

Sintesis dan Karakterisasi Hybrid- Biocomposite ZnO/Kitosan untuk Aplikasi Penanganan Metilen Biru secara Fotokatalisis

HUMANITA MAHARANI AR^{1*}, EKO PRABOWO HADISANTOSO¹, DAN VINA AMALIA¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi Kimia, UIN Sunan Gunung Djati Bandung,
Jl. A. H. Nasution No. 105 Cibiru Bandung

*alamat e-mail korespondensi: huma301298@gmail.com

Informasi Artikel	Abstrak/Abstract
<p>Kata Kunci: fotokatalisis; <i>hybrid-biocomposite</i> ZnO/kitosan, limbah baterai Zn-C, metilen biru.</p>	<p>Baterai yang banyak digunakan yaitu Zn-C, namun ketika habis baterai ini tidak dapat digunakan kembali, sehingga menjadi ancaman bagi lingkungan karena beberapa komponennya termasuk dalam limbah B3. Diperlukan pengolahan pada limbah ini. Zn dapat diolah menjadi semikonduktor ZnO, untuk meningkatkan kemampuan fotokatalitiknya ZnO dicampurkan dengan kitosan yang dapat bekerja sebagai penghilang senyawa fenolik karena memiliki gugus NH₂ dan OH⁻, dapat mengkomplekskan ion Zn dari ZnO, dan kemudian memodifikasi struktur elektroiknya sehingga peka terhadap iradiasi yang terlihat. Pada penelitian ini dilakukan sintesis <i>Hybrid-biocomposite</i> ZnO/Kitosan 1:1, 1:2, dan 2:1 yang diaplikasikan untuk degradasi metilen biru dengan metode fotokatalisis. Gugus fungsi ditentukan dari renggangan pita hasil FTIR dimana ketiga sampel memiliki renggangan pita yang sama dengan standar kitosan yaitu terlihat gugus fungsi utama NH₂ dan OH⁻ dimana pada variasi 1:2 memiliki renggangan pita paling panjang didaerah sidik jari yang menunjukkan terjadinya interaksi kuat dengan ZnO. Hasil karakterisasi dengan UV-DRS menunjukkan nilai <i>band gap</i> masing-masing 3,26, 3,32, dan 3,30 eV. Degradasi metilen biru secara fotokatalisis dilakukan dengan variasi massa <i>Hybrid-biocomposite</i> ZnO/Kitosan, waktu kontak penyinaran, dan konsentrasi metilen biru. Pada massa 50 mg dalam 10 mL larutan metilen biru 5 ppm selama 180 menit nilai % dekolorisasi terbaik dimiliki oleh <i>Hybrid-biocomposite</i> ZnO/Kitosan 1:2 yaitu sebesar 94,51%.</p>
<p>Keywords: <i>photocatalysis; hybrid-biocomposite</i> <i>ZnO/chitosan, Zn-C</i> <i>battery waste, methylene blue.</i></p>	<p><i>The battery that is widely used is Zn-C, but when it runs out this battery cannot be reused, so it becomes a threat to the environment because some of its components are included in B3 waste. Treatment of this waste is required. Zn can be processed into a ZnO semiconductor, to increase its photocatalytic ability ZnO is mixed with chitosan which can work as a phenolic compound remover because it has NH₂ and OH⁻ groups, can complex the Zn ion of ZnO, and then modify its electroic structure so that it is sensitive to visible irradiation. In this study, the synthesis of Hybrid-biocomposite ZnO/Chitosan 1:1, 1:2, and 2:1 was applied for the degradation of methylene blue by the photocatalytic method. The functional group was determined from the FTIR band gap where the three samples had the same band stretch as the chitosan standard, namely the main functional groups were NH₂ and OH⁻ where in variation 1:2 has the longest stretch of band in the fingerprint area which indicates a strong interaction with ZnO. The results of characterization with UV-DRS showed that the band gap values were 3.26, 3.32, and 3.30 eV, respectively. Photocatalytic degradation of methylene blue was carried out with variations in the mass of Hybrid-biocomposite ZnO/Chitosan, irradiation contact time, and methylene blue concentration. At a mass of 50 mg in 10 mL of 5 ppm methylene blue solution for 180 minutes the best % decolorization value was owned by Hybrid-biocomposite ZnO/Chitosan 1:2 which was 94.51%. and the concentration of methylene blue. At a mass of 50 mg in 10 mL of 5 ppm methylene blue solution for 180 minutes the best % decolorization value was owned by Hybrid-biocomposite ZnO/Chitosan 1:2 which was 94.51%. and the concentration of methylene blue. At a mass of 50 mg in 10 mL of 5 ppm methylene blue solution for 180 minutes the best % decolorization value was owned by Hybrid-biocomposite ZnO/Chitosan 1:2 which was 94.51%.</i></p>

PENDAHULUAN

Baterai berfungsi memberikan daya pada perangkat seperti mainan, jam dinding, *remote*, dan saat masa pandemi ini baterai banyak digunakan pada alat *thermogun*. Salah satu jenis baterai yang banyak digunakan adalah baterai primer dimana jenis baterai ini murah dan mudah didapatkan namun tidak dapat diisi ulang oleh sumber listrik lain ketika benar-benar habis dan harus diganti dengan yang baru.

