

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Ekstraksi Daun Sawo Duren (*Chrysophyllum cainito*)

Pengambilan senyawa tertentu dari daun sawo duren diperlukan metode ekstraksi. Tahapan awal ekstraksi daun sawo duren yaitu dengan mencuci bersih daun sawo duren yang bertujuan menghilangkan semua kotoran yang menempel pada daun. Kemudian daun sawo duren dikeringkan bertujuan untuk menghilangkan kadar air pada daun setelah kering lalu dihaluskan didalam *blender* untuk memperkecil ukuran partikel karena semakin kecil ukuran partikel, maka semakin besar kontak antara daun sawo duren dengan pelarut. Sehingga proses ekstraksi akan lebih mudah. Daun sawo duren yang telah dihaluskan kemudian dicampurkan dengan etanol yang berfungsi sebagai pelarut dimana etanol merupakan pelarut yang bersifat polar, universal, dan mudah diperoleh. Berdasarkan penelitian Zulaikha, (2015) pengaruh pelarut etanol dalam ekstraksi daun sawo duren menghasilkan persen peredaman radikal bebas terbesar yaitu 91 % dibandingkan dengan menggunakan pelarut air hal ini menandakan daun sawo duren memiliki aktivitas antioksidan yang tinggi didukung dengan senyawa metabolit sekunder dalam daun seperti flavonoid dan fenolik. Selain itu kandungan senyawa kimia yang terdapat dalam daun sawo duren merupakan metabolit sekunder yang juga bersifat polar, sehingga penggunaan etanol sebagai pelarut dalam mengekstraksi daun sawo duren akan meningkatkan efektivitas senyawa kimia yang terkandung dalam daun sawo duren Pangestuty, (2016). Gillespie dkk, (2001).

Daun sawo duren yang telah dicampurkan dengan etanol kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu 70°C selama 2 jam yang bertujuan untuk mempercepat kontak antara daun sawo duren dengan etanol (Matinise, dkk 2018). Ekstrak yang diperoleh disimpan dalam lemari es agar tidak berbau dan mencegah timbulnya mikroba yang tidak diinginkan yang ada pada ekstrak. (Maharani, 2012)



Gambar 4.1 Ekstrak Daun Sawo Duren

Hasil skrining fitokimia pada daun sawo duren yang telah dilakukan menunjukkan daun sawo duren mengandung flavonoid, fenolik dan tanin dengan aktivitas antioksidan. Senyawa-senyawa fitokimia yang terdapat dalam ekstrak daun sawo duren tersebut berperan sebagai agen pereduksi yang memediasi biosintesis struktur nano seng ferit ($ZnFe_2O_4$).

4.2 Uji Fitokimia Ekstrak Daun Sawo Duren (*Chrysophyllum cainito*)

Uji fitokimia pada penelitian ini dilakukan secara kualitatif dengan mengamati perubahan warna yang terjadi pada sampel. Pada uji fitokimia yang telah dilakukan daun sawo duren (*Chrysophyllum cainito*) mengandung flavonoid dan hasil sebagai berikut:

Tabel 4.1 Skirining fitokimia ekstrak daun sawo duren

Golongan senyawa	Hasil	Keterangan
Flavonoid	Terjadi perubahan menjadi warna jingga	+ (Positif)
Tanin	Terjadi perubahan warna menjadi biru kehitaman	+ (Positif)

Berdasarkan data hasil pengujian pada Tabel 4.1 menunjukkan bahwa ekstrak daun sawo duren mengandung flavonoid, dan tanin. Hal ini sesuai dengan penelitian Zuhro (2015) bahwa daun sawo duren memiliki kandungan senyawa flavonoid.

4.3 Sintesis ZnFe₂O₄

ZnFe₂O₄ merupakan salah satu material semikonduktor yang dapat digunakan sebagai katalis pada proses fotodegradasi zat warna, karena mempunyai celah energi yang kecil dan stabil terhadap cahaya (Nurhasanah dkk, 2018). Kedua ion tersebut akan bereaksi dengan ekstrak daun sawo duren yang berfungsi sebagai bioreduktor kemudian campuran tersebut diaduk menggunakan *magnetic stirrer* agar bereaksi dengan cepat disertai penambahan NaOH 0,1 M yang bertindak sebagai prekursor terbentuknya endapan.



