

Sintesis dan Karakterisasi ZnO dari Limbah Baterai dengan Templat *Carboxymethyl Cellulose* (CMC)

AYU ANDINI^{1*}, EKO PRABOWO HADISANTOSO¹, DAN SONI SETIADJI¹

¹ Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Sunan Gunung Djati Bandung

* alamat email korespondensi: ayuandini2101@gmail.com

Informasi Artikel	Abstrak/Abstract
<p>Kata Kunci: Karboksimetil Selulosa; Limbah Baterai; Patikel Nano; Seng Oksida; Templat.</p>	<p>Zink oksida (ZnO) merupakan material semikonduktor yang memiliki nilai band gap yang tinggi dan memiliki energi ikatan elektron yang kuat, dengan energi ikatan elektron yang tinggi membuat ZnO stabil pada suhu ruang. Material ZnO diperoleh melalui sintesis dari lempeng Zn yang berada di dalam limbah baterai, menjadikan limbah baterai sebagai bahan baku yang bermanfaat untuk pembuatan material ZnO dan sekaligus untuk mengurangi pencemaran lingkungan. Sintesis ZnO dilakukan dengan menggunakan templat Carboxymethyl Cellulose (CMC) yang berfungsi untuk mendesain ukuran pori pada suatu nanopartikel yang sedang disintesis. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penggunaan templat CMC pada sintesis material ZnO yang berasal dari limbah baterai menggunakan metode ko-presipitasi yang dianalisis lebih lanjut menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) dan Scanning Electron Microscope (SEM). Hasil karakterisasi menggunakan XRD menunjukkan pola difraksi ZnO yang disintesis telah sesuai dengan standar ZnO dengan fasa yang diperoleh untuk keduanya yaitu zincite. Berdasarkan perhitungan menggunakan persamaan Debye-Scherrer, ukuran kristal rata-rata ZnO diperoleh sebesar 20,5199 nm, sementara ZnO CMC memiliki ukuran kristal rata-rata 9,6831 nm. Selain itu, persentase kristalinitas ZnO diperoleh sebesar 66,32%, sementara ZnO CMC memiliki persentase kristalinitas sebesar 81,04%. Data dari SEM menunjukkan bahwa ZnO memiliki morfologi berbentuk batang (Rod-like Morphology), sedangkan ZnO CMC memiliki morfologi berbentuk bola (Sphere Morphology). Selain itu, ukuran partikel ZnO diperoleh sebesar 38.54247 ± 0.14981 nm, sementara ZnO CMC memiliki ukuran partikel sebesar 24.45382 ± 0.11078 nm.</p>
<p>Keywords: Battery Waste; Carboxymethyl Cellulose; Nano Particles; Template; Zinc Oxide.</p>	<p><i>Zinc oxide (ZnO) is a semiconductor material with a high band gap value and strong electron binding energy, which makes ZnO stable at room temperature. ZnO material is obtained through the synthesis of zinc plates found in battery waste, turning battery waste into a useful raw material for ZnO production and simultaneously reducing environmental pollution. ZnO is synthesized using Carboxymethyl Cellulose (CMC) templates to design pore size in the synthesized nanoparticles. This research aims to investigate the effect of using CMC templates in the synthesis of ZnO materials derived from battery waste using the co-precipitation method, which is further analyzed using X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). The XRD characterization results indicate that the synthesized ZnO materials have a consistent diffraction pattern with standard ZnO, resulting in the zincite phase for both samples. Based on calculations using the Debye-Scherrer equation, the average crystal size of ZnO is determined to be 20.5199 nm, while ZnO CMC has an average crystal size of 9.6831 nm. Additionally, the percentage of crystallinity is found to be 66.32% for ZnO and 81.04% for ZnO CMC. SEM data reveals that ZnO has a rod-like morphology, while ZnO CMC exhibits a sphere morphology. Moreover, the particle size of ZnO is measured at 38.54247 ± 0.14981 nm, whereas ZnO CMC has a particle size of 24.45382 ± 0.11078 nm.</i></p>

