

**SINTESIS NANOPARTIKEL Ca^{2+} DOPED ZnO
MENGUNAKAN ALBUMIN MELALUI METODA SOL GEL
DAN APLIKASINYA UNTUK DEGRADASI ZAT WARNA
METHYL ORANGE**

SKRIPSI

*Diajukan Kepada Tim Penguji Skripsi Jurusan Kimia Sebagai Salah Satu
Persyaratan Untuk Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)*



Oleh:

**ROBI MALISA
14036040/2014**

**PROGRAM STUDI KIMIA
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI PADANG
2018**

PERSETUJUAN SKRIPSI

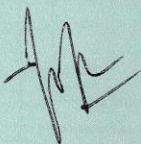
SINTESIS NANOPARTIKEL Ca^{2+} *DOPED* ZnO MENGGUNAKAN
ALBUMIN MELALUI METODA SOL GEL DAN APLIKASINYA UNTUK
DEGRADASI ZAT WARNA *METHYL ORANGE*

Nama : Robi Malisa
Nim : 14036040
Program Studi : Kimia
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Padang, Juli 2018

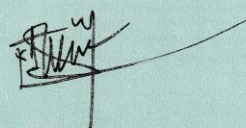
Pembimbing I

Pembimbing II



Sherly Kasuma W N, S.Si., M.Si

NIP. 19840914 200812 2 004



Drs. Bahrizal, M.Si

NIP.19551231 198903 1 009

PENGESAHAN LULUS UJIAN SKRIPSI

Nama : Robi Malisa
NIM : 14036040
Program Studi : Kimia
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

dengan judul

SINTESIS NANOPARTIKEL Ca^{2+} *DOPED* ZnO MENGGUNAKAN ALBUMIN MELALUI METODA SOL-GEL DAN APLIKASINYA UNTUK DEGRADASI *METHYL ORANGE*

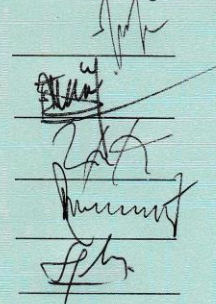
Dinyatakan lulus setelah dipertahankan di depan Tim Penguji Skripsi
Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Padang

Padang, Juli 2018

Tim Penguji

	Nama
Ketua	: Sherly Kasuma Warda Ningsih, S.Si, M.Si
Sekretaris	: Drs. Bahrizal, M.Si
Anggota	: Umar Kalmar Nizar, S.Si, M.Si, Ph.D
Anggota	: Dr. Indang Dewata, M. Si
Anggota	: Dra. Sri Benti Etika, M.Si

Tanda Tangan



SURAT PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Robi Malisa
TM/NIM : 2014/14036040
Tempat/Tanggal Lahir : Tanjung Jati/ 20 Desember 1995
Program Studi : Kimia
Jurusan : Kimia
Fakultas : MIPA
Alamat : Dandung-Dandung, Kab Limapuluh Kota
No.HP/Telepon : 082283511699
Judul Skripsi : Sintesis Nanopartikel Ca^{2+} *Doped* ZnO Menggunakan Albumin Melalui Metoda Sol Gel dan Aplikasinya Untuk Degradasi Zat Warna *Methyl Orange*

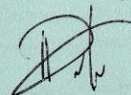
Dengan ini saya menyatakan bahwa :

1. Karya tulis/skripsi ini adalah hasil dan belum pernah diajukan untuk memperoleh gelar akademi (sarjana) baik di UNP maupun perguruan tinggi lainnya.
2. Karya tulis/skripsi ini murni gagasan, rumusan dan penelitian saya sendiri tanpa bantuan pihak lain kecuali arahan tim pembimbing.
3. Pada karya tulis/skripsi ini tidak terdapat karya atau pendapat yang telah ditulis atau dipublikasikan orang lain kecuali tertulis dengan jelas dicantumkan pada daftar pustaka.
4. Karya tulis/skripsi ini sah apabila telah ditandatangan **Asli** oleh tim pembimbing dan tim penguji

Pernyataan ini saya buat dengan sungguh-sungguh dan apabila dikemudian hari terdapat penyimpangan dan ketidakbenaran di dalam pernyataan ini, maka saya bersedia menerima **Sanksi Akademik** berupa pencabutan gelar akademik yang telah diperoleh karena karya tulis/skripsi ini, serta sanksi lainnya sesuai dengan norma yang berlaku di perguruan tinggi..

Padang, Juli 2018

Yang membuat pernyataan,



Robi Malisa

NIM : 14036040

ABSTRAK

Robi Malisa (2018): “Sintesis Nanopartikel Ca^{2+} Doped ZnO Menggunakan Albumin Melalui Metode Sol Gel dan Aplikasinya Untuk Degradasi Zat Warna Methyl Orange”.

Sintesis nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO telah dilakukan dengan menggunakan metode sol gel dan aplikasinya untuk degradasi zat warna MO secara fotosonolisis. Zink nitrat heksahidrat sebagai prekursor, aquades sebagai pelarut dan kalsium klorida dihidrat sebagai sumber dopan, serta albumin sebagai aditif. Volume albumin ayam ras divariasikan yaitu 10 mL, 20 mL, 30 mL, 40 mL dan 50 mL. Sol Ca^{2+} doped ZnO didapatkan setelah pencampuran prekursor, pelarut dan aditif. Suhu oven 110 °C selama 3 jam dan dikalsinasi pada suhu 600 °C selama 3 jam untuk mendapatkan nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO. Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Spectrofotometer UV-Diffuse Reflectance* (UV-DRS) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Analisa spektra FTIR untuk menentukan ikatan dan gugus fungsional menunjukkan vibrasi Zn-O dan Zn-O-Ca pada bilangan gelombang 400-650 cm^{-1} . Hasil analisa XRD diperoleh ukuran kristalit pada variasi penambahan albumin berturut-turut yaitu 38,8 nm, 56,6 nm, 41,4 nm, 48,6 nm dan 52,5 nm. Dari difraktogram XRD didapatkan puncak spesifik pada $2\theta = 31, 34, 36, 48, 56, 62$ memiliki struktur wurtzite. Analisis UV-DRS diperoleh nilai *band gap* pada masing masing perlakuan 2,80 eV, 2,69 eV, 2,68 eV, 2,70 eV dan 2,71 eV. Hasil analisis SEM diperoleh morfolgi permukaan bentuk kubik dengan ukuran kristal berkisar 5,4-5,7 μm . Analisis persen degradasi zat warna MO menggunakan UV-Vis pada rentang waktu 30-240 menit dengan interval masing-masing 30 menit. Didapatkan waktu optimum pada rentang ke-210 dengan persen degradasi 95,49%.

Kata kunci: Ca^{2+} doped ZnO, albumin ayam ras, wurtzite, *band gap*, methyl orange

KATA PENGANTAR

Dengan mengucapkan syukur kehadiran Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan karunia Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul **“Sintesis Nanopartikel Ca^{2+} Doped ZnO Menggunakan Albumin Melalui Metoda Sol Gel dan Aplikasinya Untuk Degradasi Zat Warna *Methyl Orange*”**.

Skripsi ini diajukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang. Penulis mengucapkan terima kasih kepada pihak-pihak yang terkait yang membantu dan memberikan arahan kepada penulis untuk menyelesaikan skripsi ini. Untuk itu pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang tulus kepada :

1. Ibu Sherly Kasuma Warda Ningsih, S.Si.,M.Si selaku Pembimbing I.
2. Bapak Drs. Bahrizal, M.Si selaku Pembimbing II dan selaku Pembimbing Akademik.
3. Bapak Dr. Indang Dewata, M.Si, Bapak Umar Kalmar Nizar S.Si, M.Si, Ph.D, dan Ibu Dra. Sri Benti Etika, M.Si selaku dosen pembahas.
4. Bapak Dr. Mawardi, M.Si selaku Ketua Jurusan Kimia, Bapak Hary Sanjaya, S.Si.,M.Si selaku Ketua Program Studi Kimia, Bapak Edi Nasra, S.Si, M.Si, selaku Sekretaris Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang.

5. Dosen-dosen Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang.
6. Bapak/Ibu Analis Laboratorium Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang.
7. Penelitian Strategis Nasional Institusi yang dibiayai oleh Kementerian Riset dan Teknologi Tahun 2018.
8. Kedua Orang Tua dan adik yang telah memberikan semangat kepada penulis.
9. Teman-teman Kimia Tahun 2014 yang telah memberikan masukan kepada penulis.

Untuk kesempurnaan skripsi ini, maka dengan kerendahan hati penulis mengharapkan masukan dan saran yang membangun dari semua pihak. Atas masukan dan saran yang diberikan penulis ucapkan terima kasih.