Baterai primer memiliki komposisi yang terdiri dari 5 kategori kimia diantaranya baterai Alkaline MnO_2 , lithium MnO_2 , *zinc air*, *silver oxide*, *zinc carbon (ZnC)*. Baterai *zinc carbon (ZnC)* merupakan jenis baterai yang paling sesuai untuk kebutuhan daya ringan dan sedang, baterai ini memiliki anoda seng (Zn) katoda mangan dioksida (MnO_2) dan elektrolit asam. Karena sifatnya yang hanya sekali pakai banyak yang membuang limbah baterai ini begitu saja ketempat sampah atau membuang langsung kelingkungan seperti sungai dan tanah [1].

Hal ini menjadi ancaman bagi lingkungan karena beberapa komponen di dalam baterai ini mengandung beberapa zat yang tergolong ke dalam bahan beracun dan berbahaya (B3) seperti mangan (Mn), dan seng (Zn) [2]. Oleh karena itu diperlukan pengolahan limbah baterai primer ini dengan cara mendaurulang agar meningkatkan nilai gunanya. Salah satu pemanfaatan Zn yaitu dengan menjadikannya semikonduktor oksida logam. Berbagai semikonduktor oksida logam murni atau yang telah dicampur dengan bahan organik, anorganik, dan lainnya dapat digunakan sebagai fotokatalis untuk membersihkan air limbah dari polutan. ZnO dianggap sebagai alternatif untuk fotokatalis TiO_2 karena kualitasnya yang lebih baik yaitu memiliki efisiensi kuantum yang tinggi, energi celah pita lebar 3,37 eV, ramah lingkungan dan non- toksisitas [3].

Penggunaan nanopartikel ZnO dalam suspensi berair selama reaksi fotokatalisis juga menimbulkan kesulitan saat proses pemisahan bahan setelah reaksi berlangsung. Maka untuk meningkatkan efisiensi fotokatalitik bahan semikonduktor ini, penelitian terbaru yaitu mengenai doping ZnO dengan pencampuran TiO_2 dan ZnO satu sama lain, atau dengan oksida logam lain dan juga dengan modifikasi permukaan [4]. Saat ini, para peneliti telah memberikan perhatian khusus pada bahan-bahan alami seperti kitosan

untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik ZnO [5].

Kitosan memiliki sifat yang sangat baik untuk menghilangkan pewarna turunan senyawa fenolik, dan logam berat, karena memiliki gugus amino ($-NH_2$) dan hidroksil ($-OH$) dalam struktur polimernya. Selain itu, gugus fungsi ini dapat mengkomplekskan ion Zn dari ZnO, dan kemudian memodifikasi struktur elektro icnya sehingga peka terhadap iradiasi yang terlihat [6]. Namun, biopolimer ini memiliki stabilitas termal yang rendah dan sifat mekanik yang buruk. Untuk mengatasi kelemahan ini, penggabungan nanofiller ke dalam matriks biopolimer adalah salah satu cara untuk meningkatkan sifat mekanik dan stabilitas termalnya [7]. "Nano-biocomposites" telah menarik banyak perhatian sebagai bahan potensial dalam pengurangan polusi air limbah karena benar-benar dapat menghilangkan polutan organik dari air limbah. [8] tidak beracun, tidak korosif, stabil secara kimiawi dan termal [9] murah, stabil terhadap korosi akibat air dan bahan kimia [10].

Pada penelitian ini *Hybrid- biocomposite ZnO/Kitosan* disintesis dari limbah baterai primer dan kitosan komersil, *Hybrid-biocomposite ZnO/Kitosan* yang akan diaplikasikan dalam uji penangan zat warna metilen biru diperairan dengan menggunakan metode fotokatalisis dibawah iradiasi sinar tampak dengan variasi massa *Hybrid-biocomposite ZnO/Kitosan*, waktu kontak penyinaran, dan konsentrasi metilen biru. Biokomposit ini dikarakterisasi untuk menentukan gugus fungsi dengan *Fourier transform Infrared (FTIR)*, *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-DRS)* untuk mengetahui *band gap*. Efisiensi penghilangan pewarna MB diuji melalui pengukuran absorbansi larutan pewarna 665 nm menggunakan spektrofotometer UV- Vis.

EKSPERIMEN

Material

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah NaOH (*Pro analys*), asam asetat glasial CH_3COOH 10% (teknis), metilen biru ($C_{16}H_{18}CN_3S$) (teknis), HCl 36% (teknis), aquades, kitosan komersil ($C_6H_{11}NO_4$), dan Zn dari limbah baterai primer Zn-C 1,5V.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas ukur 50 mL, labu ukur 100, 250 mL, pipet volume 5, 10, dan 50 mL, gelas kimia 100, 250, dan 600 mL, corong kaca 45, dan 90 mL,

labu erlenmeyer 250 mL, cawan porselen 75, 100 mL, sinar tampak, kaca arloji, neraca, pipet tetes, batang pengaduk, botol semprot, oven, spatula, pH universal, aluminium foil, kuvet, caput besi, tabung valcon, desikator, *hotplate*, *magnetic stirrer*, *centrifuge* dan *plastic wrap*.

Instrumentasi

Fourier Transform Infrared (FTIR) (*IRPrestige-21*), *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy* (UV-DRS), spektrofotometer UV-Vis (*Agilent Technology Carry 60 UV- is*).

Prosedur

Sintesis ZnO dari limbah baterai Zn-C

Lempeng Zn yang berasal dari limbah baterai diampelas hingga bersih. Kemudian dipotong hingga ukuran kurang lebih 1 x 1 cm. Lempeng Zn ditimbang sebanyak 16,0485 g secara teoritis ZnO yang akan didapatkan sebanyak 20 g.

