

Sintesis dan Karakterisasi Nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄ dari Limbah Baterai menggunakan Metode *Solid State* sebagai Fotokatalis Zat Warna Metilen Biru

FAHMI SHIHAB^{1*}, EKO PRABOWO HADISANTOSO¹, DAN SONI SETIADJI¹

¹Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Sunan Gunung Djati
Bandung, Jl. A.H. Nasution No.105, Cibiru, Bandung

* alamat email korespondensi: fahmishihab08@gmail.com

Informasi Artikel

Abstrak/Abstract

Kata Kunci:
Fotokatalis; limbah baterai; metilen biru; nanokomposit; solid state; ZnO/NiFe₂O₄

Metilen biru termasuk ke dalam Limbah B3 yang bersifat toksik, mutagenik, dan karsinogenik. Dalam bentuk limbah cair, zat ini menjadi salah satu sumber pencemaran perairan. Untuk menangani pencemaran tersebut salah satu metode alternatif yang efisien ialah fotokatalisis. Senyawa yang berpotensi sebagai fotokatalis dan sangat diminati belakangan ini ialah senyawa semikonduktor ZnO. Sifatnya sebagai fotokatalis mampu menurunkan intensitas limbah zat warna dalam lingkungan perairan. Dibalik kemampuannya dalam menurunkan intensitas zat warna, ZnO sendiri memiliki nilai band gap yang besar dan sifat diamagnetik sehingga menjadikan salah satu kekurangannya. Untuk menaikkan sifat magnetik dan menurunkan nilai band gap yang ada maka diperlukan pengkompositan dengan senyawa magnetik seperti NiFe₂O₄. Oleh karenanya, senyawa ZnO dan NiFe₂O₄ dapat disintesis menjadi nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄ yang memiliki potensi lebih tinggi sebagai fotokatalis yang bekerja pada sinar tampak dan UV serta sifat magnetiknya yang dapat memudahkan dalam proses pemisahan. ZnO disintesis dengan metode presipitasi sedangkan NiFe₂O₄ disintesis dengan metode kopresipitasi, adapun Nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄ ini disintesis dari limbah baterai sebagai sumber Zn dan Fe. Metode *solid state* digunakan dalam sintesis ZnO/NiFe₂O₄ dengan tiga variasi mol ZnO:NiFe₂O₄ dengan perbandingan 1:2, 1:1, dan 2:1 yang dikalsinasi pada suhu 800 °C. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan fase *zincite* pada ZnO dan *tetragonal* pada NiFe₂O₄ dengan bentuk kristal heksagonal dan kubik dengan ukuran kristal pada rentang 30-32 nm. Hasil SEM menunjukkan keseragaman bentuk dengan nilai polidispersitas kurang dari 0,5 dengan bentuk morfologi nanosphere. Nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄ yang telah terbentuk dari limbah baterai diaplikasikan untuk penurunan intensitas zat warna metilen biru. Adapun kondisi terbaik terdapat pada ZnO/NiFe₂O₄ 2:1 dengan massa fotokatalis sebanyak 50 mg selama 180 menit dengan konsentrasi metilen biru 10 ppm dan pH 11.

Keywords:
Photocatalyst;
battery waste;
methylene blue;
nanocomposite; solid state; ZnO/NiFe₂O₄.

*Methylene blue is included in B3 Waste which is toxic, mutagenic and carcinogenic. In the form of liquid waste, this substance is a source of water pollution. To overcome this pollution, an efficient alternative method is photocatalysis. Compounds that have the potential as photocatalysts and are in great demand lately are ZnO semiconductor compounds. Its nature as a photocatalyst is able to reduce the intensity of dye waste in the aquatic environment. Behind its ability to reduce the intensity of dyestuffs, ZnO itself has a large band gap value and diamagnetic properties which make it one of the drawbacks. To improve the magnetic properties and reduce the value of the existing band gap, it is necessary to composit with magnetic compounds such as NiFe₂O₄. Therefore, ZnO and NiFe₂O₄ compounds can be synthesized into ZnO/NiFe₂O₄ nanocomposites which have higher potential as photocatalysts that work in visible light and UV light and their magnetic properties can facilitate the separation process. ZnO was synthesized by precipitation method while NiFe₂O₄ was synthesized by coprecipitation method, while ZnO/NiFe₂O₄ nanocomposite was synthesized from battery waste as a source of Zn and Fe. The solid state method was used in the synthesis of ZnO/NiFe₂O₄ with three mole variations of ZnO:NiFe₂O₄ in a ratio of 1:2, 1:1, and 2:1 which were calcined at a temperature of 800 °C. XRD characterization results showed a *zincite* phase on ZnO and *tetragonal* on NiFe₂O₄ with hexagonal and cubic crystal forms with crystal sizes ranging from 30-32 nm. The SEM results showed a uniformity of shape with a polydispersity value of less than 0.5 with a nanospheric morphology. ZnO/NiFe₂O₄ nanocomposite formed from battery waste was applied to reduce the intensity of methylene*

blue dye. The best conditions were found in ZnO/NiFe₂O₄ 2:1 with a photocatalyst mass of 50 mg for 180 minutes with a concentration of 10 ppm methylene blue and a pH of 11.

PENDAHULUAN

Baterai termasuk ke dalam Limbah B3 (Bahan Berbahaya dan Beracun) yang karena sifat atau konsentrasinya dapat mencemarkan, membahayakan lingkungan dan kesehatan manusia. Dikategorikan sebagai limbah B3 diakibatkan oleh kandungan yang ada seperti raksa (Hg), kadmium (Cd), litium (Li), mangan (Mn), seng (Zn), dan besi (Fe) [1].

Untuk menangani permasalahan tersebut maka kita dapat memanfaatkan komponen yang ada seperti Zn dan Fe menjadi bahan semikonduktor. Logam Zn sendiri merupakan bahan semikonduktor yang dapat dibentuk menjadi bahan oksida seperti seng oksida (ZnO). Bahan semikonduktor ini akhir-akhir ini sangatlah diminati dalam penanganan limbah cair khususnya fotokatalis, hal ini terjadi karena ZnO sendiri memiliki sifat yang tidak toksik, morfologi terkendali, mudah didapatkan, memiliki stabilitas yang baik terhadap suhu serta fotosensitivitas yang tinggi [2]. Sifat ZnO ini sendiri memiliki efisiensi yang sama baik dengan oksida TiO₂ dan juga dapat digunakan dalam bidang piezoelektrik, antibakteri, dan fotokatalis. Dalam sifat fotokatalisnya, ZnO memiliki efisiensi yang sangat baik dalam mendetoksifikasi limbah cair yang menghasilkan H₂O₂ [3].

