dihasilkan. **Hasil.** Hasil penelitian menunjukkan adanya muskovit pada mineral alam dengan kandungan SiO_2 (49,293%) dan Al_2O_3 (46,114%) didukung dengan data FTIR yang menunjukkan adanya gugus Si-O-Si pada bilangan gelombang 468 cm^{-1} dan Al-O-Al pada bilangan gelombang 528 cm^{-1} . Analisis XRD menandakan keberhasilan sintesis zeolit dengan adanya kankrinit dan analsim muncul peak khas $2\theta = 24.0^\circ$ dan 27.5° . **Kesimpulan.** Zeolit kankrinit dan analsim berhasil disintesis dari mineral alam Toraja dengan metode hidrotermal menggunakan NaOH sebagai sumber basa.

Kata kunci: Mineral Alam Toraja, Muskovit, Zeolit Kankrinit dan Analsim, Hidrotermal.

2.2 Pendahuluan

Zeolit terbentuk secara alami jutaan tahun yang lalu dari material vulkanik piroklastik berbutir halus (Montesano, et al., 2022). Sesuai dengan sifatnya tersebut mineral ini diberi nama zeolit yang berasal dari dua kata Yunani, *ze* artinya mendidih dan *lithos* artinya batuan. Material ini diberi nama zeolit karena sifatnya yang mendidih dan mengeluarkan uap jika dipanaskan (Csaba dan Buia, 2009).

Zeolit merupakan bahan aluminosilikat berpori dengan struktur tiga dimensi yang unik (Derbe, et al., 2021), SiO_4 tetrahedral terhidrasi membentuk sangkar super tiga dimensi. Sejumlah atom dalam struktur zeolit digantikan oleh atom Al. Akibatnya, struktur zeolit bermuatan negatif berasal dari perbedaan antara struktur tetrahedral TO_4 , dengan T = Si atau Al (Jhang dan Altman, 2019). Muatan negatif pada ion yang diseimbangkan dalam material zeolit adalah muatan yang berlawanan. Oleh karena itu, zeolit dapat digunakan sebagai penukar ion (Kordala dan Wyszowski, 2024), katalis dan adsorben (Manoharmayum dan Ningombam, 2024).

Zeolit berdasarkan proses terbentuknya terdiri atas dua macam, yaitu zeolit alam (*natural zeolite*) dan zeolit sintesis (*synthetic zeolite*) (Derbe, et al., 2021). Zeolit alam terbentuk karena adanya proses perubahan alam dari batuan vulkanik, seperti

analsim, kabsit, klinoptilolit, erionit, mordenit, filipsit, heulandit, dan laumontit. Komposisi kimia zeolit bergantung pada kondisi hidrotermal seperti suhu, tekanan uap air, dan komposisi air tanah di lokasi pembentukan zeolit alam (Utada, 2001). Hal inilah yang menyebabkan zeolit alam berbeda-beda dalam setiap titik pembentukannya walaupun memiliki warna dan tekstur yang sama namun berbeda dalam komposisi kimianya. Zeolit alam di Indonesia diketahui 60-70% merupakan jenis mordenit dan sisanya klinoptilolit (Lestari, et al., 2018). Sedangkan zeolit sintetik merupakan zeolit hasil rekayasa manusia melalui proses kimia, sehingga diperoleh karakter yang serupa dengan mineral zeolit alam. Zeolit sintetik antara lain, zeolit A, X, Y, NaP1, hidroksi sodalit, dan faujasit (Rios, et al., 2007) merupakan zeolit yang dibuat oleh industri untuk mendapatkan sifat tertentu.

Pemanfaatan zeolit alam dan zeolit sintetik digunakan secara terpisah yang bergantung pada jenis zeolit yang dibutuhkan. Zeolit sintetik dikembangkan untuk mengatasi kelemahan dari zeolit alam. Kelemahan zeolit alam antara lain, banyak menandung pengotor dan kristalinitasnya yang rendah sehingga mengurangi kemampuannya sebagai katalis (Wang dan Peng, 2010). Pada penelitian ini, sintesis zeolit akan dilakukan dari mineral alam. Menurut Kartawa, dkk. (2006) mineral alam Toraja mengandung zeolit dengan kandungan yang didominasi oleh SiO_2 (62,69%-81,03%), Al_2O_3 (9,90%-19,82%) dan Na_2O (0,12%-4,32%) sisanya disusun oleh unsur utama lainnya. Presentasi Na_2O yang relatif lebih besar dari kandungan CaO menggambarkan bahwa zeolit di daerah Toraja didominasi oleh jenis mordenit (Kartawa dkk., 2009).