Gambar 4.2 Serbuk ZnFe₂O₄ hasil sintesis

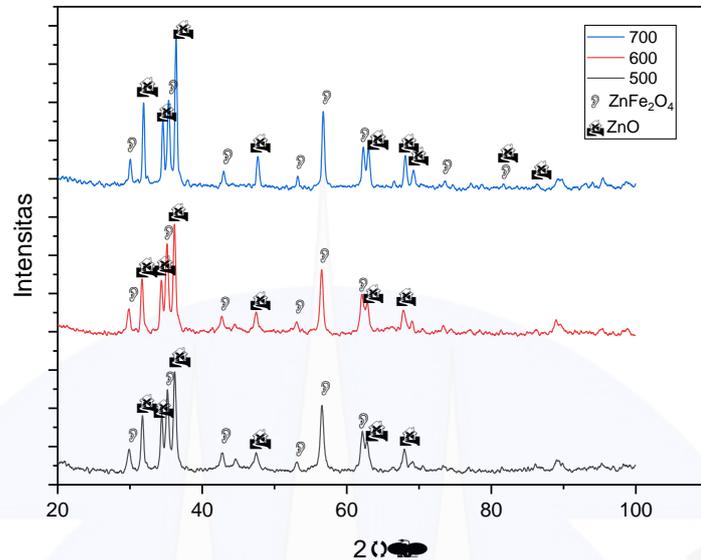
Setelah itu campuran didekantasi yang bertujuan untuk memisahkan antara endapan dan cairan dengan cara menuangkan ke wadah lain secara perlahan-lahan sehingga endapan terpisah dari cairan. Endapan hasil dekantasi selanjutnya disaring lalu dimasukkan ke dalam oven yang bertujuan menghilangkan kadar air yang terkandung dalam padatan. Endapan yang sudah kering selanjutnya dihaluskan dengan cara digerus untuk memperkecil ukuran partikel. Setelah itu endapan dikalsinasi dengan variasi suhu selama 2 jam yang bertujuan memanaskan suatu bahan dengan suhu tinggi tanpa adanya pelelehan sehingga partikel yang dihasilkan menjadi optimum (Megawati dkk, 2019). Hasil dari proses kalsinasi diperoleh endapan berwarna coklat yang menandakan bahwa ZnFe₂O₄ sudah terbentuk (Fandi dkk, 2016).

4.4 Karakterisasi ZnFe₂O₄

4.4.1 Analisa Difraksi Sinar-X (XRD)

Karakterisasi material hasil sintesis menggunakan XRD bertujuan untuk mengidentifikasi terbentuknya fasa dan ukuran kristal ZnFe₂O₄ pada suhu

kalsinasi 500°C, 600°C, dan 700°C. Hasil yang diperoleh berupa pola puncak difraksi hubungan antara intensitas dengan pergeseran sudut difraksi 2θ yang disajikan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Pola XRD ZnFe_2O_4 dari suhu (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C

Berdasarkan Gambar 4.3 pola difraksi XRD pada ZnFe_2O_4 diketahui bahwa perlakuan pada tiga suhu kalsinasi diperoleh fasa ZnFe_2O_4 dan ZnO hal ini ditandai dengan nilai 2θ : 29,99°; 35,34°; 42,89°; 53,23°; 52,80°; 62,27°; 68,08°; 81,65°. Menunjukkan bahwa terbentuknya ZnFe_2O_4 sesuai dengan referensi struktur (JCPDS No: 00-022- 1012). Kemudian pada suhu kalsinasi 500°C dan suhu 600°C jumlah puncak fasa ZnFe_2O_4 lebih sedikit dibandingkan dengan puncak fasa ZnO dengan nilai 2θ : 31,69°; 34,29°; 47,45°; 56,54°; 67,88° berdasarkan referensi struktur (JCPDS No : 00-036-1457). Oleh karena itu pada suhu kalsinasi 700°C dalam pembentukan ZnFe_2O_4 menggunakan ekstrak sawo duren dianggap sebagai suhu optimun hal ini disebabkan pada suhu 700°C banyaknya terbentuk fasa ZnFe_2O_4 dibandingkan fasa ZnO yang ditandai dengan jumlah puncak kristal pada Gambar 4.6 kemudian didukung oleh penelitian matinise (2018) dalam sintesis ZnFe_2O_4 menggunakan ekstrak *Mongoria Oleifera* dimana suhu kalsinasi 500°C menunjukkan fasa murni ZnO sehingga tidak terbentuknya ZnFe_2O_4 pada suhu tersebut. Pada karakterisasi XRD tidak hanya

digunakan untuk menentukan terbentuk atau tidak nya ZnFe_2O_4 , tetapi dapat juga digunakan untuk menentukan ukuran partikel. Berdasarkan perhitungan menggunakan rumus *Scherrer* diperoleh ukuran partikel ZnFe_2O_4 yang ditampilkan pada tabel berikut :