Padang, Juli 2018

Penulis

DAFTAR ISI

ABSTRAK	i
KATA PENGANTAR	ii
DAFTAR ISI.....	iv
DAFTAR GAMBAR	vii
DAFTAR TABEL	viii
DAFTAR LAMPIRAN	ix
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.2 Latar Belakang	1
1.3 Identifikasi Masalah	5
1.4 Batasan Masalah	6
1.5 Rumusan Masalah	7
1.6 Tujuan Penelitian	7
1.7 Manfaat Penelitian	8
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	9
2.1 Penelitian Relevan	9
2.2 Zink Oksida (ZnO).....	11
2.3 Semikonduktor	14
2.4 Zink Nitrat Heksahidrat	15
2.5 Logam Kalsium (Ca).....	16
2.6 Pelarut	17

2.7 Aditif	17
2.8 Metoda Sol Gel	20
2.9 <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR).....	22
2.10 <i>Spectrofotometer UV-Diffuse Reflectance</i> (UV-DRS)	24
2.11 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	25
2.12 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	27
2.13 <i>Methyl Orange</i>	28
2.14 Fotosonolisis	29
 BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	 31
3.1 Waktu Pelaksanaan Penelitian	31
3.2 Variabel Penelitian.....	31
3.3 Alat dan Bahan.....	32
3.3.1 Alat.....	32
3.3.2 Bahan	32
3.4 Prosedur Kerja	32
3.4.1 Sintesis Ca^{2+} doped ZnO.....	32
3.4.2 Karakterisasi Ca^{2+} doped ZnO	33
3.4.2.1 Pengujian <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR).....	33
3.4.2.2 Pengujian <i>Spectrofotometer UV-Diffuse Reflectance</i> (UV-DRS)	34
3.4.2.3 Pengujian <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	35
3.4.2.4 Pengujian <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	36
3.5 Aplikasi Ca^{2+} doped ZnO Untuk Degradasi Zat Warna <i>Methyl Orange</i> ..	36
3.5.1 Preparasi Limbah <i>Methyl Orange</i>	36

3.5.2 Degradasi <i>Methyl Orange</i> dengan Variasi Waktu	36
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	38
4.1 Sintesis Nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO	38
4.1.1 Preparasi Sol Ca^{2+} doped ZnO	38
4.1.2 Pengeringan Sol Ca^{2+} doped ZnO	40
4.1.3 Kalsinasi Gel Ca^{2+} doped ZnO	41
4.2 Karakterisasi Nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO	42
4.2.1 Analisa Spektra FTIR	42
4.2.2 Analisis <i>band gap</i> Ca^{2+} doped ZnO	43
4.2.3 Analisa XRD Ca^{2+} doped ZnO	46
4.2.4 Analisis Morfologi Ca^{2+} doped ZnO	48
4.3 Degradasi <i>Methyl Orange</i> Menggunakan Katalis Ca^{2+} doped ZnO	49
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	53
DAFTAR PUSTAKA	54
LAMPIRAN	59

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Struktur Kristal ZnO	12
2.2 Struktur Wurtzite ZnO	13
2.3 Struktur Zink Nitrat.....	15
2.4 Struktur Zat Warna <i>Methyl Orange</i>	29
4.1 Spektra FTIR Nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO.....	43
4.2 Grafik Nilai <i>Band Gap</i> Nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO.....	45
4.3 Difraktogram XRD Nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO	47
4.4 Foto SEM Nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO	49
4.5 Kurva Pengaruh Variasi Waktu Terhadap Degradasi <i>Methyl Orange</i>	51

DAFTAR TABEL

Tabel.....	Halaman
4.1 Hasil Pengamatan Visual Preparasi Ca^{2+} doped ZnO	38
4.2 Hasil Pengamatan Visual Pengeringan Ca^{2+} doped ZnO	40
4.3 Hasil Pengamatan Visual Kalsinasi Ca^{2+} doped ZnO	41
4.4 Nilai <i>Band Gap</i> Nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO	45

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Prosedur Kerja Sintesis Ca^{2+} doped ZnO	59
2. Skema Degradasi <i>Methyl Orange</i>	60
3. Perhitungan Nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO	61
4. Pembuatan Larutan Model Limbah <i>Methyl Orange</i>	62
5. Spektra FTIR Nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO	63
6. Hasil Pengukuran Reflaktan Nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO.....	66
7. Difraktogram XRD Nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO.....	70
8. ICSD-ICDD Nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO	86
9. Hasil Pengukuran Absorbansi dan Persen Degradasi <i>Methyl Orange</i>	101
10. Dokumentasi Hasil Penelitian Nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO	103

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Nanoteknologi merupakan ilmu dan rekayasa dalam penciptaan material, dalam skala nanometer yang dapat diterapkan dalam bidang kedokteran, tekstil dan pendidikan. Teknologi dibidang ini merupakan teknologi dengan orde 10^{-9} m. Dimana material yang berada pada ranah ini disebut material nano (*nanomaterial*) (Ningsih, S.K.W *et al.*,2017). Nanomaterial terdiri dari *nanorods*, *nanowires*, *nanopores*, *nanosheets* dan *nanoparticles*. Diantara nanomaterial tersebut, nanopartikel logam oksida memiliki ketertarikan tersendiri oleh para ilmuan untuk diteliti (Jayasree, *et al.*,2016). Nanopartikel memiliki sifat fisik dan kimia yang khas. Nanopartikel merupakan partikel dalam ukuran nanometer yaitu sekitar 1-100 nm (Hosokawa *et al.* 2007).

Salah satu nanopartikel yang banyak dikembangkan adalah Zink Oksida (ZnO) (Sarjidan, *et al.*, 2010) yang memiliki nilai *band gap* 3,37 eV dan energi eksiton ikatannya 60 meV (Santoshkumar *et al*, 2015). Tingginya energi eksiton ikatan nanopartikel ZnO memungkinkan eksiton efisien dalam suhu kamar (Sherly, S.K.W.,2017). Zink oksida merupakan semikonduktor tipe-n (Mahdi, 2015). Kebanyakan material ZnO tipe-n memiliki karakteristik berupa cacat kristal dimana terjadinya kelebihan atom O dan Zn sehingga memiliki celah pita yang lebar.

ZnO merupakan semikonduktor golongan II-VI. Hal ini dikarenakan zink (Zn) dan Oksigen (O) berada pada golongan II dan VI pada sistem periodik. ZnO

merupakan senyawa berbentuk serbuk putih yang tidak dapat larut dalam air. Kelebihan dari ZnO adalah merupakan material yang ramah lingkungan karena bersifat non-toksik dan umumnya kompatibel dengan organisme hidup serta memiliki daya serap yang kuat terhadap penyerapan logam berat didalam air dan air limbah. Penelitian mengenai nanopartikel ZnO ini sangat menjanjikan karena dapat diaplikasikan secara meluas seperti devais mikroelektronik dan optoelektronik, sensor gas, *solar cells*, katalis (Ghiloufi *et al.*, 2016) dan lapisan konduktor trasparan (Purwanto *et al.*, 2014).

Pada penelitian ini dilakukan rekayasa nanoteknologi dengan melakukan pendopingan untuk meningkatkan sifat konduktifitas dari semikonduktor. Doping merupakan salah satu teknik dimana prosesnya dilakukan penambahan sejumlah kecil atom pengotor kedalam struktur kristal semikonduktor (Wang *et al.*, 2014). Doping dapat memberikan pengaruh besar terhadap konduktivitas bahan semikonduktor dan menghasilkan material dengan ukuran yang lebih kecil serta luas permukaan pervolume yang tinggi. Konduktivitas ZnO ditentukan oleh ketidakseimbangan antara Zn dan O dalam ZnO (Z. Ben. 2007). Pada penelitian ini digunakan dopan logam Ca (kalsium). Dopan logam Ca diharapkan dapat memodifikasi sifat absorpsi, listrik dan optik dari ZnO (Karthhikeyan *et al.*, 2011).

Ghiloufi *et al* (2016) telah melakukan penelitian dengan menggunakan dopan logam Ca yang mana hasilnya menunjukkan penggantian ion Ca untuk ion Zn telah berhasil dan dopan Ca dapat mengendalikan pertumbuhan dari kisi kristal. Alasan lain digunakannya dopan Ca karena parameter jari-jari dari Ca^{2+}

mendakati Zn^{2+} , yang mana Ca^{2+} dapat dengan mudahnya menembus kedalam kisi kristal ZnO atau menggantikan posisi dari Zn^{2+} pada kristal ZnO. Li, Chun *et al* (2014) juga telah meneliti mengenai struktur ZnO *doped* Ca dan dikarakterisasi menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*), hasil karakterisasi menunjukkan sampel mempunyai struktur heksagonal (*wurtzite*).

