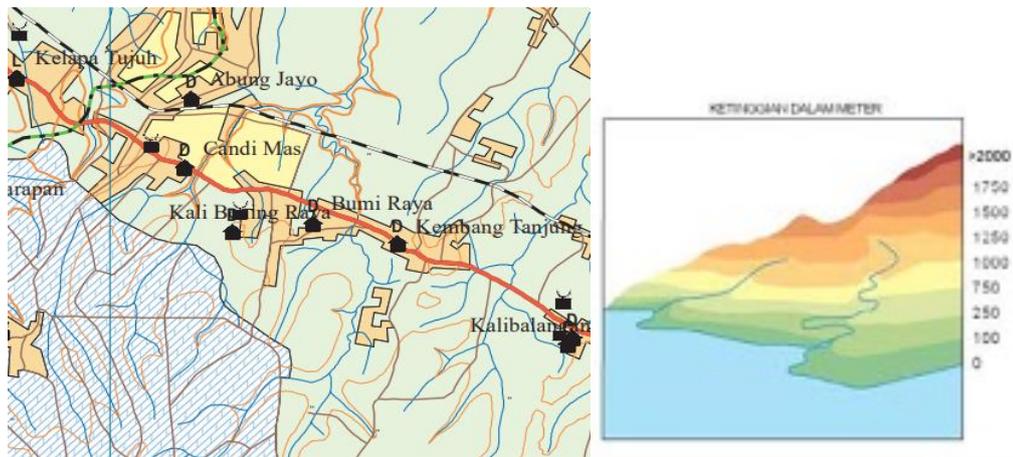


BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Air Gambut di Desa Kalibening Raya

Desa Kalibening Raya terletak di dekat jalan besar lintas Sumatera yang berada di Kecamatan Abung Selatan, Kabupaten Lampung Utara, Lampung. Air gambut di daerah ini merupakan air gambut di dataran rendah berada ketinggian antara 250-750 m dari di atas permukaan laut dengan air yang berwarna sangat kecoklatan.



(a)



(b)

Gambar 2. 1 (a) Topografi desa kalibening raya dan (b) keadaan kali di desa kalibening raya

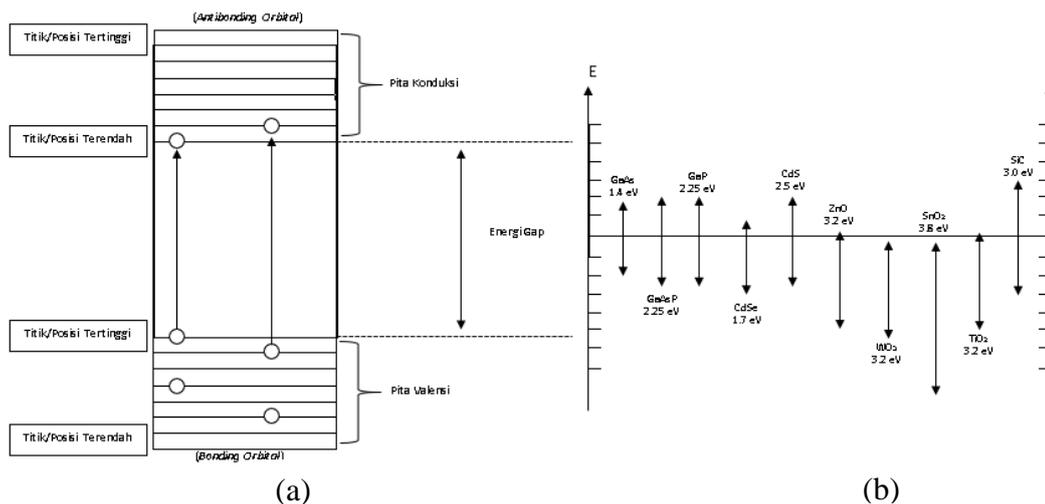
Air gambut merupakan air rawa yang mempunyai ciri-ciri umum yakni berwarna keruh (kuning hingga merah kecoklatan), pH sangat asam antara 3-5 dan kandungan zat organik dalam air gambut yang tinggi [12]. Penyebab keruhnya warna pada air gambut ini disebabkan adanya senyawa humus yang terkandung dalam air tersebut. Senyawa humus terbentuk dari dekomposisi zat organik alami yakni senyawa humus. Kandungan utama di dalam air gambut adalah asam humat, asam fulvat dan asam humin [1].