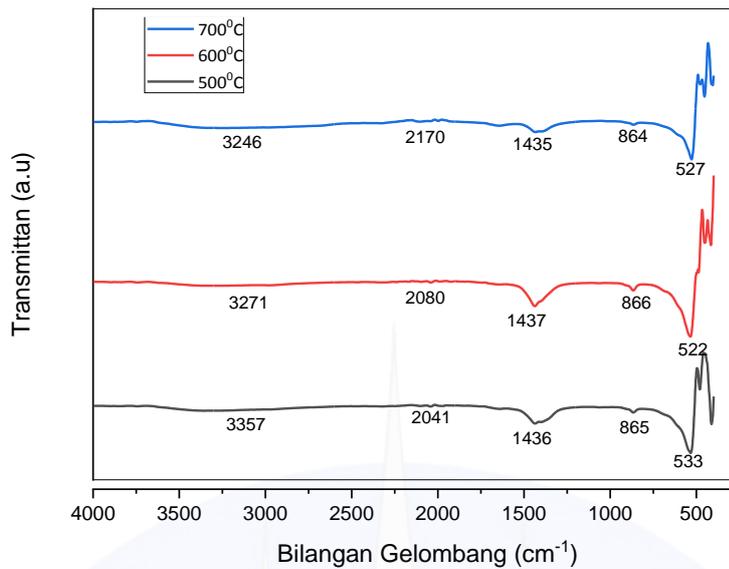
Tabel 4.2 Ukuran Partikel ZnFe_2O_4 variasi suhu 500°C, 600°C, 700°C

Suhu (°C)	Ukuran Partikel Rata-rata (nm)
500	30, 44 nm
600	34, 66 nm
700	40, 09 nm

Berdasarkan Tabel 4.2 menunjukkan bahwa peningkatan suhu kalsinasi menyebabkan ukuran partikel rata-rata ZnFe_2O_4 semakin besar hal ini disebabkan aktivitas partikel meningkat sebagai akibat dari pengaruh termal selama proses sintesis. Selain itu ukuran partikel rata-rata dipengaruhi oleh nilai FWHM dengan menunjukkan intensitas yang kuat dan lebar puncak yang sempit mengindikasikan meningkatnya suhu reaksi maka kristalinitas ZnFe_2O_4 juga akan semakin meningkat (Subashini, dkk 2018). Berdasarkan perhitungan pada lampiran 5 hal ini sesuai dengan penelitian Mutmainnah, dkk (2015) yaitu pengaruh ukuran partikel terhadap struktural dan sifat kemagnetan nanopartikel seng ferit (ZnFe_2O_4) Selain itu Aidil (2014) telah berhasil mensintesis $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ dengan ukuran kristal ZnFe_2O_4 lebih besar yaitu 80,65 nm dibandingkan ukuran partikel ZnO yaitu 29,35 nm

