

SINTESIS DAN KARAKTERISASI NANOPARTIKEL Fe_3O_4 MAGNETIK UNTUK ADSORPSI KROMIUM HEKSAVALEN

Sari Hasnah Dewi dan Ridwan

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN
Kawasan Puspiptek Serpong 15314, Tangerang
e-mail: hasyarri@batan.go.id

ABSTRAK

SINTESIS DAN KARAKTERISASI NANOPARTIKEL Fe_3O_4 MAGNETIK UNTUK ADSORPSI KROMIUM HEKSAVALEN. Telah dilakukan sintesis nanopartikel Fe_3O_4 dengan menggunakan metode presipitasi. Nanopartikel telah di karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope (SEM)*, *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* dan *X-Ray Diffractometer (XRD)*. Telah dipelajari efisiensi adsorpsi Fe_3O_4 yang disintesis terhadap kromium (VI) adalah larutan pada pH 6 dan pH 11. Data analisis memperlihatkan bahwa mekanisme adsorpsi sesuai dengan model adsorpsi isoterm *Langmuir*, dengan kapasitas adsorpsi 29,422 mg/g untuk pH 6 dan 21,739 mg/g untuk pH 11. Hasil percobaan menunjukkan bahwa efisiensi adsorpsi sangat bergantung pada kondisi pH, terjadi peningkatan dengan waktu pengocokan dan jumlah adsorben. Kondisi optimum adsorpsi tercapai pada pH 6. Kinetika adsorpsi dimodelkan dengan persamaan laju *pseudo-second-order*, dengan konstanta laju untuk pH 6 adalah 9,7087 mg/g dan untuk pH 11 adalah 12,1951 mg/g.

Kata kunci: Adsorpsi, Fe_3O_4 , Kromium (VI), *Langmuir*

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION NANOPARTICLES OF MAGNETIC Fe_3O_4 FOR ADSORPTION OF CHROMIUM (VI). Nanoparticles of Fe_3O_4 has been synthesized using precipitation method. The nanoparticles were characterized by *Scanning Electron Microscope (SEM)*, *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* and *X-Ray Diffractometer (XRD)*. Adsorption efficiency of synthesized Fe_3O_4 to Cr (VI) from aqueous solution at pH 6 and pH 11 have been investigated. Based on the data analysis, it was shown that the adsorption mechanism followed *Langmuir isotherm model*, and the adsorption capacity, Q_0 of Fe_3O_4 were calculated as 29.411 mg. g⁻¹ and 21.739 mg. g⁻¹ for pH 6 and pH 11 respectively. The result showed that the adsorption efficiency was highly pH dependent, increased with increasing of shaking time and amount of adsorbent. The optimized adsorption condition was reached at pH 6. The adsorption kinetic was modelled by the *pseudo-second-order rate equation*, which give rate constant as 9.7087 mg g⁻¹ and 12.1951 mg g⁻¹ for pH 6 and pH 11 respectively.

Keywords: Adsorption, Fe_3O_4 , Chromium (VI), *Langmuir*

PENDAHULUAN

Sekarang ini seluruh dunia menghadapi masalah kelangkaan air bersih yang bebas dari racun kimia dan racun patogen yang membahayakan kesehatan dan lingkungan [1], oleh sebab itu dibutuhkan teknik pengolahan air yang ramah lingkungan, efektif dan efisien. Dilingkungan senyawa kromium merupakan senyawa yang sangat beracun dan bersifat karsinogenik [2]. Jumlahnya yang berlimpah dilingkungan disebabkan oleh penggunaan kromium sangat luas seperti dalam industri logam, elektroplating, penyamakan kulit, industri pigmen dan warna, perawatan kayu dan industri kimia [3].