Para ilmuan telah banyak melakukan penelitian mengenai metoda sintesis zink oksida. Metoda yang dapat digunakan untuk mensintesis ZnO yaitu sol gel (Dhahri *et al.*, 2017), hidrotermal, pirolisis (Srivastava *et al.*, 2014) dan solvotermal (D. Yiamsawas *et al.*, 2009). Pada penelitian ini digunakan metoda sol-gel untuk mensintesis nanopartikel Ca^{2+} *doped* ZnO.

Metoda sol-gel merupakan suatu metoda yang digunakan untuk pembentukan bahan-bahan anorganik melalui suatu reaksi kimia dalam suatu larutan pada suhu relatif rendah. Prinsip dasar sol-gel adalah pembentukan larutan prekursor dari senyawa yang diinginkan dalam pelarut organik, polimerisasi larutan, untuk pembentukan gel, pengeringan dan pembakaran gel untuk menghilangkan senyawa organik serta membentuk oksida anorganik akhir (Schmidt, 1998). Metoda ini dipilih karena homogenitas produknya tinggi, kemurnian produk yang dihasilkan tinggi, suhu yang digunakan relatif rendah dan mampu menghasilkan kristalinitas yang bagus (Ningsih, S.K.W. 2016).

Untuk mendapatkan nanomaterial yang bagus perlu ditambahkan zat aditif. Zat aditif bersifat sebagai penstabil dan dapat mempengaruhi sifat nanomaterial agar dihasilkan nanomaterial dengan kehomogenan yang tinggi. Salah satu zat aditif yang sering digunakan yaitu *Monoethanolamin* (MEA), namun MEA

memiliki kekurangan dalam segi ekonomis karena harganya yang relatif mahal. Sebagai alternatif untuk menggantikan peran MEA dapat dilakukan dengan penambahan albumin ayam ras. Pada penelitian ini nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO yang terbentuk dipengaruhi oleh zat aditif yang ditambahkan. Aditif yang digunakan yaitu albumin ayam ras. Geng menjelaskan bahwa metode baru menggunakan *template* protein dari albumin lebih mudah dan murah didapat. Penelitian serupa juga telah berhasil dilakukan oleh Fatemeh *et al* dengan menggunakan prekursor zink asetat yang kemudian dikalsinasikan pada suhu 400°C hingga 700°C selama 3 jam. Dari eksperimen yang dilakukan dapat diketahui bahwa semakin tinggi temperature kalsinasi maka semakin tinggi pula tingkat kristalinitas yang terbentuk (Sirenden, 2012).

Nanopartikel ZnO dapat diaplikasikan sebagai katalis untuk pendegradasi zat warna. Salah satu contoh zat warna yang banyak digunakan dalam industri adalah *methyl orange*. *Methyl orange* merupakan salah satu zat warna tekstil yang pada umumnya terbuat dari senyawa azo dan sulit terurai, bersifat toksik, karsinogenik dan mutagenik. (Silviyanti, 2012). Zat warna sintesis dari senyawa organik yang memiliki satu atau lebih ikatan azo ($-\text{N}=\text{N}-$) dinamakan pewarna azo (Zollinger, 1991). Beberapa penelitian penghilangan warna dan senyawa organik yang ada dilimbah cair telah dilakukan diantaranya melalui proses koagulasi, sedimentasi, biomaterial dan adsorpsi (Rahmawati *et al.*, 2003). Namun metode tersebut kurang efektif karena zat warna yang ditangani masih terakumulasi dalam adsorben yang pada suatu saat akan menimbulkan masalah baru (Nirmasari *et al.*, 2009).

Banyaknya kelemahan dari pengolahan limbah yang telah dilakukan, maka sebagai alternatif, penghilangan zat warna dilakukan dengan menggunakan metoda fotosonolisis berbasis semikonduktor. Katalis adalah suatu substansi yang menungkatkan kecepatan reaksi. Pengaktifan fotosonolisis yang memanfaatkan semikonduktor sebagai katalis dengan memanfaatkan sinar ultraviolet (UV) untuk menguraikan senyawa organik menjadi mineral-mineralnya.

Berdasarkan uraian diatas penulis tertarik untuk melakukan penelitian dengan judul **“Sintesis Nanopartikel Ca^{2+} Doped ZnO Menggunakan Albumin Melalui Metoda Sol Gel dan Aplikasinya Untuk Degradasi Zat Warna *Methyl Orange*”**.

1.2 Identifikasi Masalah

Berdasarkan latar belakang masalah, dapat diidentifikasi beberapa masalah sebagai berikut :

1. Partikel ZnO yang berukuran besar memiliki kelemahan yaitu luas permukaan pervolume kecil, sehingga untuk meningkatkan luas permukaan pervolume dan sifat optik ZnO maka dilakukan pendopingan.
2. Sintesis nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO dipengaruhi oleh albumin ayam ras yang digunakan, dimana nantinya albumin dapat menggantikan zat yang lebih mahal seperti *monoethanolamin* (MEA) dan dapat diaplikasikan untuk degradasi fotokatalis menggunakan *methyl orange*.
3. *Methyl orange* merupakan zat warna sintetis yang banyak digunakan di berbagai bidang industri namun bersifat toksik sehingga diperlukan adanya penanganan yang serius.

4. Salah satu metode yang dapat dilakukan untuk meminimalisir toksisitas dari *methyl orange* adalah dengan degradasi secara fotolisis.

1.3 Batasan Masalah

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

1. Sintesis nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO dilakukan dengan metoda sol gel.
2. Prekursor yang digunakan dalam sintesis ZnO adalah zink (II) nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
3. Pelarut yang digunakan adalah aquades.
4. Sumber dopan Ca adalah kalsium klorida dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dengan konsentrasi 5%.
5. Zat aditif yang digunakan adalah albumin telur ayam ras dengan variasi volume 10, 20, 30, 40, dan 50 mL.
6. Suhu pada saat pemanasan 110°C selama 3 jam dan suhu kalsinasi 600°C selama 3 jam.
7. Zat warna yang didegradasi adalah *methyl orange* dengan variasi waktu 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 dan 240 menit.
8. Karakterisasi nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO dilakukan menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) untuk analisis gugus fungsi, Spektrofotometer UV-Diffuse Reflectance (UV-DRS) untuk menentukan energi celah pita, XRD (*X-Ray Diffraction*) untuk melihat kristalinitas, dan SEM (*Scanning Electron Microscope*) untuk analisa morfologi, serta UV-Vis untuk menentukan absorbansi pada degradasi *methyl orange*.

1.4 Rumusan Masalah

Berdasarkan pembatasan masalah diatas didapatkan perumusan masalah sebagai berikut :

1. Apakah nanopartikel ZnO dapat disintesis menggunakan prekursor, pelarut, penambahan dopan dan zat aditif melalui metoda sol gel.
2. Bagaimana pengaruh penambahan albumin terhadap sintesis nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO menggunakan metode sol-gel sehingga dapat diaplikasikan untuk pendegradasi zat warna *methyl orange*.
3. Bagaimana pengaruh variasi volume albumin terhadap hasil karakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* (FTIR),
4. Bagaimana pengaruh variasi volume aditif putih telur ayam ras terhadap hasil karakterisasi menggunakan *UV-Diffuse Reflectance Spectroscopy* (UV-DRS),
5. Bagaimana pengaruh variasi volume albumin terhadap hasil karakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD)
6. Bagaimana pengaruh variasi volume albumim terhadap hasil karakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

1.5 Tujuan Penelitian

Berdasarkan perumusan masalah diatas didapatkan tujuan penelitian dalam skripsi ini sebagai berikut :

1. Menentukan pengaruh penambahan variasi volume albumin terhadap struktur dan ukuran nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO menggunakan FTIR, XRD dan UV-DRS.
2. Menentukan morfologi nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO menggunakan SEM.

3. Melihat bagaimana nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO dapat mendegradasi zat warna *methyl orange* dengan penyinaran lampu UV selama 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 dan 240 menit.

