

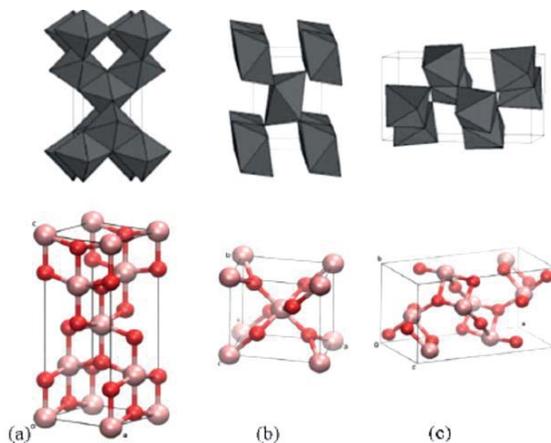
## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Titanium Dioksida ( $\text{TiO}_2$ )

Titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) adalah material semikonduktor yang biasanya digunakan sebagai fotokatalis.  $\text{TiO}_2$  sering digunakan sebagai material fotokatalis karena ramah lingkungan, inert, memiliki sifat optik yang baik, tidak beracun, lebih ekonomis, mudah didapat, memiliki sensitivitas yang tinggi terhadap cahaya matahari, dan stabilitas kimia yang baik (Dong *et al.*, 2014).  $\text{TiO}_2$  memiliki 3 fase utama, yaitu anatase, rutil, dan brokit. Fase rutil merupakan fase yang lebih stabil secara termodinamika, sedangkan fase anatase dan brokit bersifat metastabil. Struktur kristal  $\text{TiO}_2$  dan perbandingan sifat polimorf  $\text{TiO}_2$  ditunjukkan pada Gambar 2.1 dan Tabel 2.1.

Energi celah pita  $\text{TiO}_2$  anatase terbilang besar, yaitu 3,2 eV ( $\lambda = 387 \text{ nm}$ ) sehingga aktivitas fotokatalitiknya hanya aktif pada sinar UV. Fase anatase sendiri bersifat lebih fotoaktif karena memiliki luas permukaan yang lebih besar dari fase rutil sehingga menyebabkan aktivitas fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  fase anatase lebih efektif untuk digunakan (Scarpelli *et al.*, 2018).



Gambar 2.1 Struktur Kristal  $\text{TiO}_2$ : a). Anatase b). Rutil c). Brukit (Scarpelli *et al.*, 2018)

Tabel 2.1 Perbandingan Sifat Polimorf TiO<sub>2</sub> (Scarpelli *et al.*, 2018)

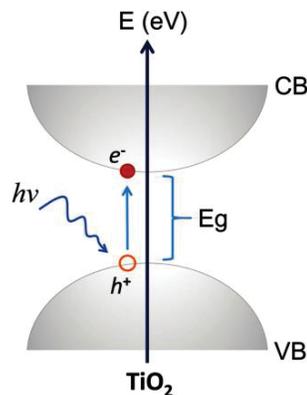
Sifat		TiO <sub>2</sub>	
Massa molekul relatif (g/mol)		79,88	
Titik leleh (°C)		1825	
Titik didih (°C)		2500-3000	
Sifat	Anatase	Rutile	Brukit
Indeks bias	2,52	2,72	2,63
Konstanta dielektrik	31	114	
Struktur kristal	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Grup ruang ( <i>space group</i> )	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>	<i>Pbca</i>
Konstanta kisi (Å)	a = b = 3784 c = 9515	a = b = 4593 c = 2959	a = 9184 b = 5447 c = 5145
Molekular/sel	4	2	8
Volume (Å <sup>3</sup> )	136,25	62,07	257,38
Densitas (g/cm <sup>3</sup> )	3,79	4,13	3,99

TiO<sub>2</sub> dapat berfungsi sebagai fotokatalis dengan bantuan cahaya karena bersifat semikonduktor. Pada material semikonduktor menunjukkan adanya pita valensi yang terisi elektron sedangkan pita konduksi kosong. Pita valensi dan pita konduksi memiliki jarak tertentu, di mana daerah di antara pita valensi dan pita konduksi dinyatakan sebagai energi celah pita (Hindryawati, 2020). TiO<sub>2</sub> dapat diaplikasikan dalam banyak hal, seperti aplikasinya dalam *self-cleaning*, *anti-fogging*, degradasi polutan organik, menghilangkan polutan dan bakteri di air dan udara, mereduksi logam berat, *solar cell*, dan lain-lain (Hashimoto *et al.*, 2005; Nakata dan Fujishima, 2012). Pada degradasi zat warna seperti metilen biru, material TiO<sub>2</sub> yang disinari oleh sinar UV akan menyebabkan eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Hal tersebut menyebabkan terbentuk *hole* pada pita valensi yang akan bereaksi dengan air sehingga menghasilkan radikal OH. Radikal OH disini merupakan spesi oksidator. Kemudian pada pita konduksi yang

terisi elektron akan bereaksi dengan oksigen membentuk radikal superoksida. Radikal superoksida merupakan spesi reduktor (Hindryawati, 2020).