Lempeng Zn dilarutkan ke dalam 250 mL HCl pekat 36% dalam gelas kimia 250 mL. Ketika gas tidak terlihat lagi, campuran diaduk pada 700 rpm dan dipanaskan pada suhu 80°C selama 3 jam di dalam *fume hood*. Larutan disaring sehingga diperoleh larutan Zn²⁺ lalu ditambahkan NaOH 3 M tetes demi tetes dengan buret sambil diaduk hingga larutan mencapai pH 10.

Campuran tersebut didiamkan hingga endapan terbentuk secara sempurna, setelah itu disaring, residu yang didapat dicuci hingga endapan bebas dari Cl⁻. Endapan dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 5 jam kemudian dikalsinasi pada suhu 400°C selama 3 jam dan dihaluskan dengan mortar.

Sintesis Hybrid-biocomposite ZnO/Kitosan

ZnO yang telah didapatkan ditimbang dan dilarutkan bersama kitosan dalam larutan asam asetat 2% yang dibuat dari asam asetat glasial 10%, variasi massa ZnO dan kitosan dapat dilihat pada **Tabel 1**.

Tabel 1. Komposisi pencampuran ZnO dan kitosan.

No.	Hybrid-biocomposite ZnO/kitosan	Massa (g)	
		ZnO	Kitosan
1	A (1:1)	1,5	1,5
2	B (1:2)	1,0	2,0
3	C (2:1)	2,0	1,0

Larutan disonikasi selama 30 menit, kemudian ditambahkan larutan NaOH 3 M tetes demi tetes dengan buret sambil diaduk pada suhu 60°C hingga larutan mencapai pH 10. Larutan disaring dan endapan yang diperoleh dicuci dengan aquades hingga pH netral, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam.

Karakterisasi Hybrid-biocomposite ZnO/Kitosan

Hybrid-biocomposite ZnO/Kitosan yang diperoleh dikarakterisasi dengan menggunakan *Fourier-transform Infrared* (FTIR) (*IRPrestige-21*) untuk mengetahui gugus fungsinya dan *band gap* ditentukan dengan *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy* (UV-DRS), dan untuk mengetahui nilai absorbansi metilen biru ditentukan dengan spektrofotometer UV-Vis (*Agilent Technology Carry 60 UV-Vis*) pada panjang gelombang 665 nm menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Uji Aktivitas Fotokatalis Hybrid-biocomposite ZnO/Kitosan

Uji aktivitas fotokatalis *Hybrid-biocomposite ZnO/Kitosan* dilakukan terhadap zat warna metilen biru. Sebelum dilakukan uji aktivitas fotokatalis, dilakukan pembuatan larutan standar metilen biru untuk kemudian data yang didapatkan diolah lebih lanjut dan disajikan dalam bentuk kurva kalibrasi. Pengujian awal uji aktivitas fotokatalis yaitu variasi massa *Hybrid-biocomposite ZnO/Kitosan* dengan memasukkan sebanyak 10, 20, 30, 40, dan 50 mg ke dalam 10 mL larutan metilen biru 10 ppm. Sampel uji selanjutnya disinari menggunakan sinar tampak selama 3 jam, lalu dilakukan sentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 20 menit untuk memisahkan larutan metilen biru dengan fotokatalis. Larutan metilen biru hasil perlakuan fotokatalis kemudian diukur menggunakan instrumen spektrofotometer UV-Visible sehingga dapat ditentukan persen degradasi dan jumlah mol terdegradasinya. Adapun persen degradasi ditentukan melalui persamaan berikut:

$$\text{Persen Degradasi} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \%$$

dengan:

A₀ = Konsentrasi awal larutan metilen biru

A = Konsentrasi larutan metilen biru setelah perlakuan fotokatalis

Hybrid-biocomposite ZnO/Kitosan yang menunjukkan aktivitas fotokatalis paling baik diuji lebih lanjut meliputi variasi waktu penyiaran, dan variasi konsentrasi metilen biru.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis ZnO

ZnO disintesis dengan memanfaatkan limbah baterai primer Zn-C sebagai sumber Zn. Limbah baterai dibongkar, lapisan pertama pada baterai yaitu besi, lapisan keduanya Zn, lapisan ketiga berisi pasta Mn yang berwarna hitam, dan yang terakhir terdapat batang karbon. Kemudian Zn dipisahkan dari komponen lainnya. Lempeng Zn dibersihkan dengan cara diampelas hingga permukaan lempeng bersih dari kotoran pasta Mn yang berwarna hitam.

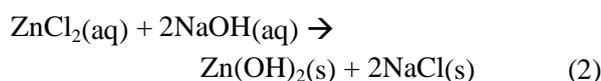
Setelah bersih lempeng Zn dipotong-potong hingga berukuran kurang lebih 1x1 cm, hal ini dilakukan untuk mempermudah proses pelarutan, karena salah satu faktor yang mempengaruhi laju reaksi pelarutan Zn adalah luas permukaan. Semakin kecil ukuran Zn maka luas permukaannya semakin besar sehingga Zn akan lebih mudah larut karena reaktan lebih banyak bertumbukan.