Zeolit sintetik dapat dikembangkan menggunakan mineral alam Toraja yang mengandung aluminosilikat. Namun, proses sintesis ini menghadapi tantangan dalam mencapai konsistensi dan keseragaman produk yang diharapkan. Beberapa penelitian terdahulu telah mencoba berbagai metode sintesis, seperti sol-gel (Dikshit, et al., 2022), microwave (Zeng, et al, 2021), metode energi ultrasonic (Ojumu, et al, 2016), dan alkali fusi (Koshlak, 2023). Meskipun metode-metode tersebut menawarkan potensi dalam menghasilkan zeolit, hasilnya sering kali tidak sesuai dengan harapan, baik dari segi struktur kristal, kemurnian, maupun sifat fisikokimia yang diinginkan. Oleh karena itu, pendekatan sintesis yang lebih tepat diperlukan untuk mengatasi keterbatasan ini dan menghasilkan zeolit dengan kualitas yang optimal.

Percobaan sintesis zeolit menggunakan metode hidrotermal dengan aktivasi alkali menghasilkan berbagai jenis zeolit, seperti sodalit, analsim dan kankrinit (Amin, et al., 2024; Novembre dan Gimeno, 2021) berhasil disintesis dari mineral alam dengan tingkat sifat yang berbeda. Variasi parameter sintesis, termasuk penggunaan NaOH sebagai agen aktivasi, memungkinkan pembentukan zeolit dengan struktur dan karakteristik yang beragam, menunjukkan fleksibilitas pendekatan ini dalam mengoptimalkan hasil sintesis. Beberapa faktor lainnya yang mempengaruhi hasil sintesis, yaitu rasio molar Si/Al (Kordala dan Wyszowski, 2024), tinggi rendahnya konsentrasi basa, tinggi rendahnya suhu hidrotermal (Ullah et al., 2023; Mustapha et al., 2022), dan lamanya waktu hidrotermal (Murayama dkk., 2002; dan Ojha dkk., 2004).

Berdasarkan uraian di atas, maka penelitian tentang sintesis zeolit dari mineral alam Toraja dilakukan dengan menambahkan NaOH berdasarkan rasio Si/Al dengan pH basa, proses sintesis dilakukan selama 72 jam pada suhu 170 °C kemudian dikarakterisasi dengan instrumen *X-Ray Fluorescence* (XRF), *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *Fourier Transform Infrared* (FTIR).

2.3 Metode Penelitian

2.3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini telah dilaksanakan pada bulan September – November 2024. Preparasi sampel telah dilakukan di laboratorium Kimia Fisika, laboratorium Terpadu Fakultas MIPA, serta laboratorium Analisis dan Pengolahan Bahan Galian Fakultas Teknik Universitas Hasanuddin Makassar.

2.3.2 Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu: seperangkat alat gelas, neraca analitik (*Acculab*), hotplate (*Thermo*), spatula, mortar, botol semprot, autoklaf, tanur, desikator, oven, magnetik stirer (*WWR Scientific*), *X-Ray Diffraction* (XRD) (*Shimadzu XRD-7000*), *X-Ray Fluorescence* (XRF) (*Shimadzu EDX-720*), dan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR) (*Shimadzu IR Prestige 21*).

2.3.3 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu padatan NaOH (Merck), akuabides (*Onemed*), HCl 37% (Merck), kertas saring *Whatmann* No. 42, tisu (Nice), kertas label, aluminium foil, masker dan mineral alam yang diperoleh dari Tana Toraja, Sulawesi Selatan.

2.3.4 Prosedur Kerja

2.3.4.1 Preparasi Mineral Alam

Preparasi mineral alam Toraja telah dilakukan dengan cara sampel dihaluskan dan diayak dengan penyaring berukuran 200 mesh. Selanjutnya, mineral alam ditambahkan ke dalam Erlenmeyer yang berisi 200 mL akuabides. Kemudian larutan diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu ruang selama 30 menit. Larutan disaring dengan kertas saring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 2 jam. Padatan tersebut kemudian disimpan di desikator (Wardhani, dkk., 2016).

2.3.4.2 Aktivasi Mineral Alam

Mineral alam diambil 50 gram dan direndam dalam larutan HCl 1M selama 3 jam, kemudian endapannya disaring, dicuci dan dinetralkan dengan akuabides. Sampel netral (pH 7) dikeringkan pada suhu 100 °C selama 2 jam dan dikalsinasi pada suhu 500 °C selama 4 jam. Mineral setelah aktivasi kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan XRF, XRD dan FTIR.

