



**SINTESIS ZNO DARI LIMBAH INDUSTRI LOGAM DENGAN METODE
HIDROTERMAL MENGGUNAKAN AGEN PENGENDAPAN
ASAM OKSALAT (C₂H₂O₄)**

***ZNO SYNTHESIS FROM METAL INDUSTRY WASTE WITH HYDROTERMAL
METHOD USING OXALIC ACID (C₂H₂O₄) PRECIPITATION AGENT***

Erane Dio Putra¹, Rifqi Ikhwanuddin¹, Lukman Nulhakim¹, Widi Astuti²

¹Program Studi Teknik Fisika, Institut Teknologi Sumatera (ITERA), Jl. Terusan Ryacudu, Way
Huwi, Jati Agung, Lampung Selatan, Lampung

²Balai Penelitian Teknologi Mineral, Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN), Jl. Ir. Sutami Km. 15,
Tanjung Bintang, Lampung Selatan, Lampung
Email: widi.mineral@gmail.com

Abstrak

Limbah industri logam penghasil baja tahan karat yang berasal dari tungku busur listrik masih mengandung zinc (Zn) sebanyak 50-60% ingin diolah kembali untuk membentuk zink oksida (ZnO) dengan perlakuan metode hidrotermal. Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari pengaruh proses pelindian dan pengendapan terhadap ekstraksi Zn dari prekursor limbah logam dan mengetahui apakah dapat terbentuk produk ZnO. Terdapat dua proses persiapan utama yang dilakukan pada penelitian ini berupa proses pelindian menggunakan asam asetat (CH₃COOH) 1M dan proses pengendapan menggunakan Asam Oksalat (C₂H₂O₄) 1M. Proses hidrotermal dilakukan dengan tiga variabel suhu (120, 150, 200°C) dan tiga variabel waktu (1, 3, 6 jam). Terdapat tiga macam karakterisasi yang dilakukan yaitu menggunakan *UV-Vis spectroscopy*, *X-ray diffraction (XRD)*, dan *X-ray fluorescence (XRF)*. Pada UV-Vis menunjukkan terdapat kenaikan absorbansi pada sampel di panjang gelombang 365 nm, hasil karakterisasi XRF menunjukkan kandungan Zn meningkat dari 50-60% menjadi 94-95%, karakterisasi XRD menunjukkan bahwa sampel yang dibuat masih berupa zinc oksalat (Zn(C₂O₄)) dan belum terbentuk senyawa ZnO.

Kata Kunci : limbah logam, pengendapan, asam oksalat, pelindian, hidrotermal

Abstract

Stainless steel-producing metal industry waste from electric arc furnaces that still containing 50-60% of zinc (Zn) has been recycled to form zinc oxide (ZnO) and treated using the hydrothermal method. The purpose of this study was to learn the effect of leaching and precipitation processes on the extraction of Zn from metal waste precursors and to determine whether ZnO products can be formed. There are two main preparation processes carried out in this study, such as the leaching process using 1M acetic acid (CH₃COOH) and the precipitation process using 1M oxalic acid (C₂H₂O₄). The hydrothermal process was carried out with three temperature variables (120, 150, 200°C) and three time variables (1, 3, 6h). Samples was characterized by UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and X-ray fluorescence (XRF). UV-Vis spectroscopy results show there is a rise of absorbance at a wavelength of 365 nm, XRF characterization results show that the Zn purity of metal waste increases from 50-60% up to 94-95%, XRD characterization shows that the samples is still in the form of Zinc Oxalate (Zn(C₂O₄)) and ZnO compounds have not yet been formed.