Disamping keunggulannya, material ZnO sendiri memiliki kekurangan seperti nilai band gap yang terlalu besar yakni berada pada rentang 3,2 eV dan sifat magnet yang dimiliki [4]. Band gap yang terlalu besar akan mengakibatkan ketidak optimalan dalam penyerapan dan pemanfaatan sinar tampak matahari, sedangkan sifat magnetik yang dimiliki oleh ZnO ialah diamagnetik hal ini akan mengakibatkan sulitnya proses pemisahan kembali dalam penanganan limbah cair [5]. Adapun untuk menangani permasalahan yang ada, maka kita dapat menggabungkan dengan senyawa yang memiliki sifat magnet yang kuat dan dapat bekerja pada cahaya tampak.

Nanopartikel spinel ferrit dengan rumus MFe₂O₄ (M= Mn, Co, Ni, dan lain-lain) telah dikenal sebagai material fotokatalis cahaya tampak dengan band gap berada disekitar 2,0 eV [6]. Walaupun material ini berpeluang baik sebagai fotokatalis, tapi material ini jarang dijadikan sebagai fotokatalis tunggal. Hal

demikian terjadi akibatnya oleh kurang bagusnya konversi fotoelektriknya. Selain itu, senyawa spinel ferrit sendiri memiliki sifat magnet yang jauh lebih baik dari ZnO dimana jika keberadaannya dalam keadaan nano maka akan memiliki sifat superparamagnetik. Dengan demikian pengkompositan semikonduktor ZnO dengan material spinel ferrit dilakukan. Telah dilaporkan dalam penelitian Rahmeyer Dkk (2016) bahwa proses pengkompositan ini dapat memberikan perubahan terhadap sifat material terutama pada nilai band gap yang akan berubah menjadi sekitar 2,5 eV serta dapat meningkatkan fotorespon dan aktivitas fotokatalitik sehingga dapat digunakan sebagai katalis senyawa-senyawa organik dalam air seperti menggunakan senyawa ZnO/CaFe₂O₄ [7] dan ZnO/CoFe₂O₄ [8].

Nanopartikel NiFe₂O₄ merupakan salah satu dari material spinel ferrit yang cukup banyak menarik perhatian diakibatkan aplikasinya yang sangat luas diberbagai bidang seperti antibiotik dan fotokatalitik. Nanopartikel ini dapat dijadikan sebagai fotokatalis untuk memproduksi hidrogen dibawah bantuan sinar tampak dan juga memiliki sifat magnet yang kuat sehingga dapat dipisahkan setelah proses reaksi berlangsung menggunakan bantuan magnet eksternal [9]. Pemanfaatan material NiFe₂O₄ dalam peningkatan kinerja fotokatalisis telah banyak dilakukan seperti dengan semikonduktor TiO₂ dan ZnO. Material NiFe₂O₄ akan memberikan peningkatan terhadap pergeseran daerah penyerapan fotokatalis menjadi daerah sinar tampak dan memberikan sifat magnet pada fotokatalis tersebut. Adapun contoh fotokatalis yang telah berhasil disintesis adalah TiO₂/NiFe₂O₄ untuk degradasi Rhodamin B [10] dan NiFeO₄/Bi₂O₃ untuk degradasi antibiotik [11].

Dalam proses sintesisnya, nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄ dapat disintesis dengan beberapa metode seperti secara kimia dapat dilakukan dengan metode koapresipitasi, sol-gel dan hidrotermal. Adapun secara fisika proses sintesis dapat dilakukan dengan menggunakan metode combustion, microwave, dan juga solid state [12]. Adapun pada penelitian ini, nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄ disintesis menggunakan metode *solid state* karena pengerjaannya yang sederhana serta tidak memerlukan zat kimia lainnya mengakibatkan metode ini termasuk kedalam *green synthesis*.

Proses fotokatalisis sendiri merupakan salah satu metode yang cukup banyak digunakan dalam penanganan limbah cair karena prosesnya yang sangat mudah serta tidak menghasilkan limbah lain setelah penggunaan. Elektron (e^*) dan hole (h^+) pada katalis akan ikut terlibat akibat adanya cahaya sehingga akan terjadi reaksi redoks [13]. Dengan proses fotokatalisis, nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄ yang terbentuk dapat diaplikasikan pada limbah cair industri tekstil yang mengandung zat warna metilen biru. Metilen biru ini banyak digunakan dan termasuk kedalam zat warna organik dengan struktur aromatik yang sulit diurai secara alami, resisten, toksik dan mencemari lingkungan. Harga yang murah dan mudah didapat menjadikan metilen biru banyak digunakan sebagai zat warna. Adapun ketika limbahnya dibuang ke perairan maka akan mengakibatkan terganggunya ekosistem perairan.

Dengan adanya permasalahan tersebut, nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄ hasil sintesis dari limbah baterai dikarakterisasi dengan XRD dan SEM untuk mempelajari struktur dan morfologinya. Selanjutnya senyawa yang terbentuk digunakan untuk proses fotokatalisis zat warna metilen biru dengan bantuan sinar tampak.

EKSPERIMEN

Penelitian ini terdapat lima tahapan prosedur yang dilakukan yakni: (1) preparasi ZnO dari limbah baterai dengan menggunakan metode presipitasi, (2) preparasi NiFe₂O₄ menggunakan metode kopresipitasi dengan Fe berasal dari limbah baterai dan Ni dari NiCl₂·6H₂O, (3) sintesis nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄ dengan menggunakan metode *solid state*, (4) analisis karakterisasi nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄ dengan XRD dan SEM, serta (5) pengujian kinerja nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄ terhadap metilen biru secara fotokatalisis.