1.6 Manfaat Penelitian

Berdasarkan tujuan penelitian diatas didapatkan manfaat penelitian dalam skripsi ini sebagai berikut :

1. Dapat mengetahui pengaruh penambahan albumin pada sintesis nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO menggunakan metoda sol gel dan dapat diaplikasikan untuk degradasi zat warna *methyl orange*.
2. Dapat mengetahui pengaruh penambahan 10, 20, 30, 40 dan 50 mL albumin terhadap struktur dan ukuran nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO menggunakan FTIR, XRD dan UV-DRS.
3. Dapat mengetahui morfologi nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO menggunakan SEM.
4. Dapat melihat bagaimana nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO dapat mendegradasi zat warna *methyl orange* dengan penyinaran lampu UV selama 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 dan 240 menit.
5. Dapat memberikan sumber ide dan referensi untuk penelitian selanjutnya serta menambah wawasan mengenai pengembangan riset dalam bidang kimia terutama berbasis nanoteknologi.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Penelitian Relevan

Zink oksida merupakan semikonduktor yang memiliki energi celah pita 3,37 eV pada suhu kamar dengan eksiton tinggi mengikat energi sekitar 60 MeV. Hal ini menarik untuk dikembangkan secara luas dalam aplikasi perangkat optoelektronik. Baru-baru ini ZnO telah dipelajari secara ekstensif karena aplikasi potensial dalam berbagai bidang penelitian seperti sel surya, diode pemancar cahaya, sensor gas, sistem laser, dan fotodektektor. Berbagai morfologi dari ZnO seperti *nanorod*, *nanotube*, *nanobelt*, *nanodisks*, *nanococones* dan *nanorings* juga telah dikembangkan. Dapat diketahui bahwa perubahan ukuran partikel dan bentuk dari penambahan dopan yang cocok untuk mempengaruhi karakteristik optik ZnO.

Menurut El Mir *et al* *nanopowder Ca doped* zink oksida dapat disintesis. Dalam proses ini dilakukan hidrolisis dengan pengeringan pada kondisi termal superkritis dengan etil alkohol. Selanjutnya dilakukan karakterisasi menggunakan difraksi sinar-X, SEM, TEM, *cathodoluminescence* (CL) dan fotoluminesen (PL). Data XRD menunjukkan bahwa *ZnO doped Ca* memiliki struktur heksagonal. Hasil pengukuran SEM menunjukkan morfologi *Ca doped ZnO* berbentuk *spheric*. Analisis TEM didapatkan bahwa sampel tersusun oleh partikel tunggal yang memiliki distribusi ukuran homogeni dengan sebagian besar memiliki dimensi kisaran 20 hingga 50 nm (El Mir *et al.*,2017).

Li *et al* telah berhasil memodifikasi ZnO *doped* Mg, Ca, dan Y menggunakan metoda sol gel. Studi XRD menunjukkan bahwa berbagai doping pembentukan ZnO komposit tidak menginduksi fase pengotor. Analisa menggunakan SEM menunjukkan bahwa Mg, Ca, dan Y *doped* ZnO memiliki morfologi yang halus. Variasi dopan, struktur dan sifat fisik kimia yang berbeda juga mempengaruhi terhadap kegiatan fotokatalitik. (Li *et al*,2014).

Menurut Srivastava *et al* pada ZnO *doped* Ca terjadi empat kali lipat peningkatan dalam *blue light luminescence* menggunakan metoda sol gel. Emisi NBE menunjukkan pergeseran sinar biru dari 55 MeV pada konsentrasi dopan 1,47 %. (Srivastava *et al*,2014).

Walter dan Yin mempelajari efek dari konsentrasi yang berbeda dari ZnO *doped* Ca terhadap struktur kristal dan karakteristik sensor gelombang. Kalsium di doping pada film ZnO dengna orientasi prefensial c^* menggunakan metoda *magnetron sputtering technique*. Struktur dan karakteristik permukaan film kristal dikarakterisasi menggunakan XRD, SEM, dan AFM. Sensitivitas, elektromekanis koefisien kopling, dielektrik konstan, dan koefisien suhu frekuensi perangkat juga diukur. Sensitivitas sensor meningkat dengan meningkatnya konsentrasi dopan Ca, tetapi sensitivitas akan berkurang ketika Ca *over-doped* (Walter dan Yin,2006).

Penelitian tentang kemampuan putih telur sebagai *biotemplate* telah banyak diteliti. Geng menjelaskan bahwa metode baru menggunakan *template* protein dari putih telur lebih mudah dan murah didapat. Penelitian serupa juga telah berhasil dilakukan oleh Fatemeh *et al* dengan menggunakan prekursor zink

asetat yang kemudian dikalsinasikan pada suhu 400⁰C hingga 700⁰C selama 3 jam. Albumin telur ayam merupakan bahan yang ramah lingkungan, sehingga penambahan albumin telur ayam merupakan nilai tambah dalam penelitian ini.

Penelitian mengenai aplikasi ZnO sebagai katalis untuk mendegradasi *methyl orange* pernah dilakukan. Proses degradasi *methyl orange* merupakan suatu reaksi mineralisasi yang terjadi secara lambat saat senyawa ini menyerap foton (Raquel *et al.*, 1993). Dalam penelitian yang dilakukan oleh Darajat *et al.*, fotodegradasi senyawa *methyl orange* dalam pelarut air dengan sumber sinar dari lampu Merkuri ($\lambda = 365$ nm) dapat ditingkatkan efisiensi waktu dan penggunaan sumber energinya hingga mencapai empat kali lipat apabila ZnO digunakan sebagai fotokatalis (Darajat *et al.*, 2008). (Kansal *et al.*, 2006), menguji laju fotodegradasi *methyl orange* menggunakan fotokatalis ZnO dengan membuat variasi konsentrasi *methyl orange* 5 sampai 200 mg/L. Konsentrasi optimum didapat pada konsentrasi 5 dan 10 mg/L dengan hampir 100% degradasi terjadi antara 60 dan 120 menit.

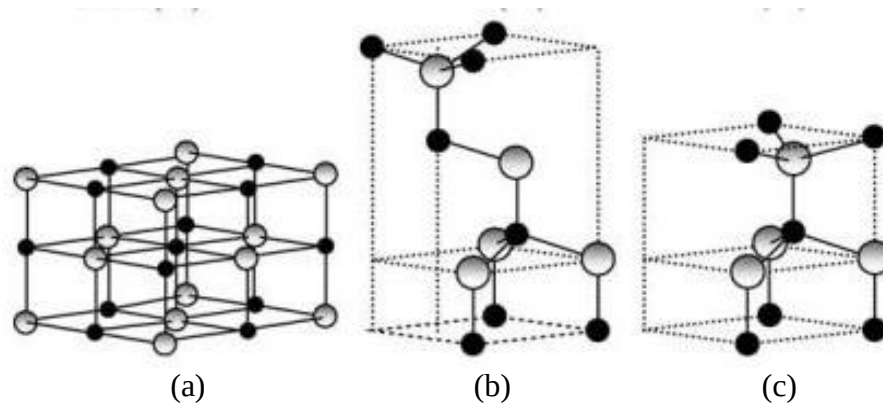
2.2 Zink Oksida (ZnO)

Zink oksida berupa padatan putih dan mempunyai struktur intan dengan jaringan ikatan kovalen. Tiap kristalnya, terdiri dari atom zink yang dikelilingi oleh empat atom oksigen dan demikian juga tiap atom oksigen dikelilingi oleh empat atom zink dalam geometri tetrahedron. Tidak seperti oksida logam putih yang lain, zink oksida menunjukkan perubahan warna menjadi kuning pada pemanasan dan kembali menjadi putih pada pendinginan. Sifat demikian ini,

perubahan warna oleh karena perbedaan temperatur, dikenal sebagai sifat termokromik.

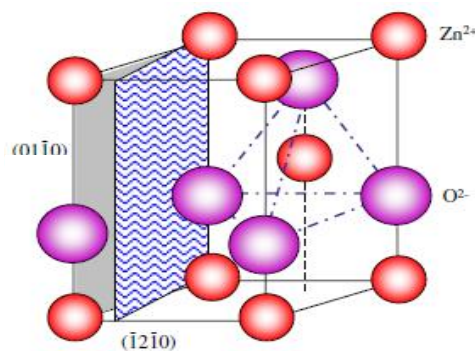
Dalam hal ini, terjadinya perubahan warna pada pemanasan sebagai akibat hilangnya beberapa atom oksigen dari kisi kristalnya sehingga meninggalkan kisi kristal dalam keadaan kelebihan muatan negatif dan ini menghasilkan warna yang berbeda. Kelebihan muatan negatif (elektron) dapat di pindahkan via kisi kristal dengan perbedaan potensial. Jadi, oksida zink ini bersifat sebagai semikonduktor. Pada pendinginan, atom-atom oksigen yang keluar dari kisi kristal pada pemanasan, kembali lagi ke posisi awalnya sehingga diperoleh warna semula.

Zink oksida merupakan senyawa zink yang paling penting. Senyawa ini digunakan sebagai pigmen putih, sebagai filter dalam karet, dan sebagai komponen dalam berbagai *glazes*, *enamels*, dan *antiseptik*. (Kristian H, 2003). ZnO sering disebut semikonduktor tipe II-VI. Hal ini disebabkan unsur Zn dan O masing-masing berada pada periode II dan VI dalam sistem periodik. Semikonduktor ini memiliki beberapa sifat yang menguntungkan, transparansi yang baik, mobilitas elektron yang tinggi, dan celah pita yang lebar. Karna memiliki celah pita yang lebar maka ZnO transparan terhadap sinar tampak (400-700) (Jayanta, 2008).