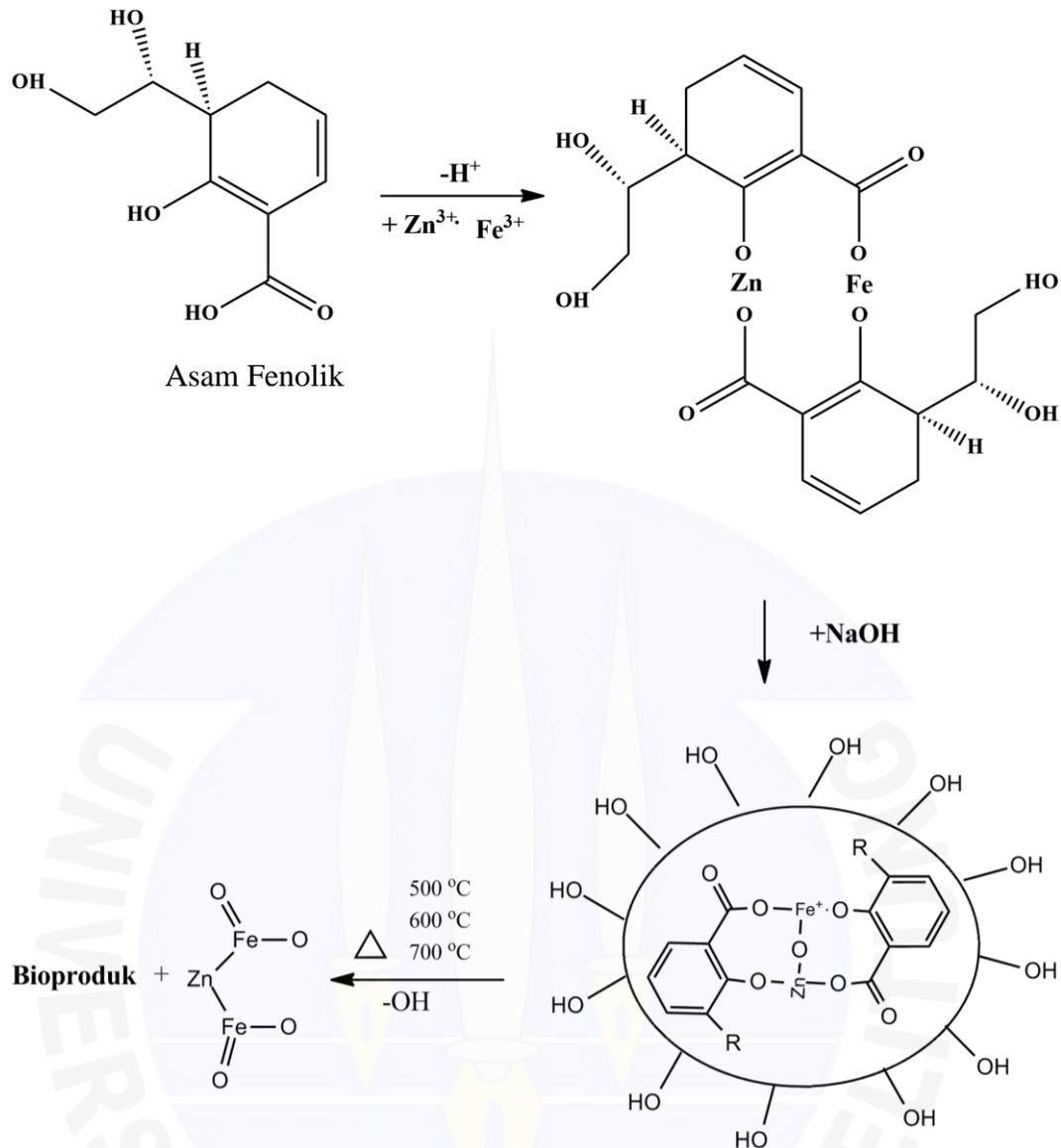
4.4.2 Analisis FTIR (*Fourier Transform Infra Red*)

Sampel ZnFe_2O_4 selanjutnya dianalisis menggunakan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi dari ZnFe_2O_4 yang terbentuk dengan variasi suhu kalsinasi 500°C, 600°C, dan 700°C. Spektra FTIR ditampilkan sebagai berikut:



Gambar 4.4 Spektrum FTIR sintesis ZnFe_2O_4 pada suhu kalsinasi 500°C , 600°C , dan 700°C

