

Adsorpsi Logam Tembaga (Cu), Mangan (Mn) dan Nikel (Ni) dalam Artificial Limbah Cair dengan Menggunakan Nanopartikel Magnetit (Fe_3O_4)

Diah Mahmuda, Nurhidayati Sakinah, dan Edi Suharyadi*

Jurusan Fisika, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia
Sekip Utara PO BOX BLS.21 Yogyakarta 55281, Indonesia

*Corresponding Author : esuharyadi@ugm.ac.id

Received 30-05-2014, Revised 24-06-2014, Accepted 15-07-2014, Published 31-10-2014

ABSTRACT

Magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles have been successfully synthesized using co-precipitation method and have been used for removing Cu, Mn and Ni metals ions from artificial wastewater. Ability of removing metal ions with Fe_3O_4 against pH, adsorbent particle size, readsorption and by addition of Polyethylene Glycol (PEG-4000) as coating agent of adsorbent have been studied. The adsorption process was found to be pH-dependent. Maximum adsorption at pH 12 for most of the metal ions with percent of sorption Cu 99.79%, Ni 69.83% and Mn 44.53%. Using adsorbent with 12 nm of particles size, readsorption process and by addition of Polyethylene Glycol (PEG-4000) as coating agent of adsorbent also made the ability of removing metals ions increasing. Preliminary results indicate that magnetite nanoparticles may be used as an adsorbent for removal of Cu, Mn and Ni from wastewater.

Keywords: nanoparticle, adsorption, metal ion, adsorbent, Fe_3O_4

ABSTRAK

Nanopartikel magnetit (Fe_3O_4) telah berhasil disintesis menggunakan metode kopresipitasi dan digunakan sebagai adsorben untuk menurunkan kadar ion logam Cu, Mn dan Ni dalam artificial limbah. Pengaruh pH larutan, ukuran partikel adsorben, readsorpsi (pengulangan), dan pelapisan adsorben dengan Polyethylene glycol (PEG-4000) dengan perbandingan massa 1:1 terhadap penurunan kadar logam telah dilakukan dalam penelitian ini. Prosentase penurunan kadar logam Cu^{+2} , Mn^{+2} dan Ni^{+2} diketahui meningkat seiring dengan peningkatan pH. Penurunan kadar logam maksimum terjadi pada pH 12 (kondisi basa) masing-masing untuk Cu 99,79%, Ni 69,83% dan Mn 44,53%. Selain itu, penggunaan adsorben Fe_3O_4 dengan ukuran 12 nm juga lebih efektif menyerap logam lebih banyak daripada Fe_3O_4 dengan ukuran 80 μm . Peningkatan penyerapan logam juga tampak saat dilakukan proses pengulangan (readsorpsi) dan saat menggunakan adsorben yang dilapisi dengan PEG. Hasil penelitian ini mengindikasikan bahwa nanopartikel Fe_3O_4 dapat digunakan sebagai salah satu adsorben untuk menurunkan kadar logam Cu, Mn dan Ni dalam limbah cair.

Kata kunci: nanopartikel, adsorpsi, ion logam, adsorben, Fe_3O_4

PENDAHULUAN

Penelitian nano-teknologi di bidang lingkungan khususnya penanggulangan pencemaran logam berat menarik perhatian besar pada adsorben berbasis nanopartikel karena lebih murah dari sisi biaya, lebih efisien waktu, mudah diproduksi serta terbukti mampu menanggulangi pencemaran air oleh logam berat. Salah satu nanopartikel yang menjadi fokus dalam menangani masalah pencemaran air oleh logam berat adalah nanopartikel magnetik Fe_3O_4 (magnetit) ^[1].

Magnetit dipilih karena memiliki sifat magnetik yang kuat. Sifat magnetiknya sebagian besar dipengaruhi oleh morfologi, ukuran dan karakteristik fisika dari partikel tunggal, dan interaksi antarmuka. Untuk partikel dengan ukuran kurang dari 30 nm, magnetit menunjukkan sifat-sifat super paramagnetik. Selain itu luas permukaan partikel yang besar juga menjadi salah satu keunggulan nanopartikel magnetik sehingga memiliki kapasitas besar untuk mengadsorpsi ion logam berat ^[2]. Karena sifatnya yang mudah teroksidasi, magnetit seringkali dimodifikasi dengan dilapisi menggunakan polimer atau silika ^[3].

