

**FOTOTRANSFORMASI ASAM HUMAT MENGGUNAKAN
SENG OKSIDA (ZnO) DOPING Cu SEBAGAI KATALIS**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu persyaratan guna memperoleh gelar

Sarjana Sains



Oleh :
SILTIWI MANDAR
NIM. 17036168/2017

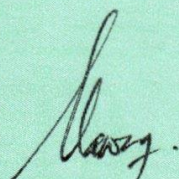
**PROGRAM STUDI KIMIA
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI PADANG
2019**

PERSETUJUAN SKRIPSI

FOTOTRANSFORMASI ASAM HUMAT MENGGUNAKAN SENG OKSIDA (ZnO) DOPING Cu SEBAGAI KATALIS

Nama : Siltiwi Mandar
NIM : 17036168
Program Studi : Kimia
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

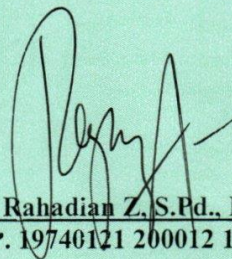
Mengetahui :
Ketua Jurusan Kimia



Dr. Mawardi, M.Si.
NIP. 19611123 198903 1 002

Padang, Agustus 2019

Disetujui oleh :
Pembimbing



Dr. Rahadian Z., S.Pd., M.Si.
NIP. 19740121 200012 1 001

PENGESAHAN LULUS UJIAN SKRIPSI

Nama : Siltiwi Mandar
NIM : 17036168
Program Studi : Kimia
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

FOTOTRANSFORMASI ASAM HUMAT MENGGUNAKAN SENG OKSIDA (ZnO) DOPING Cu SEBAGAI KATALIS

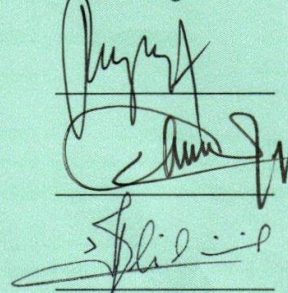
Dinyatakan lulus setelah dipertahankan di depan Tim Penguji Skripsi
Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Padang

Padang, Agustus 2019

Tim Penguji

	Nama
Ketua	: Dr. Rahadian Z, S.Pd., M.Si.
Anggota	: Ananda Putra, M.Si., Ph.D.
Anggota	: Dra. Syamsi Aini, M.Si., Ph.D.

Tanda Tangan



Fototransformasi Asam Humat menggunakan Seng Oksida (ZnO) Doping Cu sebagai katalis

Siltiwi Mandar

ABSTRAK

Persoalan lingkungan merupakan suatu hal yang penting bagi kehidupan manusia, diantaranya adalah pencemaran lingkungan terutama di perairan. Sumber Pencemar bisa berasal dari limbah anorganik seperti logam-logam berat, limbah organik seperti asam humat, asam fulvat dan humin serta partikulat lain yang terdistribusi dalam perairan. Kandungan organik pada air berpotensi membentuk senyawa karsinogenik yang dapat menyebabkan kanker. maka dari itu dipilih metode fototransformasi asam humat dengan Seng Oksida (ZnO) doping Cu yang merupakan salah satu metode yang ramah lingkungan, memiliki band gap yang cocok diaplikasikan pada cahaya matahari dan ketersediaan yang melimpah. Pada penelitian ini asam humat dikarakterisasi dengan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 265 nm untuk penentuan absorbansi asam humat sesudah dan sebelum degradasi. Semikonduktor disintesis dari $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor dan $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sebagai bahan doping. ZnO doping Cu 7% dilakukan pengujian Spektrofotometer UV-Vis DRS berfungsi untuk penentuan *band gap*, FTIR untuk mengetahui gugus fungsi dan XRD (*X-Ray Diffraction*) berfungsi untuk mengetahui ukuran Kristal. Hasil penelitian menunjukkan bahwa degradasi optimal asam humat adalah dengan waktu degradasi 8 jam yaitu sebesar 61,55 %. Karakteristik ZnO doping Cu 7% menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*) menunjukkan ukuran kristal antara 26-30 nm, sedangkan dengan spektrofotometer UV-Vis DRS menunjukkan ZnO doping Cu 7% memiliki band gap 2,6 eV. Pengujian dengan FTIR memperlihatkan puncak absorpsi yakni disekitar $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan puncak absorpsi dari Zn-O

Kata kunci : ZnO doping Cu 7%, asam humat, fototransformasi

Humic Acid Phototransformation uses Zinc Oxide (ZnO) Doping Cu as a Catalyst

Siltiwi Mandar

ABSTRACT

Environmental issues are important for human life, including environmental pollution, especially in waters. Pollutant sources can come from inorganic waste such as heavy metals, organic waste such as humic acid, fulvic acid and humin and other particulates distributed in water. Organic content in water has the potential to form carcinogenic compounds that can cause cancer. Therefore, the phototransformation method of humic acid with Zinc Oxide (ZnO) doping Cu was chosen, which is one of the environmentally friendly methods, has a suitable band gap applied to sunlight and abundant availability. In this study humic acid was characterized by UV-Vis spectrophotometer at a wavelength of 265 nm for the determination of the absorbance of humic acid after and before degradation. Semiconductors are synthesized from $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as precursors and $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as doping agents. UV-Vis DRS spectrophotometer testing performed to determine the band gap, FTIR to determine the functional group and XRD (X-Ray Diffraction) function to determine the size of the Crystal. The results showed that the optimal degradation of humic acid was with an 8 hour degradation time of 61.55%. Characteristics of ZnO doped Cu 7% using XRD (X-Ray Diffraction) showed a crystal size between 26-30 nm, whereas with a UV-Vis DRS spectrophotometer showed ZnO doped Cu 7% had a band gap of 2.6 eV. Tests with FTIR show absorption peak which is around 400-600 cm^{-1} shows the absorption peak of Zn-O

Keywords: *ZnO doping Cu 7 %, humic acid, phototransformation*

KATA PENGANTAR

Dengan mengucapkan syukur kehadiran Allah SWT yang telah memberikan kekuatan dan kesabaran kepada penulis dalam menyelesaikan Penelitian yang berjudul Fototransformasi Asam Humat menggunakan Seng Oksida (ZnO) Doping Cu sebagai Katalis. Shalawat dan salam untuk Nabi tauladan kita, Muhammad SAW yang telah memberikan tauladan dalam setiap aktivitas yang kita lalui.