Material

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini terdiri atas NiCl₂·6H₂O (UNIVAR p.a), HCl pekat 37%, NaOH (teknis), aquades, metilen biru, logam Fe dan Zn pada bagian permukaan baterai bekas 1,5 Volt ABC, dan kertas saring

Instrumentasi

Instrumen yang digunakan terdiri atas X-Ray Diffraction (XRD) PANalytical X'Pert High Score dengan radiasi Cu-K α untuk mengetahui struktur kristal dan fasa, *Scanning Electron*

Microscope (SEM) JEOL JSM 6360 untuk mengetahui morfologi senyawa hasil sintesis, dan spektrofotometer UV-Vis untuk menentukan nilai absorbansi.

Prosedur

Sintesis ZnO

Sebanyak 32 gram lempeng Zn berukuran 1 mm×1 mm dilarutkan ke dalam 250 mL HCl dan diaduk pada kecepatan 700 rpm dengan bantuan suhu 80°C selama 3 jam. Filtrat yang terbentuk kemudian diendapkan dengan NaOH 6 M hingga pH mencapai 10. Endapan yang terbentuk kemudian dinetralkan dan selanjutnya dipanaskan pada suhu 110°C selama 3 jam dan dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu 400°C selama 3 jam.

Sintesis NiFe₂O₄

Sebanyak 13 gram lempeng Fe berukuran 1 mm×1 mm dilarutkan kedalam 100 mL HCL dan diaduk pada kecepatan 1000 rpm dengan bantuan suhu 80°C selama 5 jam. Filtrat yang terbentuk kemudian dicampurkan dengan larutan NiCl₂·6H₂O 1,2305 M 100 mL dengan dibantu pengadukan. Larutan campuran kemudian diendapkan dengan NaOH 6 M hingga pH mencapai 11 dan dibarengi pengadukan pada kecepatan 1000 rpm selama 1 jam dengan suhu 80°C. Endapan yang telah netral kemudian dipanaskan pada suhu 110°C selama 4 jam dan dilanjutkan proses kalsinasi pada suhu 800°C selama 10 jam.

Sintesis Nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄

Material ZnO dan NiFe₂O₄ yang telah terbentuk kemudian dicampurkan dengan perbandingan 1:2; 1:1; dan 2:1 mol yang selanjutnya dilakukan penggerusan dan dipanaskan pada suhu 800°C selama 8 jam.

Karakterisasi Nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄

Material ZnO/NiFe₂O₄ yang telah terbentuk kemudian di karakterisasi menggunakan instrumen XRD untuk menentukan fasa dan struktur senyawa hasil sintesis dan instrumen SEM untuk menentukan morfologi senyawa ZnO/NiFe₂O₄.

Aplikasi Fotokatalisis Metilen Biru

Material ZnO/NiFe₂O₄ yang telah terbentuk kemudian diuji sifat fotokatalitiknya ke dalam larutan metilen biru. Sebanyak 90 mg ZnO/NiFe₂O₄ dimasukkan ke dalam 10 mL larutan metilen biru dengan konsentrasi 10 ppm dengan

pH 11 yang selanjutnya dilakukan penyinaran dengan menggunakan sinar tampak selama 180 menit. Selanjutnya larutan dipisahkan dengan material menggunakan sentrifius dan larutan yang diperoleh kemudian diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum 665 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis ZnO

ZnO merupakan semikonduktor yang memiliki sifat fotokatalitik sama dengan TiO₂. ZnO ini dapat disintesis dari lempeng Zn yang berasal dari limbah baterai primer 1,5 volt. Lempeng Zn yang telah berhasil dipisahkan dari komponen lainnya kemudian dibersihkan dari zat pengotor yang menempel dengan cara diampelas hingga permukaan Zn mengkilap. Lempeng Zn yang telah bersih kemudian dipotong-potong hingga berukuran 1×1 mm.

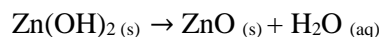
Potongan Zn ini kemudian dilarutkan menggunakan HCl pekat yang bertujuan untuk memperoleh larutan Zn²⁺. Dalam proses pelarutan, laju reaksi Zn yang larut dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti luas permukaan, suhu, dan proses pengadukan. Oleh karenanya, dalam proses pelarutannya lempeng Zn dipotong agar luas permukaan yang ada semakin besar sehingga reaksi dapat berlangsung secara sempurna. Seiring dengan bertambahnya luas permukaan maka tumbukan yang terjadi antar partikel Zn dengan HCl akan semakin meningkat sehingga produk yang dihasilkan semakin sempurna [14].

Untuk meningkatkan proses pelarutan dibantu dengan pemanasan dan pengadukan dimana hal ini bertujuan untuk mempercepat laju reaksi. Semakin tinggi suhu yang digunakan maka energi kinetik akan meningkat sehingga mengakibatkan tumbukan antar partikel meningkat akibatnya laju reaksi meningkat. Selain itu, proses pengadukan juga dapat meningkatkan tumbukan antara partikel Zn dengan HCl sehingga laju reaksi meningkat.

Larutan ZnCl₂ yang telah bebas dari pengotor kemudian diendapkan dengan NaOH hingga pH mencapai 10. Dalam proses pengendapan pH haruslah diperhatikan agar pengendapan berjalan secara optimum namun jika melebihi dari itu maka Zn(OH)₂ akan membentuk [Zn(OH)₄]²⁻.

Setelah residu netral dan bersih dari pengotor maka sampel dikeringkan di dalam oven dengan suhu 110 °C selama 3 jam agar kadar air dalam

sampel hilang. Digunakan suhu tersebut karena air memiliki titik didih 100 °C sehingga dengan pemanasan di atas titik didih tersebut air akan diuapkan secara sempurna. Endapan yang telah kering kemudian dikalsinasi pada suhu 400 °C selama 3 jam agar H₂O dari padatan dapat lepas. Pada proses kalsinasi ini Zn(OH)₂ akan dirubah menjadi bentuk oksidanya yakni ZnO, yang mana reaksi yang terjadi ialah sebagai berikut:



Setelah proses kalsinasi, diperoleh endapan ZnO berwarna putih sebanyak 36,7059 gram. Dengan demikian persen randemen yang dihasilkan dari proses sintesis ini ialah sebesar 92,18%.

Sintesis NiFeO₄

Pada sintesis NiFe₂O₄ digunakan sumber Fe yang berasal dari lempeng Fe yang ada pada bagian luar limbah baterai primer dan adapun logam Ni diperoleh dari NiCl₂·6H₂O. Lempeng Fe yang telah dipisahkan dari komponen baterai kemudian dibersihkan dengan proses perendaman menggunakan spirtus yang dilanjutkan dengan pengamplasan hingga cat dan pengotor yang menempel pada lempeng Fe hilang dan bersih.

