

**PENJERNIHAN AIR DENGAN METODE FOTOKIMIA;  
PEMANFAATAN FOTOKATALIS SEMIKONDUKTOR ZnO DAN SINAR MATAHARI  
DALAM DESTRUksi ASAM HUMAT AIR GAMBUT**

Syukri dan Admin Alif

Laboratorium Elektrofotokimia, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas Padang, 25163

### INTISARI

Material semikonduktor (seperti  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$  and  $ZnS$ ) dapat berfungsi sebagai fotokatalis dalam suatu proses destruksi sejumlah senyawa kontaminan. Pada penelitian ini dipelajari efek fotokatalis semikonduktor  $ZnO$  dalam proses destruksi asam humat air gambut. Percobaan menunjukkan bahwa pada penyinaran dengan cahaya matahari terhadap suspensi yang merupakan campuran 50 mL air gambut dan 150 mg bubuk putih  $ZnO$  selama 120 menit memberikan efektifitas 100 %. Dari uji kinetika diketahui bahwa reaksi ini orde nol dengan waktu paruh 55,71 menit dan konstanta kecepatan reaksi 0,0009 menit<sup>-1</sup>. Sedangkan rendemen kuantum nya adalah 0,0125 molekul foton<sup>-1</sup>.

### ABSTRACT

Semiconductor materials like  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$  and  $ZnS$  can act as photocatalyst on destruction of a range of contaminants. This experiment was conducted to study the effect of  $ZnO$  to destruct the humic acid of humic water. Result of the experiment showed that the sunlight illumination of suspension of 50 ml of humic water and 150 mg of  $ZnO$  white powder in 120 minutes gave 100.00 % of effectiveness. This reaction was zero order with half time and rate constant were 55.71 minutes and 0,0009 minutes<sup>-1</sup>, respectively. Quantum rendement of the reaction was 0,0125 molecules photon<sup>-1</sup>.

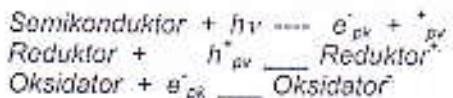
### PENDAHULUAN

Pada kurun waktu 15 tahun terakhir, penelitian tentang fungsi fotokatalis semikonduktor (seperti  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZnS$  dan  $CdS$ ) pada proses destruksi senyawa-senyawa kontaminan sangat intensif. Disamping murah, umumnya non toksik, waktu hidup yang panjang dan dapat dipakai ulang, ternyata sinar matahari dapat dipakai sebagai sumber energi yang murah meriah bagi kinerja fotokatalis semikonduktor. Dengan metode ini, berbagai senyawa (umumnya organik) kontaminan dapat didestrusi dengan tingkat efisiensi yang tinggi<sup>1</sup>.

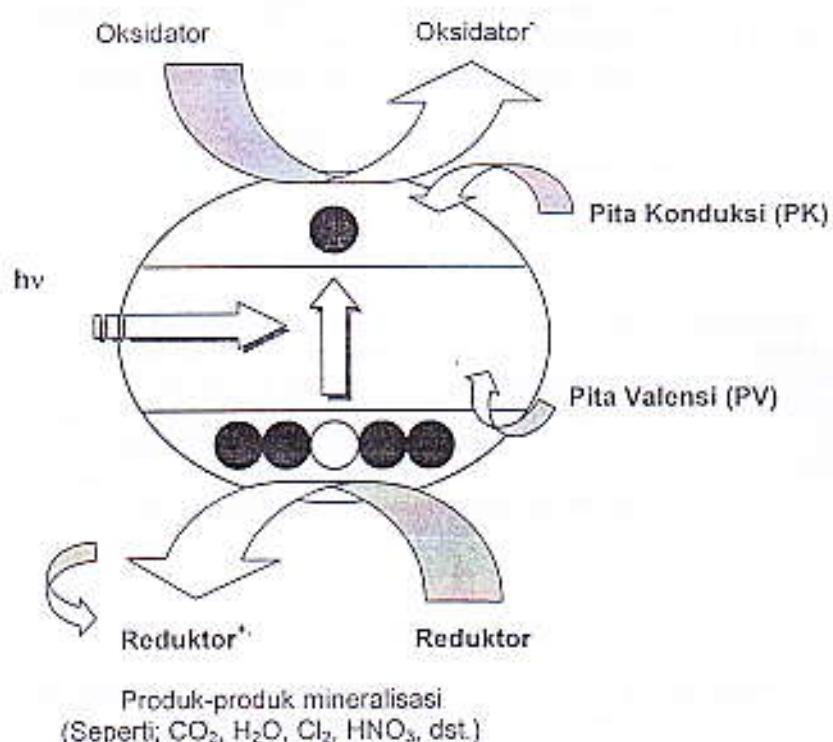
Beberapa oksida dan sulfida logam seperti  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SrTiO_3$ ,  $CdS$  dan  $ZnS$  memiliki sifat konduktifitas yang unik. Pada keadaan Fermi (0 K), pita valensi (pv) dari senyawa-senyawa tersebut dipenuhi oleh elektron. Namun bila temperatur meningkat, karena beda energi (energi celah,  $E_g$ ) antara pv dan pita konduksi (pk) senyawa-senyawa itu tidak terlalu besar, sejumlah elektron naik energinya dan tereksitasi ke pk dengan meninggalkan hole pada pita valensi ( $h^+$ <sub>pv</sub>) dan elektron-elektron di pita