Bentuk kromium dalam larutan air terbagi atas dua tingkat oksidasi yaitu Cr^{+3} dan Cr^{+6} . Cr^{+6} lebih berbahaya karena lebih mudah larut, lebih reaktif dibandingkan Cr^{+3} dan sangat beracun dalam sistem biologi karena kemampuan oksidasinya yang tinggi [3,4]. Banyak cara konvensional yang telah dilakukan untuk menghilangkan Cr^{+6} dari dalam air seperti metode reduksi, osmosis terbalik, elektrosialisis, metode mikrobiologi dan adsorpsi. Metode reduksi mempunyai kekurangan karena harus dilanjutkan dengan proses pengendapan sehingga menaikkan biaya pada peralatan pengolahan limbah, meningkatnya konsumsi reagen, dan

menghasilkan lumpur yang banyak. Meskipun metode osmosis terbalik dan elektrodialisis unggul dalam pengolahan Cr⁶⁺, tetapi sulit untuk mereduksinya untuk mencapai batas yang dapat diterima saat dibuang ke sungai. Sejauh ini metode pertukaran ion juga banyak dilakukan, karena kemampuannya yang baik dalam pengolahan air limbah yang mengandung Cr⁶⁺, tetapi pada metode pertukaran ion sangat sulit untuk meregenerasi resin [4].

Metode adsorpsi adalah cara yang konvensional tetapi merupakan cara yang efektif untuk menghilangkan Cr⁶⁺. Banyak jenis adsorben yang telah dikembangkan untuk pengolahan limbah, seperti karbon aktif [5], alumina aktif, silika gel, serbuk gergaji yang telah diolah dan bioadsorber [3,6]. Dalam beberapa tahun terakhir penggunaan nanomaterial mendapatkan perhatian yang besar karena ukurannya yang kecil, luas permukaan yang besar dan biaya sintesis yang murah [7]. Penggunaan nanopartikel magnetik mempunyai keunggulan yang lebih karena setelah penyerapan nanopartikel dapat dipisahkan secara magnetik dari air [1].

Dalam penelitian ini, sintesis nanopartikel dilakukan dengan proses presipitasi konvensional. Untuk mengkarakterisasi nanopartikel Fe₃O₄ yang dihasilkan digunakan *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*. Nanopartikel Fe₃O₄ hasil sintesis diaplikasikan untuk penyerapan ion Cr⁶⁺. Pengukuran konsentrasi Cr⁶⁺ dalam larutan dilakukan dengan menggunakan Spektrometer Serapan Atom.

METODE PERCOBAAN

Bahan

Semua bahan kimia yang digunakan adalah berkualitas analitik, yang di beli dari Merck KGaA, Damstadt, Germany. Besi (II) klorida (FeCl₂), Besi (II) Klorida (FeCl₃), Natrium Hidroksida (NaOH), Kalium Dikromat (K₂Cr₂O₇) dan air demineralisasi.

Sintesis Magnetik Nanopartikel Fe₃O₄

Nanopartikel magnetik Fe₃O₄ disintesis dengan cara melarutkan FeCl₂·6H₂O dan FeCl₃·9H₂O dalam air demin dengan perbandingan molar 1 : 2 pada suhu 40 °C, kemudian dilakukan penambahan NaOH 5 M secara tetes demi tetes ke dalam larutan yang diaduk cepat dengan menggunakan *stirrer* magnetik hingga pH larutan mencapai 12. Suspensi yang terbentuk terus dipanaskan hingga tercapai suhu 90 °C, kemudian pengadukan dan pemanasan terus dilakukan selama satu jam. Nanopartikel Fe₃O₄ yang terbentuk ditarik dengan menggunakan magnet permanen dan dicuci dengan air demineralisasi untuk menghilang NaOH yang berlebih. Terakhir Fe₃O₄

yang terbentuk dikeringkan pada suhu 100 °C selama 5 jam.

Karakterisasi Nanopartikel Magnetik Fe₃O₄

Nanopartikel magnetik Fe₃O₄ diuji dengan menggunakan *X-Ray Diffractometer (XRD)* Simadzu XD-610 pada suhu kamar yang berada di PTBIN-BATAN. Pengujian dilakukan pada rentang sudut pengukuran 10 ° hingga 80 ° menggunakan target Cu-K_α (λ=0,154 nm). Sifat magnetik dianalisis menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* Oxford type 1.2T yang berada di PTBIN-BATAN, kurva histeresis diukur pada suhu ruang. Morfologi Fe₃O₄ yang telah disintesis dilihat dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy (SEM)* yang berada di PTBIN-BATAN. Pengukuran dengan *SEM* menggunakan JEOL JSM-6510LA dengan vakum rendah yaitu 50 *psi* dan energi 20 kV.