Kemudian Zn ditimbang sebanyak 16,0485 g, Zn yang telah ditimbang dimasukkan ke dalam gelas kimia 250 mL, dilarutkan dengan HCl pekat 36% lalu diaduk dengan kecepatan 700 rpm pada suhu 80°C selama 3 jam. Pengadukan dan pemanasan yang konstan bertujuan untuk mempercepat reaksi karena dapat menyebabkan partikel-partikel lebih cepat bergerak dan bertumbukan. Zn dilarutkan dalam *fumehood* hal ini dikarenakan reaksi berlangsung secara eksoterm sehingga saat penambahan HCl menghasilkan gas H₂. Dimana gas hidrogen ini merupakan gas yang dapat menyebabkan luka bakar, membentuk campuran dengan udara (oksigen, halogen) sehingga mudah terbakar atau meledak, menyebabkan sesak napas karena dapat menggantikan oksigen di atmosfer tempat kerja [11].

Setelah larut kemudian disaring untuk menghilangkan kotoran berwarna hitam dari pasta Mn yang tersisa saat proses pengampelasan sebelumnya, kemudian didapatkan larutan ZnCl₂. hal ini dapat dilihat pada persamaan reaksi 1 sebagai berikut:

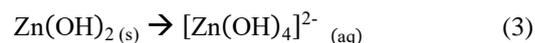


Larutan ZnCl₂ kemudian diendapkan oleh larutan NaOH 3 M ditambahkan tetes demi tetes dengan menggunakan buret, diaduk dengan *magnetic stirrer* agar pencampurannya merata dan mempercepat reaksi, karena partikel akan cepat bergerak dan bertumbukan. Ketika larutan berada pada pH 10 terbentuk endapan Zn(OH)₂ dan garam NaCl, hal ini dikarenakan nilai minimal hasil kali kelarutan endapan telah tercapai yaitu 2×10^{-14} . Pada pH kurang dari 10 endapan yang terbentuk kurang stabil karena nilai hasil kali kelarutan belum terlewati, pembentukan endapan dapat dilihat dalam persamaan reaksi 2 berikut:



Hal ini juga dapat dibuktikan dengan melihat grafik kelarutan Zn secara teoritis pada pH tertentu, pada grafik dijelaskan bahwa konsentrasi Zn sebesar 5 mg/L pada pH 7 yang ditunjukkan dengan Titik A dimana titik ini berada dibawah garis kelarutan Zn(OH)₂ sehingga dalam kondisi ini Zn berada dalam bentuk terlarut. Sedangkan pada pH sekitar 9 ditunjukkan oleh Titik B yang berada diatas garis kelarutan Zn(OH)₂ sehingga dalam keadaan ini sebagian besar Zn(OH)₂ berada dalam bentuk endapan dapat dilihat nilai kelarutan pada pH ini berkisar antara 0,1-0,2 mg/L [12].

Dari nilai kelarutan Zn(OH)₂ dapat kita buktikan bahwa pada pH 10 nilai hasil kali kelarutan endapan telah tercapai, walaupun pada pH 9 sudah mulai terbentuk endapan namun endapan ini masih belum stabil karena selisih nilai hasil kelarutan tidak terlalu jauh. Nilai hasil kali kelarutan Zn(OH)₂ pada pH tertentu dapat dilihat pada **Tabel 2**. Endapan Zn(OH)₂ dapat larut dalam suasana asam maupun basa karena bersifat amfoter, karena sifatnya yang amfoter maka pada pH lebih dari 10 dapat menyebabkan endapan larut kembali, karena terbentuknya ion tetrahidroksozinkat (II) yang mudah larut hal ini dapat dilihat pada persamaan reaksi 3 berikut:



Setelah terbentuk endapan kemudian larutan ditiadakan hingga benar-benar mengendap, larutan disaring dan dicuci, untuk mengetahui apakah endapan telah bebas dari Cl⁻ maka dilakukan uji dengan AgNO₃. Jika saat ditetaskan larutan AgNO₃ tidak terbentuk endapan berwarna putih

pada filtrat maka endapan telah bebas Cl^- . Hal ini dapat dilihat pada persamaan reaksi 4 berikut:



Endapan dinetralkan untuk selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 5 jam, setelah kering kemudian dikalsinasi pada suhu 400°C selama 3 jam. Didapatkan serbuk ZnO yang berwarna putih sebanyak 16,5003 g dengan nilai rendemen sebesar 82,5015%.

Tabel 2. Nilai hasil kali kelarutan Zn(OH)_2 pada pH tertentu.

pH	Nilai kelarutan Zn(OH)_2 (mg/L)	Nilai hasil kali kelarutan
6.8	5	7.69×10^{-19}
9.5	0,1	$1,54 \times 10^{-16}$
9.5	0.2	$3,08 \times 10^{-16}$
10	0.5	7.69×10^{-14}

Hybrid-biocomposite ZnO/Kitosan dibuat dengan cara, mencampurkan ZnO hasil sintesis dengan kitosan komersil masing-masing ditimbang sesuai dengan perbandingan yang dapat dilihat pada **Tabel 3**. Karena kitosan larut dalam asam organik maka dipilih larutan asam asetat, kitosan yang telah ditimbang dilarutkan dalam asam asetat 2% lalu diaduk dengan kecepatan 1000 rpm pada suhu 60°C . Setelah larut masukan ZnO sedikit demi sedikit agar tidak menggumpal dan tercampur rata.