Keywords: metal waste, precipitation, oxalic acid, leaching, hydrothermal

PENDAHULUAN

Limbah industri adalah sisa pembuangan dari proses di dalam industri yang keberadaannya tidak memiliki nilai ekonomi atau belum memiliki nilai ekonomi dan pada suatu keadaan tertentu memiliki nilai ekonomi negatif seperti mencemari lingkungan. Limbah industri dapat berupa limbah padat, limbah cair, maupun limbah gas (Widjajanti, 2009). Limbah yang dihasilkan pada industri logam biasanya limbah padat yang masih mengandung unsur-unsur seperti nikel (Ni), tembaga (Cu), kromium (Cr), merkuri (Hg), timbal (Pb), cadmium (Cd), dan zinc (Zn). Limbah logam pada penelitian ini merupakan limbah pada yang dihasilkan oleh industri penghasil baja tahan karat dari tungku busur listrik. Limbah ini mengandung beberapa logam seperti zinc (Zn). Kandungan Zn dalam limbah ini mencapai 50-60%, sehingga sangat berpotensi untuk diolah kembali untuk dapat menghasilkan senyawa Zn seperti zinc oksida (ZnO) (Astuti, et al. 2020). Pada penelitian ini, rute pengolahan yang digunakan adalah rute sintesis ZnO dengan harapan terbentuk nanopartikel ZnO. zinc oksida memiliki *Direct Wide Band Gap* (3,37 eV) dan energi ikat eksiton sebesar 60 meV pada suhu kamar (Yang and Park 2019, 1177). ZnO Digunakan dalam banyak aplikasi seperti perangkat gelombang akustik permukaan (*surface acoustic wave devices*), perangkat sensor gas, laser dan perangkat optoelektronik (Vafae and Ghamsari 2007, 3265-3268). ZnO biasanya berupa suatu senyawa kimia organik oksida logam yang pada umumnya berbentuk powder (serbuk) (Ramahdita 2011, 105). ZnO digambarkan sebagai bahan anorganik yang merupakan semikonduktor II-VI.

Berbagai metode dapat digunakan untuk membentuk senyawa ZnO, salah satunya adalah metode hidrotermal. Metode hidrotermal memiliki beberapa keuntungan dibandingkan dengan metode konvensional lainnya seperti proses yang sederhana, hemat energi, kontrol nukleasi yang baik, bebas polusi, dispersi yang tinggi, tingkat reaksi tinggi, bentuk yg lebih mudah untuk dikontrol, dan temperature operasi yang rendah jika menggunakan pelarut yang tepat (Ramahdita 2011, 105). Jarak atau range temperatur yang tepat untuk mensintesis nanopartikel ZnO adalah sekitar 100°C sampai 200°C saja, apabila variabel temperatur dan waktu berlebih, maka nanopartikel yang dihasilkan akan makin tidak baik (Katiyar, et al. 2020, 1-7).

Pada penelitian ini juga dilakukan metode hidrometalurgi sederhana sebelum dilakukannya hidrotermal (*preparation*) yaitu pelindian dan pengendapan menggunakan asam oksalat. Pada pelindian digunakan reagen asam asetat dikarenakan pada penelitian sebelumnya, pelindian limbah logam tersebut dengan asam asetat menghasilkan persentase Zn tertinggi dibanding reagen lainnya (Astuti, et al. 2020).

Tujuan penelitian ini adalah melaksanakan rute pengolahan limbah logam dengan metode Hidrotermal dan agen pengendapan Asam Oksalat (C₂H₂O₄), dan untuk mengetahui pengaruh rute pada pengolahan limbah logam melalui hasil Karakterisasi *U-Vis spectroscopy*, XRF, dan XRD.

MATERIAL DAN METODE

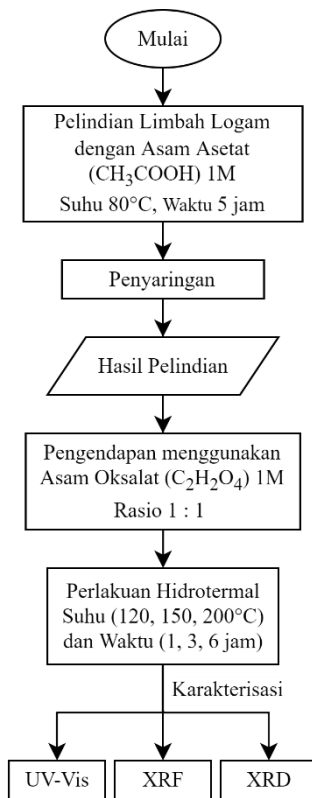
Bahan dan Alat Penelitian

Peralatan proses sintesis yang digunakan adalah gelas baker, labu ukur, gelas ukur, erlenmeyer, kertas saring Whatman no.32, pengaduk, pengaduk magnetik, spinbar, pipet tetes, oven, furnace, mortar alu, dan *autoclave* 50mL. Karakterisasi sampel menggunakan peralatan *UV-Vis spectrophotometer* (PerkinElmer Lambda 365), *X-ray fluorescence* (XRF, Epsilon 3 XLE, PANalytical, Belanda), dan *X-ray diffraction* (XRD, X'pert 3 Powder, PANalytical, Belanda).