## 2.2 Fotokatalisis pada Permukaan TiO<sub>2</sub>

Fotokatalisis adalah reaksi yang terjadi karena proses penyerapan energi dari cahaya yang diserap oleh material semikonduktor sehingga terjadi peningkatan laju oksidasi dan laju reduksi pada permukaan katalis. Ketika disinari dengan sinar UV, TiO<sub>2</sub> menunjukkan oksidasi fotokatalitik dan fotoinduksi superhidrofilik. Reaksi fotokatalitik hanya dapat terjadi pada permukaan TiO<sub>2</sub>. Reaksi ini dapat dibagi menjadi reaksi reduksi yang diinduksi oleh elektron ( $e^-$ ) dan reaksi oksidasi yang diinduksi oleh *hole* ( $h^+$ ). Ketika terjadi penyerapan foton, elektron akan mengisi pita valensi dan kemudian akan mengalami eksitasi ke pita konduksi yang kosong (Guo *et al.*, 2019). Oleh karena eksitasi elektron tersebut, akan terbentuk  $h^+$  pada pita valensi dan  $e^-$  pada pita konduksi yang belum terisi sehingga menghasilkan pasangan *electron-hole*. Skema eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi ditunjukkan pada Gambar 2.2.



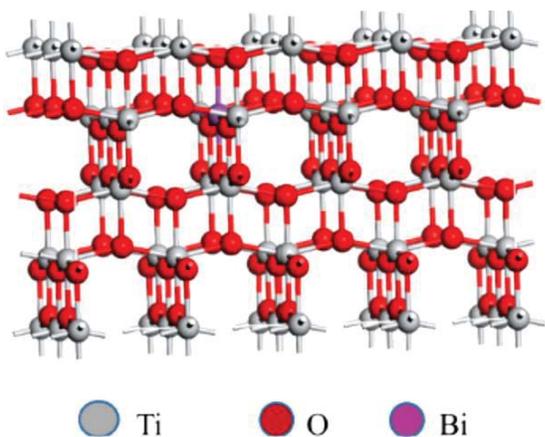
Gambar 2. 2 Proses Eksitasi dari Pita Valensi ke Pita Konduksi (Guo *et al.*, 2019)

Fotogenerasi pasangan *electron-hole* dapat bereaksi dalam 3 jalur, yaitu rekombinasi, fotooksidasi, dan fotoreduksi. Pada rekombinasi, pasangan *electron-hole* akan bergabung kembali secara cepat di permukaan fotokatalis. Pada fotooksidasi, elektron akan mengalami difusi ke permukaan fotokatalis dan bereaksi dengan oksigen membentuk radikal oksigen reaktif ( $\cdot\text{O}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ , dan  $\cdot\text{O}_3^-$ ). Sedangkan pada fotoreduksi, molekul air atau ion hidroksida yang teradsorpsi

akan dioksidasi oleh *hole* sehingga terbentuk radikal hidroksil ( $\cdot\text{OH}$ ). Radikal yang terbentuk berkontribusi dalam reaksi fotoelektrokimia, di mana dapat membantu dalam menguraikan polutan, mikroorganisme berbahaya, ataupun kotoran organik yang menempel menjadi karbon dioksida dan air (Daoud dan Tung, 2011).

### 2.3 Modifikasi Struktur Permukaan $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  dapat diaplikasikan sebagai fotokatalis dalam mendegradasi asam humat, hanya saja memiliki kelemahan berupa energi celah pita yang besar. Hal tersebut menyebabkan aktivitas fotokatalitiknya hanya berada pada sinar UV. Namun hal tersebut dapat diatasi dengan melakukan modifikasi struktur permukaan  $\text{TiO}_2$  menggunakan kation logam sebagai dopan (Furqonita *et al.*, 2021). Modifikasi ini perlu dilakukan karena sinar UV yang sampai ke Bumi hanya sekitar 4% sedangkan sinar tampak sekitar 50% (Sood *et al.*, 2014). Sehingga perlu dilakukan modifikasi untuk memperluas aktivitas fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  pada daerah sinar tampak. Metode doping dengan kation logam menjadi cara yang efektif, efisien, dan mudah untuk dilakukan dalam upaya memperluas penyerapan cahaya matahari ke daerah sinar tampak (Alzamly *et al.*, 2018; Sood *et al.*, 2014). Salah satu dopan yang dapat digunakan adalah bismut (Bi). Bi dalam struktur  $\text{TiO}_2$  ditunjukkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2. 3 Substitusi Bi pada Permukaan  $\text{TiO}_2$  (Ma *et al.*, 2021)

Berdasarkan Gambar 2.3 dapat terlihat bahwa Bi akan masuk ke dalam struktur permukaan  $\text{TiO}_2$ . Kation  $\text{Bi}^{3+}$  akan mensubstitusi sebagian kation  $\text{Ti}^{4+}$  sehingga membentuk ikatan dengan Ti dan O. Kation  $\text{Bi}^{3+}$  dapat tersubstitusi karena memiliki jari-jari ion yang tidak berbeda jauh dari kation  $\text{Ti}^{4+}$ , yaitu 1,03 Å dan  $\text{Ti}^{4+}$  adalah 0,61 Å (Ma *et al.*, 2020). Kation  $\text{Bi}^{3+}$  akan tersubstitusi ke struktur  $\text{TiO}_2$  sehingga akan terbentuk pita energi baru. Pita energi baru yang terbentuk menyebabkan terjadi perubahan nilai energi celah pita menjadi lebih kecil karena adanya cacat kristal pada  $\text{TiO}_2$ . Menurut Alzamly *et al.* (2018), peningkatan konsentrasi Bi mempengaruhi energi celah pita, di mana semakin tinggi konsentrasi katalis maka semakin kecil nilai energi celah pita.