konduksi ( $e^-_{pk}$ ). Dengan kata lain, elektron-elektron itu mengalami eksitasi termal. Senyawa dengan sifat seperti ini disebut semikonduktor<sup>2</sup>. Jenis energi lain yang dapat mengeksitasikan elektron dari pv ke pk adalah energi foton atau energi cahaya dengan syarat energi tersebut sama dengan energi celah antara pv dan pk, atau kelipatannya. Sedangkan prosesnya disebut sebagai fotoeksilasi<sup>3</sup>.

Jika pada keadaan tereksitasi ini senyawa-senyawa semikonduktor berkolisi dengan senyawa lain, maka ada 3 proses yang mungkin terjadi;



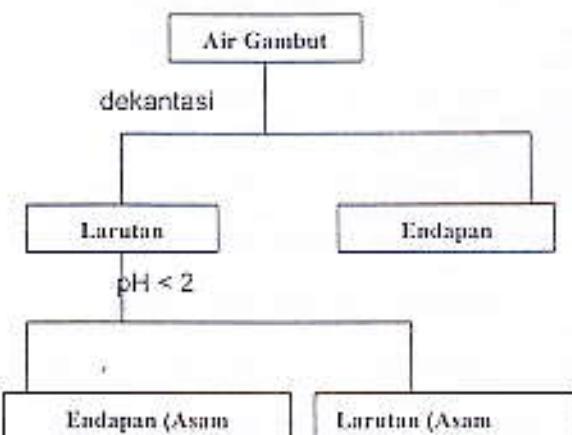
Reduktor adalah senyawa penyumbang elektron (donor) sedang oksidator adalah senyawa penerima elektron (akseptor). Kedua senyawa terakhir (Reduktor' dan Oksidator') memiliki reaktifitas tinggi dan segera akan mengalami reaksi lebih lanjut untuk membentuk produk-produk mineralisasi<sup>4</sup>.



Gambar 1. Proses fotokonduksi yang merangsang terjadinya reaksi kimia; pada tahap awal terjadi penyerapan foton berfrekuensi  $\nu$  dengan energinya yang besar atau sama dengan energi celah antara pv dan pk, selanjutnya sebuah elektron pada pv tereksitasi ke pk meninggalkan lubang atau hole yang bermuatan positif. Elektron pada pk ditangkap oleh senyawa akseptor elektron (oks) sedangkan hole pada pv diisi oleh elektron dari senyawa donor elektron (red). Senyawa terakhir menjadi reaktif dan terdekomposisi kebentuk produk mineralisasi.

Hoffman dan kawan-kawan (1995) telah membuat suatu ilustrasi sederhana dan mudah dipahami tentang kerja semikonduktor sebagai fotokatalis (Gambar 1). Inilah prinsip kerja semikonduktor sebagai fotokatalis dalam berbagai reaksi destruksi sejumlah senyawa kimia kontaminan<sup>5</sup>.