Tabel 3. Nilai hasil kelarutan Zn(OH)_2 dari beberapa pH

pH	Nilai kelarutan Zn(OH)_2 (mg/L)	Nilai hasil kali kelarutan
6,8	5	7.69×10^{-19}
9,5	0,1	$1,54 \times 10^{-16}$
9,5	0.2	3.08×10^{-16}
10	0.5	7.69×10^{-14}

Hybrid-biocomposite ZnO/Kitosan ini kitosan berperan sebagai matriks dimana matriks ini merupakan fasa dalam komposit yang mempunyai bagian atau fraksi volume terbesar (dominan). Matriks mempunyai fungsi yaitu mentransfer tegangan ke serat, membentuk ikatan koheren, melindungi serat, memisahkan serat, melepaskan ikatan, tetapi stabil setelah proses manufaktur. ZnO berperan sebagai penguat yang berfungsi sebagai penanggung beban utama pada *Hybrid-biocomposite* ZnO/Kitosan.

Larutan disonikasi selama 30 menit dengan sonikator, alat ini memanfaatkan perambatan gelombang dengan medium cair untuk memaksimalkan pembentukan gelembung di dalam medium. Ukuran gelembung terus bertumbuh hingga ukuran gelembung tidak stabil dan akhirnya pecah ini disebut proses kavitasi. Proses kavitasi ini menyebabkan kenaikan temperatur dan atmosfer yang cepat yaitu hingga ribuan, hal ini menyebabkan partikel saling bertumbukan dan larutan menjadi lebih homogen.

Setelah disonikasi kemudian ditambahkan NaOH 3 M tetes demi tetes dengan menggunakan buret sambil diaduk dengan kecepatan 1000 rpm pada suhu 60°C . Kemudian pada pH 10 akan terbentuk endapan berwarna putih, endapan dibiarkan hingga mengendap sempurna, kemudian di saring. Endapan yang terbentuk dicuci dengan aquades hingga pH menjadi netral setelah itu endapan dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam. Setelah kering dihaluskan hingga menjadi serbuk. Hasil sintesis dapat dilihat pada **Gambar 1**.



Gambar 1. Serbuk *Hybrid-biocomposite* ZnO/Kitosan dengan perbandingan massa 1:1, 1:2, 2:1.

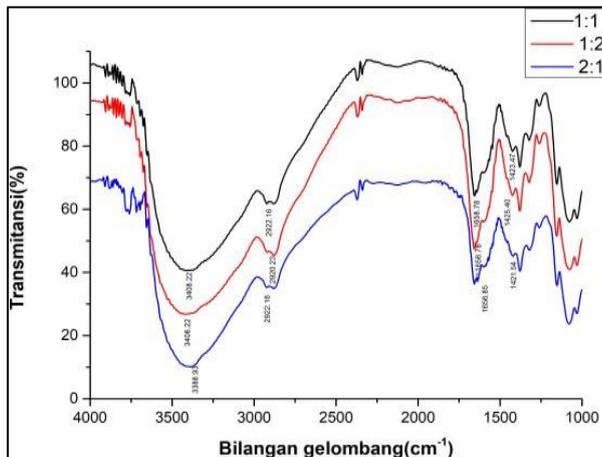
Karakterisasi *Hybrid-biocomposite* ZnO/Kitosan

Setelah didapatkan sampel *Hybrid-biocomposite* ZnO/Kitosan dengan variasi massa 1:1, 1:2, dan 2:1 selanjutnya dilakukan karakterisasi sampel dengan menggunakan instrumen *Fourier-transform Infrared* (FTIR) dan *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy* (UV-DRS).

Karakterisasi *Fourier-transform Infrared* (FTIR)

Hybrid-biocomposite ZnO/Kitosan yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi dengan *Fourier-transform Infrared* (FTIR) hal ini dilakukan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam *Hybrid-biocomposite* ZnO/Kitosan dengan variasi massa 1:1, 1:2, 2:1. analisis ini didasarkan pada sinar infra merah yang bereaksi dengan suatu materi berupa molekul

senyawa terutama molekul senyawa organik yang menghasilkan suatu vibrasi, molekul hasil dari tumpukan dan penguatan vibrasi menghasilkan bilangan gelombang (cm^{-1}). Hasil FTIR dapat dilihat pada **Gambar 2**.



Gambar 2. Spektrum FTIR ZnO/Kitosan 1:1, 1:2, 2:1

Pada pita serapan panjang gelombang 3408 cm^{-1} yang menunjukkan adanya pita karakteristik utama dari gugus $-\text{OH}$ yang tumpang tindih dengan gugus $-\text{NH}$. Adanya getaran peregangan CH dengan tipe sp^3 yang menunjukkan CH berikatan tunggal terjadi pada pita serapan dengan bilangan 2922.16 cm^{-1} hingga 2879.72 cm^{-1} . Pita serapan panjang gelombang 1658.78 menunjukkan puncak khas kitosan terkait dengan gugus karbonil amida ($\text{R}-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$), yang menunjukkan keterlibatan $-\text{NH}_2$ dan kelompok $-\text{OH}$ dalam kompleksasi dengan Zn .

Pita serapan pada panjang gelombang 1423.47 cm^{-1} merupakan CH_3 asimetri dan pada pita serapan panjang gelombang 1381.03 cm^{-1} CH_3 simetri. 1153 cm^{-1} menunjukkan puncak bahu kecil pita glukosidik (1-4) di unit polisakarida, dan 1031 cm^{-1} dikaitkan dengan getaran peregangan $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ dalam lingkaran glukosa. Pita pada 896.90 cm^{-1} dan 420.48 cm^{-1} dianggap berasal dari mode peregangan $\text{Zn}-\text{O}$.