2.3.4.3 Sintesis dan Karakterisasi Zeolit dari Mineral Alam Toraja

Tahap ini terdiri atas dua sintesis zeolit yang berbeda yaitu sintesis A dan sintesis B, pada sintesis A mineral alam yang telah diaktivasi ditimbang sebanyak 2,5 g ditambahkan NaOH sebanyak 5 g kemudian dilarutkan dengan 50 mL akuabides, diaduk terus menerus pada hot plate *stirrer* dengan kecepatan 300 rpm selama dua jam pada suhu 80 °C (Selim, et al., 2018).

Sintesis B dilakukan dengan menimbang mineral alam yang telah diaktivasi sebanyak 0,763 g dengan NaOH sebanyak 1,080 g kemudian dilarutkan dengan 18 mL akuabides kemudian diaduk hingga tercampur rata. Masing-masing larutan dipindahkan ke reaktor Autoklaf berlapis teflon 100 mL dan dipanaskan pada suhu 170 °C untuk periode waktu 72 jam dalam kondisi statis. Setelah perlakuan hidrotermal, padatan yang melekat pada dasar bejana teflon ditambahkan akuades, disaring kemudian padatannya dicuci dengan akuabides hingga pH netral, lalu dikeringkan pada suhu 100 °C. Hasil sintesis A dan sintesis B dikarakterisasi menggunakan XRD.

2.4 Hasil dan Pembahasan

2.4.1 Karakterisasi Mineral Alam Toraja

Mineral alam yang digunakan pada penelitian ini berasal dari daerah Toraja, Sulawesi Selatan (**Gambar 2.1**). Dalam pemanfaatan mineral alam untuk sintesis zeolit, kandungan mineral alam tersebut terlebih dahulu ditentukan. Analisis XRF dilakukan terhadap sampel mineral alam Toraja sebelum dan setelah dicuci dengan HCl 1M. Komposisi mineral alam ditunjukkan pada **Tabel 2.1**.

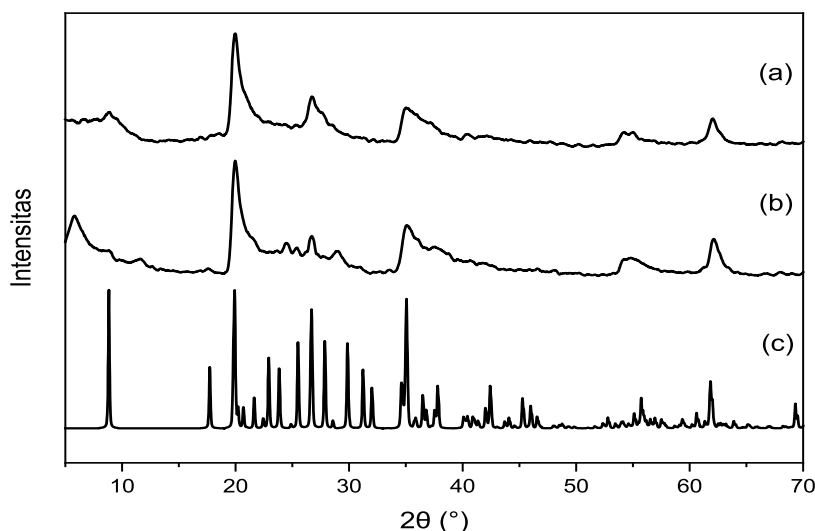


Gambar 2.1. Preparasi sampel mineral alam Toraja

Tabel 2.1. XRF mineral alam sebelum dan setelah dicuci dengan HCl 1M

Logam	Kadar (%)	
	sebelum dicuci HCl 1M	setelah dicuci HCl 1M
Si	23,003	23,749
Al	24,413	23,734
Fe	1,874	1,934
K	0,755	0,648
Ti	0,306	0,307
Ca	0,221	0,045
Mn	0,038	0,035
Zr	0,033	0,032
V	0,012	0,012
Y	0,012	0,008
Rb	0,009	0,008
Zn	0,006	0,006
Cu	0,006	0,006
Sr	0,007	0,003

Kadar logam dalam mineral alam Toraja, terutama Si^{4+} dan Al^{3+} mengalami perubahan setelah pencucian dengan HCl 1M. Setelah proses ini, kadar logam Si^{4+} meningkat, sedangkan kadar logam Al^{3+} menurun. Menurut Jia et al. (2019), kalsinasi pada suhu 500 °C dapat memutus ikatan Al, sehingga kandungan Al^{3+} berkurang dan menyebabkan cacat dalam struktur zeolit. Selain itu, pergerakan Si yang kurang stabil membuatnya menempati posisi Al yang hilang, sehingga konsentrasi Si^{4+} meningkat setelah pencucian dengan HCl 1M. Hal ini juga didukung dari pola difraksi mineral alam sebelum aktivasi HCl 1M (**Gambar 2.2b**).