Proposal penelitian ini diajukan untuk melengkapi dan memenuhi persyaratan untuk memperoleh Sarjana S-1 pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang. Pada penulisan proposal ini, penulis mendapat bantuan, petunjuk, arahan, dan masukan dari berbagai pihak. Oleh karena itu penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Dr. Rahadian. Z, S.Pd, M.Si selaku pembimbing I.
2. Bapak Drs. Bahrizal, M. Si selaku Penasehat Akademik.
3. Bapak Ananda Putra, S.Si, M.Si, Ph.D dan Ibu Dra. Syamsi Aini, M.Si, Ph.D sebagai Dosen Pembahas.
4. Bapak Dr. H. Mawardi, M.Si sebagai Ketua Jurusan Kimia, Bapak Edi Nasra, S.Si, M.Si sebagai Sekretaris Jurusan Kimia, Bapak Hary Sanjaya, S.Si, M.Si sebagai Ketua Program Studi Kimia Jurusan Kimia FMIPA UNP.
5. Seluruh Staf Pengajar dan tenaga Administrasi di Jurusan Kimia FMIPA UNP.
6. Kedua orang tua dan keluarga penulis yang selalu memberikan dukungan kepada penulis baik moril maupun materil.

Penulis berusaha semaksimal mungkin untuk kesempurnaan skripsi ini, namun bila terdapat kekeliruan atau kekurangan penulis mengharapkan saran dan kritikan yang sifatnya membangun dari semua pihak. Atas masukan dan saran yang diberikan penulis ucapan terima kasih.

Padang, Juli 2019

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
ABSTRAK	i
ABSTRACT	ii
KATA PENGANTAR	iii
DAFTAR ISI	v
DAFTAR GAMBAR	vii
DAFTAR TABEL	viii
DAFTAR LAMPIRAN	ix
BAB I PENDAHULUAN	1
A. Latar Belakang	1
B. Batasan Masalah	4
C. Rumusan Masalah	4
D. Tujuan Penelitian	4
E. Manfaat Penelitian	5
BAB II KERANGKA TEORITIS	6
A. Air Gambut	6
B. Senyawa Humat	7
C. Fotokatalisis	10
D. Semikonduktor	11
E. Seng Oksida (ZnO)	13
H. Metode Sol-Gel	15
I. Spektrofotometer UV-Vis	17
J. <i>X – Ray Diffraction</i> (XRD)	18
K. <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR)	18
L. <i>Ultra Violet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> (UV-Vis DRS) ...	19
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	20
A. Tempat dan Waktu Penelitian	20
B. Variabel Penelitian	20

C. Alat dan Bahan.....	20
D. Prosedur Kerja	21
1. Sintesis ZnO Doping Cu Melalui Metoda Sol-Gel	21
2. Pembuatan Desain Reaktor.....	21
3. Fototransformator Asam Humat.....	22
4. Karakterisasi menggunakan Spektrofotometer UV-VIS	23
5. Karakterisasi menggunakan <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	23
6. <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR)	23
7. <i>Ultra Violet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> (UV-Vis DRS) ..	24
E. Desain Penelitian	25
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	26
A. Sintesis ZnO Doping Cu Melalui Metoda Sol-Gel	26
B. Karakterisasi ZnO doping Cu 7%	27
1. XRD (<i>X-Ray Diffraction</i>)	27
2. Spektrofotometer UV-Vis DRS.....	29
C. Fototransformasi Asam Humat	31
BAB V PENUTUP.....	34
A. Kesimpulan	34
B. Saran	34
DAFTAR PUSTAKA	35
LAMPIRAN	40

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Struktur asam humat menurut Dragunov	10
2. Mekanisme fotokatalisis.....	11
3. Fotoreaktor statis.....	22
4. Difragtogram ZnO doping Cu 7%, ZnO dan CuO.....	27
5. Grafik nilai <i>band gap</i> ZnO doping Cu 7%.....	29
6. Spektra FTIR (a) ZnO (b) CuO (c) ZnO doping Cu 7%	30
7. Persen degradasi asam humat.....	32

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Beberapa semikonduktor beserta energi celahnya pada suhu 0 K	12
2. Data ukuran ZnO doping Cu 7%.....	29

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Skema Sintesis ZnO doping Cu menggunakan metoda Sol-Gel.....	40
2. Skema fototransformasi sam humat 20 ppm	41
3. Pembuatan larutan asam humat 20 ppm.....	42
4. Fotoreaktor	43
5. Data Lux.....	45
6. Perhitungan pembuatan ZnO doping Cu 7%	47
7. Pembuatan ZnO doping Cu 7% menggunakan metode sol-gel.....	48
8. Pengujian Spektro UV-Vis Asam Humat 20 ppm	49
9. Hasil Degradasi dan Perhitungan	50
10. Pengujian dengan XRD	51
11. Pengukuran ukuran Kristal ZnO doping Cu 7%	56
12. Pengujian ZnO doping Cu 7% dengan Spektro UV-Vis DRS	57
13. Pengujian ZnO doping Cu 7% dengan FTIR	59

BAB I PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Persoalan lingkungan merupakan suatu hal yang penting bagi kehidupan manusia, diantaranya adalah pencemaran lingkungan terutama di perairan. Sumber Pencemar bisa berasal dari limbah anorganik seperti logam-logam berat, limbah organik seperti asam humat, asam fulvat dan humin serta partikulat lain yang terdistribusi dalam perairan (Carlson, Heilmayr et al. 2018).