$\text{TiO}_2$  yang didoping menggunakan Bi memiliki nilai energi celah pita yang lebih kecil daripada  $\text{TiO}_2$  murni karena terbentuk *impurity level* antara pita valensi dan pita konduksi. Posisi pita Bi- $\text{TiO}_2$  mengalami penurunan dan terbentuk tingkat energi baru. Pada  $\text{TiO}_2$ , pita konduksi terdiri dari elektron pada orbital 3d Ti dan pita valensi terdiri dari elektron pada orbital 2p O. Pada pembentukan pita Bi- $\text{TiO}_2$ , orbital 6s dari Bi berperan dalam penurunan energi celah pita dan pembentukan *impurity level* (Ma *et al.*, 2020). *Impurity level* ini terdiri dari elektron pada 6s Bi, 3d Ti, dan 2p O. *Impurity level* mengakibatkan pita valensi menuju ke arah energi yang lebih rendah, sehingga terjadi penurunan nilai energi celah pita. Oleh sebab itu,  $\text{TiO}_2$  yang dimodifikasi menggunakan dopan Bi dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  pada daerah sinar tampak karena terjadi penurunan nilai energi celah pita (Ma *et al.*, 2021).

## 2.4 Sintesis Bi- $\text{TiO}_2$

Bi- $\text{TiO}_2$  dapat disintesis dengan metode sol-gel. Metode sol-gel memiliki kelebihan, yaitu menghasilkan produk yang memiliki kemurnian dan kehomogenan tinggi. Selain itu, proses sintesis metode sol-gel tergolong mudah, menghasilkan distribusi ukuran partikel yang merata, dan dapat dilakukan pada suhu kamar (Dehghanghadikolaie *et al.*, 2018). Pada metode sol-gel terjadi reaksi hidrolisis dan kondensasi prekursor (Pant *et al.*, 2019). Berdasarkan penelitian Furqonita *et al.* (2021), sintesis Bi- $\text{TiO}_2$  dapat dilakukan menggunakan prekursor

berupa titanium tetraisopropoksida dengan etanol sebagai pelarut dan sumber Bi dari bismut nitrat. Hasil sintesis fotokatalis Bi-TiO<sub>2</sub> yang diperoleh berdasarkan penelitian tersebut berwarna kuning yang menunjukkan keberadaan bismut pada hasil sintesis.

Sintesis Bi-TiO<sub>2</sub> juga dapat dilakukan dengan metode kimia basah. Menurut Ma *et al.* (2020), metode ini efisien untuk digunakan dalam oksidasi parsial fotokatalitik metanol menjadi MF di bawah iradiasi sinar tampak. Namun, keberadaan Bi dalam kisi Ti tidak begitu jelas, sehingga diperlukan metode tambahan seperti metode DFT agar dapat diketahui informasi berupa struktur pita, kemungkinan struktur, densitas, dan sifat optiknya. Sintesis Bi-TiO<sub>2</sub> menurut penelitian tersebut dilakukan menggunakan prekursor berupa tetrabutyl titanat dan bismut nitrat pentahidrat dengan pelarut etanol. Metode lain yang dapat digunakan adalah *facile chemical precipitation*. Menurut Song *et al.* (2017), metode *facile chemical precipitation* dapat digunakan untuk mensintesis Bi-TiO<sub>2</sub> dengan luas permukaan yang tinggi. Prekursor yang digunakan pada sintesis tersebut berupa tetrabutyl titanat dan bismut nitrat pentahidrat dengan pelarut berupa etanol. Menurut Ma *et al.* (2021), Bi-TiO<sub>2</sub> dapat disintesis dengan metode elektrokimia (metode oksidasi anodik). Hasil sintesis menunjukkan bahwa dengan adanya bismut maka TiO<sub>2</sub> anatase mengalami pergeseran merah sehingga memperluas daerah penyerapannya ke daerah sinar tampak.

Bi-TiO<sub>2</sub> terbukti efektif dalam aplikasinya sebagai fotodegradasi polutan organik, seperti metil jingga, metil oranye (MO), rhodamin B (RB), dan lainnya pada penyinaran sinar tampak (Li *et al.*, 2014). Doping menggunakan kation Bi<sup>3+</sup> yang berperan sebagai pusat pemisahan *electron-hole* dapat memperlambat proses rekombinasi pasangan *electron-hole* yang mengalami eksitasi selama fotoreaksi, sehingga dapat meningkatkan efisiensi fotokatalis TiO<sub>2</sub> (Huang *et al.*, 2012) (Furqonita, 2021). Menurut penelitian Mao *et al.* (2018), Bi-TiO<sub>2</sub> yang disintesis dengan metode sol-gel menunjukkan efektivitas fotodegradasi RB sebesar 95,6% pada konsentrasi 5% di bawah iradiasi UV-Vis selama 1 jam penyinaran. Menurut penelitian Huang *et al.* (2012), Bi-TiO<sub>2</sub> menunjukkan efektivitas fotodegradasi MO sebesar 90% pada konsentrasi 2% di bawah iradiasi sinar tampak selama 12

jam penyinaran. Menurut penelitian Alzamly *et al.* (2018), efektivitas fotodegradasi asetaminofen menggunakan Bi-TiO<sub>2</sub> adalah 98% pada konsentrasi 10 mol % di bawah iradiasi sinar tampak selama 4 jam penyinaran. Sedangkan menurut penelitian Solís-Casados *et al.* (2015), Bi-TiO<sub>2</sub> yang disintesis dengan metode sol-gel dapat mendegradasi *malachite green dye* sebesar 90% pada konsentrasi bismut 2,7% di bawah iradiasi sinar tampak selama 1 jam penyinaran.