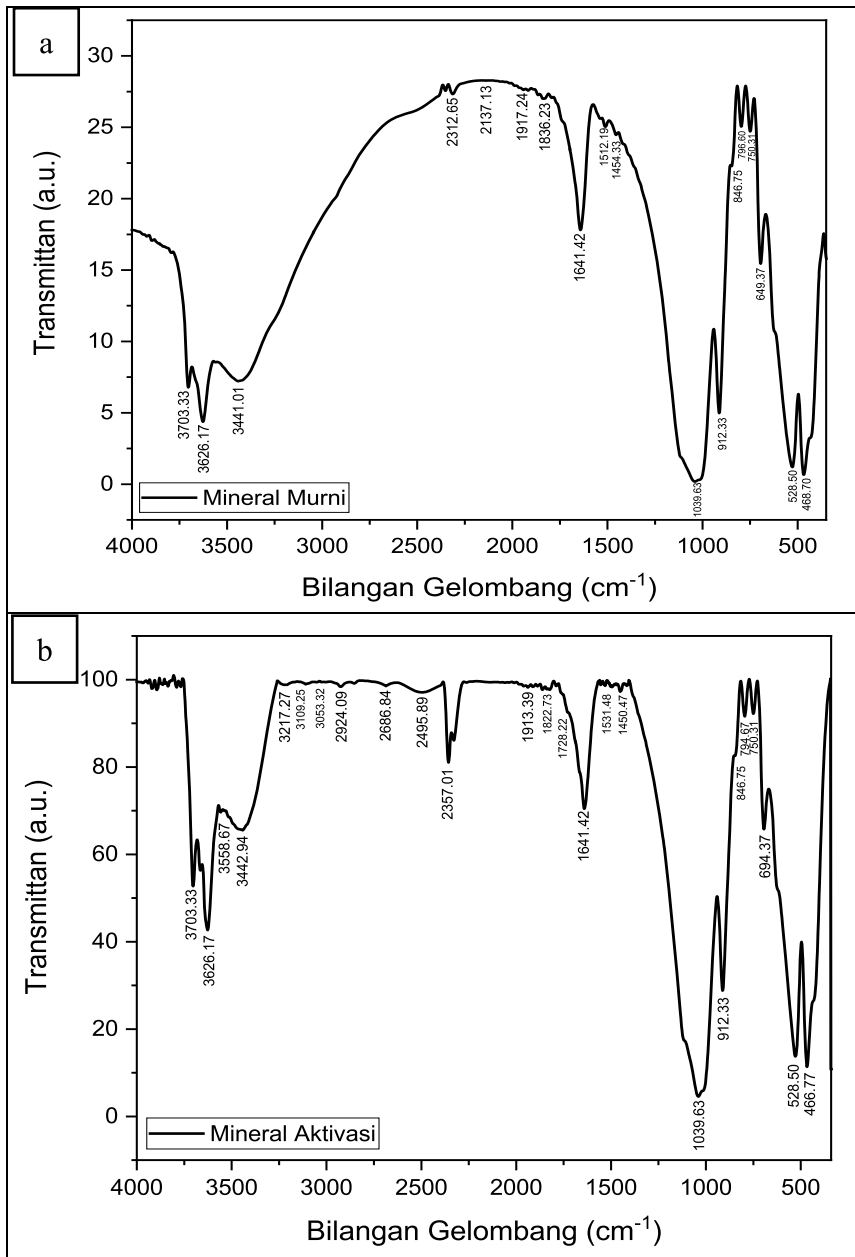
Gambar 2.2. Pola difraksi XRD a) mineral alam Toraja setelah aktivasi, b) mineral alam Toraja sebelum aktivasi dan c) difraktogram standar untuk fasa muskovit (file COD 96-901-2888)

