



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
  - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
  - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar Unand.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Unand.

**MODIFIKASI SINTESIS MAGNETIT NANOPARTIKEL DARI  
BATUAN BESI SUNGAI LASI KABUPATEN SOLOK DAN  
APLIKASINYA DALAM PENYERAPAN Cr(VI)**

**TESIS**



**VIKO LADELTA  
0921207030**

**PROGRAM PASCASARJANA  
UNIVERSITAS ANDALAS  
2011**

# Modifikasi Sintesis Magnetit Nanopartikel Dari Batuan Besi Sungai Lasi Kabupaten Solok dan Aplikasinya dalam Penyerapan Cr(VI)

Oleh: Viko Ladelta

(dibawah bimbingan Syukri Arief dan Syukri Darajat)

## RINGKASAN

Menurut perkiraan, cadangan besi di Lubuk Selasih Kabupaten Solok saja melebihi lima juta ton yang sebagian besarnya memiliki kandungan besi lebih dari 60 %. Magnetit nanopartikel memiliki aplikasi yang lebih luas dan nilai ekonomis lebih tinggi daripada magnetit dalam struktur bongkahan (*bulk structure*), mulai dari bidang biomedis, katalis, sensor, *giant magneto resistance* (GMR), penyimpanan data, pigmen, *magnetic resonance imaging* (MRI), dan *ferrofluida*. Ladelta *et.al* (2009) telah berhasil mensintesis nanopartikel magnetit dari batuan besi menggunakan hidrazin. Namun kemurnian dari nanopartikel magnetit yang dihasilkan belum dapat dipastikan dan reduktor yang digunakan masih relatif mahal.

Penelitian ini bertujuan: 1) Memodifikasi proses sintesis magnetit nanopartikel oleh Ladelta *et.al* (2009) dengan menggunakan serbuk gergaji sebagai reduktor, HCl sebagai pelarut, pH awal 1, peningkatan pH dengan cepat, pengadukan 700 rpm, suhu 60° C dan melakukan pengendapan selektif dan menerapkan pengendapan selektif untuk mendapatkan hasil yang lebih murni dengan reduktor yang lebih murah dan ramah lingkungan. 2) Mengaplikasikan nanopartikel magnetit yang dihasilkan untuk penyerapan Krom (VI) dalam air limbah sintetis.

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Juli sampai Januari 2010 di laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas. Karakterisasi menggunakan peralatan SEM di laboratorium Pusat Studi Geologi Bandung, XRD serta VSM dilakukan di PTBIN Badan Tenaga Atom Nasional (BATAN), Serpong, Tangerang. Bahan untuk penelitian ini adalah Batuan besi dari Sungai Lasi, Solok, Serbuk gergaji sebagai reduktor, dan Kalium Kromat ( $K_2CrO_4$ ) sebagai sumber Cr(VI)

Proses yang digunakan adalah jalur parsial reduksi dan ko-presipitasi. Batuan sampel didestruksi dengan 100 mL HCl 6 M. Pengendapan selektif dilakukan pada pH 3,5-4. Endapan cokelat besi (III) hidroksida dilarutkan kembali dengan HCl 2 M hingga pH 1 baru dilanjutkan dengan reduksi sebagian  $Fe^{3+}$  oleh serbuk gergaji selama 4 jam, didekantasi dan filtratnya diendapkan menggunakan basa. Massa serbuk gergaji divariasikan mulai dari 0,05;0,01;0,5;dan 1 gram, demikian juga jenis basanya yaitu KOH 6 M dan  $NH_4OH$ . Kontrol dibuat dengan cara yang sama kecuali tidak memakai serbuk gergaji.

Semua percobaan adsorpsi dilakukan pada pH 2,5, volum larutan standar Cr(VI) 20 mL, variasi konsentrasi 50 mg/L dan 100 mg/L, massa magnetit 0,1 gram dan variasi waktu kontak 15 menit, 30 menit dan 60 menit sambil diaduk dengan kecepatan 300 rpm. Nanopartikel magnetit yang diujikan adalah magnetit yang dihasilkan dari penggunaan 1 g serbuk gergaji.