Gambar 2.1 Struktur Kristal ZnO (a) *Rock Salt*, (b) *Zinc Blende*, (c) *Wurtzite*

Secara kristalogafi, zink oksida memiliki tiga jenis struktur kristal, yaitu *wurtzite*, *zincblende*, dan *rocksalt* (Ramahdita, 2011). Dari ketiga struktur tersebut, struktur *wurtzite* merupakan struktur yang paling stabil pada temperatur ruang. Sementara *zinc blende* stabil jika ditumbuhkan dalam struktur kubik. *Rock salts* stabil jika dalam tekanan tinggi (10 Gpa). Bentuk dominan struktur kristal ZnO adalah *hexagonal wurtzite*.



Gambar 2.2 Struktur wurtzite ZnO (Wang, 2004)

Struktur zink oksida heksagonal *wurtzite* memiliki parameter kisi $a = 0.3296$ dan $c = 0.52065$ nm (Wang, 2004). ZnO merupakan semikonduktor tipe-n yang memiliki energi celah pita 3,37 eV, dan ikatan energinya 60 meV pada temperatur ruangan, stabilitas termal yang sangat baik, dan elektrik yang spesifik. Material ini juga memiliki sesuatu yang berharga pada nanostruktur, yang menunjukkan konfigurasi yang baik dan berlimpah sebagai *platform* untuk nanoteknologi (Liu, 2015). ZnO ini aman terhadap lingkungan dan tidak memerlukan biaya yang besar untuk mensintesisnya (Mariani, 2015).

Nanostruktur ZnO tidak hanya memiliki keunggulan dari segi aplikasinya, tetapi juga kelayakan pada metode sintesis yang digunakan. Karena struktur kristal yang dimilikinya, nanopartikel ZnO hasil sintesis stabil pada temperatur

ruang. ZnO merupakan material yang relatif tidak beracun, murah dan sangat melimpah.

2.3 Semikonduktor

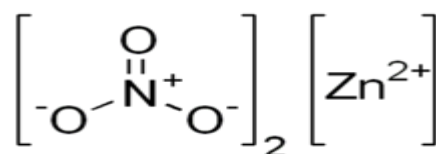
Semikonduktor adalah suatu bahan dengan konduktivitas yang berada di antara insulator dan konduktor. Nilai konduktivitas dari sebuah semikonduktor dapat diatur dengan perubahan jumlah *impurity*, temperatur dan eksitasi optik. Semikonduktor dapat bersifat insulator pada temperatur yang sangat rendah, namun pada temperatur ruangan bersifat sebagai konduktor.

Berdasarkan asal muatan pembawa, semikonduktor dibedakan menjadi dua kelompok yaitu semikonduktor instrinsik dan semikonduktor ekstrinsik. Semikonduktor instrinsik hanya terdiri dari sebuah unsur atau senyawa, elektron berasal dari atom itu sendiri. Pada semikonduktor ekstrinsik, elektronnya tidak hanya dari bahan utama saja melainkan juga berasal dari atom-atom pengotornya. Pemberian pengotor pada bahan semikonduktor disebut sebagai *doping*. Dengan adanya *doping* bahan semikonduktor mengalami perubahan jumlah pembawa muatan, konduktivitasnya bertambah dan resistansinya menurun. Berdasarkan mayoritas pembawa muatannya semikonduktor digolongkan menjadi semikonduktor tipe-p dan semikonduktor tipe-n. Pada semikonduktor tipe-n atom pengotornya kelebihan elektron (atom donor) sehingga semikonduktor ini bermuatan negatif, sedangkan pada semikonduktor tipe-p atom pengotornya kekurangan elektron (atom akseptor) sehingga semikonduktor ini bermuatan positif.

Material semikonduktor, seperti material-material lainnya terdiri atas atom-atom yang berukuran sangat kecil. Atom-atom ini terdiri atas nukleus (inti) yang dikelilingi oleh sejumlah elektron. Nukleus terdiri atas neutron dan proton. Material semikonduktor ini memiliki beberapa sifat yang menarik diantaranya mobilitas elektron yang tinggi, tahan pada temperatur tinggi, dan dapat memancarkan cahaya. Salah satu alasan utama kegunaan semikonduktor adalah sifat elektroniknya dapat diatur melalui pengontrolan sifat-sifat optiknya (Dharma, 2009).

2.4 Zink Nitrat Heksahidrat

Zink nitrat dihidrat adalah senyawa kimia anorganik dengan rumus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berbentuk bubuk berwarna putih. Zink nitrat biasanya ditemui sebagai heksahidrat dengan rumus molekul $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Zink nitrat heksahidrat memiliki berat molekul 297,49 dan memiliki kemampuan untuk larut dalam air dan alkohol. Berikut gambar yang menunjukkan struktur dari zink nitrat.



Gambar 2.3 Struktur zink nitrat (wikipedia, 2017)

Zink nitrat heksahidrat merupakan prekursor dalam pembuatan sintesis ZnO. Prekursor merupakan bahan dasar yang digunakan dalam pembuatan bahan atau material anorganik sehingga menghasilkan material baru yang memiliki sifat berbeda dari bahan penyusunnya. Persyaratan umum dari prekursor yang

digunakan adalah harus dapat dan mudah larut dalam medium reaksi dan harus cukup reaktif dalam pembentukan gel (Ningsih, Sherly K.W.N,2016).

2.5 Logam Kalsium (Ca)

Kalsium adalah sebuah elemen kimia dengan simbol Ca dan nomor atom 20. Mempunyai massa atom 40.078 amu. Kalsium merupakan salah satu logam alkali tanah, dan merupakan elemen terabaikan kelima terbanyak di bumi. (Wikipedia,2017).

Logam kalsium ini digunakan sebagai dopan. Teknik ini dinamakan doping, yang mana doping merupakan salah satu teknik yang digunakan untuk menambahkan sejumlah kecil ion pengotor ke dalam struktur kristal semikonduktor. Dopan yang diberikan pada suatu semikonduktor akan mempengaruhi keelektronegatifan dari semikonduktor tersebut. Doping dengan unsur-unsur selektif merupakan metoda yang efektif untuk meningkatkan dan mengendalikan sifat listrik dan optik struktur nano ZnO (Viswanatha *et al.*,2013) serta dapat mengoptimalkan sifat suatu material (Sima, 2007).

Logam kalsium telah pernah diuji oleh beberapa peneliti. Logam kalsium dapat tersubstitusi secara efektif pada kisi ZnO. Penggantian Zn^{2+} kation oleh Ca^{2+} , yang bertindak sebagai donor, menyebabkan pembentukan sisi aktif adsorpsi. (Ghiloufi *et al.*,2016). Selain itu kalsium juga dapat meningkatkan sifat optik pada lapisan sensor (Dhahri *et al.*,2017).

Pada penelitian yang telah dilakukan oleh Srivastava *et al* menjelaskan bahwa kalsium dapat digunakan sebagai dopan pada sintesis Ca doped ZnO. Dalam jurnalnya yang berjudul *Blue-light Luminescence Enhancement and*

Increased Band Gap from Calcium-Doped Zinc Oxide Nanoparticle Films dijelaskan bahwa doping Ca sangat berpengaruh terhadap penurunan band gap dari nanopartikel (Srivastava *et al*, 2014).

Sumber logam kalsium yang digunakan pada penelitian ini adalah kalsium klorida dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Merupakan garam yang bersifat larut dalam air yang memiliki wujud serbuk berwarna putih. (Wikipedia, 2017).

2.6 Pelarut

Pelarut adalah zat cair atau gas yang dapat melarutkan zat padat, cair atau gas sehingga menghasilkan larutan. Pelarut digunakan untuk melarutkan bahan dasar sehingga dihasilkan bahan yang lebih homogeni. Pelarut juga berfungsi untuk menghalangi pemisahan fasa cair-cair pada waktu reaksi hidrolisis, mengontrol konsentrasi logam dan air dan mengontrol suhu. Selain itu, fungsi pelarut adalah sangat penting dalam mengontrol temperatur dalam sintesis material. Temperatur yang digunakan untuk kalsinasi sangat dipengaruhi oleh sifat fisika pelarut yang akan digunakan. Pelarut yang paling banyak digunakan adalah air. Pada penelitian ini pelarut yang digunakan adalah aquades. Pelarut yang digunakan harus bersifat inert, dapat melarutkan reaktan secara cepat dan memiliki titik didih yang tepat. Setelah reaksi terjadi pelarut harus mudah dihilangkan atau diuapkan.