PENDAHULUAN

Zink oksida (ZnO) merupakan material semikonduktor yang berada pada golongan II-VI, memiliki nilai band gap yang tinggi sekitar 3,3 eV pada temperatur ruang dan memiliki energi ikatan elektron yang kuat yaitu sebesar 60 meV, dengan energi ikatan elektron yang tinggi membuat ZnO stabil pada suhu ruang [1]. ZnO mampu menyerap energi foto dari matahari dengan jumlah yang banyak karena nilai band gap-Nya yang besar. Selain itu, nilai band gap tersebut berhubungan dengan rentang cahaya yang dapat diserap oleh material semikonduktor untuk fotokatalisis pengolahan limbah [2]. Senyawa ZnO dapat diperoleh dari lempeng Zn yang berada di dalam limbah baterai. Dalam hal ini limbah baterai bermanfaat sebagai bahan baku untuk pembuatan material ZnO maupun untuk mengurangi pencemaran lingkungan. Namun, lempeng Zn dari limbah baterai perlu disintesis terlebih dahulu untuk menghasilkan material ZnO. Metode sintesis yang banyak digunakan adalah metode kopresipitasi, yaitu metode yang didasarkan pada pengendapan lebih dari satu substansi secara bersama-sama ketika melewati titik jenuhnya. Kelebihan dari metode ini adalah dapat dilakukan di suhu kamar dan mudah mengontrol ukuran partikel sehingga waktu yang dibutuhkan relatif lebih singkat. Sintesis ZnO bisa dilakukan dengan templat maupun tanpa templat [3] [4].

Templat atau bisa juga disebut dengan cetakan, biasanya digunakan untuk mendesain ukuran pori pada suatu nanopartikel [3]. Nanopartikel yang terbentuk pada proses sintesis akan menjadi tidak berpori karena templat menutupi pori kristalnya. Metode yang sering digunakan untuk menghilangkan templat yaitu dengan kalsinasi. Kalsinasi pada suhu tinggi dapat memperkecil ukuran pori akibat dari deposit karbon yang ditinggalkan sebagai kontaminan bahan berpori yang akan memblokir pori-pori [5]. Templat organik sering digunakan karena harganya yang relatif murah seperti carboxymethyl cellulose (CMC).

Senyawa CMC merupakan senyawa anion yang memiliki sifat biodegradable, berwarna putih atau sedikit kekuningan, tidak berbau, berbentuk granula halus atau bubuk. CMC berasal dari turunan selulosa dengan gugus karboksimetil (-

CH₂-COOH) yang mampu larut di dalam air, tidak beracun dan harga bahan yang murah. CMC dan pati memiliki kerangka makromolekul yang mirip, selain itu CMC juga merupakan polisakarida yang dapat digunakan sebagai templat organik [1]. Beberapa penelitian menggunakan senyawa organik sebagai templat seperti pada penelitian Manoj et.al (2014) mengenai sintesis nanopartikel ZnO menggunakan Carboxymethyl Cellulose Hydrogel menunjukkan bahwa ZnO berhasil disintesis dengan metode hidrogel, menghasilkan nilai band gap yang lebih kecil yaitu sebesar 3,14 eV, dan menunjukkan bahwa nanopartikel memiliki morfologi bola [11]. Selain itu, penelitian Dhanalakshmi et.al (2018) mengenai sintesis ZnO menggunakan bio-template sakarida (glukosa, sukrosa dan pati) menunjukkan bahwa kualitas nanopartikel ZnO dapat ditingkatkan dengan penggunaan bio-template sakarida [12]. Sakarida memainkan peran templat melalui pembentukan sintesis nanopartikel ZnO, yang membuat nanopartikel ZnO memiliki permukaan yang lebih seragam dan halus. Selain itu hasil SEM menunjukkan bahwa bio-template dari pati (polisakarida) menghasilkan permukaan yang lebih seragam daripada sampel yang lainnya [13] [14].

Pada penelitian ini, dilakukan sintesis ZnO menggunakan templat CMC. Nanopartikel yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan instrumen XRD untuk menentukan fasa dan kristalinitas, UV-DRS untuk mengukur energi celah pita, dan SEM untuk mengetahui morfologi permukaan dan ukuran partikelnya.

EKSPERIMEN

Pada penelitian ini meliputi dua tahap pengerjaan, yaitu 1) Sintesis ZnO dengan templat CMC dengan metode kopresipitasi dan 2) Karakterisasi XRD dan SEM.