Tabel 2. 1 Karakteristik Air Gambut

Parameter	Satuan	Nilai
Warna	Pt.Co	527
Kekeruhan	NTU	78,6
pH	-	4,43
Zat Organik	mg/L KmnO_4	163
TSS	mg/L	94
TDS	mg/L	55,2
Zeta Potensial	Mv	-10,6

2.2 Semikonduktor sebagai Aplikasi Fotokatalis

Semikonduktor adalah sebuah bahan dengan konduktivitas yang berada pada daerah insulator dan konduktor baik sifat penghantar listrik maupun penghantar panasnya. Pada semikonduktor ini terdapat istilah pita valensi, pita konduksi dan energi gap. Pita valensi adalah daerah yang terbentuk dari orbital molekul yang masih terpengaruh oleh gaya inti, sedangkan pita konduksi adalah daerah yang terbentuk dari molekul yang tidak terpengaruh oleh gaya inti. Jarak antara pita konduksi dan pita valensi adalah energi gap dimana elektron tidak dapat menempati tempat tersebut.



Gambar 2. 2 (a) Daerah energi pada semikonduktor, dan (b) posisi dan besarnya energi gap pada beberapa bahan semikonduktor [16]

Energi gap merupakan besarnya energi foton yang diperlukan elektron untuk dapat tereksitasi dari pita valensi menuju ke pita konduksi. Semakin besar energi gap dari materialnya maka semakin sulit elektron untuk dapat tereksitasi dan juga semakin berkurang dampak dari efek fotokatalisisnya. Semikonduktor memiliki energi gap yang cukup lebar yakni antara 1eV samapi dengan 6 eV. Ada beberapa faktor yang dapat mempengaruhi reaksi fotokatalis pada semikonduktor [13], yaitu:

1. Energi gap
2. Pita Konduksi
3. Pita Valensi

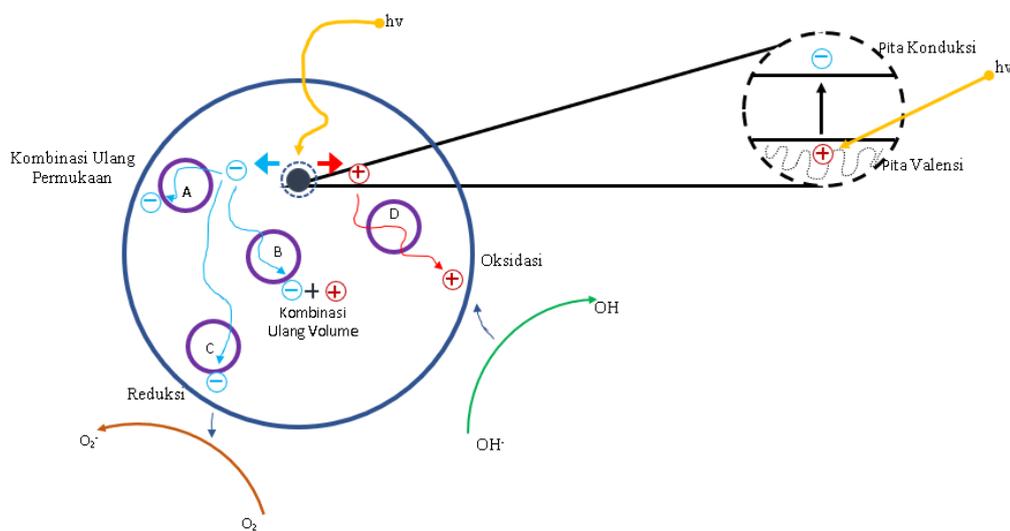
Partikel semikonduktor sangat baik digunakan sebagai fotokatalis untuk reaksi tertentu, jika

1. Produk yang dihasilkannya sangat spesifik
2. Katalis tetap tidak rusak sepanjang proses
3. Membutuhkan pembentukan pasangan elektron atau *hole*
4. Energi foton tidak disimpan di dalam produk akhir, reaksinya eksotermis

Fotokatalis adalah proses reaksi kimia dari material katalis padat yang melibatkan cahaya matahari (berupa energi foton) sebagai katalis untuk pemercepat proses transformasi kimia. Dengan pemecahan sinar UV ($\lambda < 405$), maka permukaan

material oksida, seperti TiO_2 dan ZnO mempunyai kemampuan mengionisasi reaksi kimiawi. Menurut penelitian Litter(1999) syarat material semikonduktor yang baik dalam fotokatalis adalah bersifat inert secara kimiawi maupun biologi, material tidak larut dalam reaksi dan bersifat fotoaktif dan fotostabil. Senyawa organik pada air gambut dapat dioksidasi menjadi karbon dioksida dan air sehingga membersihkan air dari pencemaran organik dan senyawa-senyawa anorganik seperti sianida, krom, tembaga, platina, nitrit, dan lain-lain yang beracun sehingga dapat diubah menjadi senyawa senyawa lain yang relatif tidak beracun.