Air gambut (humic water) terdiri dari tiga komponen utama yaitu asam humat (larut pada pH diatas 2), asam fulvat (larut pada semua pH) dan humin (mengendap pada dasar air dan tidak larut pada semua pH). Asam humat sendiri sebagai komponen paling utama dari air gambut dan menjadi penyebab air ini berwarna coklat kehitaman dapat diendapkan pada pH dibawah 2 dengan menggunakan asam-asam seperti HF, HCl dan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub><sup>6</sup>. Gambar 2 memperlihatkan diagram alur pemisahan komponen-komponen humat dari air gambut yang dibuat oleh Tan<sup>6</sup>.



Gambar 2. Diagram alur isolasi asam humat dari air gambut (Tan, 1991)

Stevenson membuat suatu definisi kimiawi tentang asam humat. Menurutnya asam humat adalah misel polimer alami dengan struktur dasar yang mengandung cincin aromatik dari di- atau

tri-hidroksifenol dengan tipe jembatan -O-, -CH<sub>2</sub>- , -NH-, -N=, -S- serta mengandung gugus OH bebas dan ikatan ganda dari kuinon. Struktur asam humat tergantung jenis tanah dimana ia berasal, namun kerangka dasarnya tetap seperti yang didefinisikan oleh Stevenson<sup>7</sup>. Jelas bahwa asam humat adalah struktur yang kaya elektron, dengan demikian dapat diharapkan sebagai

penyumbang elektron potensial bagi hole pita konduksi fotokatalis semikonduktor. Tan telah mengklasifikasi asam humat dalam beberapa buah tipe berikut tanah asalnya berdasarkan suatu nilai yang disebut  $\Delta \log A$ , (Tabel 1) yaitu selisih log absorban asam humat pada panjang gelombang 400 dan 600 nm.

Tabel 1. Beberapa tipe asam humat yang telah dikenal (Tan, 1991)

Tipe Asam Humat	$\Delta \log A$	Ditemukan dalam tanah
Asam humat tipe A	< 0,6	Horizon A tanah abu vulkanik
Asam humat tipe B	0,6-0,8	Tanah hutan coklat, tanah kuning, tanah merah dan tanah sawah
Asam humat tipe R	0,8-1,1	Tanah gambut, rumput lapuk dan pupuk kandang

Dilatarbelakangi oleh kenyataan tersebut serta adanya fenomena dimana sulit mendapatkan air bersih berkualitas tinggi pada beberapa daerah di Sumatera Barat, maka dilakukan suatu penelitian untuk menguji kemampuan fotokatalis semikonduktor ZnO pada destruksi komponen humat air gambut yang sebagian besar terdiri dari asam humat dengan memanfaatkan sinar matahari sebagai sumber energinya. Pemilihan ZnO didasari oleh perlimbangan ekonomis, mempunyai kinerja yang tidak jauh berbeda dengan TiO<sub>2</sub> serta relatif non-toxis.

Penelitian kali ini bertujuan untuk meneliti sampai sejauh mana kemampuan semikonduktor ZnO sebagai fotokatalis dalam mendekstruksi komponen humat (terutama asam humat) dari air gambut dengan sinar matahari sebagai sumber energinya, dengan mengukur parameter-parameter seperti persentase destruksi, waktu paruh, konstanta laju dan rendemen kuantum reaksi.

## METODOLOGI PENELITIAN

### Bahan-bahan yang digunakan

Bubuk putih ZnO (Merck), air gambut (diambil di Lubuk Buaya, Padang), HCl 0,1 N (Merck); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat (Merck), indikator pH universal (Merck), asam oksalat 0,2 M (Merck); uranil asetat 0,02 M; KMnO<sub>4</sub> 0,02 M (Merck); NaOH 0,2 M (Merck); etanol; dan aquades.

### Alat-alat yang digunakan

Spectronic 20 B & L, neraca Mettler, pemanas listrik, buret 50 mL, cawan petri diameter 10 cm, alat-alat gelas lainnya.