Keuntungan dari penggunaan HCl yaitu jumlah oksida logam yang terdestruksi jauh lebih banyak dibandingkan dengan asam nitrat dengan waktu destruksi 2 kali lebih cepat dan sifat oksidatornya lebih lemah. Magnetit nanopartikel yang diendapkan dengan KOH kristalinitasnya terlihat sangat bergantung pada jumlah serbuk gergaji

yang digunakan. Terlihat bahwa kristalinitas magnetit dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  lebih tinggi dari pada dengan  $\text{KOH}$  terutama pada penggunaan 1 g serbuk gergaji intensitas puncak karakteristik (indeks Miller 311). Batuan sampel ternyata mengandung magnetit *bulk structure* dalam jumlah yang besar. Kontrol juga mengandung maghemit ditunjukkan dengan adanya puncak 211 dan 430 sesuai standar JCPDS No. 39-1346. Foto SEM memperlihatkan partikel yang dihasilkan dari pemakaian ammonia relatif lebih halus dibandingkan dengan kontrol yang diendapkan dengan  $\text{KOH}$ .

Kejenuhan magnetisasi (*saturation magnetization* ( $M_s$ )) untuk magnetit hasil dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  adalah 87.78703 emu/g dan kontrol adalah 30.88553 emu/g. Kurva histeresis untuk kedua sampel memperlihatkan bahwa material yang dihasilkan bersifat superparamagnetik.

Pada konsentrasi awal Krom 150 ppm, sangat mengejutkan bahwa kontrol-lah yang memberikan serapan paling bagus yaitu mampu menyerap hingga 79,39% krom awal dengan waktu adsorpsi hanya 15 menit. Pada konsentrasi awal 50 ppm, kontrol mampu menyerap habis  $\text{Cr(VI)}$  (persen adsorpsi 100%) dari larutan baik pada waktu adsorpsi 15 menit, 30 menit hingga 60 menit.

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa Magnetit nanopartikel dapat dibuat dari batuan besi sebagai sumber Fe dengan memodifikasi proses sebelumnya yang dilakukan oleh Ladelata *et.al* (2009). Batuan sampel, kontrol dan hasil yang didapat terbukti mampu menyerap  $\text{Cr(VI)}$  dari larutan dalam waktu yang lebih singkat dibandingkan dengan adsorben organik. Disarankan untuk mempelajari kondisi optimum reaksi lebih lanjut.

Sesungguhnya pada penciptaan langit dan bumi dan pergantian malam dan siang terdapat tanda-tanda kekuasaan Allah bagi orang yang mau menggunakan akalanya. (Q.S Ali Imran: 190)

Banyak orang mengatakan kepintaran yang menjadikan seseorang Ilmuwan besar. Mereka keliru.. itu adalah karakter. (Albert Einstein)

Aku persembahkan karyaaku ini sebagai wujud rasa syukurku Pada Allah SWT, Rabb yang Maha Mengetahui setiap reaksi kimia, vibrasi quantum dan arus energi dalam diri hambanya. Rasa terima kasih yang mendalam Pada Papa dan Mama tercinta yang senantiasa menyayangi dengan ikhlas. Karena cahaya kasih kalian molekul-molekul kreatifitasku teraktivasi untuk menghasilkan rendemen 100%.

Kakak dan adik-adikku dengan keceriaan kalian yang tulus, katalis homogen dalam setiap perubahan entropi yang aku hadapi.

Serta orang-orang terdekat, terhubung bersamaku oleh ikatan kovalen dari hati yang murni, selalu bersedia berdiri bersamaku untuk menghadapi setiap tantangan. Semoga semua yang telah kita lakukan menjadi amal ibadah yang membahagiakan.

.....Aminn.....

## PERNYATAAN KEASLIAN TESIS

Dengan ini saya menyatakan bahwa isi tesis yang saya tulis dengan judul: “MODIFIKASI SINTESIS MAGNETIT NANOPARTIKEL DARI BATUAN BESI SUNGAI LASI KABUPATEN SOLOK DAN APLIKASINYA DALAM PENYERAPAN Cr(VI)” adalah hasil kerja/karya saya sendiri dan bukan merupakan ciplakan dari hasil kerja/karya orang lain, kecuali kutipan yang sumbernya dicantumkan. Jika di kemudian hari pernyataan ini tidak benar, maka kelulusan dan gelar yang saya peroleh menjadi batal dengan sendirinya.