Langkah reaksinya dalam fotokatalis melibatkan pasangan elektron-hole (e^- dan h^+). Penyinaran pada permukaan semikonduktor ZnO ini akan menghasilkan pasangan elektron dan hole pada permukaannya dan juga menjadikan permukaan tersebut menjadi bersifat polar dan atau hidrofilik (suka akan air), kemudian berubah lagi menjadi non polar dan atau hidrofobik (tidak suka akan air) setelah beberapa lama tidak mendapatkan penyinaran lagi. Implikasi dari definisi umum fotokatalis tersebut bahwa beberapa langkah-langkah fotokatalis adalah merupakan reaksi redoks yang melibatkan pasangan elektron-hole.



Gambar 2. 3 Fenomena Fotokatalis [14]

Berikut penjelasan fenomena fotokatalis pada permukaan bahan semikonduktor. Jika permukaan semikonduktor tipe-n dikenai cahaya dengan energi foton yang sesuai dengan energi gap dari bahan tersebut, maka elektron pada pita valensi akan

pindah ke pita konduksi dan meninggalkan lubang positif berupa *hole* pada pita valensi. Terdapat kemungkinan besar pasangan elektron-*hole* akan berkombinasi ulang dipermukaan ataupun di dalam *bulk* (volume). Sedangkan pasangan elektron-*hole* lainnya dapat bertahan sampai pada permukaan semikonduktor, dimana pada akhirnya, *hole* yang tidak berpasangan mampu menghasilkan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) yang menjadi reaksi oksidasi dan elektron yang tidak berpasangan mampu menghasilkan radikal superoksida ($\bullet\text{O}_2^-$) yang akan menjadi reaksi reduksi zat kimia yang ada di sekitar permukaan semikonduktor. Dari radikal superoksida yang dihasilkan mampu memutus rantai ikatan pada ikatan pi yang ada pada senyawa organik dan juga dari radikal hidroksil yang dihasilkan mampu menjadi H_2O baru sehingga dapat mempengaruhi tingkat kekeruhan pada larutan organik [15].

Kemampuan terjadinya reaksi oksidasi tergantung dari turunan senyawa hidroksil radikal. Senyawa hidroksil radikal merupakan agen yang paling kuat dalam proses oksidasi. Berikut ini tabel kekuatan oksidasi dari berbagai macam senyawa.

Tabel 1. 1 Kekuatan Oksidasi dari Berbagai Macam Senyawa [16].

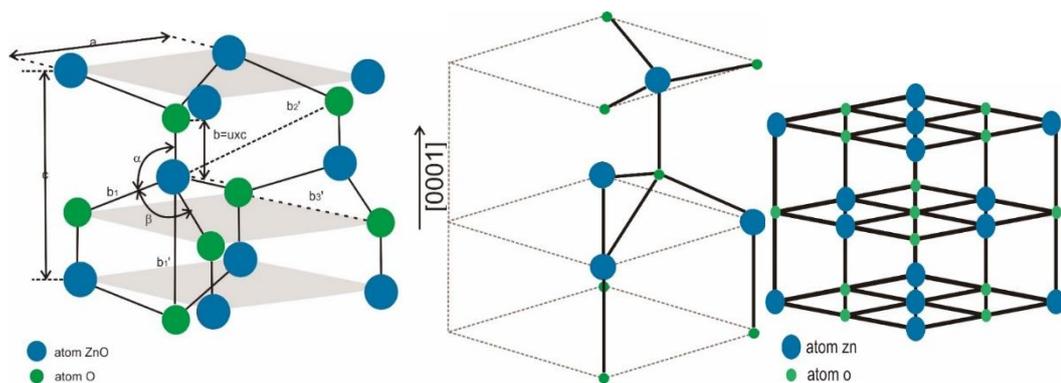
Komposisi	Energi Oksidasi (Volt)	Energi Relatif Oksidasi ($\text{Cl}_2=1.0$)
Radikal Hidroksil	2.8	2.1
Radikal Sulfat	2.6	1.9
Ozon	2.1	1.5
Hidrogen Peroksit	1.8	1.3
Permanganat	1.7	1.2
Klorin Dioksit	1.5	1.1
Klorin	1.4	1.0
Oksigen	1.2	0.9
Brom	1.1	0.8
Iodin	0.76	0.54