Lempeng Fe kemudian dilarutkan dengan HCl pekat hingga terbentuk Fe³⁺. Lempeng Fe yang digunakan dipotong dengan ukuran 1×1 mm agar luas permukaan semakin besar sehingga laju reaksi yang terjadi antara Fe dan HCl akan berlangsung secara cepat akibat dari proses tumbukan yang banyak.

Pada tahap ini dihasilkan FeCl₃ yang nantinya akan direaksikan dengan larutan NiCl₂ dengan perbandingan 1:2 dengan NiCl₂ sebanyak 1 mol. Selanjutnya kedua larutan dicampurkan dengan bantuan pengadukan pada kecepatan 1000 rpm dan suhu 80 °C selama 1 jam. Proses pengadukan dan pemanasan ini bertujuan untuk meningkatkan laju reaksi serta untuk mengoptimalkan proses homogenisasi kedua larutan.

Larutan yang telah homogen kemudian diendapkan dengan larutan NaOH 6 M hingga pH mencapai 11. Penambahan larutan NaOH hingga pH 11 bertujuan agar endapan yang terbentuk dapat terjadi secara optimal dan membentuk NiFe₂(OH)₈. Pada proses ini terjadi pertukaran ion yang melibatkan ion Cl⁻ dengan ion OH⁻ di mana ion Cl⁻ yang ada akan digantikan dengan ion OH⁻ dan menghasilkan NiFe₂(OH)₈ dan NaCl.

Endapan $\text{NiFe}_2(\text{OH})_8$ yang dihasilkan yakni berwarna hijau kehitaman, dan kemudian dilanjutkan dengan pemanasan pada suhu $110\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam hal ini bertujuan agar kadar air hilang. Selanjutnya dilakukan kalsinasi pada $800\text{ }^\circ\text{C}$ selama 10 jam agar $\text{NiFe}_2(\text{OH})_8$ menjadi NiFe_2O_4 . Dari proses kalsinasi ini didapatkan endapan NiFe_2O_4 berwarna coklat dengan massa sebesar 27,0941 g dan dengan persen randemen yang dihasilkan ialah 93,85%.

Sintesis Nanokomposit $\text{ZnO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$

Dalam sintesis nanokomposit $\text{ZnO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ digunakan metode *solid state*, hal ini karena metode yang digunakan tidak memerlukan bahan tambahan lain dan juga termasuk ke dalam metode *green synthesis*. Serbuk ZnO dan NiFe_2O_4 yang telah berhasil disintesis dicampurkan dengan perbandingan 1:2, 1:1, dan 2:1 mol sesuai pada **Tabel 1**. Serbuk yang telah bercampur kemudian digerus selama 1 jam di dalam wadah mortar yang mana penggerusan ini bertujuan untuk menghomogenkan campuran sehingga ZnO dan NiFe_2O_4 dapat berinteraksi secara optimum.

Setelah mengalami penggerusan maka campuran disaring dengan saringan 100 mesh hal ini bertujuan agar ukuran partikel yang dapat terhindar dari aglomerasi. Aglomerasi yang terjadi pada nanokomposit akan menghambat keefektifannya dalam berinteraksi dengan metilen biru. Setelah proses penggerusan maka campuran dikalsinasi pada suhu $800\text{ }^\circ\text{C}$ selama 8 jam. Pemanasan selama ini bertujuan agar proses nanokomposit dapat berlangsung secara maksimal dan dihasilkan komposit yang optimum.

Tabel 1. Jumlah Massa Komposit Pada Setiap Perbandingan

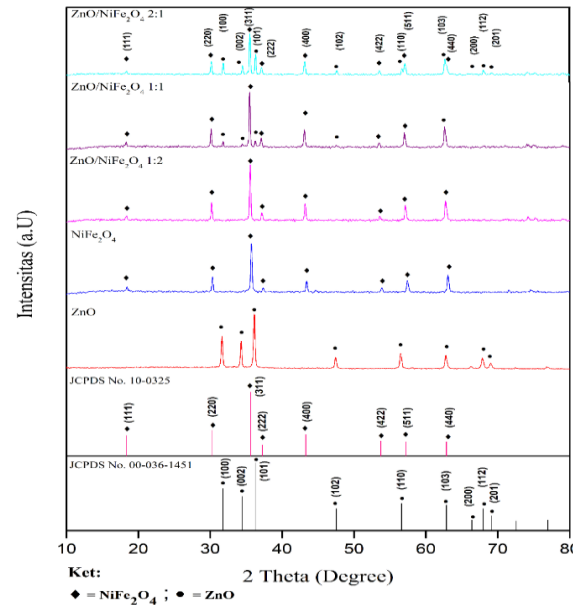
	1 : 2	1 : 1	2 : 1
ZnO	1,21 g	2,02 g	3,24 g
	(1 mol)	(1 mol)	(2 mol)
NiFe₂O₄	7,00 g	5,86 g	4,69 g
	(2 mol)	(1 mol)	(1 mol)

Hasil Karakterisasi XRD dan SEM

Sampel nanokomposit $\text{ZnO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ yang telah diperoleh selanjutnya dilakukan karakterisasi agar dapat mengetahui informasi lebih lanjut terkait ketiga nanokomposit yang dibuat. Karakterisasi yang dilakukan meliputi

XRD yang bertujuan untuk mengidentifikasi fasa dan kristalinitas dari nanokomposit tersebut. Selain itu adapun karakterisasi selanjutnya ialah SEM untuk mengetahui morfologi komposit.

Berdasarkan pada hasil karakterisasi XRD dihasilkan difraktogram yang menjelaskan mengenai masing masing senyawa dimana hal ini



Gambar 1. Pola Difraksi ZnO , NiFe_2O_4 dan Nanokomposit Hasil Sintesis

dapat dilihat pada **Gambar 1**. Berdasarkan pada difraktogram yang mana menjelaskan tentang hubungan antara sudut 2θ dengan intensitas. Dengan memperhatikan sudut 2θ hasil sintesis dengan 2θ database, terlihat jelas bahwa terdapat kesesuaian antara intensitas puncak-puncak dan 2θ hasil sintesis dengan intensitas puncak-puncak dan 2θ database, baik pada senyawa tunggal ZnO , NiFe_2O_4 ataupun senyawa hasil komposit. Adapun database yang dijadikan sebagai acuan ialah JCPDS No. 00-036-1451 untuk senyawa ZnO yang memiliki struktur *Zincite* dengan tipe heksagonal, serta database NiFe_2O_4 yang memiliki struktur *trevorite* dengan tipe kubik ialah JCPDS No. 10-0325.