Padang, 10 Februari 2011

Yang membuat pernyataan,

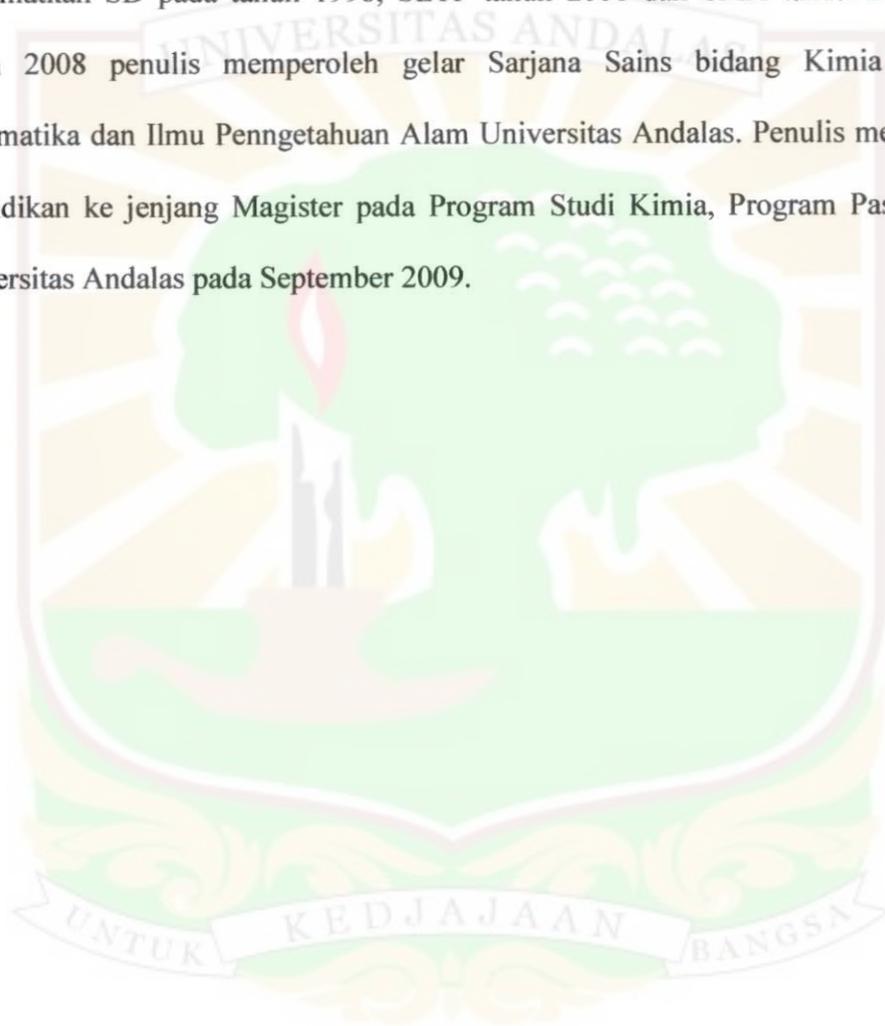


Viko Ladelta  
No.BP: 09 212 07 030



## RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan pada tanggal 17 Maret 1986 di Padang, Sumatera Barat. Sebagai anak kedua dari Ayah Muhamad Syarif Ismail dan Ibu Asni. Penulis menamatkan SD pada tahun 1998, SLTP tahun 2001 dan SMA tahun 2004. Pada tahun 2008 penulis memperoleh gelar Sarjana Sains bidang Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas. Penulis melanjutkan pendidikan ke jenjang Magister pada Program Studi Kimia, Program Pascasarjana Universitas Andalas pada September 2009.



## KATA PENGANTAR

Penulis mengucapkan puji Syukur kehadiran Allah SWT atas taufik dan hidayahnya penulis telah dapat menyelesaikan tesis ini. Tesis ini ditulis berdasarkan hasil penelitian yang berjudul “Modifikasi sintesis nanopartikel magnetit dari batuan besi Sungai Lasi Kabupaten Solok dan aplikasinya dalam terhadap penyerapan Cr(VI)”.

Pada kesempatan ini penulis menyampaikan terima kasih banyak kepada Bapak Prof. Dr. Syukri Arief, M. Eng sebagai ketua komisi pembimbing atas saran-saran, arahan dan bimbingannya selama penelitian dan penulisan tesis ini. Selanjutnya ucapan terima kasih penulis tujukan kepada Bapak Dr. Syukri Darajat, M. Si sebagai anggota komisi pembimbing yang telah memberikan saran dan kritik sehingga tesis ini terwujud.