2.3. Zink Oksida *doping* Al (ZnO:Al)

ZnO merupakan semikonduktor golongan II-VI karena Zink dan Oksigen berada pada tabel periodik ke 2 dan ke 6. Energi gap ZnO yang menggambarkan konduktivitas elektrik suatu material berada pada angka 3.2-3.4 eV dan mempunyai

struktur yang stabil yakni *wurtzite* dengan jarak antar kisi $a = 0,325\text{nm}$ dan $c = 0,521\text{ nm}$ [17].

ZnO memiliki tiga jenis struktur Kristal. Yaitu *wurtzite*, *zincite* atau *zincblende*, dan *rocksalt*. Struktur ZnO terbentuk pada kondisi tertentu, seperti struktu *wurtzite* yang terbentuk akibat tekanan normal serta fase termodinamika yang stabil, struktur *zincblende* terbentuk akibat tekanan yang rendah dan struktur *rocksalt* terbentuk akibat tekanan tinggi lebih dari 9 GPa[18]. Atom Zn pada struktur kristal *zincite* ini berada di setiap sudut dan bagian tengah sisi *face centered cubic* (FCC), serta atom O berintersisi diantara empat atom Zn yang berdekatan. Struktur *wurtzite* memiliki bentuk heksagonal dan stabil pada suhu ruang[19]. Struktur *wurtzite* juga memiliki sel satuan heksagonal dengan dua parameter kisi a dan c dalam rasio $c/a = 8/3 = 1,633$ (dalam struktur *wurtzite* ideal) dan memiliki grup ruang $P6_3mc$. Sedangkan parameter kisi ZnO untuk struktur *wurtzite* pada suhu 300K adalah $a = 3,2495\text{ \AA}$ dan $Z=2$ [20].



Gambar 2. 4 Struktur kristal pada ZnO [18]

Doping adalah salah satu teknik yang digunakan untuk menambahkan sejumlah kecil atom (<10% massa prekursor) ke dalam bahan semikonduktor. Tujuan *pending-an* adalah untuk mengubah sifat dari suatu material menjadi sifat material yang diinginkan. ZnO memiliki Energi gap antara 3,2-3,37 eV sehingga hanya bisa menyerap energi foton dibawah sinar UV ($\lambda < 387\text{nm}$)[6]. Oleh karena itu, dilakukan dopingan Al agar energi gap pada ZnO menjadi turun sehingga nilai panjang

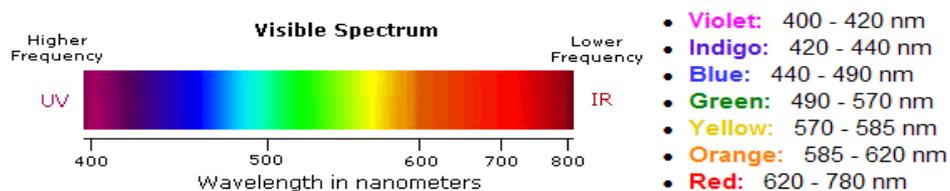
gelombangnya bergeser dari daerah sinar UV ke daerah cahaya tampak dengan energi gap sebesar 2.58 eV ($\lambda=480\text{nm}$). Logam Aluminium(Al) dapat dijadikan dopan pada ZnO, hal ini karena Al memiliki sifat transparansi dan konduktivitas yang tinggi [7]

Hal tersebut didukung oleh penelitian G. Campet(1981)[21] yang menyatakan bahwa *doping* dengan menggunakan unsur logam 3d (salah satunya Al) dapat menurunkan energi gap dari bahan semikonduktor. Selain itu, transisi dari pemindahan muatan antara elektron dari *dopant* dengan pita konduksi dan pita valensi juga telah dilaporkan oleh W. Choi et (2004), [22]

Beberapa penelitian telah dilakukan dengan cara doping semikonduktor dengan logam transisi seperti contoh Ag[23], Ni²⁺ [24] dan Mn²⁺ [25] Dalam penelitian oleh R .Arif (2016) [26] tentang nanopartikel ZnO *doping* Al yang menunjukkan bahwa nanopartikel yang dihasilkan memiliki ukuran sebesar 15.07 nm serta energi gap nya menjadi 2.58 eV. Hal tersebut dapat didedikasikan bahwa *doping* Al yang dilakukan dapat mengontrol ukuran partikel ZnO yang terbentuk. Sehingga dapat dikatakan bahwa penambahan Al tersebut menjadi kontrol dari pertumbuhan butir-butir dari material ZnO.