## 2.5 Karakterisasi

### 2.5.1 Analisis X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi XRD digunakan untuk memberikan informasi mengenai struktur, fase kristal, ukuran, serta indeks kristalinitas dari material hasil sintesis (Fleck *et al.*, 2021). Puncak difraksi XRD timbul karena adanya interferensi konstruktif dari berkas sinar-X monokromatik pada sudut tertentu dalam kisi sampel. Intensitas puncak ditentukan dari posisi atom dalam bidang kisi. Pada XRD, interferensi konstruktif terjadi jika hukum Bragg terpenuhi. Prinsip dasar XRD adalah hukum Bragg dengan persamaan sebagai berikut (Purawardi, 2021; Sheng *et al.*, 2013).

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

Keterangan :

$\lambda$  = Panjang gelombang radiasi X-Ray (0,15406 nm)

$d$  = *Interplanar spacing* atau jarak antara dua bidang kisi

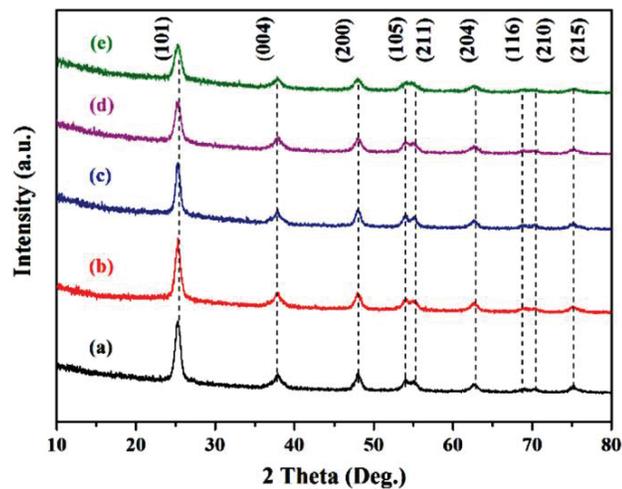
$\theta$  = Sudut difraksi

Menurut hukum Bragg, berkas sinar monokromatik yang datang akan dipantulkan. Namun pantulan hanya terjadi jika sudut datangnya mempunyai sudut tertentu (Sari *et al.*, 2021).

Prinsip kerja XRD dibagi menjadi 3 tahap, yaitu produksi, difraksi, dan interpretasi. Pada tahap produksi, anoda (spesimen logam) ditembak elektron berenergi tinggi yang berasal dari filamen tabung sinar-X. Interaksi tersebut menghasilkan radiasi sinar-X yang akan keluar dari tabung sehingga berinteraksi dengan kristal. Ketika sinar-X berinteraksi dengan bidang kristal maka akan terbentuk pola difraksi sinar-X. Difraksi terjadi karena adanya interaksi antara

sinar-X dengan atom dari struktur kristal. Interaksi tersebut menyebabkan terbentuk hamburan monokromatik dan menghasilkan interferensi konstruktif. Setelah itu, interferensi konstruktif akan dideteksi oleh detektor sehingga dapat dilakukan interpretasi (Sari *et al.*, 2021).

Hasil karakterisasi XRD menurut Ma *et al.* (2020), menunjukkan adanya puncak difraksi pada  $2\theta$   $25,35^\circ$ ,  $37,60^\circ$ ,  $48,10^\circ$ ,  $53,89^\circ$ ,  $55,30^\circ$ ,  $63,20^\circ$ ,  $69,00^\circ$ ,  $70,18^\circ$ , dan  $75,37^\circ$  yang merupakan bidang kristal (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (210), dan (215) dengan struktur anatase dan sistem kristal tetragonal. Difraktogram XRD yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 2.4.



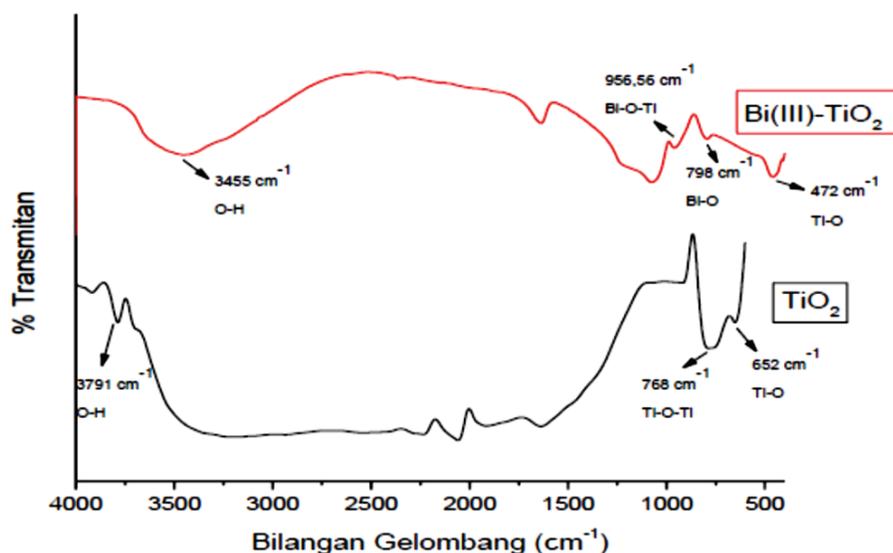
Gambar 2.4 (a) Difraktogram XRD  $\text{TiO}_2$  murni dan (b), (c), (d), (e)  $\text{Bi-TiO}_2$  pada Variasi Konsentrasi Bismut (Ma *et al.*, 2020)

### 2.5.2 Analisis *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR)

Karakterisasi FT-IR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi dari struktur penyusun suatu senyawa berdasarkan pengamatan intensitas serapan terhadap bilangan gelombang. Hasil karakterisasi FT-IR berupa puncak-puncak serapan yang menunjukkan jenis gugus fungsi yang terdapat pada sampel sehingga dapat diketahui jenis ikatan kimianya. Rentang bilangan gelombang yang biasa digunakan pada karakterisasi FT-IR adalah  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  (Furqonita *et al.*, 2021).