Kesesuaian yang terjadi pada puncak-puncak senyawa hasil sintesis dengan database standar dapat dilihat pada **Tabel 2** Dengan melihat perbandingan 2θ dan difraktogram senyawa hasil sintesis dengan senyawa standar yang memiliki kemiripan, maka dapat dikatakan bahwa sintesis

Tabel 2. Perbandingan 2θ Nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄ Standar Dengan Hasil Sintesis

ZnO		NiFe ₂ O ₄		Rasio Mol 1:2		Rasio Mol 1:1		Rasio Mol 2:1	
Std	Sintesis	Std	Sintesis	ZnO	NiFe ₂ O ₄	ZnO	NiFe ₂ O ₄	ZnO	NiFe ₂ O ₄
31,77	31,77	18,37	18,37	30,76	18,45	30,66	18,46	31,79	18,34
34,42	34,39	30,22	30,23	34,29	30,26	34,29	30,21	34,47	30,14
36,25	36,25	35,62	35,63	35,42	35,42	35,33	35,70	36,28	35,49
47,53	47,50	37,24	37,26	46,85	37,40	46,63	37,35	47,57	37,27
56,60	56,62	43,28	43,33	55,08	43,28	54,84	47,38	56,62	43,33
62,86	62,83	53,72	53,77	62,17	53,65	62,07	53,76	62,88	53,68
66,38	66,44	57,24	57,34	64,20	57,25	63,94	57,30	66,58	57,26
67,96	67,99	62,85	62,98	66,26	62,95	66,31	63,02	67,95	62,88
69,01	69,04			66,88		66,80		69,09	
72,56	72,56			72,35		72,26		72,61	

nanokomposit yang dilakukan telah berhasil dilakukan dan membentuk nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄ berbahan dasar limbah baterai.

Selain digunakan untuk menentukan fasa, karakterisasi XRD pun dapat memberikan informasi terkait ukuran kristal beserta kristalinitasnya. Ukuran kristal dari suatu nanokomposit dapat kita tentukan dengan menggunakan persamaan Debye Scherrer dihasilkan data seperti pada **Tabel 3**.

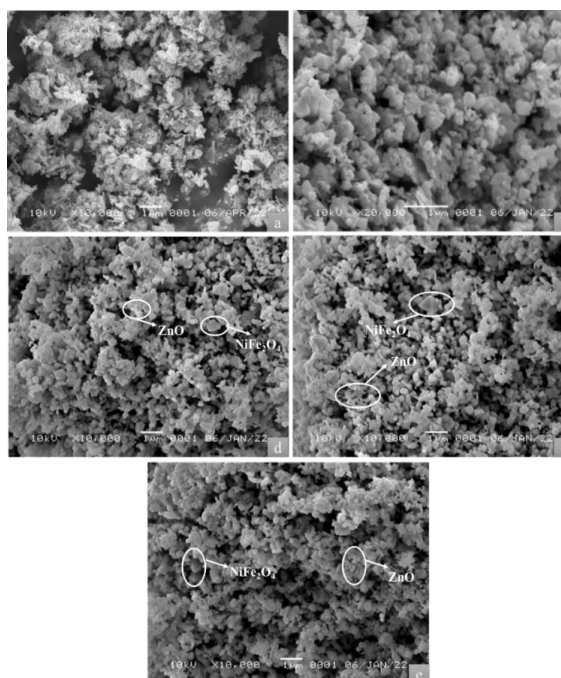
Dengan melihat data yang dihasilkan inidapat kita katakan bahwa kristal yang terbentuk termasuk kedalam nanokristal. Perbedaan ukuran kristal yang diperoleh dari hasil sintesis ini bisa diakibatkan oleh pengaruh kecepatan pengadukan dan waktu pengadukan. Adapun jika kita melihat pada nilai kristalinitas yang diperoleh bahwa pada senyawa tunggal ZnO memiliki nilai kristalinitas yang tinggi dibandingkan dengan NiFe₂O₄. Adapun pada nanokomposit yang diperoleh seiring

bertambahnya kadar ZnO mengakibatkan semakin besarnya nilai kristalinitasnya. Dengan melihat data yang diperoleh ini maka dapat kita jelaskan bahwa ZnO murni memiliki susunan atom yang teratur dalam kisinya dan pada ZnO/NiFe₂O₄ 2:1 memiliki susunan atom yang lebih baik dibandingkan dengan nanokomposit yang lainnya, hal demikian pun dibuktikan oleh intensitas puncak puncak nanokomposit yang semakin terbentuk seiring bertambahnya kadar ZnO.

Selain menggunakan instrumen XRD juga

Tabel 3. Ukuran Kristal dan Persen Kristalinitas Nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄

No	Sampel	Ukuran Kristal (nm)	Kristalinitas (%)
1	ZnO	35,78	65,01
2	NiFe ₂ O ₄	28,20	29,61
3	ZnO/NiFe ₂ O ₄ 1:2	30,54	36,44
4	ZnO/NiFe ₂ O ₄ 1:1	31,24	37,78
5	ZnO/NiFe ₂ O ₄ 2:1	32,01	45,60



Gambar 2. Hasil Karakterisasi SEM (a) ZnO dari Limbah Baterai (b) NiFe₂O₄ dari Limbah Baterai dan Nanokomposit ZnO/NiFe₂O₄ (c) 1:2 (d) 1:1 (e) 2:1

digunakan SEM untuk mengetahui morfologi dari senyawa hasil sintesis Adapun Morfologi senyawa

hasil sintesis yang telah dikarakterisasi khususnya nanokomposit $ZnO/NiFe_2O_4$ dengan perbandingan rasio mol terlihat pada **Gambar 2**. Adapun morfologi untuk ZnO sendiri ialah rods, dan untuk $NiFe_2O_4$ dan $ZnO/NiFe_2O_4$ ialah *nanosphere*. Dengan melihat morfologi yang dihasilkan terlihat jelas terjadi aglomerasi baik pada senyawa tunggal ataupun setelah proses pengkompositan. Pada nanokomposit aglomerasi terjadi akibat dari adanya interaksi magnetik antara nikel ferit dengan permukaan ZnO .