Salah satu sumber perairan adalah air gambut, senyawa utama di dalam air gambut adalah asam humat, asam fulvat, dan humin yang merupakan zat pewarna di dalam air gambut. Ketiga jenis senyawa tersebut adalah hasil pelarutan dari humus yang terdapat di dalam lahan gambut (Suherman and Sumawijaya 2013). Berdasarkan literatur Pubmed dengan menggunakan *EndNote* tentang lahan gambut di dunia telah mencapai sekitar 647 riset. Di Indonesia terdapat persebaran lahan gambut terbesar di 3 pulau yaitu Sumatera, Kalimantan, dan Papua sekitar 14,9 juta ha (Nurkholis, Rahma et al. 2018). Lahan gambut jika tidak diolah dengan benar dapat menyebabkan kebakaran, potensi kebakaran di lahan gambut dapat menjadi semakin besar jika terjadi pengeringan. Hal ini disebabkan oleh fungsi penyerapan air pada gambut yang sangat kering akan sulit dilakukan karena gambut sudah tidak berfungsi sebagai tanah dan sifatnya sama seperti kayu kering (Adinugroho, Suryadiputra et al. 2005).

Pengelolaan air gambut yang telah dilakukan yaitu dengan cara konvensional seperti penyaringan, metode adsorpsi dan fotokimia. Pada cara konvensional dapat dilakukan penyaringan menggunakan pasir

(Grace, Clifford et al. 2016). Metode adsorpsi yang telah dilakukan menggunakan perlit-semen-kapur (Aziz, Bukasir et al. 2015) dan juga dapat menggunakan lempung yang bisa menurunkan kekeruhan, warna dan bau (Rotua, Muchtar et al. 2014). Metode lainnya adalah fotokimia, yaitu suatu reaksi kimia dengan cahaya menggunakan semikonduktor (Nurul 2016). Fotokatalis merupakan suatu kombinasi antara proses fotokimia dan katalis. Cahaya dan katalis digunakan untuk terjadinya transformasi atau reaksi kimia. Transformasi kimia yang diinduksikan oleh sinar tersebut terjadi pada permukaan suatu katalis. Induksi oleh sinar menimbulkan terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita induksi. Proses ini akan menghasilkan menghasilkan radikal hidroksil (Chandra 2012). Fotokatalis menggunakan bahan semi konduktor yang biasanya adalah titanium oksida (TiO) (He 2013), tembaga oksida (CuO) (Sanjini, Winston et al. 2017) dan seng oksida (ZnO) (Hitam, Jalil et al. 2018).

Penelitian tentang proses degradasi dan transformasi asam humat dalam air gambut dengan fotokatalis ZnO telah lama dan terus berkembang dengan berbagai teknik, seperti riset (Zainul 2016) dengan menggunakan panjang gelombang 254 nm. Penelitian terdahulu ZnO tanpa doping hanya dapat mendegradasi senyawa organik sebesar 24% (Darajat, Aziz et al. 2015). Sifat optik dan elektrokimia asam humat dilaporkan akan mengalami perubahan, sebagai fungsi dari keberadaan spesi spesi setelah mengalami degradasi atau transformasi (Sharpless, Aeschbacher et al. 2014). Seng Oksida (ZnO) memiliki sifat listrik yang cukup baik, biaya produksi rendah, ketersediaan yang banyak, *band gap* sebesar 3,4 eV (Dini 2014), tetapi celah pita energi kurang sesuai apabila diaplikasikan pada

cahaya tampak. Oleh karena itu, untuk mengoptimalkan sifat dari ZnO maka perlu dilakukan pendopongan.

Menurut riset (Afrozi 2010), semikonduktor yang cocok untuk degradasi senyawa organik dengan bantuan cahaya matahari adalah yang mempunyai band gap kurang dari 3,0 eV karena dapat bekerja maksimal pada cahaya tampak, sedangkan semikonduktor yang lebih dari 3,0 eV bekerja pada sinar uv. Seng Oksida dapat didoping dengan Cu, menurut riset (*Ningsih, Nizar et al. 2017*) pendompingan ZnO dengan Cu 7% memiliki bandgap 2,8 eV. Penurunan energi band gap dari ZnO akan menggeser wilayah kerja fotokatalis ZnO dalam mengolah senyawa organik dari daerah sinar UV menjadi daerah cahaya tampak.

Aktivitas fotokatalis dapat ditingkatkan dengan memperkecil ukuran partikelnya. Hal ini perlu dilakukan karena dengan ukuran partikel dalam skala kecil akan menjadikan luas permukaan partikel secara keseluruhan menjadi lebih besar. Aplikasi dalam degradasi polutan organik dengan menggunakan material fotokatalis yang memiliki luas permukaan yang lebih besar, memungkinkan terjadinya kontak molekul yang akan dikatalisis dengan permukaan fotokatalis menjadi lebih banyak sehingga proses katalisis menjadi lebih Efektif (Timuda, Maddu et al. 2010). Metoda yang dapat digunakan untuk pembuatannya adalah dengan metoda sol-gel yang memiliki keunggulan diantaranya menghasilkan partikel yang seragam, kemurnian tinggi dan proses pembentukan kristal cepat (Rismiarti and Indrawati 2017, Liza, Yasin et al. 2018).

Berdasarkan latar belakang di atas maka peneliti mengangkat judul tentang Fototransformasi Asam Humat Menggunakan Seng Oksida (ZnO) Doping Cu Sebagai Katalis.

B. Batasan Masalah

Berdasarkan uraian diatas, maka masalah dalam penelitian ini dibatasi pada:

1. Sintesis seng oksida (ZnO) doping Cu menggunakan metoda sol-gel.
2. Seng oksida (ZnO) yang dipakai adalah dengan pendompingan Cu 7%
3. Waktu fototransformator asam humat dilakukan 1 jam, 2 jam, 3 jam, 4 jam dan 5 jam, 6 jam, 7 jam, 8 jam, 9 jam dan 10 jam.
4. Pengkarakterisasian seng oksida (ZnO) doping Cu 7% menggunakan *Ultra Violet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy* (UV-Vis DRS) dan *X-Ray diffraction* (XRD).

C. Rumusan Masalah

Berdasarkan batasan masalah, maka peneliti merumuskan masalah sebagai berikut :

1. Bagaimanakah cara sintesis seng oksida (ZnO) doping Cu 7% terhadap degradasi asam humat di bawah sinar matahari?.
2. Bagaimanakah kemampuan seng oksida (ZnO) doping Cu 7% dalam mendegradasi asam humat?.
3. Bagaimana cara mengkarakterisasi seng oksida (ZnO) doping Cu 7%?.