Logam seperti Cu, Mn dan Ni sangat sedikit diteliti dan sangat sulit ditemukan diberbagai literatur. Pada penelitian ini dilakukan proses adsorpsi logam Cu, Mn dan Ni menggunakan adsorben nanopartikel magnetit. Tujuannya adalah untuk melihat efektifitas penggunaan nanopartikel magnetit dalam mengadsorpsi ion logam Cu, Mn, dan Ni, dibawah pengaruh variasi ukuran partikel magnetit (80 μm dan 12 nm), pH (5; 9; 12), pengaruh readsorpsi, dan pelapisan magnetit dengan *Polyethylene glycol* (PEG-4000) dengan perbandingan massa 1:1.

METODE

Adsorben Fe_3O_4

Proses sintesis nanopartikel Fe_3O_4 dilakukan dengan melarutkan $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ dan $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ke dalam H_2O (aquades). Selanjutnya, ke dalam larutan tersebut ditambahkan larutan NH_4OH 10 % secara perlahan dan diaduk diatas magnetik stirrer pada suhu 60 C dengan kecepatan aduknya 450 rpm. Larutan Fe_3O_4 kemudian dicuci dengan aquades sampai bau dari NH_4OH hilang. Selanjutnya dilakukan proses dekantasi (pengendapan) dengan bantuan medan magnet eksternal agar proses pengendapan dapat dilakukan dengan lebih cepat. Endapan selanjutnya dikeringkan di dalam furnace pada suhu 80 C selama 2 jam. Sampel yang kering kemudian dianalisis ukuran butir, struktur kristal, dan sifat kemagnetannya menggunakan *Transmission electron microscopy* (TEM), *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM).

Serapan Logam Cu, Mn dan Ni

Proses serapan logam dalam *artificial* limbah dilakukan dengan melarutkan 0,4 gram Fe_3O_4 kedalam 80 ml limbah cair kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Diawal proses pengadukan, larutan diberi NH_4OH dengan kadar yang disesuaikan dengan kondisi pH untuk masing-masing sampelnya. Larutan yang terbentuk selanjutnya diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan waktu pengadukan 3 jam dan kondisi suhu ruang. Setelah proses pengadukan selesai, larutan diletakkan di atas magnet permanen selama satu jam. Selanjutnya, larutan yang telah dipisahkan dari endapan disaring dengan kertas saring, kemudian di AAS. Untuk sampel dengan variasi ukuran butir partikel (80 μm dan 60 nm) , readsorpsi, dan pelapisan magnetit dengan PEG-4000 dengan perbandingan massa 1:1,

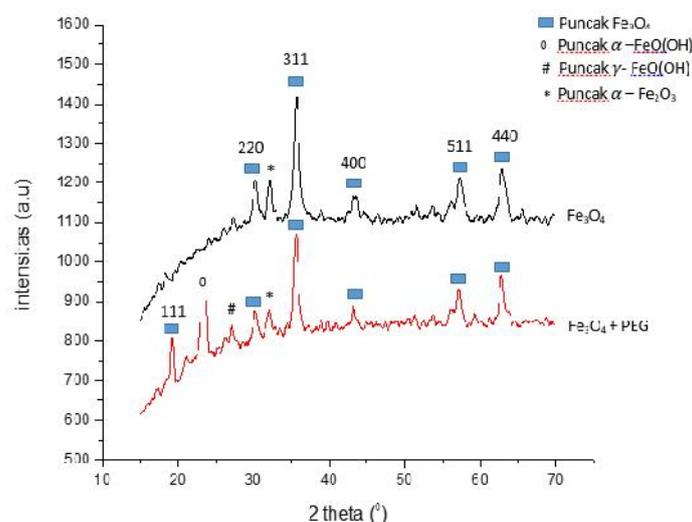
indikator lain dibuat tetap yaitu pada kondisi pH 9, suhu ruang, dan lama pengadukan 3 jam. Selanjutnya, prosentase penurunan kadar logam dihitung dengan rumus berikut.

$$\% \text{ penurunan} = \frac{\text{kadar awal} - \text{kadar akhir}}{\text{kadar awal}} \times 100\% \quad (1)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