2.7 Aditif

Zat aditif merupakan zat yang ditambahkan ke dalam larutan yang bertujuan untuk menghasilkan material yang sangat homogen. Zat aditif ini berfungsi sebagai penstabil (*stabilization agent*) dan juga sebagai pembantu

kelarutan (*dissolution agent*). Aditif ditambahkan bertujuan untuk mengontrol morfologi produk yang dihasilkan. Selain itu, aditif berperan untuk menghasilkan produk dengan kehomogenan yang tinggi, dan ukuran partikel yang kecil sehingga luas permukaan besar. Dengan meningkatnya luas permukaan material, dapat meningkatkan reaktivitas material tersebut.

Sifat material penyusun sangat mempengaruhi produk yang akan dihasilkan. Sifat tersebut bergantung pada struktur atom, kecacatan, mikrostruktur, dan sifat antar muka yang dikontrol secara termodinamika dan kinetika kimia. Adapun contoh aditif yang sering digunakan adalah senyawa alkanolamin, seperti *monoethanolamin* (MEA), *diethanolamin* (DEA), *triethanolamin* (TEA), etilendiamin, etilen glikol dan lain sebagainya. Keunikan dari senyawa alkanolamin adalah mempunyai gugus hidroksil (-OH) dan donor elektron dari atom nitrogen (N) (Ningsih, S. K. W, 2016).

Pada penelitian yang akan dilakukan, zat aditif yang di gunakan adalah putih telur (albumin). Putih telur mengandung sebagian besar albumin. Albumin ini adalah salah satu fraksi protein yang mempunyai afinitas terhadap logam yang begitu tinggi dan akan membentuk presipitat ketika ditambahkan ke larutan yang mengandung ion logam. Komponen utama dari putih telur adalah protein, sedangkan lemak terdapat dalam jumlah kecil. Protein putih telur utama terdiri dari ovalbumin, *conalbumin*, *ovomucoid*, *lizozime*, dan globulin.

Protein pada putih telur merupakan suatu polipeptida dengan BM yang sangat bervariasi dari 5.000-1.000.000 karena molekul protein yang besar, protein sangat mudah mengalami perubahan fisik dan aktivitas biologisnya. Banyak

reagensia yang menyebabkan perubahan sifat alamiah dari protein seperti panas, asam, basa, pelarut organik, garam, logam berat dan radiasi sinar radioaktif.

Protein akan mengalami presipitasi bila bereaksi dengan ion logam. Pengendapan oleh ion positif (logam) diperlukan pH larutan diatas pI karena protein bermuatan negatif, pengendapan oleh ion negatif diperlukan pH larutan dibawah pI karena protein bermuatan positif. Ion-ion positif yang dapat mengendapkan protein adalah; Ag^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} dan Pb^{2+} , sedangkan ion-ion negatif yang dapat mengendapkan protein adalah; ion salisilat, trikloroasetat, piktrat, tanat dan sulfosalisilat. Dengan fenomena inilah yang dapat dijadikan prinsip dasar bahwa putih telur dapat membentuk ZnO nanostruktur.

Penelitian tentang kemampuan putih telur sebagai *biotemplate* telah banyak diteliti. Penggunaan protein dari tulang dan cangkang sebagai *template* juga telah banyak dikenal, tetapi kebanyakan memerlukan metode yang rumit dan memakan banyak waktu untuk membuat *template* biologis. Geng menjelaskan bahwa metode baru menggunakan *template* protein dari putih telur lebih mudah dan murah didapat. Penelitian serupa juga telah berhasil dilakukan oleh Fatemeh *et al* dengan menggunakan prekursor zink asetat yang kemudian dikalsinasikan pada suhu $400^{\circ}C$ hingga $700^{\circ}C$ selama 3 jam. Dari eksperimen yang dilakukan dapat diketahui bahwa semakin tinggi temperature kalsinasi maka semakin tinggi pula tingkat kristalinitas yang terbentuk.

Putih telur (albumin) merupakan bahan yang ramah lingkungan dan juga mudah didapat. Penggunaan bahan-bahan yang ramah lingkungan seperti putih telur merupakan nilai tambah dari eksperimen ini. (Sirenden, 2012).

2.8 Metode Sol Gel

Metoda solgel merupakan salah satu metode sintesis nanopartikel sederhana. Proses solgel tersebut namanya berasal dari dua tahap yang dilibatkan, yaitu pembuatan sol dan gel. Sol adalah suspensi koloid partikel padat dalam fasa cair melalui reaksi hidrolisis dan polimerisasi dari prekursor tertentu. Dengan kata lain, sol merupakan dispersi stabil dari partikel koloid atau polimer dalam sebuah pelarut. Partikel bisa dalam bentuk amorf atau kristalin. Partikel sol secara umum dapat berinteraksi dengan gaya *van der waals* atau ikatan hidrogen.

Pada proses sol gel prekursor diubah menjadi partikel berukuran nano untuk membentuk suspensi koloid atau sol. Nanopartikel koloid ini kemudian berikatan satu dengan yang lain melalui proses polimerisasi untuk membentuk gel. Polimerisasi membuat proses difusi kimia terus meningkat kemudian gel tersebut dikeringkan dan dikalsinasi untuk menghasilkan bubuk. (Smart *et al.*, 1995).

Prinsip dasar solgel adalah pembentukan larutan prekursor dari senyawa yang diharapkan dengan menggunakan pelarut organik, terjadinya polimerisasi larutan, terbentuknya, dan dibutuhkan proses pengeringan dan kalsinasi gel untuk menghilangkan senyawa organik serta membentuk material anorganik berupa oksida. Metode tersebut banyak diaplikasikan dalam bidang pembuatan komposit, keramik, polimer, lensa kontak, dan serat (*fiber*). Metode ini mampu menghasilkan bahan yang halus, seragam (*uniform*), homogen serta kemurniannya tinggi.

Tahapan Proses Sol-Gel meliputi:

a. Hidrolisis

Pada tahap pertama logam prekursor (alkoksida) dilarutkan dalam alkohol dan terhidrolisis dengan penambahan air pada kondisi asam, basa atau netral menghasilkan sol koloid. Hidrolisis menggantikan ligan alkoksi (-OR) dengan gugushidroksil (-OH).

b. Kondensasi

Setelah mengalami reaksi hidrolisis, maka reaksi kondensasi akan berlangsung. Produk dari reaksi intermediet hasil reaksi hidrolisis sangat berperan dalam proses reaksi kondensasi, sehingga didapatkan nanopartikel. Kondensasi dari molekul hidroksida dengan proses eliminasi air membentuk terjadinya struktur gel dari metal hidroksida.

c. Pematangan (*Aging*)

Setelah reaksi hidrolisis dan kondensasi, dilanjutkan dengan proses pematangan gel yang terbentuk. Proses ini lebih dikenal dengan proses ageing. Pada proses pematangan ini, terjadi reaksi pembentukan jaringan gel yang lebih kaku, kuat, dan menyusut didalam larutan.

d. Pengeringan

Tahapan terakhir adalah proses penguapan larutan dan cairan yang tidak diinginkan untuk mendapatkan struktur sol-gel yang memiliki luas permukaan yang tinggi (Rahman, Reza.2008).

2.9 Fourier Transform-Infra Red Spectroscopy (FTIR)

Fourier Transform-Infra Red Spectroscopy atau yang dikenal dengan FT-IR merupakan suatu teknik yang digunakan untuk menganalisa gugus fungsi dari senyawa-senyawa organik, polimer, *coating* atau pelapisan, material semikonduktor, sampel biologi, senyawa-senyawa anorganik dan mineral. FTIR menggunakan interferometer pada monokromator.

Spektroskopi inframerah atau *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) adalah metode analisis yang digunakan untuk identifikasi jenis senyawa dengan berdasarkan spektra absorpsi sinar inframerahnya. Metode ini dapat menentukan komposisi gugus fungsi dari senyawa sehingga dapat membantu memberikan informasi untuk penentuan struktur molekulnya. Sampel yang digunakan dapat berupa padatan, cairan ataupun gas. Analisa dengan metode ini didasarkan pada fakta bahwa molekul memiliki frekuensi spesifik yang dihubungkan dengan vibrasi internal dari atom gugus fungsi (Sibilia *et al.*, 1996).

Prinsip kerja FTIR adalah menggunakan sinar infra merah. Dalam spektroskopi IR, radiasi IR melalui sampel. Beberapa radiasi infra merah diserap oleh sampel dan sebagainya ditransmisikan. Spektrum yang dihasilkan menghadirkan absorpsi molekul dan transmisi sehingga menghasilkan sidik jari dari sampel. Pada sidik jari tidak ada satupun senyawa yang memiliki spektrum IR yang sama. Oleh karena itu, spektroskopi IR sangat berguna untuk metode analisis berbagai senyawa.