Lama waktu terperangkapnya elektron akan berhubungan dengan aktivitas fotokatalis. Karena semakin lama elektron yang berada pada pita konduksi maka akan meningkatkan aktivitas fotokatalis. Kehadiran ion Al membuat elektron terperangkap lebih lama pada pita konduksi sehingga dapat mempengaruhi laju rekombinasi serta laju transfer elektron pada permukaan bahan semikonduktor. Hal ini menandakan kehadiran ion *doping* ini akan meningkatkan aktivitas fotokatalis dari material semikonduktor.

Berikut gambar di bawah ini gambaran rentang panjang gelombang untuk cahaya tampak pada 400-780 nm



Gambar 2. 5 Spektrum cahaya tampak dan rentang panjang gelombang (nm) [27].

Dalam cahaya matahari, hanya terdapat 46% cahaya tampak dan 4-6% cahaya UV. Terlihat bahwa dengan adanya penambahan *doping* Al pada material ZnO tersebut, efek fotokatalis dapat efisien jika diaplikasikan di bawah penyinaran sinar matahari karena nilai panjang gelombang jika di *doping* Al adalah sebesar 480 nm.

2.4 Sintesis Material Fotokatalis ZnO:Al

Berbagai macam metode yang telah digunakan dan dikembangkan untuk mensintesis ZnO. Pemilihan metode untuk mensintesis ZnO didasarkan atas aplikasi yang diinginkan seperti fotokatalis, solar sel dan pengolahan yang lainnya. Reaksi pada kondisi padat dilakukan pada temperatur tinggi yang memiliki keunggulan antara lain ZnO yang dihasilkan memiliki kemurnian dan kristanilitas yang baik serta dapat menurunkan energi gap, tetapi ZnO yang dibuat pada kondisi padat menghasilkan partikel dengan ukuran besar dan morfologi tidak teratur. Pemilihan metode untuk fabrikasi film tipis didasarkan oleh ketebalan film tipis serta permukaan yang merata

2.4.1 Metode Pengendapan Kimia Basah

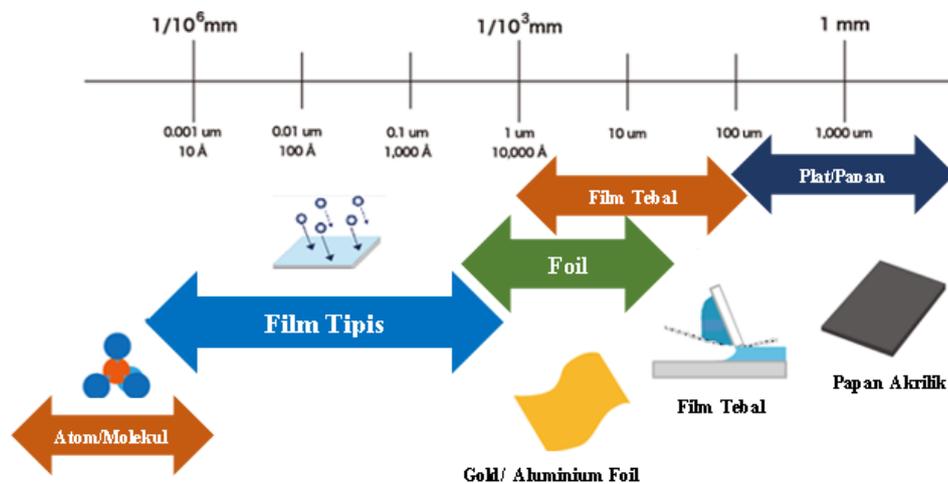
Perkembangan teknologi metode kimiawi basah merupakan solusi atas kelemahan dari metode reaksi pada kondisi solid yang dapat menambah ukuran partikel akibat suhu yang tinggi. Kelebihan dari metode pengendapan kimia basah antara lain : temperatur sintesis yang rendah, proses yang sederhana, peralatan yang digunakan sederhana, dan kemudahan mengontrol setiap tahapan.