### Prosedur percobaan

Penelitian diawali dengan isolasi asam humat dari air gambut Lubuk Buaya Padang dengan menggunakan HCl 0,1 N untuk memberikan suasana asam sehingga pH menjadi 1. Selanjutnya bubuk asam humat yang diperoleh dikarakterisasi dengan melacak spektrum absorpsinya pada spektrometer spectronic 20 B & L. Untuk kondisi efektif pengukuran, dilakukan pelacakan spektrum absorpsi air gambut untuk memperoleh panjang gelombang terapan yang akan digunakan pada pengukuran seterusnya. Setelah itu ditentukan konsentrasi efektif ZnO dengan cara membuat variasi massa ZnO (mg) dalam 50 ml air gambut dalam cawan petri diameter 10 cm yang selanjutnya disinari dengan cahaya matahari selama 120 menit. Uji efisiensi selanjutnya dilakukan dengan membuat 3 perlakuan terhadap 50 ml air gambut, pertama dengan tambahan ZnO (pada konsentrasi efektifnya) lalu disinari dengan cahaya matahari selama 120 menit; kedua, 50 ml air gambut ditambahkan ZnO tanpa pemberian sinar matahari (ditempat gelap); ketiga, 50 ml air gambut langsung disinari dengan cahaya matahari selama 120 menit. Orde reaksi (uji kinetika) diteliti dengan membuat variasi lama penyinaran terhadap 50 ml air gambut yang ditaburi ZnO (pada konsentrasi efektifnya). Untuk mengetahui efisiensi sinar matahari, dilakukan uji rendemen kuantum.

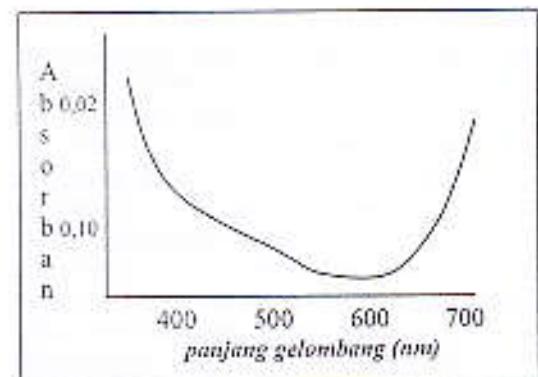
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### *Spektrum asam humat*

Spektrum sinar tampak larutan asam humat yang diukur dengan spectronic 20 B & L (Gambar 3 dan Tabel 2) memberikan keterangan penting. Pertama, adanya indikasi bahwa tanah dimana air diambil (Lubuk Buaya) dari jenis tanah gambut karena ia memiliki  $\Delta \log A$  sebesar 0,10. Kemudian panjang gelombang terapan ditetapkan pada 720 nm.

Tabel 2. Absorbansi asam humat dari air gambut Lubuk Buaya pada berbagai panjang gelombang ( $\lambda$ ) yang menunjukkan bahwa  $\Delta \log A = 0,11 - 0,01$  atau  $\Delta \log A = 0,10$

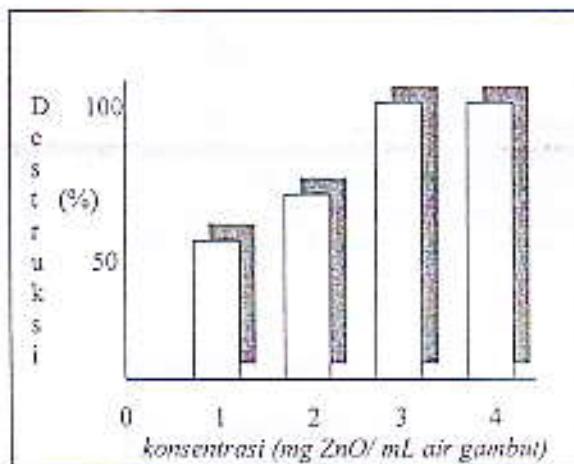
$\lambda$ nm	A	$\lambda$ nm	A	$\lambda$ nm	A
340	0,21	480	0,03	620	0,01
360	0,18	500	0,03	640	0,01
380	0,15	520	0,02	660	0,02
400	0,11	540	0,01	680	0,04
420	0,08	560	0,01	700	0,07
440	0,06	580	0,01	720	0,10
460	0,05	600	0,01	740	-



Gambar 3. Spektrum sinar tampak asam humat hasil isolasi dari air gambut Lubuk Buaya Padang.