Instrumen FTIR memiliki 5 komponen, yaitu, sumber sinar infra merah, interferometer, sampel, detektor, dan komputer. Pengujian FTIR memiliki 3 fungsi yaitu, untuk mengidentifikasi material yang belum diketahui, untuk

menentukan kualitas dan konsistensi sampel dan untuk menentukan intensitas suatu komponen dalam sebuah campuran. FTIR merupakan pengujian kuantitatif untuk sebuah sampel. Ukuran puncak (*peak*) data FTIR menggambarkan jumlah atau intensitas senyawa yang terdapat di dalam sampel. FTIR menghasilkan data berupa grafik intensitas dan frekuensi. Intensitas menunjukkan tingkatan jumlah senyawa sedangkan frekuensi menunjukkan jenis senyawa yang terdapat dalam sebuah sampel (Thermo Nicolet Corp, 2001).

Keunggulan FTIR

a. Kecepatan

Semua frekuensi diukur secara simultan sehingga memberikan hasil hanya dalam hitungan detik. Dengan penggunaan metode dispersif, dibutuhkan waktu yang lama. Keuntungan itu dikenal juga dengan keunggulan *felgett*.

b. Sensitivitas

Sensitivitas dengan menggunakan alat ini sangat tinggi karena detektor yang digunakan sangat sensitif, optikal yang melewatinya lebih tinggi yang dikenal juga dengan keunggulan Jacquinot sehingga hanya menghasilkan sedikit gangguan (*noise*).

c. Pergerakan cermin

Pergerakan cermin dalam interferometer hanya bergerak secara kontinu dalam instrument, sehingga sangat sedikit kemungkinan terjadi pematahan mekanik.

d. Kalibrasi internal

Instrumen FTIR melibatkan laser He Ne sebagai standar kalibrasi panjang gelombang internal yang dikenal juga dengan keunggulan Connes. Instrumen itu akan terkalibrasi dengan sendirinya dan tidak pernah dibantu dengan kalibrasi oleh pengguna (Ningsih, K.W.N,2016).

2.10 *Spectrofotometer UV-Diffuse Reflectance (UV-DRS)*

Spektrofotometri UV-DRS merupakan metoda yang digunakan untuk mengetahui besarnya band gap hasil sintesis. Metoda ini didasarkan pada pengukuran intensitas UV yang direfleksikan oleh sampel (Dolat,2014).

Spektrofotometer *UV-Diffuse Reflectance* (UV-DRS) digunakan untuk menentukan nilai celah energi dari sampel yang telah disintesis. Prinsip dari UV-DRS ini berdasarkan kepada teori Kubelka-Munk. Menurut teori Kubelka-Munk, jika suatu lapisan material dengan ketebalan x diradiasi dengan sejumlah energi foton, maka material tersebut akan menyerap atau menghamburkan foton.

Metode Kubelka-Munk dapat digunakan untuk mencari energi celah pita (E_g), dimana:

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Energi celah pita diperoleh dari grafik hubungan antara $h\nu$ (eV) vs $(F(R^\infty)h\nu)^{1/2}$. E_g adalah energi celah pita (eV), h adalah konstanta planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), c adalah kecepatan cahaya (3×10^8 m/s) dan λ adalah panjang gelombang (nm). Energi celah pita semikonduktor adalah besarnya $h\nu$ pada saat

$(F(R' \infty)hv)^{1/2} = 0$, yang diperoleh dari persamaan regresi linier kurva tersebut. (Fiolida, 2016).

2.11 X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction atau XRD merupakan salah satu alat yang digunakan untuk karakterisasi material. XRD juga digunakan untuk memperoleh informasi tentang struktur, komposisi, dan keadaan polikristalin pada suatu material. Sampel yang digunakan pada XRD ini bisa berupa bubuk, solid, atau films (Sibilia, 1988).

Sinar-X merupakan gelombang elektromagnetik yang memiliki panjang gelombang yang lebih pendek bila dibandingkan dengan sinar tampak. Sinar-X akan menunjukkan gejala difraksi bila sinar tersebut jatuh pada jarak antar atomnya kira-kira sama dengan panjang gelombang sinar tersebut. Bila berkas elektron menjerahi suatu kristal, sinar-X yang terbentuk akan dihamburkan. Panjang gelombang hamburan itu keluar dari seluruh atom dalam sampel dan interferensi dari radiasi. Hamburan yang berasal dari atom-atom yang berbeda menyebabkan intensitas berbeda.

Prinsip kerja dari XRD berdasarkan difraksi sinar-X yang disebabkan oleh adanya hubungan fasa tertentu antara dua gerak gelombang atau lebih sehingga paduan gelombang tersebut saling menguatkan. Atom-atom dalam zat padat dapat menghamburkan sinar-X. Ketika sinar-X jatuh pada kristal maka akan terjadi hamburan ke segala arah. Hamburan sinar-X inilah yang bersifat koheren sehingga saling menguatkan atau melemahkan. Menurut Bragg, di dalam kristal terdapat atom-atom yang dapat dipandang sebagai unsur yang dapat membentuk

susunan bidang datar. Masing-masing bidang datar memiliki jarak karakteristik antar bidang-bidang komponennya yang disebut juga bidang Bragg. Data yang diperoleh dengan karakterisasi XRD ini berupa intensitas dan panjang celah pada sudut 2θ (Witjaksono, 2011).

Sinar-X memiliki energi yang sangat besar hal ini dikarenakan sinar-X memiliki panjang gelombang 10 sampai 0,0001 nm. Energi yang besar ini dapat menembus ke dalam material dan memberikan informasi mengenai struktur fasa, dengan pengolahan lebih lanjut ukuran kristalin juga dapat diketahui.

Beberapa kegunaan dari difraksi sinar-x yaitu

1. Mengetahui struktur kristal
2. Memberikan informasi tentang komposisi dan keadaan material polikristalin.
3. Menentukan ukuran kristal, derajat kristalinitas dan konstanta kisi. (Mark, 1994).

Dasar dari penggunaan difraksi sinar-X untuk mempelajari kisi kristal berdasarkan persamaan Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$

Dimana: n = orde reaksi (bilangan bulat)

λ = panjang gelombang sinar yang sefasa

d = jarak antara bidang *Bragg* yang dipilih sebagai bidang sumbu R

θ = sudut datang terhadap bidang *Bragg*

Difraksi sinar-X dapat memberikan informasi tentang struktur polimer, termasuk tentang keadaan amorf dan kristalin polimer. Polimer dapat mengandung daerah kristalin yang secara acak bercampur dengan daerah amorf. Difraktogram sinar-X polimer kristalin menghasilkan puncak-puncak yang tajam,

sedangkan polimer amorf cenderung menghasilkan puncak yang melebar. Pola hamburan sinar-X juga dapat memberikan informasi tentang konfigurasi rantai dalam kristalit, perkiraan ukuran kristalit, dan perbandingan daerah kristalin dengan daerah amorf (derajat kristalinitas) dalam sampel polimer (Rohaeti, 2009).

Sampel yang digunakan untuk pengukuran XRD yaitu berupa serbuk padatan kristalin yang memiliki sejumlah besar kristal kecil dengan diameter butiran kristalnya sekitar $10^{-7} - 10^{-4}$ nm ditempatkan pada suatu plat kaca dalam difraktometer. Pola difraksi yang dihasilkan berupa deretan puncak-puncak difraksi dengan intensitas relatif yang bervariasi sepanjang nilai 2θ tertentu. Besarnya intensitas relatif puncak dari deretan puncak tersebut bergantung pada jumlah atom atau ion yang ada, dan distribusinya di dalam sel satuan material tersebut. Pola difraksi setiap padatan kristalin khas, yang bergantung pada kisi kristal, unit parameter, dan panjang gelombang sinar-X yang digunakan. Dengan demikian, sangat kecil kemungkinan dihasilkan pola difraksi yang sama untuk suatu padatan kristalin yang berbeda (Ulfah *et al.*, 2006). Bentuk keluaran dari difraktometer berupa grafik garis-garis yang terekam. Pola difragtogram yang dihasilkan berupa deretan puncak-puncak difraksi dengan intensitas relatif bervariasi sepanjang nilai 2θ tertentu. Besarnya intensitas relatif dari deretan puncak-puncak tersebut bergantung pada jumlah atom atau ion yang ada dan distribusinya da dalam sel satuan material tersebut.