Metode Penelitian

Pengolahan limbah logam yang mengandung Zn dilakukan menggunakan tiga tahap utama yaitu proses pelindian, pengendapan dengan asam oksalat, dan hidrotermal (Gambar 1). Proses pelindian dilakukan dengan asam asetat (CH₃COOH) 1M dengan suhu pelindian 80°C selama 5 jam lalu disaring dengan kertas Whatman No.42. Selanjutnya pengendapan menggunakan asam oksalat (C₂H₂O₄) 1M dengan perbandingan hasil pelindian dan asam oksalat 1:1. Setelah proses pengendapan juga dilakukan hidrotermal dengan suhu (120, 150, 200°C) dan waktu (1, 3, 6 jam).

Hasil hidrotermal yang masih dalam bentuk *aqueous* diencerkan sebanyak 100 kali lalu dikarakterisasi menggunakan *UV-Vis spectrophotometer*. Kemudian hasil hidrotermal yang masih dalam bentuk *aqueous* disaring menggunakan kertas Whatman No. 42 untuk dikarakterisasi menggunakan XRF dan XRD.



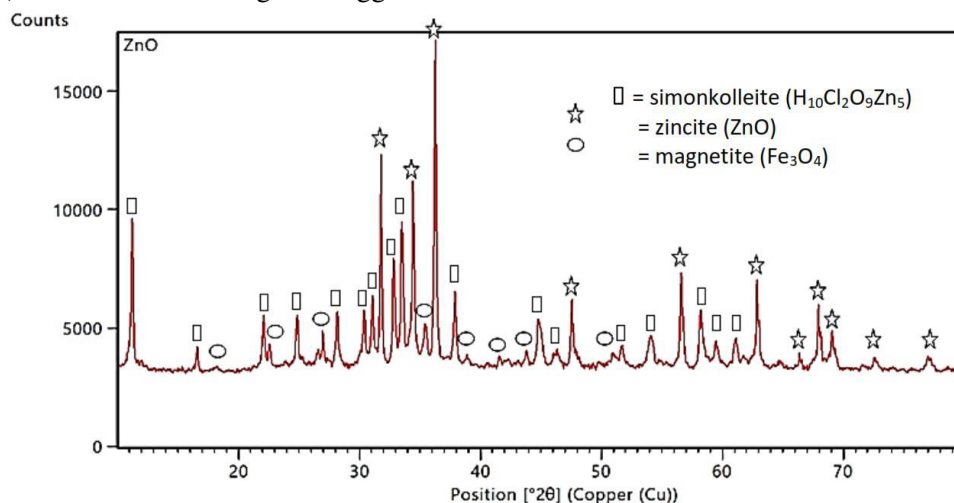
Gambar 1. Diagram Alir Metode Penelitian

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Limbah Logam

Bahan material yang digunakan pada penelitian kali ini adalah limbah industri logam pembuatan besi baja tahan karat (*stainless steel*) dari alat bernama *electric arc furnace* dengan ukuran partikel <100 mesh yang didalamnya terdapat kandungan zinc (Zn) mencapai 50-60%.

Dari data XRD Gambar 2 dapat ditentukan bahwa Zn yang terkandung dalam limbah logam dalam bentuk zincite (ZnO), simonkolleite ($H_{10}Cl_2O_9Zn_5$), dan magnetite (Fe_3O_4) (Astuti, et al. 2020). Proses leaching menggunakan

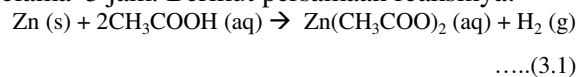


Gambar 2. Pola XRD Limbah Logam

Asam Asetat 1M yang dibuat dari Asam Asetat Glasial 17,5M, pada proses pengendapan menggunakan Asam Oksalat. Aquades juga berperan pada setiap proses pengenceran pada penelitian ini.