### Konsentrasi efektif ZnO

Pada kondisi dimana 3 mg ZnO dalam 1 mL air gambut dicapai kondisi yang efektif karena penambahan sejumlah (mg) ZnO lebih banyak tetapi akan memberikan hasil yang sama (Gambar 4). Langmuir dan Hinshelwood memberikan suatu batasan dimana untuk katalis heterogen (seperti suspensi fotokatalis semikonduktor ZnO dalam air gambut ini), laju destruksi substrat sangat tergantung kepada jumlah substrat yang teradsorpsi pada permukaan katalis<sup>4</sup>. Ini akan menjelaskan kenapa dibawah konsentrasi 3 mg ZnO/ ml air gambut terjadi peningkatan kinerja.



Gambar 4. Hubungan antara konsentrasi ZnO dengan % destruksi komponen humat air gambut dimana ditunjukkan bahwa pada konsentrasi 3 mg/mL diperoleh kondisi efektif

Dengan bertambahnya jumlah fotokatalis maka makin banyak pula tersedia permukaan yang siap mengkatalisis substrat (komponen humat air gambut) sampai suatu saat dimana seluruh substrat habis difotokatalisis (destruksi 100%). Penambahan fotokatalis lebih lanjut tidak akan meningkatkan hasil destruksi karena telah terjadi kejemuhan permukaan yang berakibat substrat lain tidak kebagian sisi aktif lagi.

### Uji efektifitas fotokatalis ZnO

Dari penentuan efektifitas fotokatalis diperoleh keterangan seperti yang tertera pada Tabel 3. Dapat dilihat bahwa dengan adanya ZnO yang diberi energi dengan cahaya matahari selama 120 menit akan menyebabkan seluruh komponen humat yang utamanya terdiri dari asam humat mengalami destruksi total sampai 100 %.

Secara visual memang dapat diamati bahwa pada perlakuan 1 dihasilkan air yang sangat jernih, sama jernihnya dengan air suling. Namun demikian untuk dikatakan memenuhi standar kesehatan air minum tentunya belumlah bisa karena uji-uji kualitas air tidak dilakukan pada penelitian ini.

Bila cahaya matahari dihalangi, hanya dihasilkan efisiensi sebesar 2,94. Ini dikarenakan pada suhu ruang fotokatalis tetap bekerja meskipun sangat lemah, sebagaimana yang dikemukakan Sharpe<sup>3</sup>. Sementara itu penyinaran saja tanpa penambahan ZnO tidak berakibat apa-apa.

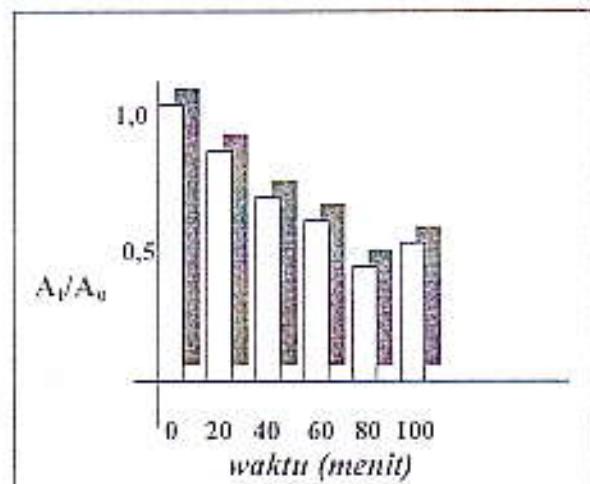
Tabel 3. Tiga kondisi reaksi yang memberikan hasil yang sangat berbeda

Perlakuan	Destruksi (%)
AG (50 ml)+ZnO (150 mg)+hv	100,00
AG (50 ml)+ZnO (150 mg)	2,94
AG (50 ml)+hv	0,00

Keterangan : AG = air gambut; hv = cahaya matahari

#### Uji Kinetika

Menurut Bird, reaksi heterogen yang berlangsung pada permukaan logam atau reaksi fotokimia yang terkatalisis adalah orde nol<sup>1</sup>. Hal mana terbukti pada penelitian ini dimana dengan sistem coba-coba dengan memasukkan persamaan orde nol kepada data, diperoleh nilai konstanta laju yang hampir konstan sebagai yang tercantum dalam Tabel 4. Dengan memperhatikan Gambar 5, dapat ditentukan nilai  $t_{1/2}$  yaitu 65,71 menit dengan konstanta laju 0,0009 menit<sup>-1</sup>.