Gambar 4.4 menunjukkan adanya pita serapan ZnFe_2O_4 yang memiliki intensitas tinggi dan pergeseran ke bilangan gelombang 533 cm^{-1} , 522 cm^{-1} , 527 cm^{-1} sesuai dengan mode vibrasi ikatan logam oksigen (Zn-O-Fe) (Mayedewa, dkk 2017). Pergeseran bilangan gelombang ini disebabkan oleh peningkatan suhu pada proses kalsinasi. Kemudian pada bilangan gelombang 865 cm^{-1} , 866 cm^{-1} , 864 cm^{-1} adanya gugus Zn-O mengalami *stretching* dan pada bilangan gelombang 1435 cm^{-1} , 1437 cm^{-1} , dan 1436 cm^{-1} masing-masing menunjukkan adanya regangan Zn-O-Zn. Sedangkan bilangan gelombang berturut-turut 2041 cm^{-1} , 2080 cm^{-1} , 2170 cm^{-1} adanya gugus vibrasi C-H siklik yang menegaskan adanya kandungan senyawa kimia yang terkandung di dalam daun sawo duren (Matinise dkk, 2018). Berdasarkan spektrum FTIR pada Gambar 4.7 adanya juga bilangan gelombang 3357 cm^{-1} , 3271 cm^{-1} , 3246 cm^{-1} pada sampel yang menunjukkan adanya vibrasi ulur – OH (hidroksil/fenol) yang dihasilkan oleh gugus fenol (Suresh dkk, 2016). Oleh karena itu munculnya gugus-gugus ikatan tersebut membuktikan bahwa sintesis nanopartikel ZnFe_2O_4 telah terbentuk. Adapun mekanisme pembentukan ZnFe_2O_4 ditunjukkan pada gambar 4.7.

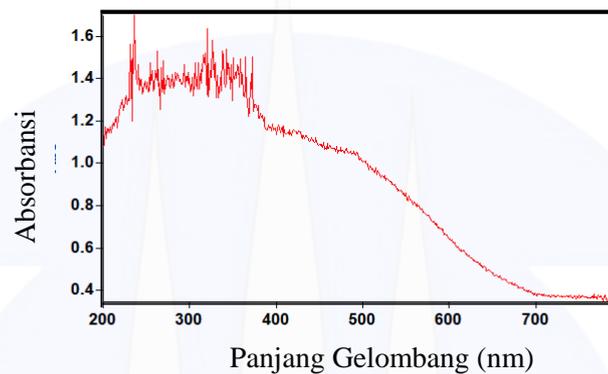


Gambar 4.5 Mekanisme pembentukan ZnFe_2O_4 (Matinise dkk, 2018)

Esktrak daun dawo duren yang mengandung senyawa fenolik memiliki gugus hidroksil dimana ketika bereaksi dengan ion Zn^{2+} dan Fe^{3+} terjadi pelepasan ion H^+ yang mengakibatkan terjadinya reduksi ion Zn (Zn^{2+} menjadi Zn^+) dan akhirnya menjadi Zn^0 serta ion Fe (Fe^{3+} menjadi Fe^{2+}) dan akhirnya menjadi Fe^+ . Kemudian penambahan NaOH menyebabkan terbentuknya endapan dan pemanasan suhu tinggi mengakibatkan gugus hidroksil terlepas hingga terbentuknya ZnFe_2O_4 .

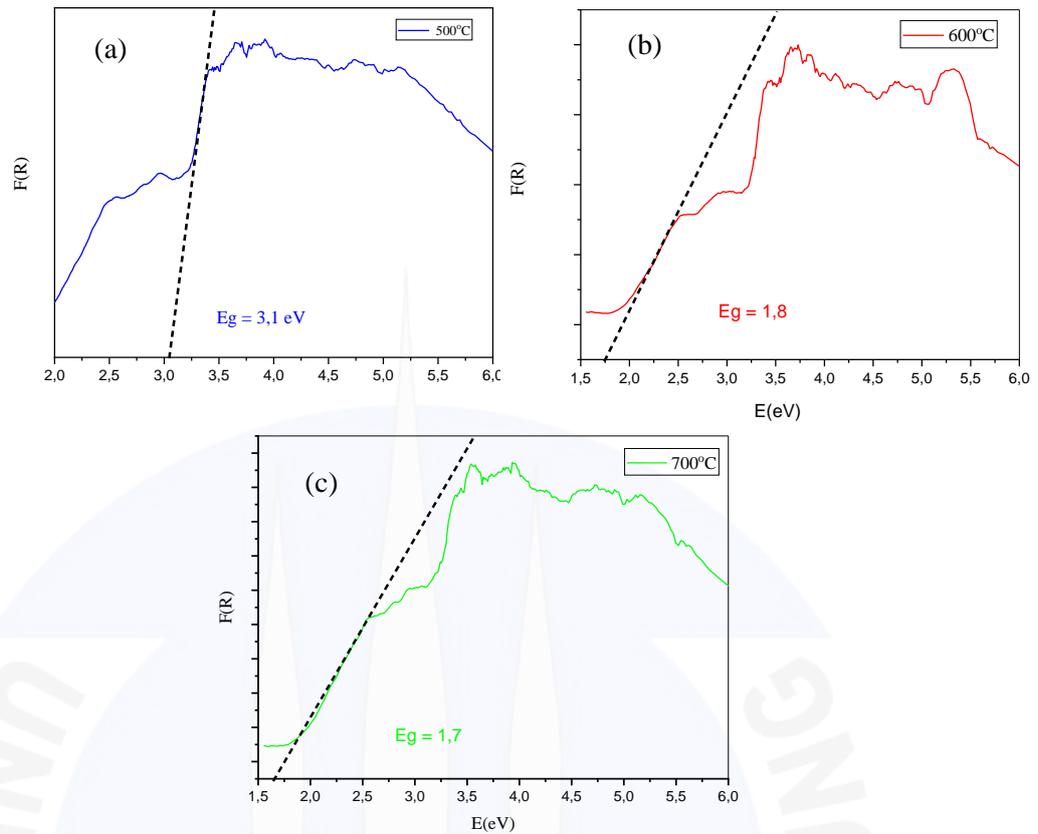
4.4.3 Analisis UV-Vis *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (UV-Vis DRS)