Prinsip kerja FT-IR adalah ketika sejumlah frekuensi tertentu dari radiasi inframerah melewati celah sampel maka akan ada yang diserap dan ditransmisikan. Frekuensi yang ditransmisikan akan masuk ke detektor dan

direkam dalam bentuk puncak-puncak serapan. Sedangkan frekuensi yang diserap akan memberikan informasi mengenai ikatan pada senyawa. Energi radiasi inframerah yang diserap menyebabkan vibrasi pada molekul (Sari *et al.*, 2021). Hasil spektra FT-IR dari Bi-TiO<sub>2</sub> menurut penelitian Furqonita *et al.* (2021), menunjukkan adanya serapan pada bilangan gelombang 652 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi Ti-O. Pada bilangan gelombang 768 cm<sup>-1</sup> terlihat adanya vibrasi Ti-O-Ti. Selain itu, terlihat adanya serapan pada bilangan gelombang 3791 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi gugus hidroksil O-H. Spektra FT-IR yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 2.5. Berdasarkan Gambar 2.5 terlihat adanya serapan yang muncul pada bilangan gelombang 798 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi Bi-O dan serapan pada bilangan gelombang 956,56 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi Bi-O-Ti. Perkiraan puncak serapan Bi-O dan Bi-O tersebut menunjukkan bahwa Bi berhasil disubstitusikan ke struktur TiO<sub>2</sub>.



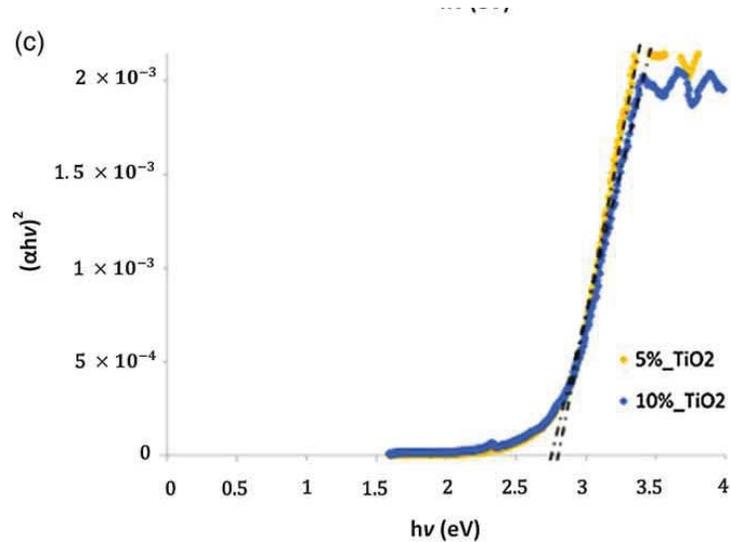
Gambar 2.5 Hasil Spektra FT-IR TiO<sub>2</sub> dan Bi-TiO<sub>2</sub> (Furqonita *et al.*, 2021)

### 2.5.3 Analisis *Diffuse Reflectance Spectroscopy UV-Visible* (DRS UV-Vis)

Karakterisasi DRS UV-Vis digunakan untuk mengetahui besaran nilai energi celah pita dari material yang telah berhasil disintesis. Nilai celah pita mempengaruhi aktivitas fotokatalitik TiO<sub>2</sub>. Agar TiO<sub>2</sub> dapat aktif di daerah sinar tampak, perlu adanya modifikasi menggunakan doping. Adanya doping tersebut dapat memperkecil nilai energi celah pita sehingga dapat meningkatkan aktivitas

fotokatalitiknya (Furqonita *et al.*, 2021). Doping menggunakan kation  $\text{Bi}^{3+}$  dapat memperkecil energi celah pita  $\text{TiO}_2$  karena terbentuk cacat kristal akibat substitusi kation  $\text{Bi}^{3+}$  ke struktur permukaan  $\text{TiO}_2$ . Menurut penelitian Aritonang *et al.* (2021), dopan Bi dapat memperkecil nilai energi celah pita menjadi 2,76 eV dari 3,22 eV.

Hasil karakterisasi DRS UV-Vis menurut penelitian Alzamly *et al.* (2018), ditunjukkan pada Gambar 2.6. Penelitian tersebut menunjukkan bahwa dopan Bi menyebabkan penurunan energi celah pita  $\text{TiO}_2$  menjadi 2,8 eV dari 3,08 eV pada konsentrasi optimum Bi- $\text{TiO}_2$  sebesar 10%.



Gambar 2.6 Kurva Energi Celah Pita Bi- $\text{TiO}_2$  5% dan 10% (Alzamly *et al.*, 2018)

Nilai energi celah pita dapat diperkirakan menggunakan Tauc Plot dan fungsi reflektansi yang disubstitusikan ke fungsi Kulbeka-Munk (Furqonita *et al.*, 2021; Wu *et al.*, 2017). Fungsi Kulbeka-Munk sebagai berikut (Wu *et al.*, 2017; Karim *et al.*, 2016).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (2)$$

Keterangan :

$F(R)$  = Fungsi Reflektansi

$R$  = Nilai Reflektan

$k$  = Koefisien Absorpsi

$s$  = Koefisien Scattering

$$F(R) \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{s} \quad (3)$$

$$F(R)^2 \frac{A^2(h\nu - E_g)}{s^2} \quad (4)$$

$$F(R)^2 \frac{A^2}{s^2} (h\nu - E_g) \quad (5)$$

$$F(R)^2 = \frac{A^2}{s^2} h\nu - \frac{A^2}{s^2} E_g \quad (6)$$

Keterangan :

$A$  = Konstanta Proporsional

$E_g$  = Energi Celah Pita

Nilai  $E_g$  dapat diperoleh dengan memplotkan  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  terhadap energi foton ( $h\nu$ ) yang diserap seperti pada persamaan Tauc berikut (Moein *et al.*, 2020).