Material

Bahan-bahan yang digunakan terdiri dari HCl pekat 37% teknis, NaOH p.a (Himedia), kertas saring (Whatman No. 42), akuades, *carboxymethyl cellulose*, dan limbah baterai.

Instrumentasi

Instrumen yang digunakan terdiri dari *X-Ray Diffraction (XRD) PANalytical X'Pert High Score* dengan radiasi Cu-K α untuk mengetahui ukuran kristalnya dan *Scanning Electron Microscope (SEM) JEOL JSM 6360* untuk mengetahui morfologi senyawa hasil sintesis.

Prosedur

Sintesis ZnO

Limbah baterai dibongkar dan lempeng Zn dipisahkan. Lempeng Zn dibersihkan, dipotong kecil dan ditimbang sebanyak 60,2607 gram. Lempeng Zn dilarutkan dengan larutan HCl 37% sebanyak 350 mL dan diaduk dengan kecepatan 700 rpm pada suhu 80°C selama 6 jam. Filtrat disaring dan dipipet sebanyak 100 mL. Dilakukan perbandingan sintesis ZnO tanpa templat dan ZnO dengan templat 2 gram (ZnO CMC 2). Filtrat tersebut diendapkan dengan NaOH sampai pH 10. Endapan disaring dan dicuci dengan akuades hingga bebas klorida. Endapan dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 3 jam, dan dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu 400 °C selama 3 jam.

Karakterisasi ZnO

Subbab untuk prosedur jika terdiri dari beberapa perlakuan atau metode. Karakterisasi yang dilakukan pada ZnO meliputi *X-Ray Diffraction (XRD)* untuk menganalisis fasa, ukuran kristal dan kristalinitas. Selanjutnya *Scanning Electron Microscopy (SEM)* digunakan untuk memeriksa morfologi permukaan dan ukuran partikel ZnO.

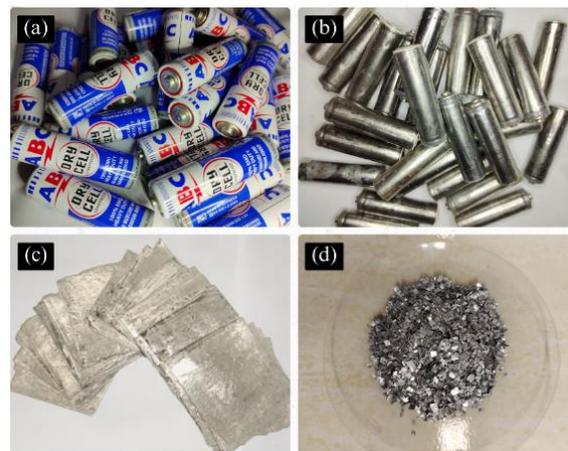
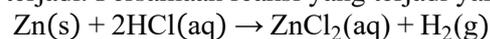
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis ZnO

Seng oksida (ZnO) adalah senyawa anorganik yang tidak dapat larut dalam air, memiliki peran sebagai aplikasi penting di berbagai bidang fotokatalisis, elektronika, optoelektronika, dan pengolahan air [14]. ZnO ini disintesis dari limbah baterai yang perlu dipreparasi terlebih dahulu untuk memisahkan

lempeng Zn dengan komponen lain, lempeng Zn yang digunakan berada pada lapisan kedua baterai. Lempeng Zn yang sudah bersih dipotong kecil-kecil untuk memudahkan pelarutan, agar semakin banyak tumbukan yang terjadi antar partikel reaktan sehingga akan semakin banyak pula produk yang dihasilkan. Lempeng Zn sebelum dan setelah dilakukan preparasi dapat dilihat pada **Gambar 1**.