Mineral alam Toraja sebelum aktivasi memiliki puncak-puncak yang ada pada muskovit, klorit, dan kuarsa. Beberapa puncak pada $2\theta = 5.88^\circ, 19.98^\circ, 28.92^\circ, 54.56^\circ$ dan 62.14° yang muncul pada sampel dapat diubah dengan menggunakan HCl 1M yang berfungsi sebagai agen aktivasi untuk menghilangkan pengotor yang ada pada sampel (Tan, et al., 2017; Liu dan Pan, 2013) sehingga luas permukaan dapat meningkat dan pori-pori terbuka (Side, et al., 2023). Sampel mineral alam Toraja setelah aktivasi dengan HCl 1M (**Gambar 2.2a**) merupakan mineral yang bersifat kristalin dengan munculnya puncak-puncak khas pada nilai $2\theta = 19.99^\circ, 26.20^\circ, 34.99^\circ, 54.90^\circ$ dan 62.02° . Analisis kualitatif dapat dilakukan dengan membandingkan pola difraksi mineral alam Toraja dengan difraktogram standar untuk fasa muskovit (file COD 96-901-2888). Puncak khas muskovit berada pada $2\theta = 19.99^\circ$ dan kedua sampel memiliki puncak khas tersebut. Data difraktogram mineral alam setelah aktivasi diberikan pada **Tabel 2.2**.

Tabel 2.2. Data difraktogram mineral alam setelah aktivasi

No.	Data COD (2θ)	Data Puncak XRD (2θ)	Indeks Miller	FWHM	d [Å]
1	19.99	19.99	002	0.6400	4.45
2	26.70	26.20	003	1.4550	3.34
3	34.98	34.99	004	1.2263	2.56
4	55.10	54.90	006	0.8728	1.66
5	62.02	62.02	008	1.0188	1.50

Hasil ini didukung oleh pola spektrum FTIR mineral alam Toraja (**Gambar 2.3a**), yang menunjukkan Spektrum FTIR muskovit seperti yang dilaporkan oleh Selim, et al. (2018), memperlihatkan puncak di daerah 450 cm^{-1} hingga 1100 cm^{-1} yang menunjukkan adanya serapan kuat Si-O dan tekuk O-H. Pita serapan pada bilangan gelombang 468 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi tekuk Si-O-Si dan serapan pada 528 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk Al-O-Al yang sesuai yang dilaporkan oleh Janek, et al. (2009). Pita serapan 694 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus fungsi Si-OH dan pita serapan pada 912 cm^{-1} milik gugus fungsi Al-OH. Pita serapan pada daerah sekitar 3400 cm^{-1} dihasilkan oleh adanya gugus hidroksil (Herrera, et al., 2021). Pola spektrum FTIR (**Gambar 2.3b**) memiliki puncak serapan di daerah serapan $450 - 1950\text{ cm}^{-1}$ yang mirip dengan puncak serapan pada mineral sebelum aktivasi, hal itu menandakan bahwa pencucian dengan menggunakan HCl tidak merusak struktur Si-O-Si dan Al-O-Al (Liu dan Pan, 2013) pada mineral alam Toraja yang digunakan sebagai sumber aluminosilikat dalam sintesis zeolit. Menurut Sabalova, et al. (2018), HCl 1M dapat melarutkan sebagian matriks mineral dan menyebabkan perubahan struktural pada sampel sehingga pada daerah 2300 cm^{-1} hingga daerah 3400 cm^{-1} muncul beberapa puncak yang disebabkan oleh aktivasi dengan menggunakan HCl 1M (Alvand, et al., 2024).



Gambar 2.3. Spektrum FTIR a) mineral alam Toraja sebelum aktivasi dan b) mineral alam setelah aktivasi HCl 1M

Tabel 2.3. menunjukkan puncak-puncak serapan yang diperoleh dari spektra mineral alam sebelum dan setelah aktivasi.

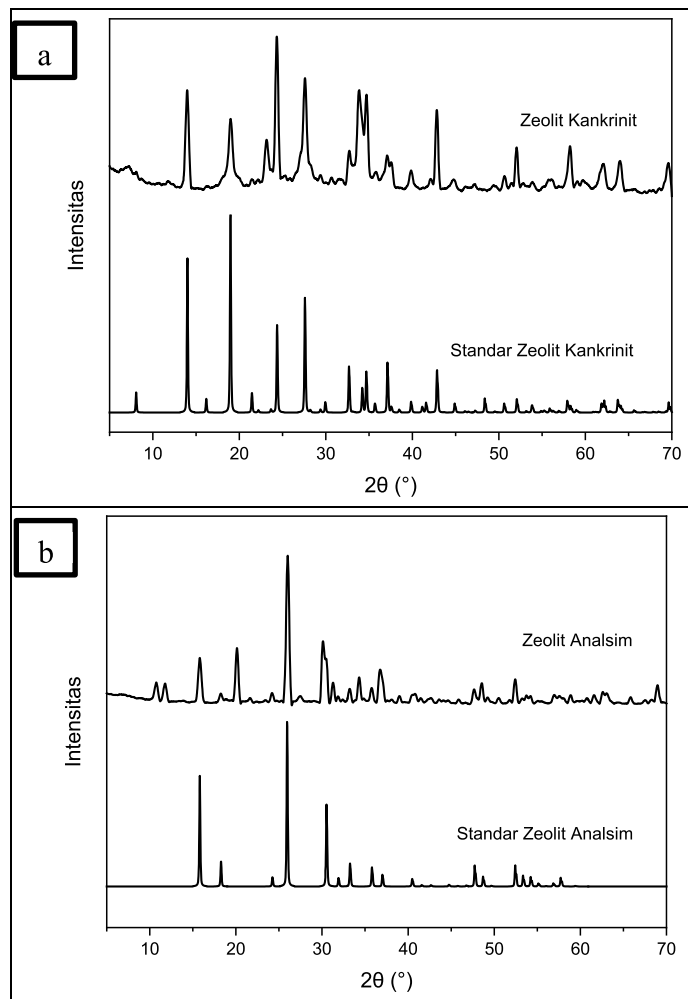
Tabel 2.3. Data FTIR mineral alam sebelum dan setelah aktivasi HCl 1M

Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Gugus Fungsi
3700 – 3600	Vibrasi O-H regangan pada gugus hidroksil dalam struktur muskovit.
1100 – 1000	Vibrasi regangan Si-O-Si (silika).
1000 – 950	Vibrasi regangan Si-O-Al (aluminosilikat).
900 – 800	Vibrasi regangan Si-OH dan Al-OH
700 – 600	Vibrasi regangan Al-O-Al
500 – 400	Vibrasi tekukan Si-O-Si

Dari hasil karakterisasi secara keseluruhan, mineral alam Toraja berupa mineral muskovit yang dapat dihilangkan pengotornya dengan HCl 1M sehingga nilai pemanfaatan mineral alam ini dapat ditingkatkan menjadi zeolit melalui proses hidrotermal dengan mempertimbangkan pengaruh rasio molar Si/Al, suhu hidrotermal, pH larutan dan lama waktu hidrotermal.

2.4.2 Sintesis dan Karakterisasi Zeolit dari Mineral Alam Toraja

Secara umum prosedur ini melibatkan langkah penambahan dan pengadukan secara bersamaan pada larutan yang berisikan mineral alam, NaOH dan aquades. Natrium hidroksida sebagai agen mineralisasi (Wang, et al., 2007). Sintesis A dilakukan pada suhu 170 °C selama 72 jam menghasilkan zeolit kankrinit sebagai fasa tunggal yang sesuai dengan laporan sebelumnya (Selim, et al., 2018; Ifeoma, et al., 2022). disertai dengan puncak-puncak difraksi yang signifikan (**Gambar 2.4a**), yang terletak pada $2\theta = 19.0^\circ$, 24.0° , dan 27.1° yang bersesuaian dengan puncak (110); (210); (211) yang khas untuk zeolit kankrinit standar 24.0° (JCPDS No. 01-087-1523).



Gambar 2.4. Pola difraksi XRD a) sintesis A dan b) sintesis B

Sintesis B menghasilkan zeolit analsim (**Gambar 2.4b**) dengan puncak difraksi yang tajam pada $2\theta = 15.8^\circ$, 27.5° , dan 30.9° yang bersesuaian dengan bidang kristal (211); (400); dan (511) dengan analsim standar $2\theta = 27.5^\circ$ (JCPDS No. 41-1478). Hal ini dapat diperoleh dengan mengatur rasio Si/Al. Oleh karena itu, rasio tersebut mempengaruhi pembentukan fase kristal dan kristalisasi zeolit. Natrium hidroksida berperan penting terhadap pembentukan zeolit. Meningkatnya konsentrasi NaOH mengakibatkan semakin banyak SiO_2 yang membentuk kankrinit sehingga fasa analsim berubah menjadi fasa kankrinit (Lee, et al., 2000).

2.5 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa mineral alam Toraja mengandung mineral muskovit dengan kandungan SiO_2 (49,293%) dan Al_2O_3

(46,114%) yang dapat diubah dengan menggunakan metode hidrotermal pada suhu 170 °C selama 72 jam untuk menghasilkan zeolit kankrinit dan analsim.