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A (h\nu - E_g) r \quad (7)$$

Keterangan :

$\alpha$  = Koefisien Absorpsi

$h$  = Konstanta Plank

$\nu$  = Frekuensi Cahaya

$A$  = Konstanta Absorpsi

$E_g$  = Energi Celah Pita

$r$  = Transmisi Optik

Kemudian nilai  $\alpha$  tersebut disubstitusikan ke fungsi reflektansi :

$$(F(R) h\nu) = A (h\nu - E_g) r \quad (8)$$

Fungsi reflektansi disubstitusikan menjadi koefisien Kubelka-Munk :

$$K = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (9)$$

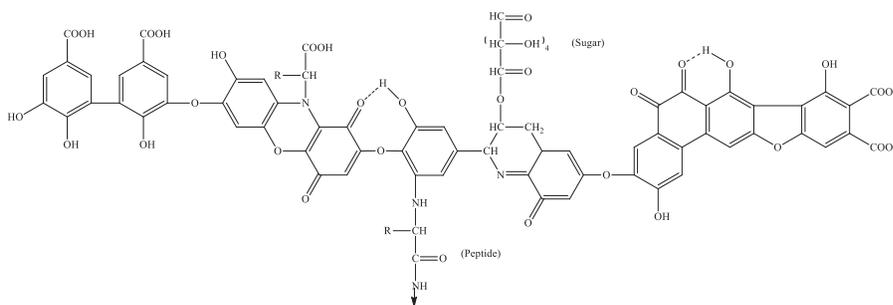
sehingga persamaannya menjadi :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A (h\nu - E_g) r \quad (10)$$

Berdasarkan persamaan diatas dapat diperoleh nilai  $E_g$  dengan membuat plot grafik  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  terhadap  $h\nu$  (Furqonita *et al.*, 2021).

## 2.6 Asam Humat

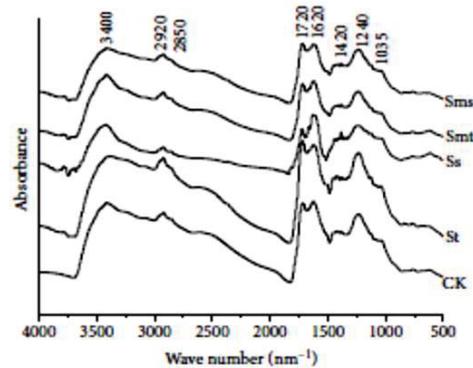
Asam humat terbentuk selama dekomposisi tumbuhan dan hewan mati. Asam humat dapat membentuk kompleks dengan logam berat dan polutan organik, seperti pestisida, insektisida, dan herbisida. Senyawa ini mengandung gugus  $-\text{COOH}$  (terikat pada cincin aromatik), gugus  $-\text{OH}$  fenolat, gugus  $-\text{OH}$  alkoholat, dan kuinon (dijembatani oleh nitrogen dan oksigen). Asam humat bersifat larut dalam basa dan air, serta tidak larut dalam asam. Struktur asam humat terdiri dari bagian hidrofilik dan hidrofobik, di mana bagian hidrofilik terdiri dari gugus  $-\text{OH}$  dan bagian hidrofobik terdiri dari cincin aromatik dan rantai alifatik. Senyawa humat di perairan memiliki konsentrasi sekitar 2–40 mg/L (Jones dan Bryan, 1998). Asam humat tidak larut pada pH <1 hingga asam. Senyawa ini biasanya diekstraksi menggunakan larutan basa seperti natrium hidroksida (Stevenson, 1994). Asam humat dapat diperoleh dengan melakukan pengasaman menggunakan asam seperti HCl hingga mencapai pH  $\pm 2$ . Proses tersebut menyebabkan asam humat akan mengendap dan senyawa lain akan tertinggal. Hipotesis struktur asam humat dapat dilihat pada Gambar 2.7 (Stevenson, 1982).



Gambar 2.7 Hipotesis Struktur Asam Humat (Stevenson, 1982)

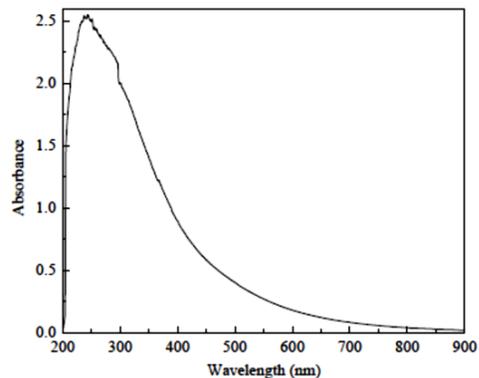
Menurut penelitian Gao *et al.* (2019), hasil spektra IR asam humat menunjukkan adanya vibrasi ulur simetris dan asimetris pada ikatan  $-\text{C}-\text{H}$  alifatik di gugus  $-\text{CH}_3$  dan  $-\text{CH}_2$  pada bilangan gelombang sekitar  $2920\text{ cm}^{-1}$  dan  $2850\text{ cm}^{-1}$ . Terlihat adanya vibrasi ulur dari gugus  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$  dan gugus karbonil lain pada bilangan gelombang  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Pada bilangan gelombang  $1620\text{ cm}^{-1}$  terlihat adanya vibrasi oleh gugus  $-\text{C}=\text{C}$  dan terjadi vibrasi ulur gugus  $-\text{C}-\text{O}$  pada

bilangan gelombang  $1035\text{ cm}^{-1}$ . Spektra asam humat yang diperoleh berdasarkan penelitian Gao *et al.* (2019) ditunjukkan pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Spektra IR Asam Humat Subsoil (20-40 cm) (Gao *et al.*, 2019)