D. Tujuan Penelitian

1. Menentukan kemampuan seng oksida (ZnO) doping Cu 7% terhadap degradasi asam humat di bawah sinar matahari.
2. Menentukan karakterisasi seng oksida (ZnO) doping Cu 7%.
3. Menjelaskan pengaruh doping Cu terhadap aktivitas fotokatalitik dari ZnO untuk asam humat.

E. Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi tentang degradasi asam humat dengan fotokatalis seng oksida (ZnO) doping Cu 7%.

BAB II

KERANGKA TEORITIS

A. Air Gambut

Gambut terjadi pada hutan-hutan yang pohonnya tumbang dan tenggelam dalam lumpur yang hanya mengandung sedikit oksigen, sehingga jasad renik tanah sebagai pelaku pembusukan tidak mampu melakukan tugasnya secara baik. akhirnya bahan-bahan organik dari pepohonan yang telah mati dan tumbang tertumpuk dan lambat laun berubah menjadi gambut (Erlina and Yuliani 2017). Gambut terbentuk dari bagian-bagian tumbuhan yang luruh terhambat pembusukannya, biasanya di lahan-lahan berawa, karena kadar keasaman yang tinggi atau kondisi anaerob diperairan setempat. Tidak mengherankan jika sebagian besar tanah gambut tersusun dari serpih dan kepingan sisa tumbuhan, daun, ranting, pepagan, bahkan kayu-kayu besar, yang belum sepenuhnya membusuk. Kadang-kadang ditemukan pula, karena ketiadaan oksigen bersifat menghambat dekomposisi, sisa-sisa bangkai binatang dan serangga yang turut terawetkan dalam lapisan gambut tersebut.

Air gambut adalah air permukaan yang banyak dijumpai di daerah lahan gambut, mempunyai derajat keasaman tinggi (pH antara 3-5), kandungan partikel tersuspensi rendah, dan intensitas warna tinggi berwarna merah kecoklatan (Sutapa 2014). Warna merah kecoklatan berasal dari tingginya kandungan zat organik (bahan humus) yang terlarut dalam bentuk asam humus. Lahan gambut di Indonesia terdapat di dataran rendah dan dataran tinggi (Syarfi 2007). Air gambut secara umum tidak memenuhi persyaratan kualitas air bersih yang

distandarkan oleh Departemen Kesehatan RI melalui Permenkes No.416/Menkes/Per/IX1990 (Indonesia 1990).

Senyawa organik air gambut terdiri dari senyawa-senyawa humat sekitar 10 hingga 20% dan sebagian besar lainnya adalah senyawa lignin, selulosa, hemiselulosa, lilin, tannin, resin, suberin, protein, dan senyawa lainnya. Ini merupakan senyawa utama penyebab terjadinya warna coklat kehitaman pada air rawa. Lahan gambut umumnya mempunyai tingkat keasaman yang relatif tinggi dengan kisaran pH 3 - 5 (Subiksa 2008).

Komposisi zat organik pada air gambut didominasi oleh senyawa humat yang memiliki ikatan aromatik kompleks yang memiliki gugus fungsional seperti $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ fenolat maupun $-\text{OH}$ alkohol dan bersifat nonbiodegradable. Sifat ini juga menyebabkan sebagian besar organik pada air gambut sulit terurai secara alamiah. Kandungan organik pada air berpotensi membentuk senyawa karsinogenik antara lain THM (Trihalomethane) pada proses desinfeksi dengan klor (Rahmawati 2011).

B. Senyawa Humat

Menurut (Bhakti, Sarno et al. 2017) bahan organik tanah dibedakan menjadi dua kelompok besar yaitu bahan tak terhumifikasi dan bahan terhumifikasi. Bahan tak terhumifikasi adalah senyawa-senyawa organik dalam tanaman dan organisme lain yang telah biasa dikenal selama ini seperti karbohidrat, asam amino, protein, lipid, asam nukleat dan lignin. Sedangkan bahan terhumifikasi adalah senyawa-senyawa organik yang merupakan hasil akhir dekomposisi bahan tanaman dalam tanah, atau sekarang lebih dikenal dengan senyawa humat.

Menurut (Stevenson 1994), senyawa humat diklasifikasikan menjadi tiga berdasarkan kelarutan dan warnanya, yaitu :

1. Asam Humat

Asam humat memiliki berat molekul 10.000 hingga 100.000 g/mol. Senyawa ini dapat larut dalam basa dan tidak dapat larut dalam asam. Umumnya asam humat memiliki warna mulai dari coklat hingga abu-abu. Asam humat dapat dikarakterisasi karena adanya gugus fungsional yang kaya akan oksigen seperti -COOH , fenolik/enolik -OH , alkohol -OH dan quionon -C=O .

2. Asam fulvat

Asam Fulvat memiliki berat molekul yang rendah yaitu antara rentang 1000 hingga 10.000 g/mol. Fraksi asam fulvat memiliki warna mulai dari kuning pucat pada kondisi pH rendah hingga warna kuning kemerahan pada kondisi pH yang tinggi. Asam fulfat dapat larut dalam basa dan juga asam.

3. Humin

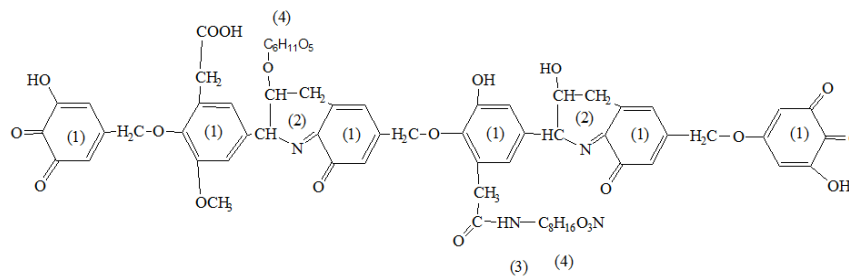
Humin dianggap sebagai molekul paling besar dari senyawa humus karena rentang berat molekulnya mencapai 100.000 hingga 10.000.000 g/mol. Humin tidak dapat larut dalam air, alkohol asam maupun basa.