Kepada bapak Adel Fisli dan analis di Laboratorium PTBIN BATAN yang telah membantu karakterisasi sampel diucapkan terima kasih. Bantuan dari semua pihak, baik Jurusan Kimia maupun Program Pascasarjana Unand sangat dihargai.

Akhirnya penulis berharap semoga hasil-hasil penelitian yang dituangkan dalam tesis ini akan bermanfaat dalam mengembangkan ilmu pengetahuan dalam sintesis Nanomaterial.

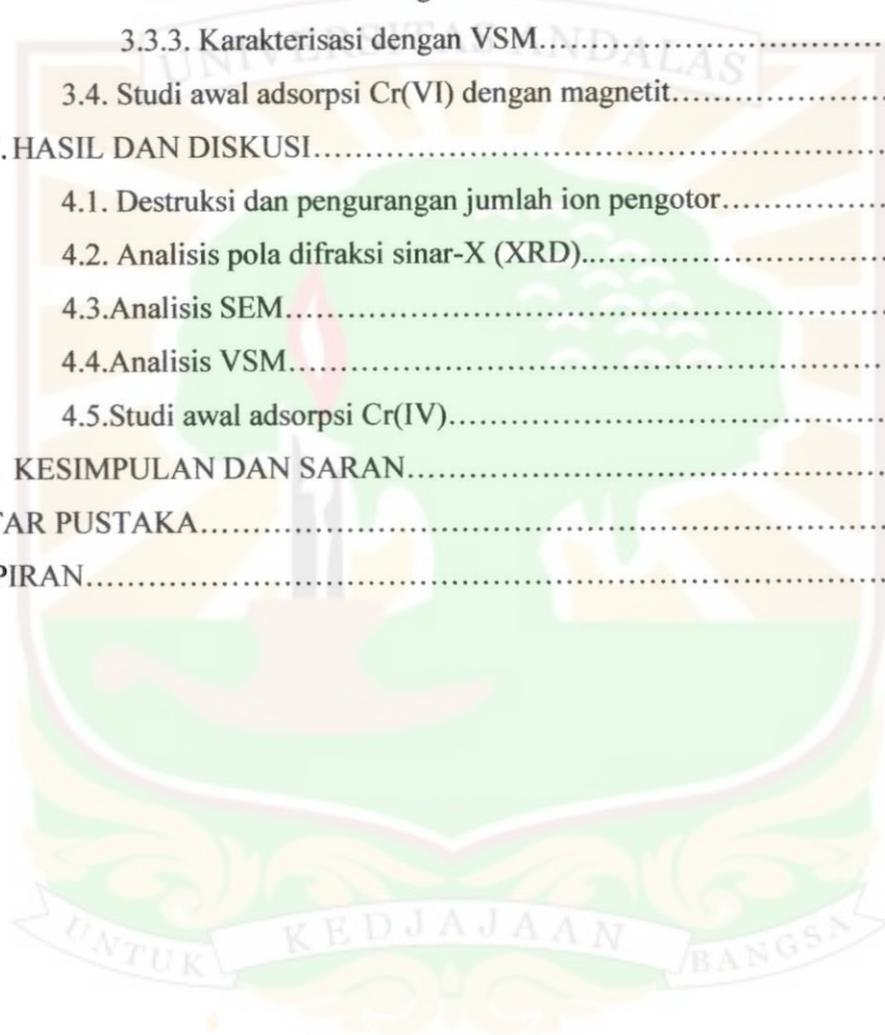
Padang, Januari 2011

Penulis

## DAFTAR ISI

	Halaman
KATA PENGANTAR.....	i
DAFTAR ISI.....	ii
DAFTAR GAMBAR.....	iv
DAFTAR LAMPIRAN.....	vi
I. PENDAHULUAN.....	1
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Rumusan masalah.....	1
1.3. Tujuan Penelitian.....	4
1.4. Manfaat Penelitian.....	5
II. TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1. Konsep nanomaterial.....	5
2.2. Besi dan oksida besi.....	6
2.3. Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).....	7
2.4. Serbuk gergaji sebagai reduktor.....	10
2.4.1. Selulosa.....	15
2.4.2. Hemiselulosa.....	16
2.4.3. Lignin.....	17