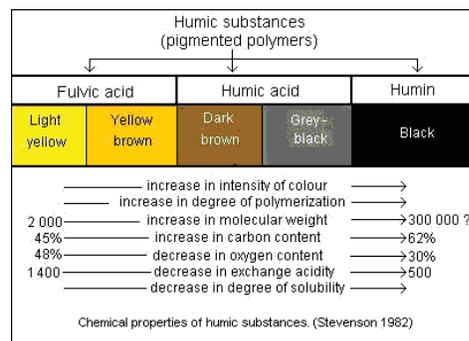
Analisis spektrofotometer UV-Vis asam humat menurut penelitian Cheng *et al.* (2019) ditunjukkan pada Gambar 2.9. Berdasarkan Gambar 2.9 dapat dilihat bahwa penyerapan asam humat menurun pada wilayah sinar tampak (400-700 nm). Sedangkan pada daerah di sekitar sinar UV (200-400 nm) terlihat serapan yang lemah pada sekitar 300 nm (struktur aromatik) sehingga terjadi penurunan pucak serapan.



Gambar 2.9 Spektra UV-Vis Asam Humat (Cheng *et al.*, 2019)

Keberadaan asam humat dalam air tentu tidak diinginkan karena tidak memenuhi standar air layak konsumsi ataupun layak digunakan untuk kebutuhan sehari-hari. Standar air yang layak untuk dikonsumsi atau digunakan dalam kebutuhan sehari-hari adalah tidak berwarna, tidak berbau, dan memiliki pH netral sehingga dapat dilihat bahwa air gambut tidak memenuhi syarat tersebut. Asam

humat pada air gambut menyebabkan air menjadi berwarna, berbau, dan menyebabkan penyakit, seperti gatal-gatal, diare, dan penyakit kulit. Sifat kimia zat humat ditunjukkan pada Gambar 2.10 berikut (Rupiasih dan Vidyasagar, 2005).



Gambar 2.10 Perbandingan Sifat Kimia Asam Fulvat, Asam Humat, dan Humin (Rupiasih dan Vidyasagar, 2005)

Upaya pengolahan asam humat pada air gambut umumnya menggunakan metode koagulasi, absorpsi, dan filtrasi. Namun metode-metode tersebut memiliki kelemahan, seperti metode koagulasi yang kurang ramah lingkungan karena menyebabkan timbulnya residu alumunium sulfat sehingga diperlukan penanganan residu, serta air yang diperoleh kemungkinan akan terkontaminasi alumunium sehingga kualitasnya menurun. Pada metode adsorpsi, proses penghilangan asam humat sulit dilakukan karena molekul asam humat yang besar dan metode tersebut masih menyisakan bau pada air gambut. Sedangkan metode filtrasi masih menyisakan partikel pengotor dalam air gambut karena tidak tersaring dengan baik. Selain itu, metode filtrasi yang banyak digunakan sekarang adalah ultrafiltrasi. Namun metode tersebut menyebabkan terjadi penggumpalan atau penumpukan pengotor pada permukaan membran sehingga air gambut akan semakin sulit melewati membran dan perlu dilakukan pembersihan secara berkala dengan biaya yang lebih besar (Dzulhairi, 2015; Sagadevan *et al.*, 2022). Untuk mengatasi kelemahan yang dimiliki metode-metode tersebut, diperlukan suatu metode alternatif yang lebih ramah lingkungan dan murah. Salah satunya dengan menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2$  (Zilla *et al.*, 2020). Fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang dimodifikasi dengan Bi dapat mendegradasi asam humat dengan bantuan sinar

tampak karena energi celah pitanya mengecil. Bi-TiO<sub>2</sub> akan mendegradasi asam humat dengan produk akhir degradasi berupa CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O (Tung *et al.*, 2019). Sehingga fotokatalis Bi-TiO<sub>2</sub> dapat menjadi metode alternatif dalam pengolahan asam humat dalam air gambut yang tergolong murah dan ramah lingkungan.

## 2.7 Mekanisme Degradasi Asam Humat pada Permukaan Fotokatalis TiO<sub>2</sub>

Asam humat dapat didegradasi melalui proses fotokatalisis di permukaan TiO<sub>2</sub>. Proses dasar fotokatalisis terdiri dari pelepasan elektron dari pita valensi (V<sub>B</sub>) ke pita konduksi (C<sub>B</sub>) dari semikonduktor TiO<sub>2</sub> sehingga terbentuk lubang  $h^+$  di V<sub>B</sub>. Hal ini disebabkan oleh proses penyinaran dengan energi yang sama atau lebih tinggi dari energi celah pitanya (>3,2 eV). Mekanisme sederhana proses degradasi asam humat sebagai berikut (Tung *et al.*, 2019).



Proses ini menyebabkan terbentuknya spesimen yang sangat reaktif, terutama radikal  $\cdot\text{OH}$  pada permukaan TiO<sub>2</sub> yang akan mengoksidasi molekul asam humat. Ketika terjadi proses penyinaran, akan terbentuk pasangan *electron-hole* pada permukaan TiO<sub>2</sub>.  $h^+_{\text{VB}}$  akan sangat teroksidasi sedangkan  $e^-_{\text{CB}}$  sangat tereduksi, sehingga terjadi reaksi redoks dan terjadi proses adsorpsi di permukaan TiO<sub>2</sub>. Uraian reaksi fotokatalisis asam humat sebagai berikut (Tung *et al.*, 2019).