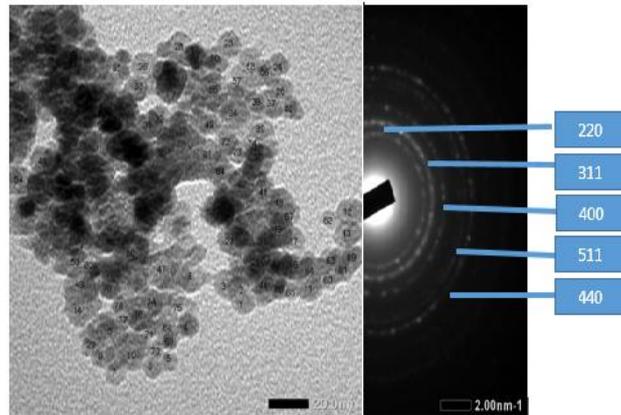
Hasil XRD pada gambar 1. menunjukkan indikasi terbentuknya fasa Fe_3O_4 didalam sampel. Indikasi tersebut didasarkan pada nilai parameter kekisi yang diestimasi dari sudut $2\theta = 35,68^\circ$ yaitu pada puncak utama dengan indeks 311. Dari hasil estimasi diperoleh nilai parameter kekisi 8,34 Å dan jarak antar antar bidang kristalnya 0,251 nm, nilai parameter kekisi ini mendekati nilai parameter referensi kekisi Fe_3O_4 pada keadaan bulk (8,397 Å)^[4]. Indikasi terbentuknya fasa Fe_3O_4 pada sampel ini juga diperkuat dengan munculnya beberapa puncak difraksi lain dengan indeks miller (220), (400), (511) dan (440). Puncak difraksi dengan indeks miller tersebut merupakan indeks khas dari struktur spinel Fe_3O_4 yang selalu muncul dalam difraktogram XRD bahan Fe_3O_4 . Ketika penambahan PEG kedalam sampel Fe_3O_4 terbentuk fasa $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) dan fasa lain, yang muncul pada sudut $2\theta = \sim 23,44^\circ$ yang ditunjukkan dengan (tanda O) yang merupakan $\alpha - \text{FeO(OH)}$ dan pada sudut $2\theta = \sim 26,95^\circ$ yang ditunjukkan dengan (tanda #) merupakan $\gamma - \text{FeO(OH)}$.

Kemunculan fasa lain selain Fe_3O_4 pada puncak difraksi pada kisaran sudut $2\theta = 32^\circ$ yang ditunjuk dengan (tanda *) dalam sampel Fe_3O_4 menunjukkan kehadiran fasa $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) di dalam bahan Fe_3O_4 . Fe_2O_3 merupakan material antiferromagnetik dengan struktur heksagonal dan terbentuk di dalam sampel yang diprediksi sebagai akibat proses oksidasi Fe_3O_4 . Namun, secara kualitatif dapat diprediksi bahwa keberadaan fasa $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ didalam sampel Fe_3O_4 hanya dalam kadar yang cukup kecil. Hal ini dapat dikaji dari pola difraksi yang dihasilkan hanya dalam intensitas yang kecil. Selain itu, sampel yang diperoleh dari proses sintesis ini juga didominasi oleh warna hitam pekat yang menunjukkan ciri khas bahan Fe_3O_4 , sedangkan $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ memiliki penampilan fisis yang dicirikan dengan warna coklat [5].



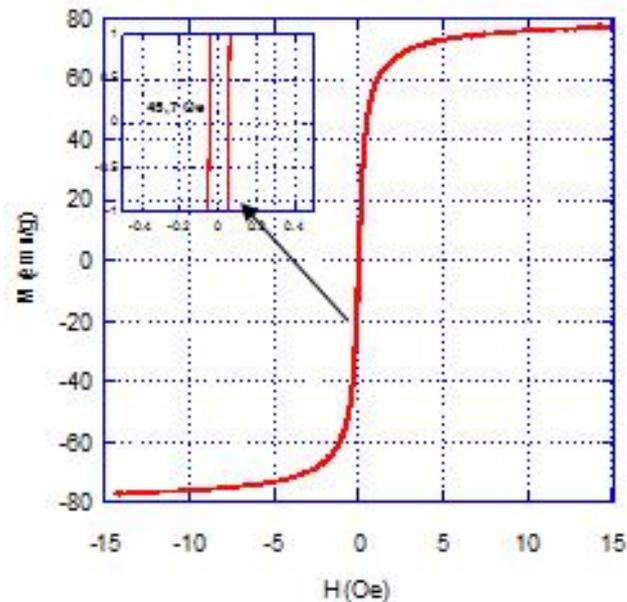
Gambar 1. (color online) Hasil XRD perbandingan Fe_3O_4 dengan $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{PEG}$ (Polyethylene Glycol) [4]