UV-Vis DRS dilakukan untuk menentukan besarnya celah energi yang dihasilkan oleh semikonduktor yang disintesis. Energi gap adalah celah energi antara pita valensi yang terisi elektron dan pita konduksi kosong dari elektron. Pengukuran energi celah pita semikonduktor ZnFe_2O_4 hasil sintesis dilakukan dengan rentang panjang gelombang 200 - 800 nm dan diperoleh nilai absorbansi dan reflektansi sehingga dapat diukur celah pitanya. Berikut hasil pengukuran serapan panjang gelombang ZnFe_2O_4 pada gambar 4.6:



Gambar 4.6 Serapan panjang gelombang ZnFe_2O_4

Berdasarkan hasil pengukuran pada gambar 4.6 menunjukkan penyerapan maksimum ZnFe_2O_4 terdapat pada daerah panjang gelombang 200-500 nm. Hal tersebut sesuai dengan penelitian Nurhasanah, dkk (2018) dimana absorbansi ZnFe_2O_4 terlihat maksimal pada panjang gelombang dengan rentang 200-600 nm yang menunjukkan bahwa ZnFe_2O_4 mampu mengabsorpsi cahaya UV C 100-280 nm kemampuan absorpsi tersebut menandakan ZnFe_2O_4 mempunyai aktivitas fotokatalitik terhadap cahaya UV C yang sesuai dengan celah energinya. Perhitungan energi celah pita ZnFe_2O_4 menggunakan metode *Kubelka-Munk Plot*. Dimana energi celah pita diperoleh melalui grafik hubungan $h\nu$ pada keadann $(k/s) = 0$, yang diperoleh melalui persamaan regresi linier kurva tersebut. Adapun nilai energi celah pita ZnFe_2O_4 yang berhasil di sintesis menggunakan 3 variasi waktu adalah sebagai berikut:



Gambar 4.7 Grafik energi celah pita $ZnFe_2O_4$ variasi suhu (a) 500°C, (b) 600°C, dan (c) 700°C

Berdasarkan grafik hubungan $F(R)$ dan E (eV) pada Gambar 4.7 diketahui peningkatan suhu kalsinasi menyebabkan nilai energi celah pita menjadi sempit dari 3,1 eV menjadi 1,7 eV adanya perbedaan nilai energi celah pita diantara ketiga variasi suhu disebabkan oleh komposisi $ZnFe_2O_4$ dan faktor suhu proses kalsinasi dimana saat semakin tinggi suhu membuat ion-ion Fe semakin reaktif, maka kemampuan Fe untuk mensubstitusi ke dalam kristal ZnO juga akan semakin meningkat yang membuat nilai energi celah pita lebih sempit pada suhu 700°C dibandingkan suhu 500°C. Selain itu Fe dapat bertindak sebagai perangkap untuk pasangan e^- dan h^+ sehingga meningkatkan efisiensi fotokatalitik $ZnFe_2O_4$ dengan baik. (Yalcin, dkk 2010)