Proses pelarutan lempeng Zn dilakukan dalam gelas kimia 600 mL agar reaksi yang terjadi tidak meluap keluar. Larutan HCl pekat 37% digunakan karena Zn akan mudah larut pada asam pekat. Proses pelarutan tersebut memakan waktu yang lama karena digunakan jumlah lempeng Zn yang cukup banyak, sehingga proses pelarutannya menjadi terhambat. Selain itu, pemanasan pada larutan digunakan agar meningkatkan terjadinya tumbukan antara larutan HCl dengan partikel Zn sehingga dapat mempercepat laju reaksi yang terjadi. Persamaan reaksi yang terjadi yaitu:



Gambar 1 (a) Baterai primer AA 1,5 V; (b) Lapisan kedua baterai: lempeng Zn; (c) lempeng Zn setelah dibersihkan; (d) Potongan Zn hasil preparasi

Setelah semua Zn larut dalam HCl menjadi larutan ZnCl₂, dilakukan penyaringan untuk memisahkan larutan ZnCl₂ dengan partikel-partikel berwarna hitam yang berupa Mn berasal dari pasta baterai. Hal tersebut disebabkan karena preparasi baterai yang tidak sempurna. Larutan ZnCl₂ yang didapatkan berwarna kuning cerah dan memiliki pH=1. Larutan stok ZnCl₂ yang dihasilkan sekitar 350 mL, namun dalam satu kali

sintesis hanya digunakan 100 mL larutan $ZnCl_2$. Volume yang berlebih pada larutan stok $ZnCl_2$ dilakukan untuk menghindari kekurangan larutan selama proses sintesis, sehingga dapat dipastikan bahwa larutan $ZnCl_2$ yang terbentuk mencukupi proses sintesis.

Pada proses pencampuran larutan $ZnCl_2$ dengan larutan CMC dilakukan dengan menyiapkan dua buah gelas kimia yang diisi dengan larutan $ZnCl_2$ sebanyak 100 mL. Kemudian, pada larutan ZnO tidak ditambahkan campuran CMC karena sebagai standar ZnO tanpa templat, pada larutan ZnO CMC 2 ditambahkan 100 mL akuades yang sudah dicampurkan CMC 2 gram. Kedua larutan diaduk dengan magnetic stirrer pada kecepatan 700 rpm selama 5 menit. Kedua larutan tersebut tidak memiliki perbedaan warna dan masih berwarna kuning cerah. Selanjutnya, ketiga larutan ZnO dan ZnO CMC 2 dilakukan proses pengendapan dengan NaOH hingga larutan memiliki pH 10.

Pada proses pengendapan, NaOH yang digunakan berupa padatan agar mempercepat kenaikan pH, pada saat pH sudah mendekati angka 10 (pH 8-9) digunakan NaOH yang berupa larutan dengan konsentrasi 6M. Hal ini dilakukan agar menghindari kelebihan pH, karena jika pH-nya lebih dari 10 endapan yang sudah terbentuk akan larut kembali menjadi $[Zn(OH)_4]^{2-}$ sehingga endapan yang dihasilkan tidak maksimal. Pada saat penambahan NaOH dilakukan pengadukan agar homogen dan proses pengendapan semakin cepat. Endapan yang dihasilkan pada ketiga larutan tersebut berwarna putih sedikit kekuningan yang berarti sudah terbentuk endapan $Zn(OH)_2$ dan NaCl yang larut dalam air. Endapan yang dihasilkan disaring dan dicuci dengan akuades hingga bebas klorida. Filtrat hasil pencucian endapan diteteskan dengan larutan $AgNO_3$ untuk menguji bebas klorida. Jika saat diteteskan sudah tidak terbentuk endapan putih/larutan putih, artinya endapan sudah bebas klorida.

Endapan yang sudah bebas Cl^- dikeringkan dalam oven pada suhu $100^\circ C$ selama 3 jam, agar kandungan air yang ada pada endapan hilang. Setelah proses pengeringan selanjutnya dilakukan proses kalsinasi pada suhu $400^\circ C$ selama 3 jam. Pada proses kalsinasi, terjadi perubahan dari $Zn(OH)_2$ menjadi ZnO. Selain itu, kandungan

CMC yang sebelumnya terdapat dalam $Zn(OH)_2$ akan menghilang karena proses kalsinasi, dimana CMC akan mulai menghilang pada suhu kalsinasi sekitar $200-250^\circ C$ [7]. Pada suhu ini, ikatan kimia dalam struktur CMC mulai terurai dan komponen organiknya terbakar atau menguap.