2.5. Kromium heksavalen ( $\text{Cr(VI)}$ ).....	18
2.6. Spektroskopi difraksi sinar-X (XRD).....	19
2.7. Vibrating Sample Magnetometer (VSM).....	21
2.8. Scanning Electron Microscopy (SEM).....	23
III. METODA PENELITIAN.....	24
3.1. Tempat dan Waktu Penelitian.....	26
3.2. Prosedur Penelitian.....	26
3.2.1. Alat dan bahan.....	26
3.2.1.1. Alat.....	26
3.2.1.2. Bahan.....	26

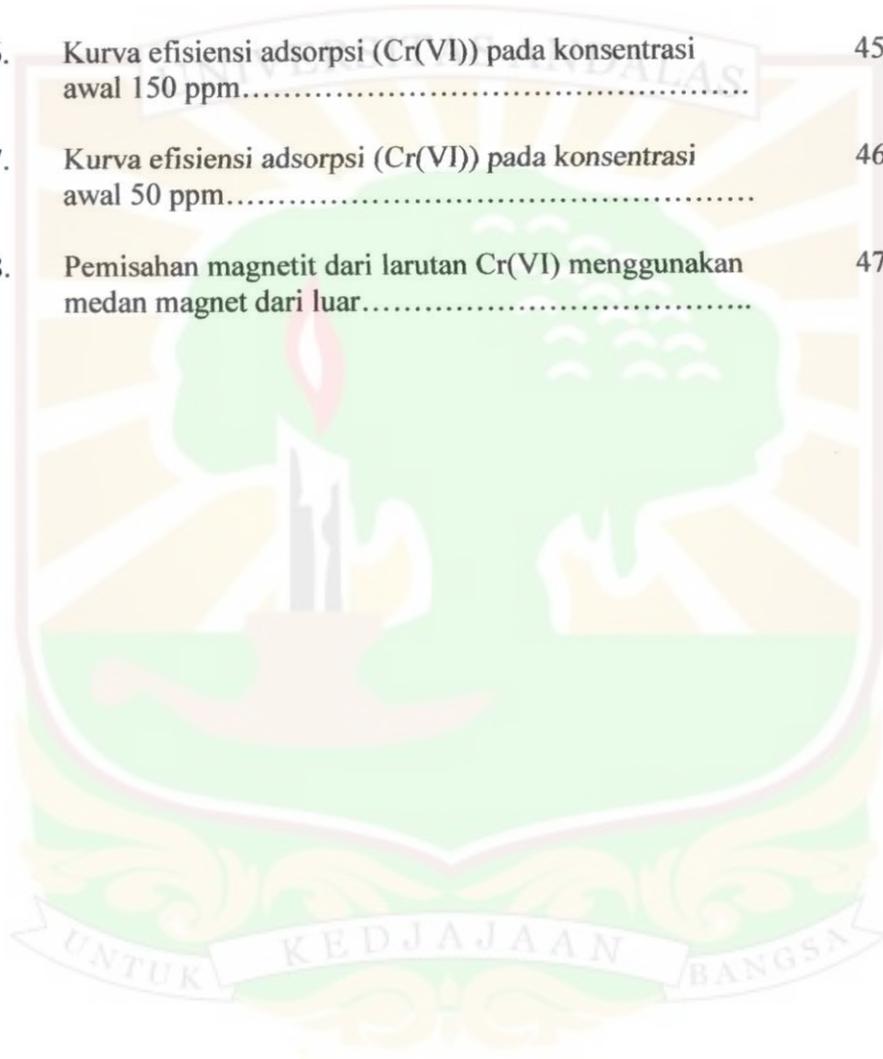
3.2.2. Proses destruksi dan pemurnian.....	27
3.2.3. Proses sintesis magnetit nanopartikel.....	27
3.2.4. Pembuatan kontrol.....	28
3.3. Karakterisasi magnetit (produk).....	28
3.3.1. Karakterisasi dengan XRD.....	29
3.3.2. Karakterisasi dengan SEM.....	29
3.3.3. Karakterisasi dengan VSM.....	29
3.4. Studi awal adsorpsi Cr(VI) dengan magnetit.....	30
IV. HASIL DAN DISKUSI.....	30
4.1. Destruksi dan pengurangan jumlah ion pengotor.....	31
4.2. Analisis pola difraksi sinar-X (XRD).....	31
4.3. Analisis SEM.....	34
4.4. Analisis VSM.....	40
4.5. Studi awal adsorpsi Cr(IV).....	42
V. KESIMPULAN DAN SARAN.....	44
DAFTAR PUSTAKA.....	50
LAMPIRAN.....	56