Penentuan pH Point Zero Charge

pH Point Zero Charge (pH_{pzc}) adalah suatu keadaan pada saat permukaan bermuatan netral. *PZC* adalah titik perpotongan antara kurva pH awal dan kurva pH akhir. Metode penentuan pH_{pzc} untuk Fe₃O₄ nanopartikel magnetik juga telah dijelaskan oleh peneliti lain [7]. Dalam percobaan ini, 50 mL larutan 0,01 M NaNO₃ dimasukkan ke dalam beberapa gelas Erlenmeyer. Kemudian dilakukan pengaturan pH dari rentang pH 2 hingga pH 12 dengan cara menambahkan larutan 0,1 M HNO₃ atau 0,1 M NaOH. Kemudian ditambahkan 0,2 gram nanopartikel magnetik Fe₃O₄ kedalam setiap Erlenmeyer, dan dikocok selama 2 jam dengan menggunakan *shaker*. Kemudian didiamkan selama 2 hari dan dihitung pH akhir dari setiap larutan.

Percobaan Adsorpsi

Disiapkan larutan stok Cr⁶⁺ konsentrasi 200 mg/L yang disiapkan dengan melarutkan sejumlah K₂Cr₂O₇ ke dalam dalam air demineralisasi. Larutan stok pH 6 diatur dengan menambahkan tetes demi tetes HNO₃ dan menambahkan NaOH untuk larutan stok pH 11.

Penentuan adsorpsi dilakukan dengan memvariasikan berat dari Fe₃O₄, dengan rentang 0,025 g hingga 0,25 g kemudian ke dalam erlenmeyer 100 mL ditambahkan larutan K₂Cr₂O₇. Untuk mengetahui kinetika adsorpsi menggunakan larutan K₂Cr₂O₇ larutan pH 6 dan pH 11, percobaan adsorpsi dilakukan dengan menambahkan 0,1 g Fe₃O₄ ke dalam 200 mg/L larutan Cr⁶⁺ dengan rentang waktu kontak 10 menit hingga 180 menit. Kemudian dilakukan pengukuran konsentrasi Cr⁶⁺ spesifik untuk setiap waktu. Semua proses adsorpsi dilakukan pada suhu ruang. Konsentrasi Cr⁶⁺ dalam

larutan dianalisis dengan menggunakan Spektrometer Serapan Atom (SSA) pada panjang gelombang 540 nm.

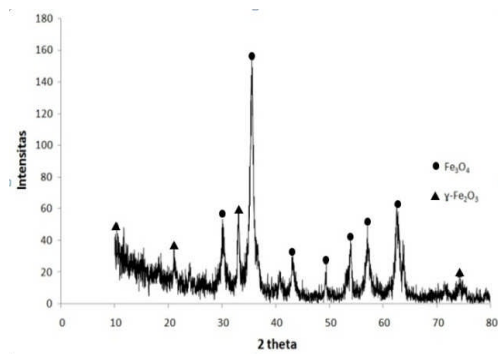
HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis XRD Fe_3O_4

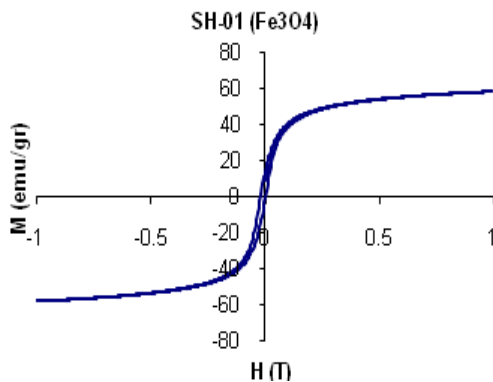
Pola XRD dari sampel ditunjukkan pada Gambar 1. Dapat dilihat bahwa pola identik dengan Fe_3O_4 magnetik dan cocok dengan JCPDS-ICDD No. 030863. Tetapi terlihat beberapa puncak pengotor dari $\gamma-Fe_2O_3$ yang cocok dengan JCPDS-ICDD No. 391346. Berdasarkan gambar dapat disimpulkan bahwa Fe_3O_4 yang telah disintesis mempunyai sistem kristalit.