Hasil TEM pada Gambar 2 menunjukkan bahwa ukuran partikel tidak merata. Distribusi ukuran partikel paling banyak pada ukuran partikel 12 nm. Pada gambar bagian kanan terlihat adanya bentuk cincin-cincin. Garis putus-putus pada pola cincin menunjukkan terjadinya difraksi, sehingga dapat diidentifikasi indeks miller dari cincin paling dalam sampai terluar berturut-turut (220), (311), (400), (511) dan (440). Hasil TEM ini sama seperti yang diperoleh pada hasil XRD.



Gambar 2. (color online) Hasil TEM nanopartikel Fe_3O_4 [4]

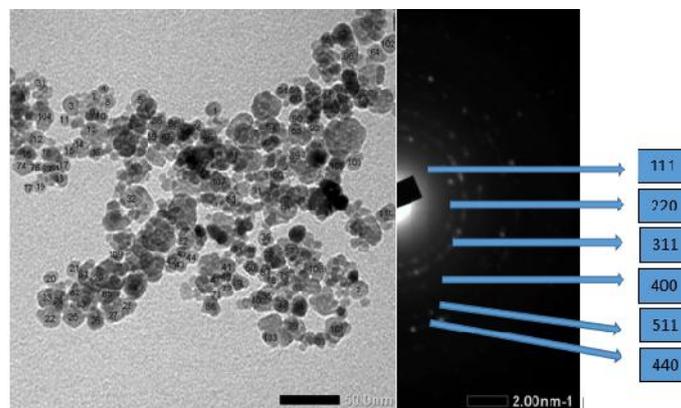
Berdasarkan hasil VSM diperoleh kurva loop histeresis untuk sampel Fe_3O_4 seperti pada Gambar 3. dengan nilai medan koersif 47,5 Oe. Pengukuran sifat kemagnetan yang disajikan dalam bentuk kurva loop histeresis memberikan informasi bahwa nanopartikel magnetit Fe_3O_4 yang disintesis ini memiliki sifat superparamagnetik, hal ini dapat dilihat dari bentuk kurva superparamagnetik. Sampel Fe_3O_4 ini memiliki magnetisasi remanen sebesar 7,846 emu/g dan magnetisasi saturasi (M_s) sebesar 77,16 emu/g. Magnetisasi saturasi yang diperoleh ini jauh lebih kecil daripada material bulknya yang memiliki magnetisasi saturasi $M_s \sim 98$ emu/g.



Gambar 3. (color online) Kurva hysteresis loop Fe_3O_4 [2]

Sifat superparamagnetik dari nanopartikel Fe_3O_4 membuatnya sangat rentan terhadap medan magnet luar, dengan memberikan sedikit medan magnet nanopartikel dapat mengalami magnetisasi saturasi [6]. Dengan sifat yang mudah termagnetisasi maka nanopartikel Fe_3O_4 merupakan material soft magnetic [7].

Sampel Fe_3O_4 dilapisi dengan PEG dan dikarakterisasi dengan TEM yang ditunjukkan pada Gambar 4. Hasilnya, ukuran partikel dari Fe_3O_4 + PEG lebih kecil dibandingkan dengan ukuran partikel Fe_3O_4 yaitu berukuran 11 nm. Sampel PEG disini berfungsi sebagai *template* yang berperilaku sebagai surfaktan. Penambahan PEG ke dalam sampel membuat partikel Fe_3O_4 terjebak di dalam rantai PEG sehingga pertumbuhan kristalnya terhalangi. Pada gambar bagian kanan Gambar 4 juga terlihat adanya bentuk cincin-cincin. Garis putus-putus pada pola cincin menunjukkan terjadinya difraksi, sehingga dapat diidentifikasi indeks millernya. Hasilnya sama dengan yang diperoleh dari hasil XRD.