Proses Pelindian Limbah Logam

Proses leaching dilakukan tiap 500mL asam asetat dengan prekursor limbah industri sebanyak 25 gram. Kedua materi tersebut dicampur dan dipanaskan diatas hot plate dengan suhu 80°C dan kecepatan pengadukan 500 rpm selama 5 jam. Berikut persamaan reaksinya:

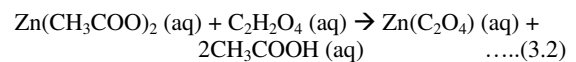


Zinc + Asam Asetat \rightarrow Zinc Asetat + Hidrogen

Pada reaksi diatas, limbah yang mengandung Zn bereaksi dengan asam asetat dalam proses pelindian untuk menghasilkan zinc asetat dan gas hidrogen dalam bentuk gas, kemudian hasil pelindian disaring untuk memisahkan larutan dengan *residue* untuk menghasilkan larutan zinc asetat.

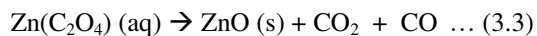
Proses Pengendapan dan Hidrotermal

Pada proses pengendapan, asam oksalat yang dibutuhkan adalah 1 : 1 terhadap jumlah hasil pelindian. Proses pengendapan dilakukan dengan mencampurkan kedua larutan tersebut lalu dilakukan pengadukan dengan *hot plate* dalam suhu ruang (27°C - 30°C) sampai terlihat endapan. Berikut persamaan reaksinya:



Zinc Asetat + Asam Oksalat \rightarrow Zinc Oksalat + Asam Asetat

Hasil pelindian berupa zinc asetat bereaksi dengan asam oksalat untuk menghasilkan zinc oksalat dalam bentuk endapan dan asam asetat (Rahman, et al. 2013, 170-174). Perlakuan hidrotermal dilakukan pada larutan hasil proses pengendapan tersebut. Berikut persamaan reaksinya:



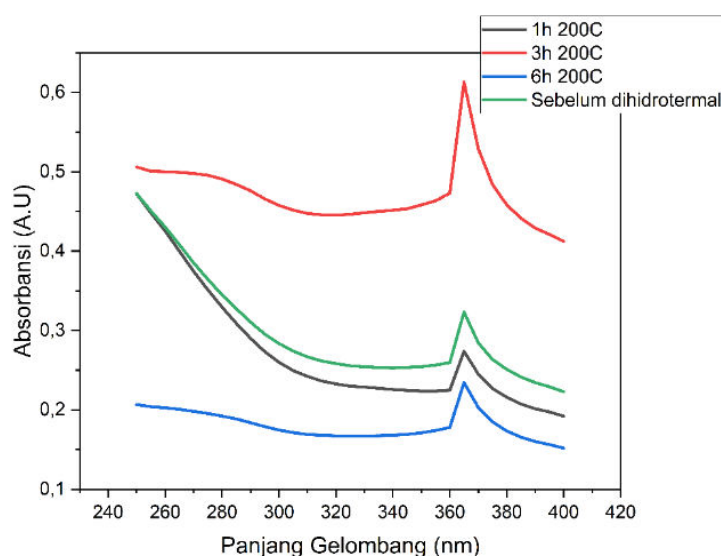
Zinc Oksalat → Zinc Oksida + Karbon Dioksida + Karbon Monoksida

Pada reaksi diatas, larutan yang mengandung endapan ZnO diperlakukan hidrotermal hingga suhu 200°C untuk memecah

seng oksalat menjadi zinc oksida dan karbon dioksida serta karbon monoksida dalam bentuk gas (Maryani, et al. 2012, 29-35).

Karakterisasi UV-Vis Hasil Hidrotermal

Pada Gambar 3 karakterisasi UV-Vis, menunjukkan puncak absorbansi terletak pada 365 nm dengan nilai absorbansi tertinggi yaitu 0,6 pada variabel 3 jam, 200°C. Proses hidrotermal dapat meningkatkan absorbansi, namun belum ada perubahan panjang gelombang pada peak jika dibandingkan dengan variabel sebelum dilakukannya hidrotermal (garis hijau).