Analisis VSM

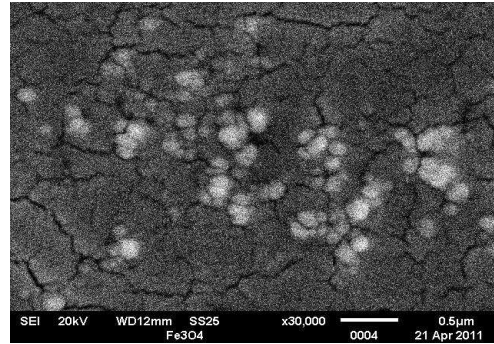
Berdasarkan Gambar 2 disimpulkan bahwa nanopartikel Fe_3O_4 yang disintesis adalah superparamagnetik terlihat dari M-H loops yang dihasilkannya. Magnetisasi saturasi (MS) dari nanopartikel Fe_3O_4 adalah 58,42 emu/g. Momen saturasi nanopartikel Fe_3O_4 murni adalah 92 emu/g. Penurunan nilai MS pada Fe_3O_4 yang disintesis dari eksperimen karena adanya keberadaan fasa kedua yaitu $\gamma-Fe_2O_3$ yang mempunyai nilai magnetisasi yang lebih rendah.



Gambar 1. Spectra XRD nanopartikel Fe_3O_4



Gambar 2. Magnetisasi nanopartikel Fe_3O_4



Gambar 3. Foto SEM nanopartikel Fe_3O_4

Analisis SEM

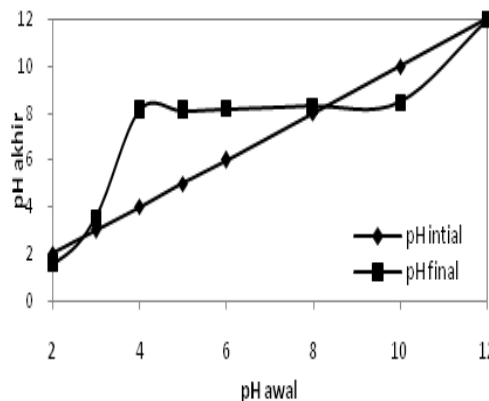
Foto SEM dari nanopartikel Fe_3O_4 dapat dilihat pada Gambar 3. Dari gambar tersebut diketahui bahwa ukuran aglomerasi nanopartikel Fe_3O_4 berkisar 100 nm.

Point of Zero Charge

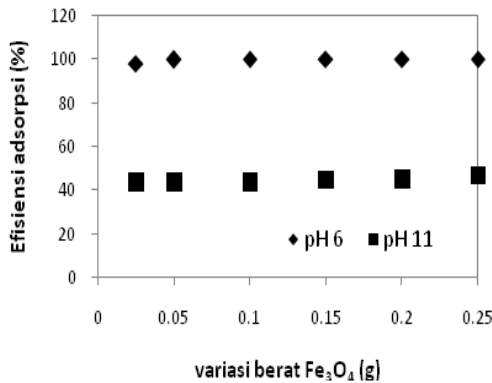
Point of Zero Charge (PZC) permukaan mineral adalah pH ketika permukaan bermuatan netral. Pada pH rendah ion H^+ lebih menyukai berada pada permukaan mineral daripada berada dalam larutan sehingga permukaan Fe_3O_4 bermuatan positif. Sebaliknya, pada pH tinggi ion H^+ lebih menyukai berada di dalam larutan sehingga permukaan Fe_3O_4 bermuatan negatif [8]. Permukaan Fe_3O_4 bermuatan positif pada pH rendah sehingga lebih mudah untuk menyerap anion. Sebaliknya pada pH tinggi Fe_3O_4 bermuatan negatif sehingga lebih mudah menyerap kation. Dalam percobaan ini, anion $Cr_2O_7^{2-}$ lebih mudah terserap pada pH 6 dibandingkan pada pH 11. Hal ini disebabkan PZC dari Fe_3O_4 berada pada pH 8 (Gambar 4), hasil ini mendekati nilai 7,9 yang dilakukan penelitian sebelumnya [9].