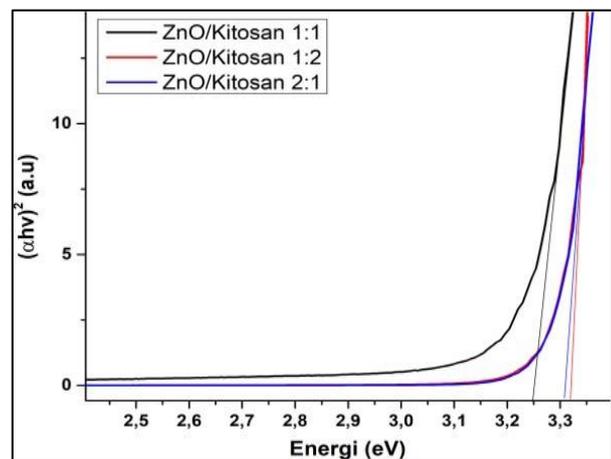
Pada variasi 1:2 dan 2:1 memiliki bilangan gelombang yang hampir sama namun ada beberapa pergeseran bilangan gelombang di daerah gugus fungsi. Diantara ketiga variasi ini *Hybrid-biocomposite* ZnO/Kitosan variasi 1:2 menunjukkan daerah regangan ZnO yang cukup panjang yaitu pada bilangan gelombang 894.97 cm^{-1} , 665.44 cm^{-1} , 497.63 cm^{-1} , dan 435.91 cm^{-1} menandakan terjadinya interaksi yang kuat antara Kitosan dan ZnO.

Karakterisasi UV-DRS

Hybrid-biocomposite ZnO/Kitosan dikarakterisasi dengan menggunakan UV-DRS untuk mengetahui nilai *band gap* dengan menggunakan metode plot Kubelka-Munk. Dari metode ini dihasilkan nilai *band gap* masing-masing dapat dilihat pada **Tabel 4** dan hasil nilai E_g dengan metode plot Kubelka-Munk dapat dilihat pada **Gambar 3** sebagai berikut:

Tabel 4. Nilai *band gap* energi (eV) *Hybrid-Biocomposite* ZnO/Kitosan

<i>Hybrid-Biocomposite</i> ZnO/Kitosan	Nilai <i>band gap</i> energi (eV)
1:1	3.26
1:2	3.32
2:1	3.30

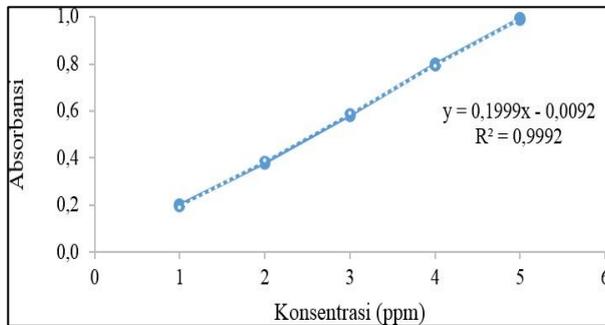


Gambar 3. *band gap* energy *Hybrid-biocomposite* ZnO/Kitosan (1:1, 1:2, 2:1).

Dari hasil energy *band gap* dengan metode Kubelka-Munk dapat dilihat bahwa *band gap* pada variasi ZnO/Kitosan 1:2 memiliki nilai paling besar yaitu $3,32 \text{ eV}$, hal ini membuktikan bahwa penambahan kitosan yang lebih banyak dapat meningkatkan nilai *band gap* dari ZnO, nilai *band gap* *Hybrid-Biocomposite* ZnO/Kitosan ini cukup baik untuk digunakan dalam aplikasi degradasi metilen biru secara fotokatalisis, berdasarkan beberapa penelitian ZnO memiliki energi celah pita $3,2-3,8$ [13].

Pada proses ini *Hybrid-Biocomposite* ZnO/Kitosan yang telah terbentuk diuji untuk penurunan intensitas zat warna metilen biru. Terdapat beberapa tahap dimulai dengan pembuatan kurva kalibrasi sampai pengujian

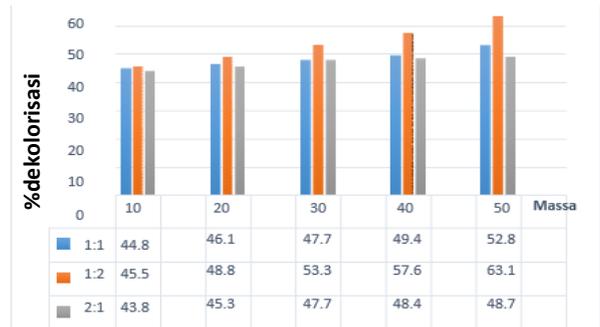
sampel dengan beberapa variasi yaitu massa, waktu kontak, konsentrasi dan pH. Hal ini bertujuan untuk mendapatkan kinerja CdS yang optimal. **Gambar 4** merupakan kurva kalibrasi yang akan digunakan sebagai pembandingan dari proses degradasi zat warna metilen biru.



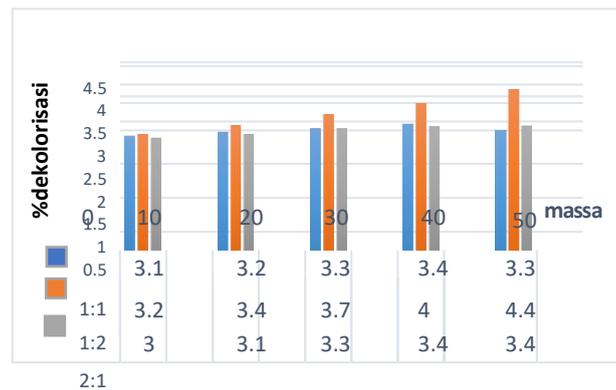
Gambar 4. Kurva Kalibrasi Metilen Biru.