Gambar 3. Hasil Karakterisasi UV-Vis Hidrotermal pada Variabel 200°C

Berdasarkan persamaan energi foton (*photon energy*) yaitu $E(\text{eV}) = 1240.\text{eV}.\text{nm} / \lambda$ (panjang gelombang λ dalam satuan nm), didapat bahwa besar energi foton yang didapat dari hasil penelitian adalah 3,39 eV, yang artinya konsisten terhadap nilai energi foton dari ZnO yaitu 3,37eV sesuai pada Gambar 2 dengan panjang gelombang 365 nm (Rahman, et al. 2013, 170-174).

Karakterisasi XRF Padatan dari Hasil Hidrotermal

Tabel 1 menunjukkan hasil dari karakterisasi seluruh sampel hidrotermal, dapat dilihat bahwa rata-rata kandungan unsur Zn yang terkandung dalam masing-masing sampel mencapai 94%. proses ini tidak terjadi dikarenakan perlakuan hidrotermal hanya memiliki batas suhu aman 200°C. Hal tersebut

yang menyebabkan data XRD menunjukkan bahwa sampel masih berbentuk zinc oksalat.

Berdasarkan kandungan Zn yang terkandung dalam limbah logam tersebut sebelum diproses yaitu sekitar 50-60% (Astuti, et al. 2020), artinya proses pelindian dan pengendapan dapat meningkatkan tingkat kemurnian Zn yang terkandung didalam limbah logam tersebut hingga ke angka 94%.

Karakterisasi XRD Padatan dari Hasil Hidrotermal

Pada Gambar 4 menampilkan hasil karakterisasi XRD pada variabel suhu 200°C disertai dengan data standar XRD JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) untuk ZnO (JCPDS 036-1451) dan zinc oksalat (JCPDS 025-1029), dapat dilihat jika dibandingkan dengan JCPDS zinc oksalat, lima puncak tertinggi yang ada dalam data JCPDS

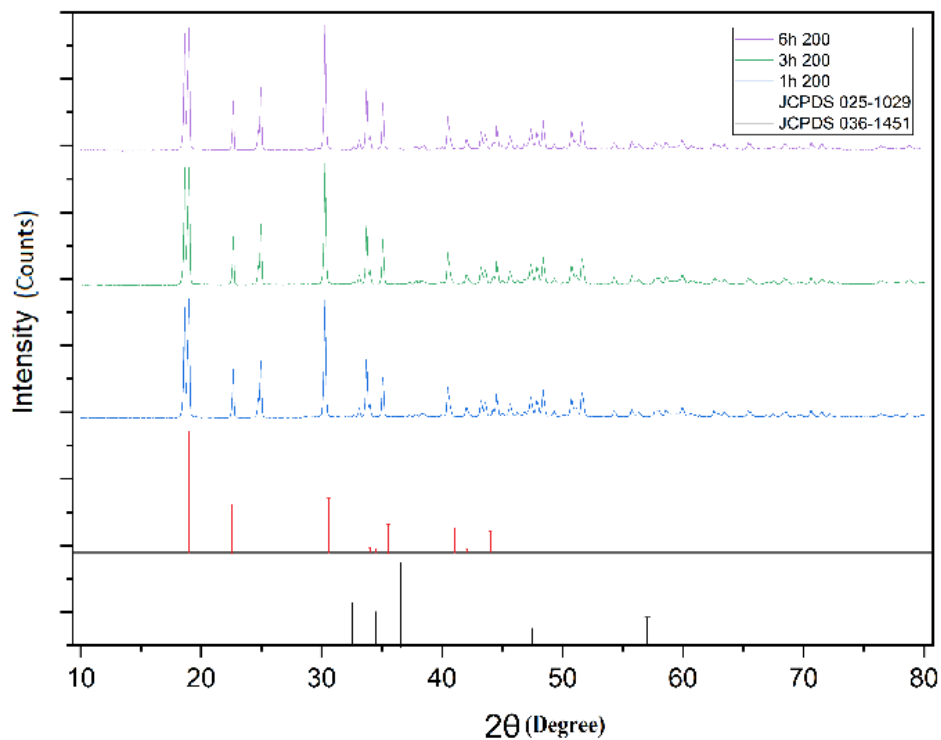
zinc oksalat muncul pada data XRD sampel, namun