Efek Variasi Berat Fe_3O_4

Efek variasi berat dari nanopartikel Fe_3O_4 telah dipelajari secara mendalam pada percobaan ini. Percobaan ini dilakukan pada kondisi 2 pH yang



Gambar 4. Penentuan PZC pH awal terhadap pH akhir



Gambar 5. Efek variasi berat Fe_3O_4 terhadap efisiensi adsorpsi terhadap Cr^{6+}

berbeda (pH 6 dan pH 11) dan dengan memvariasikan berat Fe_3O_4 (0 g, 0,05 g, 0,1 g, 0,15 g, 0,2 g dan 0,25 g). Berdasarkan Gambar 5 dapat disimpulkan bahwa efisiensi adsorpsi kromium meningkat dengan meningkatnya berat Fe_3O_4 .

Adsorpsi Isoterm

Studi tentang penyerapan logam berat dalam fasa cair ke fasa padat dapat dijelaskan dengan menggunakan beberapa model teori adsorpsi isoterem. Nilai yang didapatkan menjelaskan mekanisme reaksi selama proses adsorpsi. Model yang digunakan dalam percobaan ini sesuai dengan Persamaan (1) dan Persamaan (2) [10].

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + C_e} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b} \quad (2)$$

Dimana :

C_e dan q_e = Konsentrasi setimbang Cr dalam larutan (mg/L) dan dalam adsorben (mg/g),

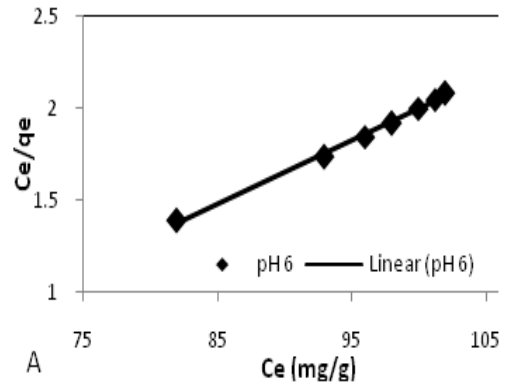
Q_0 dan b = Konstanta *Langmuir* yang berhubungan dengan kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g) dan energi adsorpsi (L/mg).

Sedangkan Persamaan Freundlich [11]

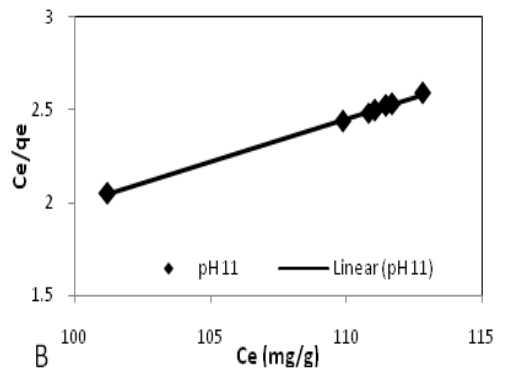
$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Tabel 1. Konstanta *Langmuir* and *Freundlich* isoterm Fe_3O_4

Name	Langmuir isotrems	Langmuir constants		
		Q^0 (mg/g)	b (L mg ⁻¹)	R^2
pH 6 Va	$C_e/q_e=0,034ce-1,453$	29,411	0,23	0,997
pH 11 Va	$C_e/Q_e=0,046qe-2,604$	21,739	0,017	0,999
Name	Freundlich isotrems	Freundlich constants		
		K (mg/g)	n (mg/L)	R^2
pH 6 Va	$\log q_e=1,848\log C_e-3,95$	3,950	0,541	0,99
pH 11 Va	$\log q_e=1,407\log C_e-2,485$	2,485	0,71	0,99



A



B

Gambar 6. *Langmuir* isoterm untuk adsorpsi Cr (IV) oleh Fe_3O_4 pada (a). pH 6, (b). pH 11.