Gambar 4. (color online) Hasil TEM Fe_3O_4 + PEG [4]

3. 1. Serapan Logam Cu, Mn dan Ni

Pengaruh pH

Tabel 1. Menunjukkan pengaruh pH terhadap penurunan kadar logam yang diserap oleh nanopartikel Fe_3O_4 . Dalam penelitian ini, pH *artificial* limbah dikondisikan mewakili pH asam dan basa. Prosentase penurunan kadar logam Cu^{+2} , Mn^{+2} dan Ni^{+2} meningkat seiring dengan peningkatan pH. Penurunan kadar logam maksimum terjadi pada pH 12 (kondisi basa) masing-masing untuk Cu 99,79%, Ni 69,83% dan Mn 44,53%. Hal ini dapat terjadi karena adsorben Fe_3O_4 memiliki *pH at the Point of Zero Charge* (pHpzc). pHpzc adalah pH ketika permukaan adsorben bermuatan netral. Berdasarkan data yang diperoleh dari literatur, Fe_3O_4 memiliki pHpzc sebesar 6,3. Di bawah nilai tersebut, permukaan Fe_3O_4 bermuatan positif dan anion dari logam akan diadsorpsi secara elektrostatik oleh permukaan Fe_3O_4 sedangkan diatas nilai tersebut, permukaan Fe_3O_4 bermuatan negatif dan kation akan diadsorpsi oleh permukaan Fe_3O_4 [8].

Tabel 1. Pengaruh pH

No	Parameter	Raw material (A)		pH		
				5	9	12
1	Cu	396,929	Rata – rata	37,242	1,172	0,847
			Prosentase penurunan (%)	90,62	99,70	99,79
2	Ni	240,132	Rata – rata	195,84	102,902	72,458
			Prosentase penurunan (%)	18,44	57,15	69,83
3	Mn	443,952	Rata – rata	425,652	326,292	246,243
			Prosentase penurunan (%)	4,12	26,50	44,53

Pengaruh Ukuran Partikel

Tabel 2. Menunjukkan hasil pengujian pengaruh variasi ukuran partikel Fe_3O_4 terhadap penurunan kadar logam. Adsorben Fe_3O_4 dengan ukuran 12 nm mempunyai kemampuan menyerap logam Cu, Mn dan Ni lebih banyak daripada Fe_3O_4 dengan ukuran 80 μm . Hal ini dikarenakan ukuran partikel yang kecil memiliki luas permukaan kontak yang lebih besar sehingga lebih banyak logam yang diadsorpsi oleh permukaan adsorben ^[8].

Tabel 2. Pengaruh Ukuran Partikel

No	Parameter	Raw material (A)		Ukuran Partikel Fe_3O_4	
				12 nm	80 μm
1	Cu	396,929	Rata – rata	1,172	4,363
			Prosentase penurunan (%)	99,70	98,90
2	Ni	240,132	Rata – rata	102,902	156,325
			Prosentase penurunan (%)	57,15	34,90
3	Mn	443,952	Rata – rata	326,292	402,063
			Prosentase penurunan (%)	26,50	9,44

Pengaruh Readsorpsi

Readsorpsi merupakan proses adsorpsi berulang. Pada penelitian ini adsorpsi dilakukan sebanyak dua kali pada kondisi yang sama yaitu pH larutan 9 dan waktu pengadukan 3 jam.

Pada proses adsorpsi pertama, kadar awal logam Cu, Mn dan Ni masing-masing sebesar 1,172 ppm, 326,292 ppm dan 102,902 ppm, berhasil diturunkan menjadi 0,014 ppm, 213,591 ppm dan 27,757 ppm pada proses adsorpsi kedua. Peningkatan penyerapan logam pada proses adsorpsi kedua mencapai 100%. Hasil penelitian ini memberikan informasi bahwa semakin banyak proses pengulangan, penurunan kadar logam yang terlarut semakin besar.