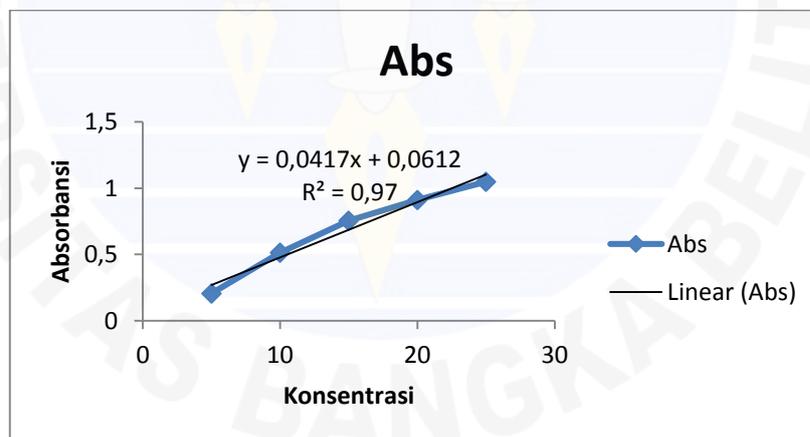
4.5 Uji Fotodegradasi Zat Warna Metilen Biru

4.5.1. Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Metilen Biru

Perlakuan awal sebelum dilakukannya proses degradasi metilen biru yaitu menentukan panjang gelombang maksimum pada metilen biru. Tujuan penentuan panjang gelombang maksimum untuk mengetahui absorbansi maksimum metilen biru pada panjang gelombang yang dihasilkan. Kurva standar metilen biru ditentukan dari larutan standar metilen biru dengan konsentrasi 5, 10, 15, dan 20 ppm yang diukur panjang gelombangnya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum yang telah didapatkan sebelumnya.

Tabel 4.3 Hasil pengukuran larutan standar metilen biru

No.	Konsentrasi (ppm)	Absorbansi
1.	5	0,206
2.	10	0,515
3.	15	0,760
4.	20	0,915
5.	25	1,050



Gambar 4.8 Kurva standar metilen biru dengan konsentrasi 5-25 ppm

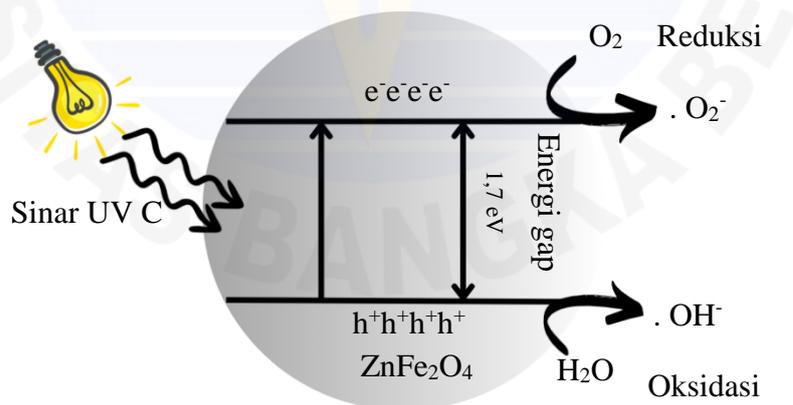
Gambar 4.11 hasil konsentrasi yang diperoleh sesuai dengan hukum *Lambert-Beer* yang menyatakan bahwa besar nilai absorbansi akan berbanding lurus dengan konsentrasi larutan. Dari kurva standar, diperoleh persamaan regresi metilen biru yaitu $y = 0,0417x + 0,0612$ dan koefisien relasi (R^2) menunjukkan

kelinieritas kurva yaitu sebesar 0,97. Melalui persamaan regresi metilen biru ini dapat dihitung konsentrasi metilen biru sisa dalam larutan sampel dengan cara memasukkan nilai absorbansi (y) dari persamaan regresi tersebut (Chandra, 2012).