Keuntungan dari metode pengendapan kimia basah adalah pengaturan morfologi serta ukuran ZnO yang cukup baik dan seragam, juga sudah berbentuk koloid, sehingga mudah untuk diambil lapisan tipisnya atau film tipisnya. Tetapi metode ini memiliki kelemahan yakni produk yang dihasilkan berkontaminasi dengan unsur

lain, kristanilitas yang rendah dan proses yang lama sehingga produk yang dihasilkan kurang memenuhi syarat apabila diaplikasikan di bidang teknologi.

2.4.2 Film Tipis Dengan Metode *Dip-Coating*

Film tipis merupakan suatu lapisan material yang memiliki ketebalan mulai dari ukuran nanometer (lapisan tunggal) hingga ketebalan kira-kira mikrometer. Kelebihan teknologi film tipis yakni permukaan yang seragam pada substrat kaca dengan cacat yang minim, memiliki suhu permukaan yang stabil dan memiliki daya rekat yang kuat antara molekul dengan substrat.



Gambar 2. 6 Perbandingan ukuran berbagai lapisan lainnya. [28]

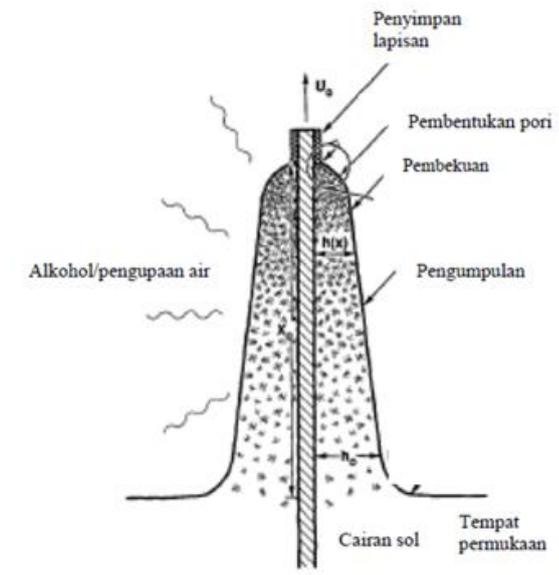
Metode *dip-coating* termasuk metode yang sangat lama dimana telah digunakan sejak tahun 1939 untuk mendeposisi lapisan film tipis. Hasil film yang merata dapat dibuat pada substrat berbentuk plat datar atau silinder. Metode ini sangat baik untuk pembuatan lapisan tipis yang homogen karena hanya dengan cara mencelupkan substrat pada larutan lalu diangkat vertikal dengan kecepatan yang konstan.

Dalam metode *dip-coating*, substrat kaca dicelupkan ke dalam larutan lalu selang beberapa waktu substrat kaca ditarik secara vertikal dari larutan dengan kecepatan

yang konstan agar pelapisannya merata. Metode pelapisan celup telah banyak digunakan dalam karena film tipis yang dihasilkan memiliki transparan yang baik. Keuntungan metode ini adalah peralatan yang digunakan cukup sederhana[29], mudah dilakukan, dan ekonomis.

Proses pembuatan lapisan tipis dengan menggunakan teknik pelapisan celup dibagi menjadi 5 tahap, yaitu:

1. Proses pencelupan ke dalam larutan.
2. Pengendapan sampel.
3. Proses penarikan.
4. Penguapan sampel.



Gambar 2. 7 Skema Proses Penarikan dan Penguapan Film Tipis Metode *Dip-Coating*[29]