Ketiga jenis fraksi asam humus ini memiliki struktur yang hampir sama satu sama lain, hanya berbeda berat molekul dan kandungan gugus fungsionalnya (Novita 2008). Asam fulvat dengan berat molekul yang rendah memiliki kandungan oksigen yang lebih tinggi dan kandungan karbon yang rendah jika dibandingkan dengan asam humat dengan berat molekul yang tinggi. Warna juga akan semakin tinggi dengan semakin tingginya berat molekul.

Asam humat merupakan senyawa organik heterogen yang memiliki berat molekul tinggi dan sulit untuk mengalami degradasi serta secara umum berwarna kuning hingga hitam. Warna ini akan semakin meningkat intensitasnya apabila terdapat logam besi yang terikat pada asam organik tersebut (Stevenson 1994).

Secara sederhana, (Anderson, Hepburn et al. 1990) mendefinisikan asam humat sebagai campuran material organik berwarna coklat kehitaman yang dapat diekstrak dari tanah dengan basa dan dapat diendapkan dengan asam. Sedangkan (Stevenson 1994) secara kimia mendefinisikan asam humat sebagai misel polimer alami dengan struktur dasar yang mengandung cincin aromatik dari di- atau trihidroksifenol dengan tipe jembatan $-O-$, $-CH_2-$, $-NH-$, $-S-$ serta mengandung gugus OH bebas dan ikatan ganda dari kuinon.

Struktur asam humat merupakan polimer yang terdiri dari beberapa gugus $COOH$, jembatan $-O-$, $-CH_2-$ dan $-NH=$. Asam humat berwarna coklat kehitaman dan dapat direduksi menjadi produk tak berwarna dengan pereaksi natrium amalgam. Di alam, asam humat sering terdapat bersama-sama dengan residu protein dan karbohidrat (Stevenson 1994). Dengan landasan fakta teoritis yang ada, bahwa asam humat terdiri dari gugus-gugus kaya elektron, maka dapat diprediksi bahwa asam humat dapat bertindak selaku donor elektron dalam reaksi fototransformasi yang dikatalisis oleh semikonduktor dalam suatu sel.



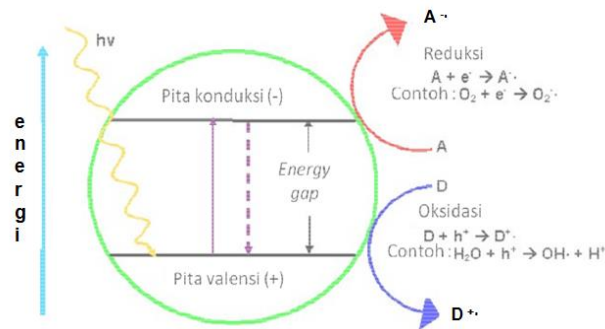
Gambar 1. Struktur asam humat menurut Dragunov memperlihatkan : 1) cincin aromatik, 2) nitrogen dalam bentuk siklis, 3) nitrogen dalam rantai periperal dan 4) residu karbohidrat.

C. Fotokatalisis

Terminologi fotokatalis merupakan kombinasi proses fotokimia dengan katalis. Cahaya maupun katalisnya, keduanya dibutuhkan dalam mengakselerasi reaksi kimia, sehingga fotokatalis dapat didefinisikan sebagai akselerasi fotoreaksi oleh adanya katalis. Reaksi yang diinduksikan cahaya berlangsung di permukaan katalis. Katalis adalah zat yang dapat mempengaruhi kecepatan (laju) reaksi, tetapi zat tersebut tidak mengalami perubahan kimia pada akhir reaksi (tania 2016).

Secara umum, fotokatalis dapat terbagi menjadi dua jenis yaitu:

1. Fotokatalis homogen yang melibatkan katalis, medium, dan reaktan berada dalam satu fasa, umumnya katalis berupa suatu oksidator seperti ozon dan hidrogen peroksida.
2. Fotokatalis heterogen dimana proses ini melibatkan katalis yang tidak satu fasa dengan medium dan reaktan, umumnya katalis berupa semikonduktor seperti tembaga oksida (CuO), titanium dioksida (TiO₂) dan (ZnO₂) sebagai katalis.



Gambar 2. Mekanisme fotokatalisis

Suatu sistem fotokatalis terdiri dari partikel semikonduktor yang dapat bereaksi dengan medium cairan maupun gas. Proses di dalam fotokatalis adalah jika partikel semikonduktor berada di dalam cairan maupun gas dan dikenai cahaya UV baik yang berasal dari cahaya matahari maupun lampu UV, maka akan menghasilkan pasangan elektron dan lubang (hole). Pasangan elektron dan lubang (hole) ini akan berdifusi ke permukaan partikel semikonduktor tersebut dan menyebabkan proses oksidasi dan reduksi polutan yang terdapat di dalam medium (Surono and Sutanto 2014).

D. Semikonduktor

Semikonduktor merupakan bahan yang memiliki energi celah (E_g) antara 0,5-5,0 eV. Bahan dengan energi celah di atas kisaran energi celah semikonduktor merupakan isolator. Energi celah atau *band gap* pada semikonduktor, menyebabkan proses penggabungan kembali elektron dan hole yang dihasilkan dari proses fotoeksitasi tidak cepat terjadi. Hal ini menyebabkan waktu hidup pasangan electron-hole menjadi lebih lama, sehingga dapat mengalami transfer muatan pada permukaan. (Linsebigler, Lu et al. 1995).

Tabel 1. Beberapa semikonduktor beserta energi celahnya pada suhu 0 K

Semikonduktor	Eg(eV)	Semikonduktor	Eg (eV)
InSb	0,20	Se	1,80
PbTe	0,20	Cu ₂ O	2,20
Te	0,30	CdS	2,60
PbS	0,30	WO ₃	2,80
InAs	0,40	Fe ₂ O ₃	3,10
ZnSb	0,60	TiO ₂	3,23
Ge	0,70	ZnO	3,40
GaSb	0,80	SrTiO ₃	3,40
Si	1,10	ZnS	3,90
CdTe	1,60	AlN	4,60

Semikonduktor yang menyerap cahaya dengan energi yang sama atau lebih besar dari energi celahnya akan menghasilkan fotoelektron dan Fotohole, yang dapat dikelola untuk menjalankan reaksi redoks. Secara termodinamik, tingkat energi pada sisi pita konduksi merupakan ukuran kekuatan reduksi dari elektron, sedangkan energi pada sisi pita valensi menunjukkan kekuatan hole untuk melakukan oksidasi.