Karakterisasi ZnO

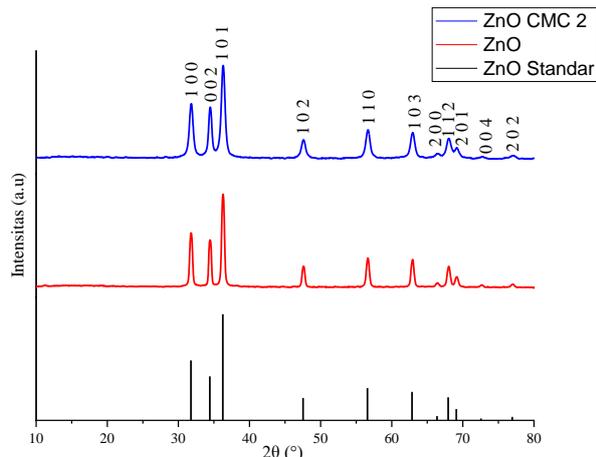
Pengukuran XRD dilakukan untuk membandingkan intensitas puncak dalam difraktogram data dari ZnO dan ZnO CMC 2 yang diperoleh melalui aplikasi X'Pert High Score seperti pada Gambar 2. Analisis menunjukkan puncak tajam pada kedua sampel mengindikasikan pembentukan fasa zincite yang berbentuk kristal heksagonal dan bersifat kristalin. Perbandingan puncak dengan referensi ICDD No. 01-079-2205 mengevaluasi kesesuaian sampel sintesis dengan standar.

Hasil perbandingan menunjukkan bahwa difraktogram ZnO dan ZnO CMC 2 memiliki sudut 2θ yang serupa dengan ZnO standar, meskipun perbedaan intensitas mengindikasikan kurangnya kemurnian sampel. Namun, hal ini sudah cukup menunjukkan bahwa sintesis ZnO dan ZnO CMC 2 yang berbahan dasar limbah baterai telah berhasil dilakukan.

Berdasarkan perhitungan, ukuran kristal ZnO adalah 18.35 nm dan ZnO CMC 2 adalah 13.81 nm, menunjukkan struktur nanokristal pada kedua sampel. ZnO dengan templat memiliki ukuran kristal lebih kecil, menunjukkan pengaruh positif templat dalam menciptakan ukuran nanopartikel optimal. Selain itu, terdapat perbedaan tingkat kristalinitas yang signifikan di mana ZnO CMC 2 memiliki kristalinitas lebih tinggi, menunjukkan bahwa penggunaan templat dapat menghasilkan struktur kristal yang lebih teratur. Penggunaan templat efektif menghindari fasa amorf atau defek kristal, meningkatkan kristalinitas material yang disintesis.

Pengukuran SEM pada material ZnO yang disintesis tanpa templat dan ZnO CMC 2 diamati pada pembesaran 50.000x, dapat dilihat pada **Gambar 3**. Hasil analisis menunjukkan bahwa ZnO tanpa templat memiliki morfologi berbentuk batang, sedangkan ZnO CMC 2 dengan templat memiliki morfologi bola. Kedua material ini mengalami aglomerasi partikel dengan

penyebaran tidak merata, mungkin dipengaruhi oleh karakterisasi yang kurang optimal.