5. Proses pengeringan sampel.

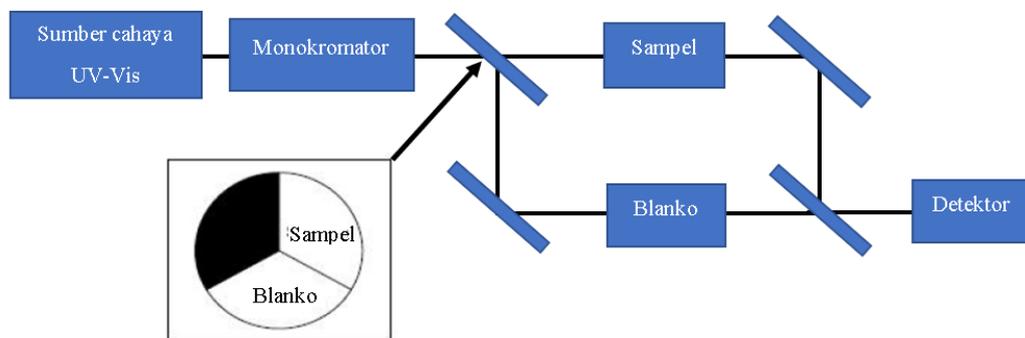
2.5 Karakterisasi Fotokatalis ZnO:Al

Karakterisasi ini merupakan pemeriksaan untuk mengetahui struktur dan sifat-sifat pada ZnO:Al yang telah disintesis, kemudian dibandingkan dengan hasil dari standar atau referensi yang ada. Diperlukan lebih dari dua metode untuk

memberikan informasi atau data yang cukup mengenai struktur dan daya serap katalis tersebut.

2.5.1 Karakterisasi UV-Vis

Salah satu teknik analisis spektroskopi adalah spektroskopi UV-Vis, yang memakai sumber radiasi UV dan sinar cahaya tampak. Analisa dari alat Spektroskopi ini lebih banyak dipakai berupa data kuantitatif dibandingkan data kualitatifnya [30]. Spektrofotometer ini terdiri dari spektrometer dan fotometer. Spektrometer untuk sumber sinar tertentu dengan nilai panjang gelombang sedangkan fotometer untuk mengukur tingkat intensitas cahaya yang diabsorpsi maupun yang di transmisikan. Bagian dari alat spektrofotometer ini adalah sumber cahaya spektrum yang kontinu, monokromator, sampel, blanko dan detektor absorbansi maupun transmisi [31]



Gambar 2. 8 Skema alat Spektrometer UV-Vis[32]

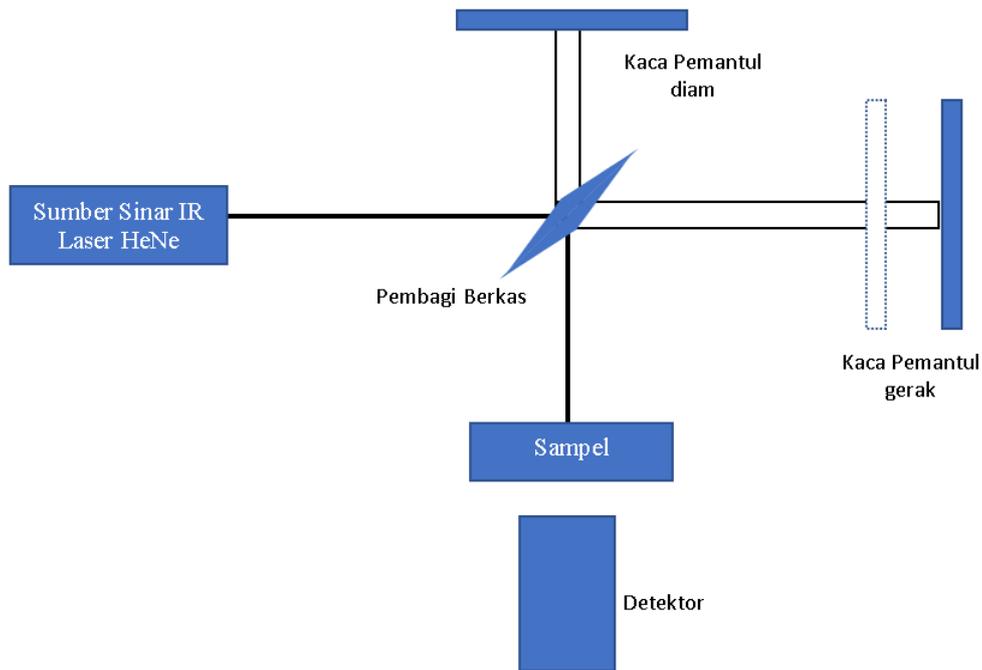
Mekanisme dari alat ini adalah lampu deuterium maupun wolfram yang bersifat polikromatis memancarkan cahaya yang diteruskan melalui lensa menuju ke monokromator pada spektrofotometer dan filter cahaya pada fotometer. Pada konsentrasi tertentu, cahaya dengan nilai panjang gelombang tertentu akan ada yang diabsorpsi dan ditransmisikan yang terbaca dalam detektor dalam bentuk data maupun gambar grafiknya. Cahaya yang diserap sebanding dengan konsentrasi zat yang terkandung dalam sampel sehingga akan diketahui konsentrasi zat dalam sampel secara kuantitatif[33].