2.12 Scanning Electron Microscope (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) merupakan salah satu tipe mikroskop elektron yang dapat menghasilkan resolusi tinggi dari gambaran suatu

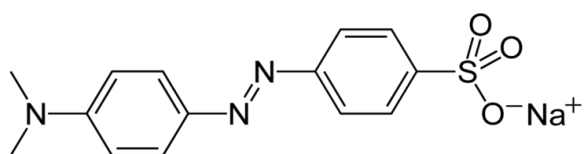
permukaan sampel. Prinsip kerja dari SEM adalah dengan menggambarkan permukaan benda atau material dengan berkas elektron yang dipantulkan dengan energi tinggi. Permukaan material yang disinari atau terkena berkas elektron akan memantulkan kembali berkas elektron atau dinamakan berkas elektron sekunder ke segala arah. Tetapi dari semua berkas elektron yang dipantulkan terdapat satu berkas elektron yang dipantulkan dengan intensitas tertinggi. Detektor yang terdapat di dalam SEM akan mendeteksi berkas elektron terintensitas tertinggi yang dipantulkan oleh benda atau material yang dianalisis. Selain itu juga dapat menentukan lokasi berkas elektron yang berintensitas tinggi itu (Sujatno *et al.*, 2015).

Sebagai pengganti sumber cahaya digunakan suatu sumber elektron yang dapat menembakkan elektron berenergi tinggi. SEM dapat menampilkan hasil gambar dari suatu permukaan yang dianalisis dengan perbesaran yang cukup tinggi serta kedalaman medan yang baik. Hasil ditampilkan secara tiga dimensi dengan sangat detail. SEM merupakan alat yang dapat digunakan untuk mempelajari atau mengamati rincian bentuk maupun struktur mikro permukaan suatu objek yang tidak dapat dilihat dengan mata atau dengan mikroskop optik.

2.13 Methyl Orange

Dalam dunia industri, *methyl orange* digunakan sebagai zat pewarna tekstil, sementara itu di laboratorium metyl orange digunakan untuk menentukan kadar alkalinitas air serta sebagai indikator pada proses titrasi, khususnya titrasi asam mineral dan basa kuat. Trayek pH metil jingga berada di antara pH 3,1 (berwarna merah) sampai dengan pH 4,4 (berwarna kuning) (O Neil, 2001).

Metil jingga merupakan serbuk berwarna jingga dengan rumus kimia $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$. Memiliki berat molekul $327.33 \text{ g mol}^{-1}$, dan daya larut sebesar $0,5 \text{ g/100 mL}$ (20°C). Metil jingga memiliki struktur molekul seperti gambar di bawah ini:



Gambar 2.4 Struktur zat warna *methyl orange* (Wikipedia, 2018)

2.14 Fotosonolisis

Fotosonolisis merupakan suatu proses yang dapat diterapkan untuk pemulihan lingkungan. Fotosonolisis merupakan perpaduan antara prinsip fotokatalis dengan sonolisis. Fotokatalis merupakan transformasi kimia dengan adanya katalis dan bantuan cahaya yang dalam reaksinya melibatkan pasangan electron (e^-) dan *hole* (h^+). Sonolisis merupakan salah satu metode yang digunakan untuk mendegradasi senyawa organik dalam media air dengan menggunakan gelombang ultrasonik. Metode sonolisis menggunakan iradiasi ultrasonik yang beroperasi pada frekuensi 20-500 kHz (Destailats *et al*, 2001).

Gelombang ultrasonic dalam air limbah memiliki kemampuan untuk mendegradasi senyawa yang sukar terurai karena dalam prosesnya akan menghasilkan radikal OH dan efek kavitasi (N.L.stock *et al*, 2000). Efek kavitasi terjadi karena energy akustik yang diberikan adalah energy mekanik yang tidak diserap oleh molekul. Proses kavitasi tersebut yaitu mulai dari pembentukan pertumbuhan dan mengembang mengempisnya gelembung pada larutan. Pada kondisi

tertentu temperature dan tekanan menjadi sangat tinggi pada permukaan gelembung sehingga mampu memecah molekul air menjadi radikal ($\cdot\text{H}$) dan radikal ($\cdot\text{OH}$).

Dalam pendegradasian polutan cair seperti limbah pewarna sintetis menjadi senyawa yang lebih ramah lingkungan telah banyak diaplikasikan teknologi fotosonolisis. Dibandingkan dengan fotokatalis dan sonolisis, *photosonolysis* adalah teknologi pengolahan air yang lebih baru dan telah dipelajari, terutama dalam penghapusan senyawa organik. Fotosonolisis dapat dilakukan dengan bantuan zat pengoksidasi seperti ozon, hidrogen peroksida dan iradiasi katalis semikonduktor seperti titanium dioksida (TiO_2), zink oksida (ZnO) atau kadmium sulfida (CdS) (Linsebigler *et al.*, 1995).

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa;

1. Penambahan albumin yang bervariasi dapat mempengaruhi ukuran nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO yang dihasilkan, dimana ukuran partikel yang didapat berkisar antara 38,85 – 52,49 nm yang diukur menggunakan XRD dan nilai band gap terkecil pada variasi penambahan albumin 30 mL yang diukur menggunakan UV-DRS, serta terdapat ikatan oksida logam pada bilangan gelombang 400-800 nm.
2. Morfologi nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO yang dihasilkan berbentuk kubik
3. Katalis Ca^{2+} doped ZnO dengan penambahan albumin 30 mL dapat mendegradasi zat warna *methyl orange* dengan persen degradasi hingga 95,38% pada rentang waktu ke-210 menit.

5.2 Saran

Penelitian ini memerlukan kajian lebih lanjut tentang zat aditif lain yang dapat digunakan untuk sintesis nanopartikel Ca^{2+} doped ZnO serta bahasan lebih lanjut tentang pengaplikasian katalis Ca^{2+} doped ZnO untuk mendegradasi zat warna lain.

DAFTAR PUSTAKA

- Amelia Fitrah. 2016. *Degradasi Zat Warna Rhodamin B Secara Sonolisis Menggunakan Katalis ZnO-H₂O₂*. Jurnal Dimensi Vol 1 No. 1
- D. Yiamsawas, K. Boonpavanitchakul, dan W. Kangwansupamonkon. 2009. *Preparation of ZnO Nanostructures by Solvothermal Method*. Journal of Microscopy Society of Thailand
- Darajat, S., Aziz, H., & Alif, A. 2008. *Seng Oksida (ZnO) Sebagai Fotokatalis pada Proses Degradasi Senyawa Biru Metilen*. J. Ris. Kim. Vol. 1, Fakultas MIPA Universitas Andalalas. Padang
- Destailats, H., Anderson, T. W., Hoffman, M. R. 2001. *Application of Ultrasound in NAPL Remediation Sonochemical Degradation of TCE in Aqueous Surfactant Solution*. J. Environ. Sci. Technol, 35: 3019-3024
- Dhahri, R, S.G. Leonardi, M. Hijiri, L. El Mir, A. Bonavita, N. Donato. 2017. *Enhanced Performance of Novel Calcium/Aluminium co-doped Zinc Oxide for CO₂ Sensors*. 2017. Elsevier
- Dharma, Hasriardy. 2009. *Sintesis ZnO Nanorods Menggunakan Metode Sol-gel dengan Variasi Penambahan Polyethylene Glycol (PEG) dan Waktu Tahan Kondensasi Amonia*. Skripsi, 100 Hal., Universitas Indonesia, Jakarta, Indonesia, Juli 2009
- Dolat. 2014. *“Preparation, Characterization and Charge Transfer Studies of Nickel-Modified and Nickel, Nitrogen co-modified Rutile Titanium Dioxide for photocatalytic Application”*. Chemical Engineering Journal 239 (2014) 149-1
- El L. Mir. 2017. *Luminescence Properties of Calcium Doped Zinc Oxide Nanoparticles*. Elsevier
- Fatameh Nouroozi dan Faezeh Farzaneh. 2010. *Synthesis and Characterization of Brush-Like ZnO Nanorods Using Albumen As Biotemplate*. Sociedade Brasileira de Quimica J. Braz. Chem. Soc Vol.00, No 00, 1-5
- Fiolida, I. A. S. 2016. *Preparasi Dan Karakterisasi Komposit Cu-Zeolit Alam Untuk Fotodegradasi Zat Warna Rhodamin B Dengan Sinar Ultraviolet*. Skripsi. Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta
- Ghiloufi, Imed, Jaber El Ghoul, Abueliz Modwi, dan Lassad El Mir. 2016. *Preparation and Characterization of Ca-doped Zinc Oxide Nanoparticle for Heavy Metal Removal From Aqueous Solution*. Journal Cambridge
- Hosokawa, Abu Bakar Mohamad., Mohd S. Takriff. 2007. *Nanoparticle Technology Handbook, 1st edition*. Elsevier . 91(11) ISSN 0045-6535.