Selain mengetahui bentuk morfologi, dari hasil analisis SEM juga dihasilkan nilai Ukuran partikel dan juga polidispersitas setiap senyawa tunggal ataupun komposit $ZnO/NiFe_2O_4$. Dari proses perhitungan, didapatkan ukuran partikel rata-rata senyawa tunggal ZnO , $NiFe_2O_4$ dan komposit $ZnO/NiFe_2O_4$ pada kisaran 197-279 nm hal ini dapat dilihat pada **Tabel 4**.

Tabel 4. Ukuran Partikel dan Polidispersitas Nanokomposit $ZnO/NiFe_2O_4$

Sampel	Ukuran Partikel (nm)	Polidispersitas
ZnO	279,60	0,1859
$NiFe_2O_4$	197,66	0,2985
$ZnO/NiFe_2O_4$ 1:2	275,80	0,4978
$ZnO/NiFe_2O_4$ 1:1	245,18	0,3642
$ZnO/NiFe_2O_4$ 2:1	259,97	0,2990

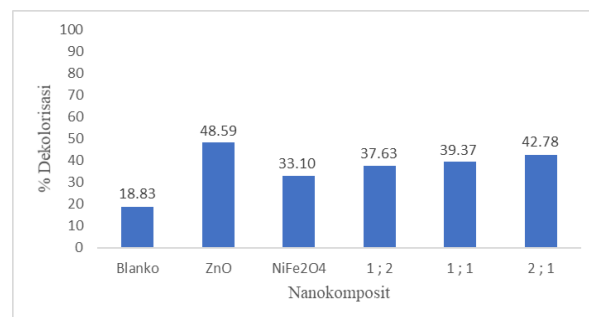
Adapun dalam ukuran partikel yang dihasilkan dipengaruhi oleh beberapa faktor salah satunya adalah pengadukan di mana menurut Gupta (2006) jika kecepatan pengadukan berada pada rentang 1000 rpm maka ukuran partikel yang dihasilkan akan memiliki rentang ukuran 50-300 nm. Selain ukuran partikel juga dihasilkan nilai indeks polidispersitas yang menyatakan distribusi ukuran partikel yang memiliki nilai pada rentang 0-1. Nilai indeks polidispersitas yang mendekati nilai nol maka menunjukkan distribusi ukuran partikel yang seragam sedangkan jika nilainya melebihi 0,5 maka partikel tersebut memiliki distribusi ukuran yang heterogen. Adapun pada **Tabel 4** indeks polidispersitas yang dihasilkan berada dibawah 0,5 yang menunjukkan bahwa distribusi ukuran partikel hasil sintesis bersifat homogen sehingga senyawa tersebut memiliki

kecenderungan yang stabil secara fisik dan tidak mudah saling beragregasi.

Aplikasi Fotokatalisis Metilen Biru

Senyawa hasil sintesis yang telah terbentuk kemudian di aplikasikan untuk proses fotokatalisis zat warna metilen biru dengan bantuan sinar tampak. Adapun dalam prosesnya dilakukan dengan beberapa variasi seperti rasio mol nanokomposit, massa, waktu, konsentrasi metilen biru dan pH dari metilen biru itu sendiri.

Pada uji fotokatalis dengan variasi mol nanokomposit $ZnO/NiFe_2O_4$ terhadap larutan metilen biru 10 ppm dengan waktu penyinaran selama 180 menit dihasilkan persen dekolorisasi seperti pada **Gambar 3**.



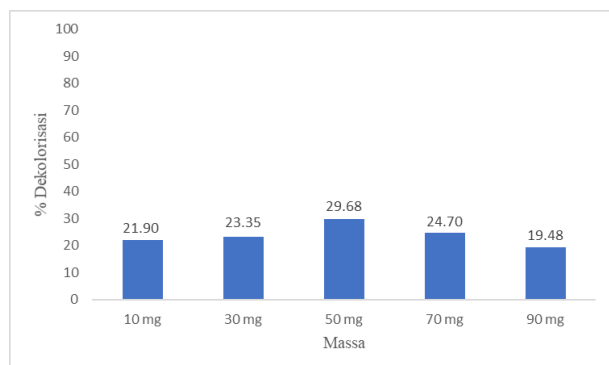
Gambar 3. Grafik Pengaruh Rasio Mol Nanokomposit $ZnO/NiFe_2O_4$ Terhadap Dekolorisasi Zat Warna Metilen Biru

Pada hasil pengujian dapat kita amati aktivitas fotokatalis antara ZnO , $NiFe_2O_4$ dan nanokomposit $ZnO/NiFe_2O_4$. Dari hasil pengamatan bahwa nilai % dekolorisasi ZnO memiliki aktivitas yang lebih baik dibandingkan dengan $NiFe_2O_4$ dan komposisinya. Hal demikian terjadi karena celah pita yang dimilikinya di mana senyawa semikonduktor yang memiliki celah pita besar dapat memperbanyak terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi yang mengakibatkan ruang reaksi fotokatalis menjadi lebih banyak.

Selain hal itu, adapun faktor lain yang dapat mempengaruhi proses fotokatalisis seperti ukuran kristal dan kristalinitas di mana semakin besar kristalinitas yang dimiliki maka proses fotokatalisis semakin baik, hal ini pun sesuai dengan pernyataan Slamet, dkk (2014) bahwa kristalinitas menjadi salah satu faktor utama dalam kinerja fotokatalis dibandingkan dengan ukuran kristal

Adapun pada variasi selanjutnya nanokomposit yang memiliki kinerja terbaik akan digunakan untuk proses selanjutnya dimana pada variasi massa nanokomposit yang digunakan ialah

berada pada rentang 10-90 mg. adapun data yang diperoleh dari variasi ini terlihat pada **Gambar 4**.