Untuk melihat keberhasilan aktivitas Fotokatalis dalam penurunan tingkat keasaman, apabila pada panjang gelombang yang menunjukkan adanya vibrasi gugus C=C=O yang menunjukkan adanya senyawa asam humat berkurang tingkat absorbansinya. Maka, kehadiran asam humat yang terdapat pada air gambut telah berkurang akibat aktivitas fotokatalis.

2.5.2 Karakterisasi FTIR (*Fourier Transform InfraRed*)

Spektroskopi infra merah atau FTIR merupakan satu diantara banyak instrumen digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsional dari suatu sampel. Spektrum serapan dari FTIR bersifat khas, dimana setiap senyawa akan mempunyai spektrum yang berbeda-beda. Spektrum serapan infra merah mengandung banyak serapan, dimana hal ini berhubungan dengan sistem vibrasi yang berinteraksi dalam molekul sehingga setiap molekul memiliki karakteristik yang unik[34].

Sistem yang digunakan oleh FTIR disebut dengan interferometer, dimana alat ini berfungsi untuk mengumpulkan spektrum. Bagian dari alat ini adalah sumber cahaya koheren, pemisah berkas, cermin dan detektor. Cara kerja dari FTIR adalah sinar energi inframerah diemisikan dari sumber bergerak melalui celah sempit untuk mengontrol banyaknya energi yang ditembakkan ke sampel. Berkas laser tersebut kemudian memasuki ruang sampel, selanjutnya berkas dipantulkan atau diteruskan oleh permukaan sampel tergantung dari energinya, yang merupakan karakteristik dari sampel. Berkas akhirnya sampai ke detektor [35].



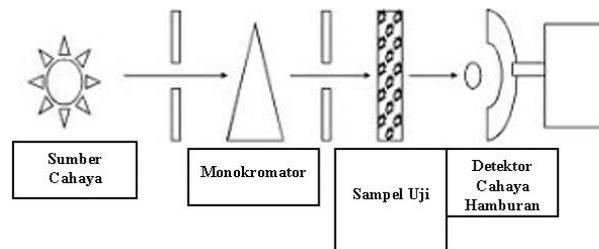
Gambar 2. 9 Skema alat Spektrometer FTIR [36]

Salah satu indikasi keberhasilan fotokatalis ZnO adalah apabila adanya vibrasi gugus O-H dan H-O-H dari H₂O dan juga gugus C-O dari CO₂. Sehingga dalam hasil fotokatalis, penurunan tingkat keasaman dan tingkat kekeruhan berkurang karena adanya penambahan H₂O dan CO₂ pada air gambut.

2.5.3 Karakterisasi *Turbidity Meter*

Kekeruhan air biasanya diukur menggunakan *Turbidity Meter* yang berprinsip pada spektroskopi absorpsi partikel yang tercampur. Tingkat kekeruhan air dari alat *Turbidity Meter* ini ditunjukkan dengan satuan pengukuran yaitu *Nephelometric Turbidity Units* (NTU).

Prinsip kerja dari alat *Turbidity Meter* adalah sinar yang datang diteruskan pada monokromator untuk menyebarkan sumber cahaya (*Scattering*), lalu cahaya yang telah menyebar akan melewati sampel air, kemudian pada detektor akan membaca jumlah cahaya yang ada setelah cahaya tersebut setelah mengenai partikel-partikel yang ada pada sampel yang digunakan.



Gambar 2. 10 Gambar Skema *Turbidity Meter* [37]

2.5.4 Karakterisasi pH meter

Nilai pH memiliki peranan penting dalam menentukan karakteristik air dan penentuan nilai radikal hidroksil. Fotokatalis pH dapat terjadi melalui mekanisme reaksi, yaitu adanya penambahan radikal hidroksil dan oksidasi pada larutan sehingga mempengaruhi nilai pH pada larutan.

pH meter adalah alat untuk mengukur yang bekerja dengan menguraikan derajat tingkat kadar keasaman dari suatu larutan. pH merupakan singkatan dari potensial hidrogen (*Power of Hydrogen*), biasa diartikan sebagai logaritma negatif dari aktifitas ion hidrogen. Terjadinya nilai pH ini berkaitan dengan aktivitas ion hidrogen sehingga memberikan informasi berupa tingkat derajat keasaman maupun basa .