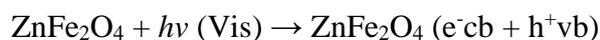
4.6 Uji Degradasi Zat Warna Metilen Biru

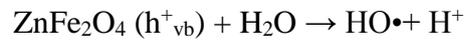
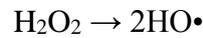
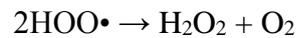
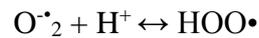
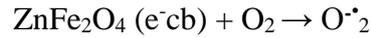
Berdasarkan lampiran gambar 1.3 dapat dijelaskan bahwa larutan metilen biru mengalami perubahan warna menjadi biru muda sampai bening. Konsentrasi metilen biru berkurang. Hasil yang diperoleh menandakan adanya proses degradasi akibat terpapar sinar UV C dan dikatalis oleh ZnFe_2O_4 , dimana energi foton pada UV C memiliki energi yang sama atau lebih besar dari energi band gap/energi pita dari ZnFe_2O_4 , maka satu elektron (e^-_{cb}) dari pita valensi akan tereksitasi dan meninggalkan *hole* (h^+_{vb}).

Hole (h^+_{vb}) akan berinteraksi dengan molekul H_2O membentuk spesi reaktif yaitu radikal OH^\cdot yang selanjutnya mengoksidasi molekul zat warna metilen biru menjadi senyawa yang lebih sederhana. Sementara e^- yang tereksitasi akan berinteraksi dengan oksigen terlarut membentuk radikal anion superoksida ($\text{O}_2^\cdot-$) yang akan bereaksi dengan molekul H_2O membentuk HO_2 . Lalu disatu sisi *hole* (h^+_{vb}) dapat berinteraksi dengan HO_2 dan OH^- membentuk radikal OH^\cdot . Radikal-radikal OH^\cdot yang terbentuk tersebut akan mengoksidasi zat warna metilen biru menjadi senyawa yang lebih sederhana sehingga menghasilkan CO_2 dan H_2O serta beberapa asam dengan konsentrasi yang rendah (Subagio, dkk 2011)

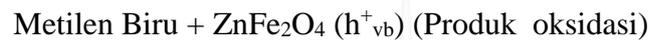
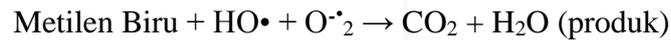


Gambar 4.9 Mekanisme Fotodegradasi Zat Warna Metilen Biru (Hajar, 2021)





Tahapan kedua yaitu:



Kemudian untuk menentukan kondisi optimum pengaruh zat warna metilen biru dengan konsentrasi 20 ppm dengan variasi waktu kontak katalis dan dihitung efektivitas % degradasi zat warna metilen biru menggunakan rumus perhitungan degradasi. Adapun pengaruh waktu kontak terhadap efektivitas degradasi dapat ditunjukkan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Data pengaruh kontak terhadap degradasi zat warna metilen biru

No.	Waktu (t)	% Degradasi
1.	1 jam	89 %
2.	2 jam	93,45 %
3.	3 jam	98 %
4.	4 jam	99,3%
5.	5 jam	93,55 %

Berdasarkan Tabel 4.4 waktu penyinaran terbaik dalam proses degradasi zat warna metilen biru yaitu selama 4 jam yang menghasilkan efektivitas degradasi sebesar 99,3 %. Menurut Dony, dkk (2013) dan Tang, dkk (2012), bahwa persen degradasi metilen biru meningkat seiring dengan meningkatnya lama penyinaran. Semakin lama waktu penyinaran, maka proses adsorpsi dan desorpsi akan berjalan kontinu, hingga mencapai kondisi optimum dimana adsorpsi dan desorpsi terjadi kesetimbangan sehingga degradasi cenderung stabil mendekati 100%. Hal ini menandakan ZnFe_2O_4 memang material semikonduktor yang mempunyai

kemampuan untuk mendegradasi zat warna metilen biru sehingga proses fotokatalitik dapat berjalan (Subagio, dkk 2011). Namun pada waktu penyinaran 5 jam terjadinya penurunan persentase efektivitas degradasi yaitu sebesar 93,55 % hal ini disebabkan katalis $ZnFe_2O_4$ berada dalam keadaan jenuh sehingga kemampuan degradasi pada zat warna metilen biru tidak sebaik pada saat waktu 4 jam atau menjadi berkurang hal ini disebabkan laju degradasi menurun dengan meningkatnya lama waktu penyinaran sehingga pada permukaan katalis menyebabkan penurunan aktivitas radikal hidroksil berkurang karena sedikit nya foton yang terserap. yang menyebabkan efektivitas katalis $ZnFe_2O_2$ berkurang sehingga probabilitas efisiensi mendegradasi metilen biru menjadi menurun (Pouretedal, dkk 2010)