Tabel 1. Hasil Karakterisasi XRF

Variabel	Komposisi (%)					
	Zn	Mn	Ca	Pb	Ni	Cu
1H 120°C	94,13	1,75	1,16	0,55	1,35	0,33
3H 120°C	94,63	1,71	1,07	0,57	0,36	0,34
6H 120°C	94,57	1,70	1,03	0,61	0,36	0,33
1H 150°C	94,47	1,72	1,18	0,58	0,35	0,32
3H 150°C	94,60	1,66	1,04	0,56	0,36	0,33
6H 150°C	94,58	1,68	0,95	0,51	0,37	0,32
1H 200°C	94,64	1,68	1,06	0,49	0,36	0,33
3H 200°C	94,31	1,66	0,90	0,46	0,36	0,33
6H 200°C	95,67	1,58	0,14	0,38	0,38	0,31

dikarenakan sintesis yang dilakukan berasal dari bahan limbah maka masih terdapat beberapa puncak lainnya yang merupakan pengotor (*impurity*). Jika puncak-puncak yang terdapat pada data sampel XRD dibandingkan dengan

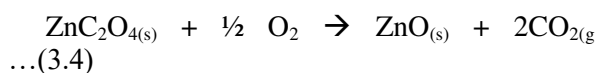
data JCPDS ZnO, tidak terlihat puncak yang mirip dan memiliki karakteristik yang jauh berbeda, bisa disimpulkan bahwa pada proses sintesis kali ini terbukti belum dapat membentuk ZnO dan masih berbentuk zinc oksalat.



Gambar 4. Hasil Karakterisasi XRD untuk variabel 200°C serta ZnO JCPDS 036-1451, dan Zinc Asetat JCPDS 025-1029

Menurut uji data DTA (*Differential Thermal Analysis*), zinc oksalat akan mengurai apabila dipanaskan (dikalsinasi) pada suhu 600°C. Prinsip pengukuran DTA ini adalah

analisis perbedaan suhu yang terjadi antara material sampel yaitu zinc oksalat dengan pembanding alumina (Al_2O_3).



Zinc Oksalat → Zinc Oksida + Karbon Dioksida

Pada reaksi diatas, zinc oksalat dialiri gas O₂ (dikalsinasi) untuk menghasilkan zinc oksida dan gas karbon dioksida yang akan keluar dalam bentuk gas (Elizabeth, 2018). Pada penelitian ini, proses ini tidak terjadi dikarenakan perlakuan hidrotermal hanya memiliki batas suhu aman 200°C. Hal tersebut yang menyebabkan data XRD menunjukkan bahwa sampel masih berbentuk zinc oksalat.

KESIMPULAN

Setelah dilakukan penelitian ini, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

- Hasil karakterisasi UV-Vis menunjukkan hasil proses Hidrotermal belum dapat mengubah karakteristik dari panjang gelombang sampel. Namun, beberapa variabel meningkatkan absorpsinya.
- Hasil karakterisasi XRF menunjukkan proses pelindian pada pengolahan limbah logam dapat meningkatkan kadar kandungan Zn yang terdapat dalam limbah logam hingga 94%.
- Hasil karakterisasi XRD menunjukkan proses pelindian serta perlakuan hidrotermal membentuk zinc oksalat dan belum dapat menghasilkan zinc oksida, dikarenakan zinc oksalat hanya dapat mengurai pada suhu 600°C, yang dimana melewati batas suhu maksimum dari *autoclave* pada proses hidrotemal.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis berterimakasih kepada Balai Penelitian Teknologi Mineral – Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN) atas penyediaan fasilitas dan pembiayaan dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Astuti, Widi, Agus Haerudin, Istihanah Nurul Eskani, Aulia Pertiwi Tri Yuda, Fajar Nurjaman, Joni Setiawan, Dwi Wiji Lestari, and Himawan Tri Bayu Murti Petrus. "Pengaruh Reagen Pelindian pada Sintesis ZnO dari Debu Tungku Busur Listrik." *Jurnal Rekayasa Proses* 14, no. 1 (2020).
- Byrappa, K., and M. Yoshimura. "Hydrothermal technology for nanotechnology—a technology for processing of advanced

materials." *Handbook of Hydrothermal Technology* (2013): 615-762.