Bentuk linier

$$\log q_e = \frac{1}{n} \cdot \log C_e + \log K \quad (4)$$

Dimana :

- n = Intensitas dari heterogenitas (mg/L)
- K = Kapasitas adsorpsi (mg/g) [10,12].

Untuk menentukan model yang sesuai untuk eksperimen adsorpsi Cr^{6+} data dimasukkan pada setiap model. Berdasarkan hasil perhitungan dapat disimpulkan bahwa model yang paling sesuai adalah model *Langmuir*. Koefisien korelasi adsorpsi mencapai 0,999 dan parameter lain tertera pada Tabel 1. Model *Langmuir* menyimpulkan bahwa adsorpsi Cr^{6+} terjadi pada permukaan yang homogen dengan lapisan tunggal tanpa adanya interaksi dengan ion adsorben [4]. Dengan demikian penerapan model *Langmuir Isoterm* terhadap Cr^{6+} pada permukaan Fe_3O_4 telah terverifikasi [7] seperti diperlihatkan pada Gambar 6.

Studi Kinetika

Dalam percobaan ini dibandingkan dua model kinetika adsorpsi. Studi kinetika bertujuan untuk mengetahui variabel mempengaruhi sistem eksperimen.

Kinetika adsorpsi dihitung dengan menggunakan persamaan kinetika *Pseudo First Order* dan *Pseudo Second Order* sesuai dengan Persamaan (5) dan Persamaan (6) [5,10].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (5)$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots (6)$$

Dimana:

- qt = jumlah Cr⁶⁺ yang teradsorpsi pada adsorben pada setiap waktu t (mg/g),
- qe = adsorpsi logam perberat adsorben (mg/g)
- k₁, k₂ = secara berurutan adalah kostanta laju kesetimbangan *first order* dan *second order* [4,5].

Dari hasil percobaan yang didapatkan tertera pada Tabel 2, dapat disimpulkan proses adsorpsi pada percobaan sesuai dengan model laju *second order* dengan faktor korelasi 0,993 untuk pH 6 dan 0,994 untuk pH 11. Dari Gambar 7 dapat kita lihat laju adsorpsi Fe₃O₄ terhadap Cr⁶⁺ cukup tinggi pada awalnya, kemudian secara perlahan mencapai kesetimbangan pada 60 menit. Dalam percobaan ini penghitungan kapasitas adsorpsi pada kesetimbangan (qe) pada variasi pH yaitu pH 6 dan pH 11 adalah 58,82 mg/g dan 50 mg/g yang mendekati

Tabel 2. Konstanta laju model kinetika adsorpsi pada variasi pH

pH	Pseudo first order		Pseudo second order		
	K ₁	R ²	K ₂	k ₂ q _e ²	R ²
6.0	0,001	0,885	0,0028	9,7087	0,993
11.0	0	0,624	0,004878	12,195	0,994

eksperimen yaitu 59,9 mg/g dan 49,40 mg/g. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa model *pseudo second order* dapat diterapkan untuk memperkirakan kinetika adsorpsi dari adsorben Fe₃O₄ karena mempunyai jumlah sisi aktif yang sesuai pada permukaannya.

Efek pH Terhadap Adsorpsi

Berdasarkan data yang didapatkan pada percobaan, mekanisme adsorpsi dapat dijelaskan bahwa *PZC* dari Fe₃O₄ adalah 8, ketika pH lebih rendah dari nilai *PZC* (pH 6 pada percobaan), kondisi ini disebut dengan "dibawah *PZC*". Dibawah *PZC*, larutan yang bersifat asam mendonorkan proton (H⁺) yang lebih banyak dari pada ion OH⁻, sehingga permukaan adsorben bermuatan positif dan menarik anion [8]. Anion (Cr₂O₇²⁻) terikat secara elektrostatik dengan permukaan adsorben. Sebaliknya, jika diatas *PZC* permukaan adsorben bermuatan negatif sehingga menarik kation tetapi menolak anion. Oleh karena itu pada pH 11, Fe₃O₄ sulit untuk menarik ion Cr₂O₇²⁻, sehingga terjadi penurunan kapasitas adsorpsi dari Fe₃O₄.