Semikonduktor terbagi atas 2 kelompok yaitu Semikonduktor intrinsik dan semikonduktor ekstrinsik dimasukkan pendoping (Sholehah 2017).

1. Semikonduktor Intrinsik

Semikonduktor intrinsik adalah bahan semikonduktor murni (belum diberi campuran/pengotoran) dimana jumlah elektron bebas dan holenya adalah sama sehingga memungkinkan perpindahan muatan. Semikonduktor jenis intrinsik

banyaknya elektron bebas sama dengan banyaknya hole yang terjadi. Selain itu konduktivitas semikonduktor intrinsik sangat rendah, karena terbatasnya jumlah pembawa muatan hole maupun elektron bebas.

2. Semikonduktor Ekstrinsik

Semikonduktor ekstrinsik adalah semikonduktor yang sudah dimasukkan sedikit ketidakmurnian (doping), pemberian doping dimaksudkan untuk mendapatkan elektron valensi bebas dalam jumlah lebih banyak dan permanen, yang diharapkan akan dapat menghantarkan listrik. Akibat doping ini maka hambatan jenis semikonduktor mengalami penurunan. Semikonduktor jenis ini terdiri dari dua macam, yaitu semikonduktor tipe-P (pembawa muatan hole) dan tipe-N (pembawa muatan elektron).

E. Seng Oksida (ZnO)

Zink oksida (ZnO) adalah semikonduktor yang banyak dikembangkan dan diminati karena memiliki sifat unik, yaitu memiliki celah pita energi yang lebar yaitu 3,37 eV (Surono and Sutanto 2014). Partikel ZnO dalam ukuran besar memiliki kelemahan seperti area permukaan yang kecil. Berbagai riset telah dikembangkan untuk memproduksi ZnO dalam ukuran kecil berupa koloid atau serbuk (Golic, Brankovic et al. 2011). Oleh karena itu, untuk mengoptimalkan sifat dari ZnO maka perlu dilakukan pendopingan. Doping adalah salah satu teknik yang digunakan untuk menambahkan sejumlah kecil atom pengotor ke dalam struktur kristal semikonduktor. ZnO memiliki karakteristik 2 tipe yaitu tipe-p dan tipe-n. Material doping untuk ZnO tipe-p antara lain kalium, litium, tembaga, fosfor dan arsen (Nulhakim 2017) sedangkan material doping untuk ZnO tipe-n antara lain boron, aluminium dan fluorin (Choi, Lee et al. 2011). ZnO

yang telah didoping akan memiliki celah pita energi yang kecil dari sebelumnya, menyebabkan semakin mudahnya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi (Ningsih 2012).

F. Fotokatalis ZnO doping Cu

Seng oksida adalah suatu senyawa anorganik dengan rumus kimia ZnO. ZnO merupakan bubuk putih yang tidak larut dalam air, dan senyawa ini banyak digunakan sebagai aditif dalam berbagai material dan produk termasuk karet, plastik, keramik, kaca, semen, pelumas, cat, minyak gosok, perekat, penutup, pigmen, makanan, baterai, ferit, pemadam api, dan perban pertolongan pertama. Meskipun terdapat di alam sebagai mineral zincite, sebagian seng oksida diproduksi secara sintetis. ZnO merupakan suatu semikonduktor dengan celah pita lebar pada grup semikonduktor II-VI. Doping natif dari semikonduktor dikarenakan kekosongan oksigen atau interstisi seng adalah tipe-n. Semikonduktor ini memiliki beberapa sifat yang menguntungkan, termasuk transparansi yang baik, mobilitas elektron yang tinggi, celah pita lebar, dan pendaran kuat pada suhu kamar. Sifat tersebut bernilai pada aplikasi di negara berkembang untuk: elektroda transparan di dalam penampil kristal cair, jendela yang hemat energi atau melindungi panas, dan elektronik sebagai transistor film tipis dan dioda pemancar cahaya (Özgür, Alivov et al. 2005)

Material semikonduktor ZnO bias dikembangkan menjadi semikonduktor tipe-p dengan cara didoping material logam yang atomnya bervalensi lebih rendah, sehingga nanti akan ada cacat dalam bentuk hole. Selain itu, tujuan lain dari proses doping ini adalah untuk mengubah konduktivitas listrik dari ZnO karena resistivitas ZnO murni tanpa doping cukup besar. Material doping untuk

ZnO supaya menjadi semikonduktor tipe-p antara lain lithium, natrium, kalium (Fan, J.C., et al., 2013)

Modifikasi fisika dan kimia dilakukan salah satunya untuk memperkecil *band gap* dari ZnO agar dapat bekerja pada rentang panjang gelombang sinar tampak menggunakan modifikasi pada sifat kimia ZnO menggunakan ion tembaga (II) atau Cu^{2+} sebagai agen pendoping untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Tembaga merupakan logam orange kemerahan dan merupakan salah satu logam dengan kelimpahan terbanyak ke-5 di permukaan bumi. Pada kehidupan sehari-hari, tembaga dimanfaatkan sebagai bahan pembuat perkakas rumah tangga, komponen utama pada kabel listrik, dan diaplikasikan pada banyak perangkat elektronik sebagai material konduktor (Fateh Aliofkhazraei & Rezvanian, 2017).