Gambar 5 menunjukkan pengaruh massa *Hybrid-biocomposit ZnO/Kitosan* 1:1, 1:2, dan 2:1 terhadap nilai % dekolorisasi, dan pada **Gambar 6** menunjukkan nilai mol terdegradasi. Dari grafik tersebut dapat dilihat bahwa massa optimum dari ketiga *Hybrid-biocomposit ZnO/Kitosan* berada pada massa 50 mg. Memperlihatkan laju % dekolorisasi yang meningkat secara linear hal ini dikarenakan banyaknya jumlah situs aktif pada permukaan *Hybrid-biocomposit ZnO/Kitosan* menjadi tingginya pembentukan jumlah radikal hidroksi radikal ($\text{OH}\cdot$) dan anion superoksida (O_2^-). Radikal hidroksil memiliki peran utama dalam degradasi metilen biru. Namun pada massa yang lebih tinggi dari massa optimum ini akan meningkatkan kekeruhan pada larutan metilen biru sehingga akan mengurangi penyebaran cahaya ke seluruh larutan.

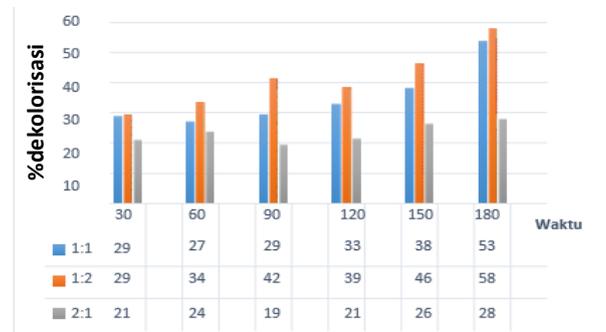
Gambar 7 menunjukkan grafik pengaruh variasi waktu kontak penyinaran terhadap % dekolorisasi, dan **Gambar 8** menunjukkan nilai mol terdegradasi. Pada grafik dapat dilihat bahwa laju % dekolorisasi metilen biru meningkat seiring dengan semakin lamanya waktu kontak penyinaran. Semakin lama waktu iradiasi oleh sinar cahaya tampak maka akan semakin banyak terjadi eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi karena banyaknya energi yang diperoleh. Hal ini menyebabkan semakin banyaknya radikal hidroksil dan anion super oksida terbentuk sehingga mampu memutuskan ikatan pada metilen biru dan membuat optimal proses degradasi.



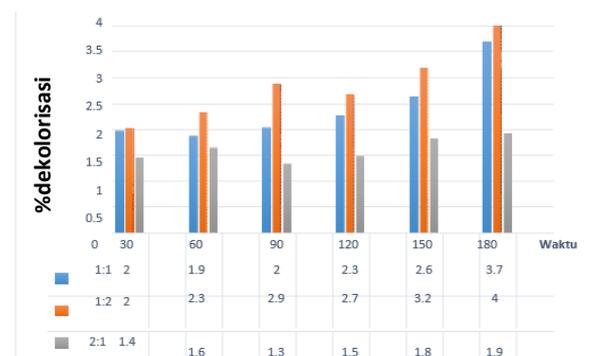
Gambar 5. Pengaruh variasi massa terhadap % dekolorisasi.



Gambar 6. Pengaruh variasi massa terhadap mol terdegradasi

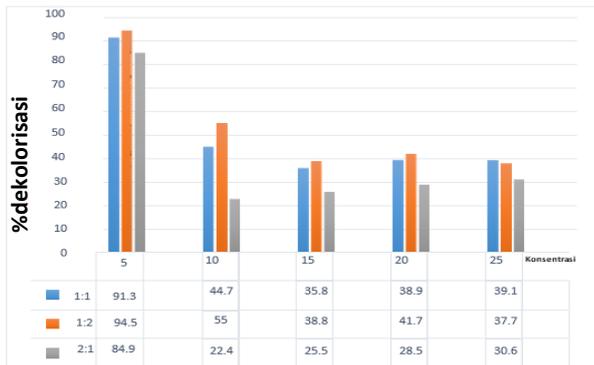


Gambar 7. Pengaruh variasi waktu kontak terhadap % dekolorisasi.

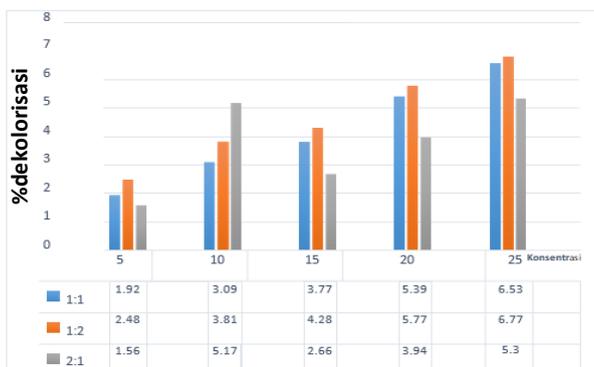


Gambar 8. Pengaruh variasi waktu kontak terhadap mol terdegradasi.

Gambar 9 menunjukkan grafik pengaruh variasi konsentrasi metilen biru terhadap % dekolorisasi, dan nilai mol terdegradasi dapat dilihat pada **Gambar 10**. Pada variasi konsentrasi, hasil penelitian menunjukkan grafik yang menurun seiring bertambahnya konsentrasi metilen biru, nilai %dekolorisasi tertinggi berada pada konsentrasi 5 ppm, nilai tertinggi yaitu pada *Hybrid- biocomposite* ZnO/Kitosan 1:2 sebesar 94,51%.