2.6 Daftar Pustaka

- Alvand, M., Ma, Z., Kokate, R., Kumar, P.V., Pan, J., Amal, R., Lovell, E.C., and Jalili, A.R. 2024. Uncovering the role of vanadium-doped Ni₂P for low concentration urea oxidation. *Chemical Engineering Journal*. 500: 157130. DOI: 10.1016/j.cej.2024.157130
- Amin, I.I., Wahab, A. W., Mukti, R.R., and Taba, P. 2023. Synthesis and characterization of zeolite type ANA and CAN framework by hydrothermal method of Mesawa natural plagioclase feldspar. *Applied Nanoscience*. pages 1-10. DOI:10.1007/s13204-022-02756-4.
- Csaba, L., and Buia, G. 2009. Zeolites – “The Stones That Boil” – A Natural Way of Cleaning Up Nature. *Annals of the University of Petroșani, Mining Engineering*, 10. DOI: <https://www.researchgate.net/publication/281748803>.
- Derbe, T., Temesgen, S., and Bitew M. 2021. A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites. *Advances in Materials Science and Engineering*. 6637898: 1-17. DOI: 10.1155/2021/6637898
- Dikshit, A.K., Chugh, K., Chaturvedi, S.K., and Mohapatra, B.N. 2022. Synthesis of mesoporous phase materials via Sol-gel process using Indian cementitious raw material. *material today proceedings*, 62(2): 1132-1138. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.04.326.
- Herrera, C.A.R., Cruz-Cruz, I., Cedeno, I.H.J., Romero, O.M., and Zuniga, A.E. 2021. Influence of the Epoxy Resin Process Parameters on the Mechanical Properties of Produced Bidirectional [±45°] Carbon/Epoxy Woven Composites. *Polymers* 13: 1273. DOI: 10.3390/polym13081273
- Ifeoma, V.J., Aidan, M.D., Abdallah, A., Svetlana, M., and Lubomira, T. 2022. Scalable Solvent-free Synthesis of Aggregated Nanosized single-phase Cancrinite Zeolite. *Materials Today Communications*, 32: 103879, 1-6. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.103879.
- Janek, M., Bugar, I., Lorenc, D., Szocs, V., Velic, D., Chorvat, D. 2009. Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Selected Layered Silicates Clays and Clay Minerals, 57(4): 416–424. DOI: 10.1346/CCMN.2009.0570402.
- Jhang, J.H., and Altman, I. 2019. Water Chemistry on Two-Dimensional Silicates Studied by Density Functional Theory and Temperature-Programmed Desorption. *Surface Science*, 679: 99-109. DOI: 10.1016/j.susc.2018.08.026.
- Jia, X., Khan, W., Wu, Z., Choi, J., and Yip, A.C.K. 2019. Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies. *Advanced Powder Technology*, 30: 467–484. DOI: 10.1016/j.appt.2018.12.014.
- Kartawa, W., and Kusumah, K. D. 2006. Potensi Zeolit di Daerah Sangkaropi-Mendila, Tana Toraja, Sulawesi Selatan. *Jurnal Geologi dan Sumberdaya Mineral*. 16(6), 371-386. DOI: 10.33332/jgsm.geologi.v16i6.377.

- Kartawa, Wawa and Kusuma, Kusdji, D. 2009. Potensi Zeolit di Daerah Sangkaropi-Mendila, Tana Toraja, Sulawesi Selatan. Badan Geologi Pusat Survei Geologi Departemen Energi dan Sumber Daya Mineral. Bandung.
- Kordala, N., and Wyszowski, M. 2024. Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications. *Molecules*, 29: 1069. DOI: 10.3390/molecules29051069.
- Koshlak, H. 2023. Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash Using Alkaline Fusion and Its Applications in Removing Heavy Metals. *Materials*, 16: 4837. DOI: 10.3390/ma16134837
- Lee, M.G., Yi, G., Ahn, B.J., and Roddick, F. 2000. Conversion of Coal Fly Ash into Zeolite and Heavy Metal Removal Characteristics of the Products. *Korean J. Chem. Eng.*, 17(3), 325-331. DOI: 10.1007/BF02699048.
- Lestari, W.W., Hasanah, D.N., Putra, R., Mukti, R.R., and Nugrahaningtyas, K.D. 2018. Transformation of Indonesian Natural Zeolite into Analcime Phase under Hydrothermal Condition. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 349, 012068. DOI: 10.1088/1757-899X/349/1/012068.
- Liu Y., and Pan, H. 2013. Hydrogen Storage Materials. *Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells*. p377-405. DOI: 10.1016/B978-0-444-53880-2.00018-1
- Manoharmayum, V.S., and Ningombam, D. 2024. Zeolites as versatile material for sustainable water purification: a review. *EQA - International Journal of Environmental Quality*. 65: 25-34. DOI: 10.6092/issn.2281-4485/20297.
- Montesano, G., Cappelletti, P., Caputo, D., Liguori, B., Campanile, A., and Rispoli, C. 2022. Mineralogical and Technological Characterization of Zeolites from Basin and Range as Pozzolan Addition of Cement. *Materials* 15, 2684. DOI: 10.3390/ma15072684.
- Murayama, N., Yamamoto, H., and Shibata, J. 2002. Mechanism of Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash by Alkali Hydrothermal Reaction. *International Journal Mineral Processing* 64 (1), 1-17. DOI: 10.1016/S0301-7516(01)00046-1.
- Mustapha, S.I., Aliyu, U., Bux, F., and Isa, Y.M. 2022. Catalytic hydrothermal liquefaction of nutrient-stressed microalgae for production of high-quality bio-oil over Zr-doped HZSM-5 catalyst. *Biomass and Bioenergy*, 163(9): 106497. DOI: 10.1016/j.biombioe.2022.106497.
- Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S.M., and Issaabadi, Z. 2019. Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications. *Interface Science and Technology*, 28. DOI: 10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7
- Novembre, D. and Gimeno, D. 2021. Synthesis and characterization of analcime (ANA) zeolite using a kaolinitic rock. *Scientific Reports*. 11:13373 pages 1-10. DOI: 10.1038/s41598-021-92862-0.
- Ojha, K., Pradhan, N., and Samanta, A. N. 2004. Zeolite from Fly Ash: Synthesis and Characterization. *Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences*. 27(6), 555-564. DOI: 10.1007/BF02707285.