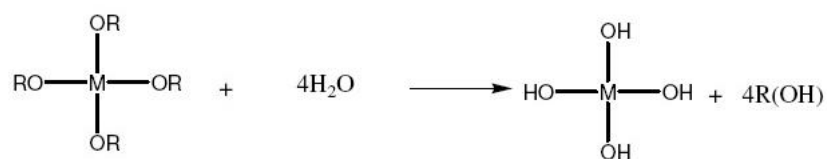
G. Metode Sol-Gel

Metode sol-gel merupakan salah satu metode yang paling sukses dalam mempersiapkan material oksida logam berukuran nano, yaitu dengan penabahan bahan yang dilakukan pada saat matriks berbentuk sol kemudian menuju ke arah pembentukan padatan (gel) bersamaan dengan terbentuknya padatan pendukung (Sriyanti, Taslimah et al. 2005). Sol adalah suspensi koloid yang fasa terdispersinya berbentuk padat dan fasa pendispersinya berbentuk cairan. Suspensi dari partikel padat atau molekul-molekul koloid dalam larutan, dibuat dengan metal alkoksida dan dihidrolisis dengan air, menghasilkan partikel padatan metal hidroksida dalam larutan, dan reaksinya adalah reaksi hidrolisis (Laokul, Arthan et al. 2015). Gel (*gelation*) adalah jaringan partikel atau molekul, baik padatan dan cairan lebih kental daripada sol.

Ada beberapa tahap metode sol gel, yaitu :

1. Hidrolisis

Pada proses hidrolisis, terjadi reaksi antara senyawa alkoksida prekursor dengan air yang mengakibatkan pergantian gugus alkoksi (-OR) oleh gugus hidroksil (-OH). Dimana logam prekursor (alkoksida) dilarutkan dalam alkohol dan terhidrolisis dengan penambahan air pada kondisi asam, netral atau basa menghasilkan sol koloid. Proses hidrolisis sangat dipengaruhi oleh beberapa parameter, antara lain sifat dari gugus alkil (-R), perbandingan air dengan senyawa alkoksida, dan jumlah katalis yang digunakan (Fernandez 2011).



2. Polimerisasi dan Kondensasi

Tahapan ini terjadi proses transisi dari sol menjadi gel. Reaksi kondensasi melibatkan senyawa hidroksil untuk menghasilkan polimer dengan ikatan M-O-M. Pada berbagai kasus, reaksi ini juga menghasilkan produk samping berupa air atau alkohol (Fernandez 2011). Jalannya reaksi kondensasi sangat ditentukan oleh derajat reaksi hidrolisis. Agar reaksi kondensasi dapat terjadi, setidaknya dibutuhkan satu gugus -OH yang melekat pada logam pusat dari senyawa prekursor. Jaringan molekul yang lebih luas akan terbentuk seiring dengan berjalannya proses kondensasi.

Jaringan yang luas tersebut akan membentuk sistem tiga dimensi yang lebih kaku yang disebut gel.



3. Pematangan (*Ageing*)

Pada proses ini terjadi reaksi jaringan gel yang lebih kaku, kuat, dan menyusut didalam larutan. Pada proses ini terjadi penurunan ukuran pori dan gel akan mengendap membentuk agregat sehingga dapat menurunkan resiko adanya retakan (*cracking*) pada saat pengeringan.

4. Pengeringan (*Drying*)

Tahapan terakhir adalah proses penguapan larutan dan cairan yang tidak diinginkan untuk mendapatkan struktur sol gel yang memiliki luas permukaan yang tinggi. Pemadatan atau densifikasi bergantung pada ukuran pori, jarak antar pori dan luas permukaan dari material yang disintesis.

H. Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometri UV-Vis adalah pengukuran energi cahaya oleh suatu sistem kimia pada panjang gelombang tertentu. Sinar ultraviolet (UV) mempunyai panjang gelombang antara 200-400 nm, dan sinar tampak (visible) mempunyai panjang gelombang 400-750 nm. Pengukuran spektrofotometri menggunakan alat spektrofotometer yang melibatkan energi elektronik yang cukup besar pada molekul yang dianalisis, sehingga spektrofotometer UV-Vis lebih banyak dipakai untuk analisis kuantitatif dibandingkan kualitatif. Spektrum UV-Vis sangat berguna untuk pengukuran secara kuantitatif

Prinsip kerja dari spektrofotometer ini adalah Cahaya yang berasal dari lampu deuterium maupun wolfram yang bersifat polikromatis di teruskan melalui lensa menuju ke monokromator pada spektrofotometer dan filter cahaya pada fotometer. Monokromator kemudian akan mengubah cahaya polikromatis menjadi cahaya monokromatis (tunggal). Berkas-berkas cahaya dengan panjang tertentu kemudian akan dilewatkan pada sampel yang mengandung suatu zat dalam

konsentrasi tertentu. Oleh karena itu, terdapat cahaya yang diserap (diabsorpsi) dan ada pula yang dilewatkan. Cahaya yang dilewatkan ini kemudian diterima oleh detektor. Detektor kemudian akan menghitung cahaya yang diterima dan mengetahui cahaya yang diserap oleh sampel. Cahaya yang diserap sebanding dengan konsentrasi zat yang terkandung dalam sampel sehingga akan diketahui konsentrasi zat dalam sampel secara kuantitatif (Sitorus 2009).

I. *X – Ray Diffraction (XRD)*

XRD atau *X-Ray Diffraction* digunakan untuk menentukan karakteristik di tinjau dari struktur dan ukuran kristal pada suatu sampel. Tiga komponen dasar pada *X-Ray diffraction* yaitu sinar-X, tempat sampel, dan detektor yang terletak pada suatu lingkaran yang sejajar dengan lingkaran fokus. Secara umum *X-Ray diffraction* terdiri dari tiga bagian utama yaitu, tabung sinar-x, tempat objek, dan detektor sinar-x. Sinar-X merupakan gelombang elektromagnetik, akan menunjukkan gejala difraksi bila sinar tersebut jatuh pada jarak antar atomnya kira-kira sama dengan panjang gelombang sinar tersebut. Bila berkas elektron menjerumahi suatu kristal, maka sinar-X yang terbentuk akan di hamburkan. panjang gelombang hamburan ini keluar dari seluruh atom dalam sampel dan interferensinya dari radiasi hamburan yang bersal dari atom-atom yang berbaeda yang menyebabkan intensitas berbeda (Mohanraj, Capria et al. 2018).