- Darvishi, Elahe, Danial Kahrizi, and Elham Arkan. "Comparison of different properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by the green (using *Juglans regia* L. leaf extract) and chemical methods." *Journal of Molecular Liquids* 286 (2019): 110831.
- Elizabeth, Ivana Cesarima Rambu. "Studi Pelindian Seng Dross dengan Asam Oksalat." (2018).
- Fakhari, Shabnam, Mina Jamzad, and Hassan Kabiri Fard. "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: a comparison." *Green chemistry letters and reviews* 12, no. 1 (2019): 19-24.
- Jalal, Razieh, Elaheh K. Goharshadi, Maryam Abareschi, Majid Moosavi, Abbas Yousefi, and Paul Nancarrow. "ZnO nanofluids: green synthesis, characterization, and antibacterial activity." *Materials Chemistry and Physics* 121, no. 1-2 (2010): 198-201.
- Katiyar, Anu, Nishant Kumar, R. K. Shukla, and Anchal Srivastava. "Substrate free ultrasonic-assisted hydrothermal growth of ZnO nanoflowers at low temperature." *SN applied sciences* 2, no. 8 (2020): 1-7.
- Maryani, Devi, Gunawan Gunawan, and Khabibi Khabibi. "Penentuan Efisiensi DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell) yang Dibuat dari Semikonduktor ZnO yang diemban Fe³⁺ Melalui Metode Presipitasi." *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi* 15, no. 1 (2012): 29-35.
- Neldawati, Neldawati. "Analisis nilai absorpsi dalam penentuan kadar flavonoid untuk berbagai jenis daun tanaman obat." *Pillar of Physics* 2, no. 1 (2013).
- Peelman, Sebastiaan, Zhi HI Sun, Jilt Sietsma, and Yongxiang Yang. "Leaching of rare earth elements: review of past and present technologies." *Rare earths industry* (2016): 319-334.
- Pillai, Akhilash Mohanan, Vishnu Sankar Sivasankarapillai, Abbas Rahdar, Jithu Joseph, Fardin Sadeghfar, K. Rajesh, and George Z. Kyzas. "Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles with antibacterial and antifungal activity." *Journal of Molecular Structure* 1211 (2020): 128107.
- Rahman, Qazi Inamur, Musheer Ahmad, Sunil Kumar Misra, and Minaxi Lohani. "Effective photocatalytic degradation of

- rhodamine B dye by ZnO nanoparticles." *Materials Letters* 91 (2013): 170-174.
- Ramahdita, Ghiska. "Karakterisasi Nanopartikel ZnO Hasil Sintesis Dengan Metode Presipitasi dan Perlakuan Pra-Hidrotermal." Depok, Teknik Metalurgi Dan Material, Universitas Indonesia (2011): 105.
- Richardson, J. F., Harker, J. H., Backhurst, J. R. (2002), Richardson, J. F., Harker, J. H., Backhurst, J. R. *Chemical Engineering (Fifth Edition)*, Chemical Engineering Series, Butterworth-Heinemann, 502–541.
- Salam, Hasna Abdul, Rajeshwari Sivaraj, and R. Venckatesh. "Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles from *Ocimum basilicum* L. var. *purpurascens* Benth.-Lamiaceae leaf extract." *Materials letters* 131 (2014): 16-18.
- Sirelkhatim, Amna, Shahrom Mahmud, Azman Seeni, Noor Haida Mohamad Kaus, Ling Chuo Ann, Siti Khadijah Mohd Bakhori, Habsah Hasan, and Dasmawati Mohamad. "Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism." *Nano-micro letters* 7, no. 3 (2015): 219-242.
- Vafae, M., and M. Sasani Ghamsari. "Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol-gel route." *Materials Letters* 61, no. 14-15 (2007): 3265-3268.
- Widjajanti, Endang. "Penanganan limbah laboratorium kimia." Yogyakarta: FMIPA UNY (2009).
- Yang, Guijun, and Soo-Jin Park. "Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review." *Materials* 12, no. 7 (2019): 1177.
- Yoshimura, Masahiro, and K. Byrappa. "Hydrothermal processing of materials: past, present and future." *Journal of Materials Science* 43, no. 7 (2008): 2085-2103.