- Ojumu, T. V., Du Plessis, P. W., & Petrik, L. F. (2016). Synthesis of zeolite A from coal fly ash using ultrasonic treatment – A replacement for fusion step. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 342-349. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.017>
- Rios, C.A., Williams, C.D., Maple, M.J. 2007. Synthesis of Zeolites and Zeotypes by Hydrothermal transformation of Kaolinite and Metakaolinite. *BISTUA*. 5(1): 15-26. DOI: <https://www.researchgate.net/publication/32117077>.
- Sabalova, V., Brinek, A., and Sladek, V. 2018. The effect of hydrochloric acid on microstructure of porcine (*Sus scrofa domestica*) cortical bone tissue. *Forensic Science International* 291: 260-271. DOI: 10.1016/j.forsciint.2018.08.030.
- Selim, A.Q., Mohamed, E.A., Seliem, M.K., Zayed, A.M. 2018. Synthesis of sole cancrinite phase from raw muskovit: Characterization and optimization. 762: 653-667. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.05.195.
- Side, S., Putro, S.E., Pratiwi, D.E., Rahma, A., and Rahman, A. 2023. The Effect of Acid Treatment on The Characteristics of Modernite Zeolite. *Jurnal Sainsmat*, 12 (2): 114-123. ISSN 2579 - 5686.
- Sulistiyani, M., dan Huda, N., 2018. Perbandingan Metode Transmisi dan Reflektansi pada Pengukuran Polistirena Menggunakan Instrumentasi Spektroskopi Fourier Transform Infrared. *Indonesian Journal of Chemical Science* 7(2): 195-198. DOI: 10.15294/IJCS.V12I2.72451.
- Tan, I.A.W., Abdullah, M.O., Lim, L.L.P., and Yeo, T.H.C. 2017. Surface Modification and Characterization of Coconut Shell-Based Activated Carbon Subjected to Acidic and Alkaline Treatments. *Journal of Applied Science and Process Engineering*, 4(2). e-ISSN: 2289-7771.
- Ullah, S., Khalid, R., Rehman, M. F., Irfan, M. I., Abbas, A., Alhoshani, A. et al., 2023. Biosynthesis of phyto-functionalized silver nanoparticles using olive fruit extract and evaluation of their antibacterial and antioxidant properties. *Frontiers in Chemistry*, 11, 1–14. DOI: 10.3389/fchem.2023.1202252.
- Utada, M. 2001. Zeolites in Hydrothermally Altered Rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 45(1): 305-322. DOI: 10.2138/rmg.2001.45.10.
- Wang, Y., Lin, M., and Tuel, A. 2007. Hollow TS-1 crystals formed via a dissolution–recrystallization process. *Microporous and Mesoporous Materials*. 102: 80–85. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.12.019.
- Wang, Shaobin, and Peng, Yuelian. 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 156(1): 11-24. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.029.
- Zeng, X., Hu, X., Song, H., Xia, G., Shen, Z.Y., Yu, R and Moskovits, M. 2021. Microwave synthesis of zeolites and their related applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. Volume 323, August 2021, 111262. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111262