J. *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

Fourier Transform Infra Red (FTIR) merupakan instrument yang digunakan untuk analisa kualitatif. Prinsip kerja dari FTIR yaitu berdasarkan jumlah penyerapan sinar oleh suatu sampel. Apabila suatu sampel dilewati oleh radiasi inframerah, maka molekul-molekulnya akan mengabsorpsi energi dan terjadi

transisi antara tingkat vibrasi dasar (ground state) dan tingkat vibrasi tereksitasi (excited state), pada FTIR spectrum yang terbentuk akan memberikan informasi mengenai gugus fungsional suatu molekul.

K. *Ultra Violet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS)*

Spektrofotometri UV-Vis Diffuse Reflectance merupakan metoda yang digunakan untuk mengetahui besarnya *band gap* suatu material semikonduktor. Metoda ini didasarkan pada pengukuran intensitas UV-Vis yang direfleksikan oleh sampel padat yang dikenai cahaya pada rentang panjang gelombang UV-Vis. Hasil dari karakterisasi menggunakan Spektrofotometer UV-Vis DRS berwujud kurva hubungan antara k/s dengan panjang gelombang (λ) atau absorbansi (A) dengan panjang gelombang (λ). Spektrum yang diperoleh untuk senyawa padatan disebut sebagai diffuse reflectance spectrum (spektrum refleksi). Spektrum ini lebih dikenal sebagai spektrum elektronik karena spektrum pada daerah UV-Vis ini muncul sebagai akibat terjadinya transisi elektron dari tingkat energi rendah ke tingkat energi tinggi (terksitasi) jika elektron itu memperoleh energi yang sesuai. Energi transisi elektronik ini muncul sebagai puncak pita spektrum senyawa yang dianalisa sehingga dapat diketahui penyerapan panjang gelombang maksimum dan dihitung energinya.

BAB V PENUTUP

A. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, didapatkan kesimpulan:

1. Degradasi optimal asam humat dengan menggunakan Seng oksida (ZnO) doping Cu 7% adalah dengan waktu degradasi 8 jam yaitu sebesar 61,55 %.
2. Karakteristik ZnO doping Cu 7% menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*) menunjukkan bahwa ZnO doping Cu 7% memiliki ukuran Kristal antara 26-30 nm, sedangkan dengan spektrofotometer UV-Vis DRS menunjukkan ZnO doping Cu 7% memiliki *band gap* 2,6 eV. Pengujian dengan FTIR memperlihatkan puncak absorpsi yakni disekitar $400-600\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan puncak absorpsi dari Zn-O
3. Seng oksida (ZnO) yang di doping dengan Cu 7% menyebabkan *band gap* menuun sehingga eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi semakin cepat.

B. Saran

1. Melakukan penelitian fototransformator dengan menggunakan nano ZnO doping Cu agar kontak katalis dengan asam humat lebih besar.
2. Penambahan alat putar pada fototransformator asam humat.
3. Melakukan modifikasi reaktor agar cahaya dapat masuk lebih banyak.

DAFTAR PUSTAKA

- Adinugroho, W. C., I. N. N. Suryadiputra And B. H. Saharjo (2005). Panduan Pengendalian Kebakaran Hutan Dan Lahan Gambut, Wahyu Catur Adinugroho.
- Afrozi, A. S. (2010). Sintesis Dan Karakterisasi Katalis Nanokomposit Berbasis Titania Untuk Produksi Hidrogen Dari Gliserol Dan Air, Universitas Indonesia. Fakultas Teknik.
- Agus Salim, S. (2016). "Penambahan N Pada TiO_2 Dan Pengaruhnya Pada Energi Band Gap TiO_2 Sebagai Bahan Pengolah Limbah." Prosiding Seminar Nasional Teknologi Dan Aplikasi Reaktor Nuklir.
- Amaliah, M. R., P. Y. Sal And E. S. Totok Sintesis Tembaga (Ii) Oksida (CuO) Dalam Ekstrak Akar Tanaman Sereh Wangi (*Cymbopogon Nardus* (L) Rendle), Karakterisasi Dan Uji Aktivitasnya Terhadap *Escherichia Coli*, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam.
- Amri, S. And M. P. Utomo (2017). "Preparasi Dan Karakterisasi Komposit Zno-Zeolit Untuk Fotodegradasi Zat Warna Congo Red." Jurnal Kimia Dasar 6(2): 29-36.
- Anderson, H., A. Hepburn, J. Miller, M. Stewart, R. Ferrier And T. Walker (1990). "Humic Substances Of Surface Waters: Litter And Soil Throughflow Relationships In Two Forested Ecosystems." *Analytica Chimica Acta* 232: 3-10.
- Aziz, H., Y. P. Bukasir And D. Puryanti (2015). "Filtrasi Air Rawa Gambut Dengan Paduan Perlit-Semen-Kapur." Jurnal Riset Kimia 1(1): 15.
- Bhakti, R. S. G., S. Sarno, N. A. Afianti And M. Utomo (2017). "Pengaruh Sistem Olah Tanah Dan Aplikasi Mulsa Bagas Terhadap Asam Humat Dan Fulvat Pertanaman Tebu (*Saccharum Officinarum* L.) Ratoon Ke 3 Di Pt Gunung Madu Plantations." Jurnal Agrotek Tropika 5(2).
- Buchholz, D., R. P. Chang, J.-Y. Song And J. B. Ketterson (2005). "Room-Temperature Ferromagnetism In Cu-Doped Zno Thin Films." *Applied Physics Letters* 87(8): 082504.
- Carlson, K. M., R. Heilmayr, H. K. Gibbs, P. Noojipady, D. N. Burns, D. C. Morton, N. F. Walker, G. D. Paoli And C. Kremen (2018). "Effect Of Oil Palm Sustainability Certification On Deforestation And Fire In Indonesia." *Proceedings Of The National Academy Of Sciences* 115(1): 121-126.
- Chandra, D. A. P. (2012). Degradasi Fotokatalitik Zat Warna Tekstil Rhodamin B Menggunakan Zeolit Terimpregnasi TiO_2 , Universitas Airlangga.
- Choi, S.-M., K.-H. Lee, C.-H. Lim And W.-S. Seo (2011). "Oxide-Based Thermoelectric Power Generation Module Using P-Type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ And N-