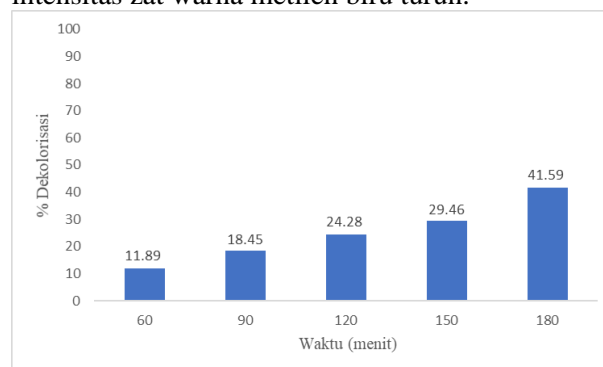
Gambar 4. Grafik Pengaruh Massa Nanokomposit $ZnO/NiFe_2O_4$ Terhadap Dekolorisasi Zat Warna Metilen Biru.

Berdasarkan pada grafik tersebut bahwa terlihat nanokomposit dengan massa 50 mg adalah massa nanokomposit yang optimum dalam mendekolorisasi zat warna metilen biru. Hal ini diakibatkan pada massa tersebut terdapat tingginya situs aktif yang ada pada permukaan fotokatalis yang dapat meningkatkan jumlah radikal hidroksil dan superoksida. Adapun pada massa komposit yang lebih dari 50 mg terjadi penurunan luas permukaan sehingga situs aktif yang ada pun ikut turun. Selain itu pada saat bersamaanpun transparansi larutan akan menjadi keruh sehingga akan terjadi hamburan cahaya yang dapat mengakibatkan penurunan laju pemanfaatan cahaya dan aktivitas fotokatalis. Dengan hal ini diperoleh massa optimum fotokatalis dalam mendegradasi zat warna metilen biru ialah nanokomposit $ZnO/NiFe_2O_4$ 50 mg.

Adapun selanjutnya digunakan variasi waktu penyinaran dimana massa optimum akan digunakan untuk tahap ini adapun variasi yang digunakan ialah 60, 90, 120, 150, dan 180 menit. Adapun hasil yang diperoleh ialah pada **Gambar 5**.

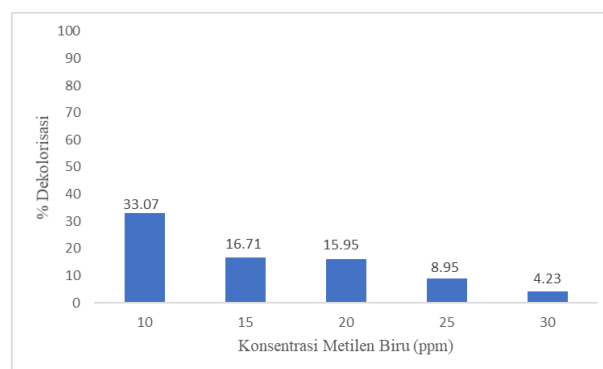
Dari hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa waktu penyinaran sangatlah mempengaruhi proses fotokatalisis. Seiring bertambahnya waktu penyinaran maka persen dekolorisasi yang terjadi semakin meningkat. Hal ini disebabkan ketika lamanya penyinaran mengakibatkan semakin banyaknya energi yang diperoleh oleh elektron untuk melakukan eksitasi, akibatnya jumlah hidroksil yang terbentuk akan semakin banyak. Jumlah hidroksil radikal yang ada sangatlah mempengaruhi proses fotokatalisis terutama dalam meningkatkan proses pemutusan

ikatan pada metilen biru yang mengakibatkan intensitas zat warna metilen biru turun.



Gambar 5. Grafik Pengaruh Waktu Penyinaran Terhadap Dekolorisasi Zat Warna Metilen Biru

Selanjutnya adalah fotokatalisis dengan variasi konsentrasi larutan dimana nilai optimum yang di dapat dari percobaan sebelumnya digunakan pada tahap ini. Adapun pada variasi konsentrasi kali ini digunakan dengan variasi 10, 15, 20, 25, dan 30 ppm, sehingga dihasilkan data seperti pada **Gambar 6**.

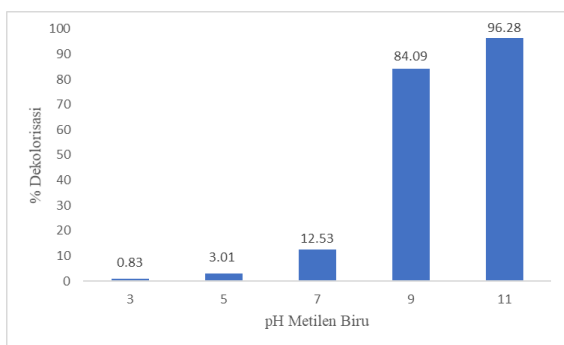


Gambar 6. Grafik Pengaruh Konsentrasi Larutan Metilen Biru Terhadap Persen Dekolorisasi

Dari hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa persen dekolorisasi larutan metilen biru mengalami penurunan seiring naiknya konsentrasi larutan metilen biru. Hal ini terjadi karena pada saat konsentrasinya tinggi maka jumlah partikel yang terlarut dalam larutan akan semakin banyak pula sehingga hal inilah yang dapat menghambat radiasi cahaya untuk masuk ke dalam larutan untuk berinteraksi dengan permukaan katalis sehingga akibatnya pembentukan radikal hidroksil akan terhambat dan akibatnya persen dekolorisasi larutan metilen biru akan menurun seiring naiknya konsentrasi.