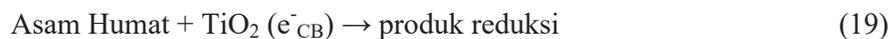
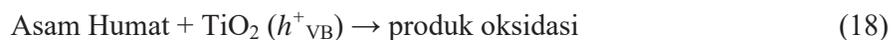
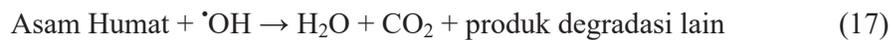
Reaksi  $e^-_{\text{CB}}$  :



Reaksi  $h^+_{\text{VB}}$  :

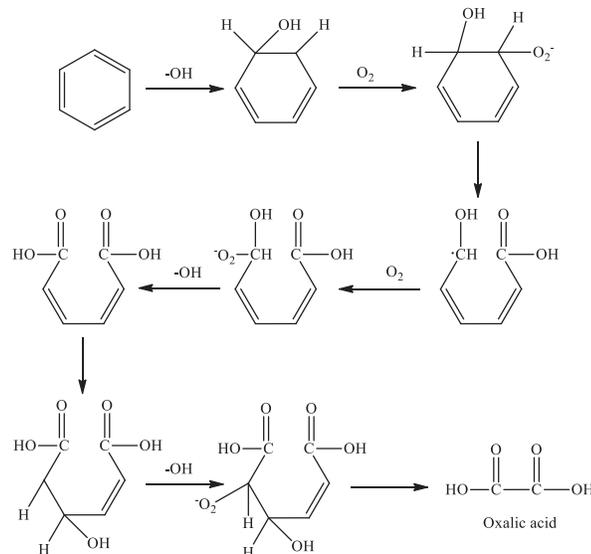


Reaksi redoks :



Radikal OH yang terbentuk berperan dalam mendegradasi bahan organik yang terdapat dalam molekul asam humat. Radikal OH dapat menyerang cincin aromatik asam humat sehingga menghasilkan senyawa yang lebih sederhana. Zat antara yang terbentuk akan dikarboksilasi untuk menghasilkan  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ . Sehingga dapat terlihat bahwa keseluruhan reaksi fotokatalisis asam humat pada akhirnya akan menghasilkan  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  yang tidak berbahaya. Berdasarkan reaksi fotokatalisis dapat terlihat bahwa struktur asam humat yang kompleks dapat dipecah menjadi bentuk yang lebih sederhana (Tung *et al.*, 2019).

Degradasi fotokatalitik asam humat menyebabkan terjadinya penurunan intensitas puncak spektra UV. Menurut penelitian Andayani dan Bagyo (2011), asam humat yang dianalisis menggunakan HPLC menunjukkan puncak pada waktu retensi 5,61 menit. Puncak yang muncul pada waktu retensi tersebut adalah puncak asam oksalat, yang diperoleh setelah mencocokkan hasil dengan kromatogram dari standar asam organik. Hal tersebut menunjukkan bahwa asam oksalat merupakan produk degradasi asam humat. Degradasi fotokatalitik asam humat menyebabkan terjadinya proses penghancuran cincin aromatik pada molekul asam humat. Mekanisme degradasi fotokatalitik cincin aromatik molekul asam humat menjadi asam oksalat ditunjukkan pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11 Mekanisme Degradasi Cincin Aromatik Asam Humat (Andayani dan Bagyo, 2011)

Proses adsorpsi memainkan peran penting dalam fotodegradasi katalitik molekul organik, seperti asam humat. Terbukti bahwa fotodegradasi dapat berlangsung di permukaan katalis melalui oksidasi oleh *hole*. Asam humat yang teradsorpsi kemudian akan terdegradasi pada permukaan TiO<sub>2</sub> melalui gugus permukaan karboksilat atau fenolat yang mengarah pada depolimerisasi dan pembelahan cincin aromatik (Wiszniewski *et al.*, 2002). Menurut Wiszniewski *et al.* (2002), fotodegradasi asam humat menggunakan TiO<sub>2</sub> dapat menghilangkan 88% karbon organik total (TOC) dengan dosis katalis 1 g/L setelah 6 jam penyinaran. Lama penyinaran dapat meningkatkan efektivitas degradasi asam humat. Penelitian yang dilakukan oleh Babel *et al.* (2016), menunjukkan bahwa fotokatalis TiO<sub>2</sub> memiliki efisiensi 100% dalam mendegradasi asam humat pada pH 7 dengan konsentrasi awal asam humat 14 mg/L dan sumber iradiasi sinar UV-A 0,236 mW/cm<sup>2</sup> selama 3 jam. Degradasi asam humat juga mencapai 100% pada sinar UV-C 0,284 mW/cm<sup>2</sup> dengan perlakuan yang sama seperti sebelumnya. Menurut penelitian tersebut degradasi asam humat lebih efektif di bawah sinar UV-C daripada sinar UV-A. Hal ini karena TiO<sub>2</sub> lebih menyerap sinar UVC daripada UV-A dan *electron-hole* yang dihasilkan di bawah sinar UV-C memiliki daya reduksi dan oksidasi yang lebih kuat. Selain itu, konsentrasi awal asam humat juga mempengaruhi efisiensi degradasinya. Semakin meningkat konsentrasi asam humat maka semakin banyak molekul asam humat yang akan teradsorpsi pada permukaan katalis.