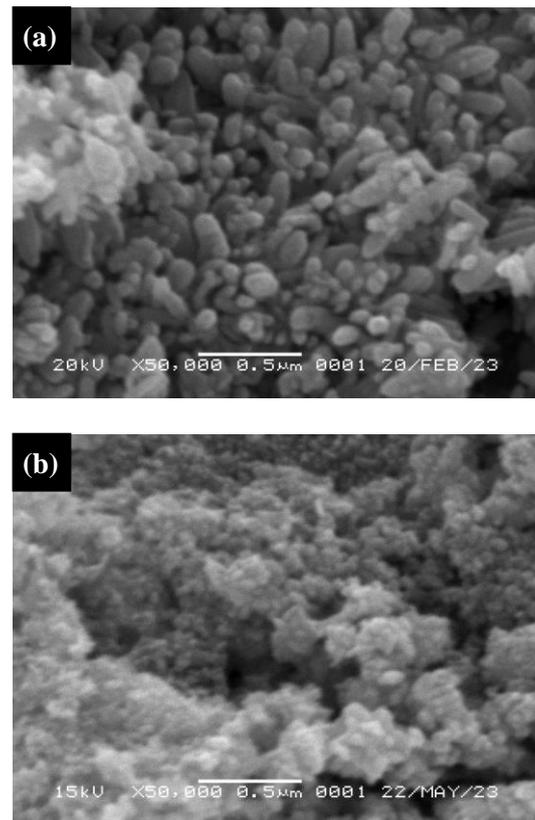


Gambar 2 Pola Difraksi Sinar-X

Ukuran kristal diukur menggunakan ImageJ dengan 150 sampel acak, dianalisis secara statistik melalui Microsoft Excel, kemudian diolah menjadi tabel dan grafik. Berdasarkan analisis, partikel ZnO CMC 2 memiliki ukuran lebih seragam dengan frekuensi yang tinggi pada setiap diameter, sedangkan ZnO memiliki distribusi ukuran yang lebih bervariasi dan frekuensi rendah. Penggunaan templat juga mempengaruhi struktur morfologi ZnO, di mana ZnO dengan templat memiliki morfologi lebih teratur dan seragam, sementara ZnO tanpa templat cenderung acak.

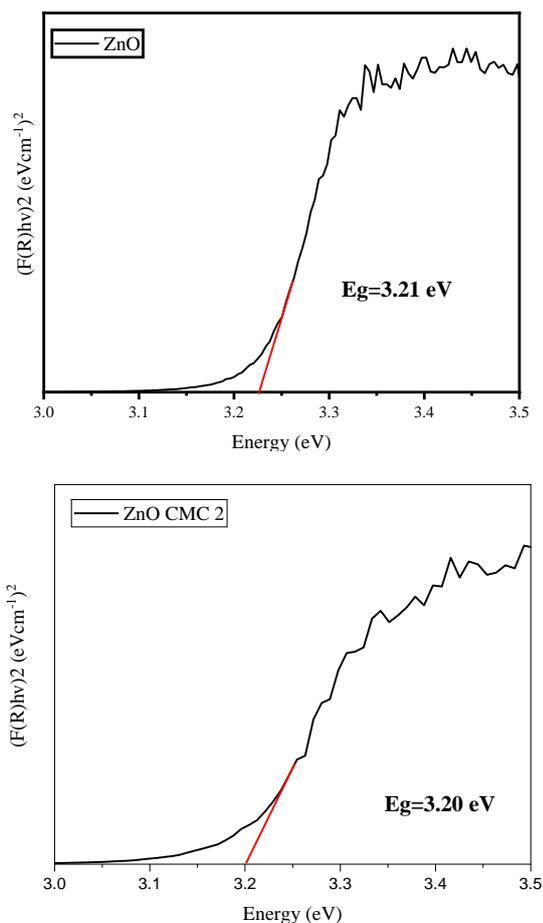
Struktur morfologi yang teratur pada ZnO CMC 2 dapat meningkatkan efisiensi penyerapan cahaya, yang berdampak pada aktivitas fotokatalisis. Dengan demikian, templat tidak hanya memengaruhi efektivitas fotokatalisis, tetapi juga membantu mencapai struktur morfologi yang diinginkan pada sintesis ZnO. Ukuran rata-rata partikel ZnO adalah 38.54247 ± 0.14981 nm, sedangkan ZnO CMC 2 adalah 24.45382 ± 0.11078 nm berdasarkan perhitungan hasil.

Karakterisasi UV-DRS dilakukan untuk menentukan celah pita material ZnO dan ZnO CMC 2 hasil sintesis. Dalam karakterisasi UV-DRS, data yang dihasilkan berupa panjang gelombang (nm) dan persentase reflektansi, sehingga data tersebut diproses dengan metode Kubelka-Munk untuk mendapatkan informasi mengenai energi celah pita dari material yang disintesis.