Gambar 9 Pengaruh variasi konsentrasi terhadap % dekolorisasi.



Gambar 10. Pengaruh variasi waktu kontak terhadap mol terdegradasi.

Hal ini disebabkan pada konsentrasi yang tinggi jumlah molekul pada metilen biru akan semakin banyak sehingga kompetisi antar molekul metilen biru untuk dapat diputuskan ikatannya akan semakin besar, dan menyebabkan sulitnya molekul untuk terdegradasi. Cahaya dari sinar tampak juga akan terpengaruhi seiring bertambahnya konsentrasi metilen biru, semakin besar konsentrasinya maka sinar yang sampai pada *Hybrid-biocomposite* ZnO/Kitosan akan semakin sedikit, sehingga energi foton yang sampai juga sedikit dan menyebabkan semakin kecilnya proses eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi,

maka sedikit pula hidroksil radikal ($\text{OH}\cdot$) yang dihasilkan, sehingga hanya sebagian kecil metilen biru yang dapat dioksidasi.

Sedangkan jumlah mol terdegradasi yang paling baik berada pada konsentrasi 25 ppm sebesar 6.77×10^{-7} mol. Persentase dekolorisasi dan jumlah mol terdegradasi jika dilihat secara berturut-turut, maka yang lebih efektif dalam penanganan metilen biru yaitu variasi konsentrasi 5 dan 25 ppm. Hal ini dikarenakan kemampuan fotokatalitik *Hybrid-biocomposites* ZnO/Kitosan yang bisa terus menerus bereaksi menghasilkan radikal hidroksida dan superoksida selama mendapatkan energi dari sumber cahaya.

KESIMPULAN

Hybrid-Biocomposite ZnO/Kitosan telah disintesis dengan sumber Zn dari limbah baterai Zn-C 1.5 V dan kitosan komersil yang dicampurkan dalam pelarut asam asetat (CH_3COOH) 2%, dengan variasi massa ZnO dan kitosan yaitu 1:1, 1:2, dan 2:1 dimana variasi 1:2 memiliki bentuk padatan halus berwarna putih kekuningan, *Hybrid- Biocomposite* ZnO/Kitosan dapat dimanfaatkan untuk dekolorisasi metilen biru. Variasi *Hybrid- Biocomposite* ZnO/Kitosan 1:2 memiliki kondisi terbaik dalam penurunan intensitas zat warna metilen biru pada massa *Hybrid-Biocomposite* ZnO/Kitosan optimum 50 mg, waktu kontak penyinaran selama 180 menit, dan konsentrasi metilen biru pada 5 ppm dengan nilai % dekolorisasi sebesar 94,50% namun jika dilihat dalam bentuk jumlah mol terdegradasi keadaan optimum berada pada konsentrasi 25 ppm yaitu sebesar $6,77 \times 10^{-7}$ mol.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada Laboratorium Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Gunung Djati Bandung yang telah membantu kelancaran dalam penelitian ini.

REFERENSI

- [1] Bio Intelligent Service, Establishing Harmonised Methods to Determine the Capacity of All Portable and Automotive Batteries and Rules for the Use of A Label Indicating the Capacity of These Batteries., European: Commission DG Environment, 2008.

- [2] Daniel and Bessenhard, Handbook of Battery Materials, 2 penyunt., Germany: Wiley-VCH, 2011.
- [3] Maldonado, "Controlling Crystal Polymorphism in Organic-Free Synthesis of Na-Zeolites," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, p. 2641–2650, 2013.
- [4] El Mragui, "Preparation, characterization, and photocatalytic activity under UV and visible light of Co, Mn, and Ni mono- doped and CO-doped TiO₂ nanoparticles," a comparative study, Environment, 2009.
- [5] CaO, "Visible-light photocatalytic decolorization of reactive brilliant red X- 3B on Cu₂O/crosslinked-chitosan nanocomposites prepared via one step process," vol. 271, p. 105–112, 2013.
- [6] Sacco, "Photocatalytic degradation of organic dyes under visible light on n- doped TiO₂ photocatalysts," Photoenergy, 2012.
- [7] Habib, "Synthesis and characterization of ZnO-TiO₂ nanocomposites and their application as photocatalysts," Nano Lett , vol. 3, p. 1–8, 2013.
- [8] Kumar , "A review of chitin and chitosan applications," React. Funct. Polym , vol. 46, p. 1–27, 2000.
- [9] Viswanathan, "Development of chitosan supported zirconium (IV) tungstophosphate composite for fluoride removal," Hazard. Mater , vol. 176 , p. 459–465, 2010.
- [10] Cai, "Enzymatic preparation of chitosan from the waste *Aspergillus niger* mycelium of citric acid production plant," Carbohydr. Polym, vol. 64, p. 151–157, 2006.
- [11] MSDS Document Number -H000 Voltaix, Inc. , "Material Safety Data Sheetfor Hydrogen(H₂)," 1996.
- [12] Said, Nusa Idaman, "METODA PENGHILANGAN LOGAM BERAT (As, Cd, Cr, Ag, Cu, Pb, Ni dan Zn) DI DALAM AIR LIMBAH INDUSTRI," vol. 6, pp. 143-144, 2010.
- [13] gratzel, "dye-sensitise solar," journal of photochemistry and photobiology, vol. 4, pp. 145-153, 2003.