Gambar 5. Kurva kinetika fotodestruksi komponen humat air gambut yang merupakan hubungan antara  $A_t/A_0$  dengan waktu dalam menit. Ditunjukkan bahwa  $t_{1/2}$  adalah pada sekitar 63,3 menit. Persamaan kurva ini memenuhi orde nol dengan nilai konstanta laju 0,0009 menit<sup>-1</sup>.

Tabel 4. Nilai konstanta laju orde nol ( $k_0$ ) pada berbagai lama waktu penyinaran

t (menit)	$A_0$	$A_t$	$(A_0-A_t)t^{-1}$
0	0,12	0,12	-
20	0,12	0,10	0,0010
40	0,12	0,08	0,0010
60	0,12	0,07	0,0008
80	0,12	0,04	0,0010
100	0,12	0,03	0,0006
120	0,12	0,00	0,0010
Konstanta laju reaksi rata-rata			0,0009

#### Rendemen kuantum

Dari penelitian terdahulu diperoleh  $I_0$  (intensitas) matahari di Padang adalah  $7,83 \times 10^{15}$  foton  $\text{ml}^{-1}$  detik<sup>-1</sup> dan absorban asam humat pada cahaya matahari 0,565. Sementara itu bilangan Avogadro  $6,02 \times 10^{23}$  molekul  $\text{mol}^{-1}$ , waktu penyinaran 120 menit (7200 detik) dan konsentrasi asam humat adalah  $8 \times 10^{-7}$  M (dengan menganggap BM rata-rata asam humat menurut Tan (1991) adalah 15.000) maka rendemen kuantum dapat ditentukan sebagai berikut :

$$\varphi = \frac{(0,12-0,00)(0,12 \cdot 8 \cdot 10^{-7} \text{M} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{mlk mol}^{-1})}{7,83 \cdot 10^{15} \text{foton ml}^{-1} \text{dt}^{-1} \cdot 7200 \text{ dt} \cdot (1-10^{-0,565})}$$

$$\varphi = 0,0125 \text{ molekul foton}^{-1}$$

#### KESIMPULAN DAN SARAN

##### Kesimpulan

Semikonduktor ZnO dapat digunakan sebagai fotokatalis yang ampuh terhadap destruksi komponen humat air gambut Lubuk Buaya dibawah sinar matahari, dimana pada penyinaran suspensi yang terdiri dari 50 ml air gambut dan 150 mg bubuk ZnO dengan cahaya matahari selama 120 menit diperoleh destruksi sempurna, 100 %. Reaksi ini adalah orde nol dengan nilai konstanta laju dan waktu paruh berturut-turut 0,00090 menit<sup>-1</sup> dan 65,71 menit. Sementara efisiensi sinar matahari atau rendemen kuantum adalah sebesar 0,0125 molekul foton<sup>-1</sup>. Disamping itu peningkatan suhu dari 40°C ke 80°C dapat meningkatkan kinerja ZnO sebesar 150 %.

##### Saran

Untuk mengetahui kualitas air hasil destruksi ini maka disarankan untuk melakukan penentuan beberapa parameter kualitas air seperti BOD, COD, pH dan kandungan logam-logam yang mungkin saja terlarut didalamnya.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Choi, W., M.R. Hoffman. 1995. Kinetics and mechanism of  $\text{CCl}_4$  Photoreductive Degradation on  $\text{TiO}_2$ . *J. Phys. Chemistry*. 100. 6. P. 2161.
- Murrell, J.N. 1985. *The Chemical Bond*. Second Edition. John Wiley and Sons. New York. p. 193.
- Sharpe, G. 1992. *Inorganic Chemistry*. Third edition. John Wiley and Sons. New York, p. 160.
- Adamson, A.W. 1990. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley and Sons. New York, p. 730-731.

5. Hoffman, M.R., S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahneman. 1995. Environmental Application of semiconductors Photocatalysts. *Chem. Review.* 95, 1, P. 71-74, 85-87.
6. Tan, K.H. 1991. *Dasar-dasar Kimia Tanah* (terjemahan). Gajah Mada University Press, hal. 55-59, 65-69.
7. Stevenson, F.J. 1985. *Fractionation of Soil Humic Substances*. John Wiley and Sons. New York, p. 39.
8. Bird, T. 1993. *Kimia Fisika untuk Universitas*. Jakarta, hal. 227.