Gambar 3 Morfologi Material (a) ZnO dan (b) ZnO CMC 2

Nilai energi celah pita ini diperlukan agar elektron dapat berpindah dari tingkat energi valensi ke energi konduksi. Energi celah pita ini memiliki pengaruh yang signifikan terhadap kinerja fotokatalisis. Persentase reflektansi diamati pada berbagai panjang gelombang dari 200 hingga 800 nm pada setiap sampel. Energi celah pita ZnO dan ZnO CMC 2 dihitung melalui analisis grafik $F(R)$ terhadap $h\nu$, dan nilai ini adalah 3,21 eV dan 3,20 eV, sesuai dengan nilai band gap umum ZnO. Hasil spektrum reflektansi UV-DRS dapat dilihat pada **Gambar 4**.



Gambar 4 Spektrum Hasil Pengolahan Data UV DRS

SIMPULAN

Material ZnO dan ZnO CMC 2 telah berhasil disintesis dari limbah baterai melalui metode kopresipitasi dengan pengendap NaOH, sesuai dengan data ICSD No. 01-079-2205 yang dikonfirmasi melalui analisis XRD. Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa keduanya memiliki ukuran kristal nanokristal, dengan ZnO memiliki ukuran kristal 20,5199 nm dan ZnO CMC 2 sebesar 9,6831 nm. % Kristalinitas ZnO dan ZnO CMC 2 masing-masing adalah 66,32% dan 81,04%. Morfologi ZnO adalah batang (Rod-like) dan ZnO CMC 2 berbentuk bola (Sphere), dengan ukuran partikel berturut-turut sekitar $38,54247 \pm 0,14981$ nm dan $24,45382 \pm 0,11078$ nm. Nilai band gap ZnO adalah 3,21 eV dan ZnO CMC 2 memiliki nilai 3,20 eV.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada seluruh Dosen Kimia dan Laboratorium UIN Sunan Gunung Djati Bandung.

REFERENSI

- [1] R. Futeri, S. D. Samanah dan R. P. Putra, "Pembuatan CMC (Carboxy Methyl Cellulose) dari Limbah Ampas Tebu Menggunakan Reaktor Semi Continue," ACE Conference, pp. 1047-1057, 2019.
- [2] C. Kusumawardani, "Perubahan Ukuran Rongga Pada Modifikasi Molekul Zeloit A dengan Variasi Rasio Si/Al dan Variasi Kation Menggunakan Metode Mekanika Molekuler," Skripsi, no. Universitas Gajah Mada, 1999.
- [3] M. Dash, F. Chiellini, R. M. Ottenbrite dan E. Chiellini, "Poly (ethylene glycol) hydrogels: characterization and biomedical applications," CRC Press, 2011.
- [4] F. Zhang, Z. Wu, B. Cai dan H. Xu, "Synthesis and characterization of PVP protected platinum nanoparticles with enhanced electrocatalytic activity," Journal of Colloid and Interface Science, pp. 402-407, 2008.
- [5] N. A. Peppas dan A. Khademhosseini, "Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology," Springer, 2016.
- [6] International Agency for Research on Cancer, "Methylene Blue," IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2016.
- [7] L. Geng, X. Li, G. Chen dan H. Xie, "Thermal degradation of sodium carboxymethyl cellulose," Carbohydrate Polymers, pp. 163-169, 2012.
- [8] W. Trisunaryanti, Material Katalis dan Karakterisasinya, Gajah Mada University Press, 2015.
- [9] R. Chang, Konsep-konsep inti, Jakarta: Erlangga, 2004.

- [10] Z. Rizqi, "Sintesis Komposit ZnO/AC untuk Aplikasi Penanganan Metilen Biru secara Fotokatalisis," Skripsi, no. Universitas Islam Negeri Sunan Gunung Djati Bandung, 2021.
- [11] J.-M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," Elsevier B.V, no. ScienceDirect, pp. 115-129, 1999.
- [12] C. Kurniawan, Pengenalan Analisis Kristal: XRD dan SEM, Semarang: UNNES, 2009.
- [13] e. Didik Prastyoko, Karakterisasi Struktur Padatan, Yogyakarta: Deepublisher, 2015.
- [14] S. Bismo, Teknologi Radiasi Sinar Ultra-Ungu (UV) dalam Rancangan Bangun Proses Oksidasi Lanjut untuk Pencegahan Pencemaran Air dan Fasa Gas, Jakarta: Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia, 2006.