Tabel 3. Pengaruh Readsorpsi

No	Parameter	Raw material (A)		Adsorpsi	
				Pertama	Kedua
1	Cu	396,929	Rata – rata	1,172	0,014
			Prosentase penurunan (%)	99,70	99,99
2	Ni	240,132	Rata – rata	102,902	27,757
			Prosentase penurunan (%)	57,15	88,44
3	Mn	443,952	Rata – rata	326,292	213,59
			Prosentase penurunan (%)	26,50	51,89

Pengaruh Pelapisan Adsorben Fe₃O₄ dengan PEG

PEG berfungsi sebagai *template*, yang membungkus partikel sehingga tidak terbentuk agregat lebih lanjut, dikarenakan PEG menempel pada permukaan partikel dan menutupi ion positif yang bersangkutan untuk bergantung dan membesar, sehingga pada akhirnya akan diperoleh partikel dengan bentuk bulatan yang seragam^[9]. Oleh karena itu, Fe₃O₄ yang dilapisi dengan PEG mengadsorpsi ion logam lebih baik dibandingkan dengan Fe₃O₄ yang tidak dilapisi PEG. Peningkatan penyerapan ion logam yang baik tampak pada penyerapan ion logam Ni semula prosentase penurunannya sebesar 57,15% meningkat menjadi 88,54 % dan Mn semula prosentase penurunannya 26,50 meningkat hingga dua kali lipatnya. Sedangkan pada ion logam Cu, penggunaan Fe₃O₄ yang dilapisi dengan PEG tidak terlalu berpengaruh secara signifikan.

KESIMPULAN

Nanopartikel Fe₃O₄ (magnetit) secara efektif dapat digunakan sebagai adsorben untuk menurunkan kadar ion logam Cu, Mn dan Ni dalam artificial limbah. Prosentase penurunan kadar ion logam sangat dipengaruhi oleh pH. Penurunan kadar logam maksimum terjadi pada pH 12 (kondisi basa) masing-masing untuk Cu 99,79%, Ni 69,83% dan Mn 44,53%. Selain itu, penggunaan adsorben Fe₃O₄ dengan ukuran 12 nm juga lebih efektif menyerap logam lebih banyak daripada Fe₃O₄ dengan ukuran 80 µm. Proses pengulangan (readsorpsi) dan pelapisan dengan PEG juga meningkatkan kemampuan nanopartikel Fe₃O₄ dalam mengadsorpsi ion logam sehingga persentase penurunan kadar logam juga mengalami peningkatan yang signifikan.

DAFTAR PUSTAKA

- 1 Wang X. S., Zhu L., Lu H. J., Surface properties and adsorption of Cu (II) on nanoscale magnetite in aqueous solutions, *Journal of Desalination*, vol. 276, 2011, pp. 154-160.
- 2 Riyanto A., Sintesis nanopartikel Fe₃O₄ (magnetit) dan potensinya sebagai bahan material aktif pada permukaan sensing biosensor berbasis surface Plasmon resonance (SPR), *Thesis*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 2012.
- 3 Gao M., Li W., Dong J., Zhang Z., Yang B., Synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ @SiO₂ core-shell composite nanoparticles, *World Journal of Condensed Matter Physic*, vol. 1, 2011, pp. 49-54.

- 4 Nuzully S., Karakteristik sifat kemagnetan pada Polyethene Glycol (PEG) – coated nanopartikel magnetit untuk pengikat DNA, *Thesis*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 2013.
- 5 Carlos L., Einschlag F.S.G., Gonzales M.C., Martire D.O., Applications of magnetite nanoparticles for heavy metal removal from wastewater: Article, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 2013.
- 6 Larraza I., Gonzales M.L., Corrales T., Marcelo G., Hybrid Materials: Magnetite-Polyethylenimine-Montmorillonite, as magnetic adsorbents for Cr (VI) water treatment, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 385, 2012, pp. 24-33.
- 7 Peterson M.L., White A.F., Brown G.E., Parks G.A., Surface passivation of magnetite by reaction with aqueous Cr (VI): XAFS and TEM results, *Environ. Sci. Technol*, vol. 31, 1999, pp. 1573-1576.
- 8 Lu A.H., Salabas E.L., Schuth F., Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application: A review, *Angew. Chem*, vol. 46, 2007, pp. 1222-1244.
- 9 A.Yan, X. Liu, G. Qiu, H. Wu, R. Yi, N. Zhang, J. Xu, Solvothermal synthesis and characterization of size- nanocomposite, *J. Env. Sci. Technol*, vol. 44, 2010, pp. 1927-1933.
- 9 Lu A.H., Salabas E.L., Schuth F., Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application: A review, *Angew. Chem*, vol. 46, 2007, pp. 1222-1244.