KESIMPULAN

Nanopartikel magnetik Fe₃O₄ telah disintesis dengan menggunakan metode presipitasi. Sifat magnetik dan morfologi dari nanopartikel Fe₃O₄ telah dipelajari. Hasil analisis *XRD* menyatakan bahwa nanopartikel yang telah disintesis identik dengan magnetik Fe₃O₄ dan cocok dengan *JCPDS-ICDD* No. 030863. Tetapi terlihat

beberapa puncak pengotor dari γ-Fe₂O₃ yang cocok dengan *JCPDS-ICDD* No. 391346. Berdasarkan foto dari *SEM*, dapat disimpulkan bahwa Fe₃O₄ yang telah disintesis mempunyai sistem amorf dengan ukuran rata-rata aglomerasi berkisar 100 nm. Dari hasil analisis *VSM* disimpulkan bahwa nanopartikel Fe₃O₄ yang disintesis adalah superparamagnetik, dengan momen saturasi 58,42 emu/g.

Berdasarkan percobaan yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa nanopartikel Fe₃O₄ adalah adsorben yang efektif untuk menyerap Cr⁶⁺ dari dalam larutan, yang telah terverifikasi pada tes laboratorium. Efisiensi penyerapan sangat bergantung pada kondisi pH, yang telah disimpulkan dengan membandingkan antara 2 pH yang berbeda yaitu pH 6 dan pH 11. Berdasarkan data hasil percobaan penyerapan Cr⁶⁺ oleh Fe₃O₄ sesuai dengan model *Langmuir* isoterm. Dengan menggunakan persamaan *Langmuir* didapatkan nilai kapasitas adsorpsi (Q₀) Fe₃O₄ adalah 29,411 mg/g untuk pH 6 dan 21,739 mg/g untuk pH 11. Kapasitas adsorpsi meningkat dengan meningkatnya waktu pengocokan dan jumlah adsorben. Mekanisme kinetika adsorpsi sesuai dengan model persamaan *Pseudo Second Order* dengan laju adsorpsi pada pH 6 adalah 9,7087 mg/g dan untuk pH 11 adalah 12,1951 mg/g.

DAFTAR ACUAN

- [1]. MADHUMITA BHAUMIK, B. ARJUN MAITY, C.V.V. RINIVASU and D. MAURICES. ONYANGO, *Journal Hazardous of Material*, **190** (2011) 381-390
- [2]. EUROPEAN COMMISSION DG ENV. E3, Heavy Metals in Waste, Project ENV.E.3/ETU/2000/0058, *Final Report*, (2002)
- [3]. S. J. BARAL, Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution using Various Adsorbents, *Thesis Institute of Minerals and Materians Technology*, (2007)
- [4]. ZHAO YONG-GANG, SHEN HAO-YUA, PAN SHENG-DONGA, HU MEI-QIN, *Journal of Hazardous Materials*, **182** (2010) 295-302
- [5]. E. DEMIRBAS, M. KOBYA, E. SENTURK, T OZKAN, *Water SA*, **30** (2004) 533-540
- [6]. S. HENA. *Journal Hazardous of Material*, **181** (2010) 474-479
- [7]. M. NAMDEO and S.K. BAJPAI, *EJEAFChe*, **8** (5) (2009) 367-381
- [8]. E.TOMBACZ, A.MAJZIK, Z.S.HORVAT, E. ILLES, *Romanian Reports in Physics*, **58** (2006) 281-286
- [10]. L.K. WANG, J.H. TAY. STL. TAY, *Eviromental Bioengineering*, Hana Press, New York, **11** (2009)
- [11]. M. NAMEI, M.R.A. MOGHADAM and M. ARAMI, *Int. J. Environ, Sci. Tech*, **5** (2008) 161-168