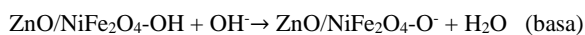
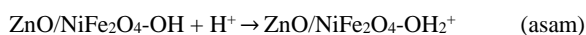
Adapun variasi yang terakhir ialah pengaruh pH larutan metilen biru terhadap persen dekolorisasi. Adapun variasi pH yang digunakan ialah 3, 5, 7, 9, dan 11. Dalam memperoleh pH tersebut digunakan larutan HCl 1 M dan NaOH 1

M. Adapun dari hasil pengujian ini diperoleh data persen dekolorisasi yang terlihat pada **Gambar 7**.



Gambar 7. Grafik Pengaruh pH Larutan Metilen Biru Terhadap Persen Dekolorisasi

Melihat pada grafik tersebut, bahwa persen dekolorisasi optimum terjadi pada saat larutan metilen biru dalam keadaan basa. Hal demikian terjadi akibat saat suasana basa permukaan katalis akan bermuatan negatif, sedangkan saat suasana asam maka permukaan katalis akan positif, seperti pada reaksi berikut:



Ketika komposit ditambahkan langsung ke dalam larutan metilen biru, maka secara spontan komposit akan menyerap air sehingga membentuk $\text{ZnO/NiFe}_2\text{O}_4\text{-OH}$. Ketika suasana larutan berada pada pH asam, maka secara langsung gugus OH^- akan berikatan dengan ion H^+ dari asam dan membentuk $\text{ZnO/NiFe}_2\text{O}_4\text{-OH}_2^+$. Hal demikian akan mengakibatkan permukaan $\text{ZnO/NiFe}_2\text{O}_4$ bermuatan positif. Berbeda jika suasana larutan metilen biru berada pada keadaan basa, maka gugus OH^- pada permukaan komposit akan berikatan dengan ion OH^- dan membentuk $\text{ZnO/NiFe}_2\text{O}_4\text{-O}^-$ dan H_2O . Reaksi yang terjadi ini akan mengakibatkan permukaan komposit bermuatan negatif.

Permukaan komposit yang negatif akan memiliki kemampuan untuk bereaksi dengan larutan metilen biru yang bermuatan positif secara maksimal. Pada kondisi ini, permukaan katalis akan mengalami kelebihan anion hidroksida (OH^-) yang mengakibatkan semakin banyaknya pembentukan hidroksida radikal (OH^*) yang memiliki peran sebagai oksidator primer dalam proses fotodegradasi. Dengan hal inilah proses dekolorisasi larutan metilen biru akan bekerja optimum. Sedangkan pada kondisi asam, permukaan katalis akan bersifat jenuh karena

kelebihan H^+ yang dapat menghambat reaksi pembentukan ion hidroksida radikal (OH^*).

SIMPULAN

Berdasarkan pada penelitian ini dapat disimpulkan bahwa senyawa nanokomposit $\text{ZnO/NiFe}_2\text{O}_4$ telah berhasil disintesis dengan menggunakan metode *solid state* dengan bantuan penggerusan dan pemanasan sehingga dihasilkan nanokomposit $\text{ZnO/NiFe}_2\text{O}_4$ yang berbentuk kristal heksagonal dan kubik yang berukuran 30-32 nm serta persen kristalinitas pada rentang 36-45% pada uji XRD dan berdasarkan uji SEM menunjukkan bahwa morfologi yang terbentuk ialah nanosphere serta terjadi aglomerasi dengan distribusi ukuran partikel pada rentang 245-275 nm. Adapun kondisi terbaik dalam proses fotokatalisis terdapat pada $\text{ZnO/NiFe}_2\text{O}_4$ 2:1 dengan massa fotokatalis sebanyak 50 mg selama 180 menit dengan konsentrasi metilen biru 10 ppm dan pH 11.

REFERENSI

- [1] Wardana dan Wisnu Arya, Dampak Pencemaran Lingkungan, Yogyakarta: Andi, 2001.
- [2] Gouvea K, Wypych F, Moraes S.G, Duran N, Nagata N dan Zmora, "Semiconductor assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution," *Chemosphere*, vol. 4, pp. 433-440, 2000.
- [3] Carraway, E.Ra.et.al, "Photocatalytic Oxidation of Organic Acids on Quantum Size Semiconductor Colloids," *Environmental Science and Technology*, vol. 28, pp. 786-793, 1994.
- [4] Z. Rahmayeni, N. Jamarun, Emriadi dan S. Arief, "Orient. J. Chem," vol. 32, pp. 1411-1419, 2016.
- [5] R. Lamda U, Ahmad K.M, Surinder K.K.J dan Sushil, "Alloys Compounds," pp. 67-73, 2015.
- [6] Shifu, C., Wei, Z., Wei, L., Huaye, Z., Xiaoling, y, "Preparation Characterization and Activity Evaluation of p-n Junction Photocatalyst p-CaFe₂O₄/n-ZnO.," *Chemical Engineering Journal*, vol. 155, pp. 466-473, 2009.
- [7] Pathak, T.K., Vasoya, N.H., Natarajan, TH., Modi, K.B., Tayade, R.J, "Photocatalytic

- Degradation of Aqueous Nitrobenzene Solution using Nanocrystalline Mg-Mn Ferrites,” *Materials Science Forum* , vol. 764, pp. 116- 129, 2013.
- [8] Sangmanee, M., Maensiri, S, “Nanostructures and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) Fabricated by Electrospinning,” *Applied Physic A* , vol. 97(1), pp. 166-167, 2009. .
- [9] Nejati, K., Zabihi, R, “Preparation and Magnetic Properties of Nano Size Nickel Ferrite Particles using Hydrothermal Method,” *Chemistry Central Journal* , vol. 6(23), pp. 1-6, 2012.
- [10] Mohammed, H.A., Hamza, A., Adamu, I.K., Ejila, A., Waziri, S.M., Mustapha, S. I, “BOD₅ Removal From Tannery Wastewater Over ZnO- ZnFe₂O₄ Composite Photocatalyst Supported on Activated Carbon,” *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*, vol. 4(6), pp. 80-86, 2013.
- [11] Ananpreechakorn, W., Seetawan, T, “Thermal Conductivity of Nano ZnO Doped CaFe₂O₄,” *Integrated Ferroelectrics International Journal*, vol. 165, pp. 53-60, 2015.
- [12] Lesley E, Smart and Elaine A dan Moore, *Solid State Chemistry: an introduction*, Boca Raton: Taylor and Francis CRC Press, 2005.
- [13] Arustanti, O, Abdullah, M, Khairurrijal dan Nahfudz, H, “Penjernihan Air Dari Pencemar Organik dengan Proses Fotokatalis Pada Permukaan Titanium Dioksida (TiO₂),” *Jurnal Nanosains dan Nanoteknologi*, 2009.
- [14] Mohaghegh, M. Tasviri, E. Rahimi dan Gholami,, “Nano Sized ZnO Composites: Preparation, Characterization and Application as Photocatalyst for Degradation of AB92 Azo Dye,” *Material Science in Semiconductor*,” vol. 1, p. 1, 2014.