## DAFTAR GAMBAR

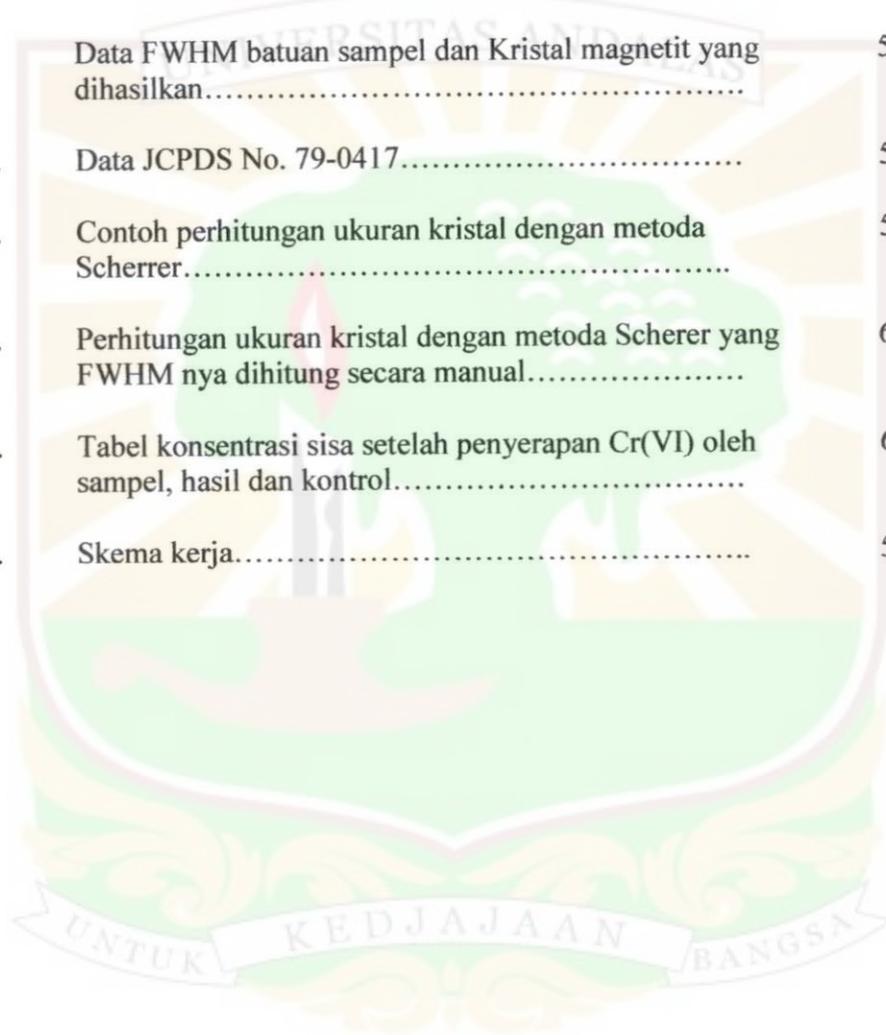
Nomor		Halaman
1.	Skema jalur pembentukan oksida besi yang umum dan jalur transformasinya berdasarkan perkiraan kondisi reaksi.....	9
2.	Struktur Kristal magnetit spinel terbalik ( <i>inverse spinel</i> ) dengan rongga-rongga oktahedral dan tetrahedral.....	11
3.	Struktur rantai selulosa yang terdiri dari monomer glukosa.....	16
4.	Struktur hemiselulosa dengan rantai bercabang.....	18
5.	Struktur senyawa Kalium kromat (Cr mempunyai bilangan oksidasi VI).....	20
6.	Skema peralatan <i>X-Ray Diffractometer</i> (XRD).....	21
7.	Skema peralatan <i>Vibrating Sample Magnetometer</i> (VSM).....	23
8.	Skema peralatan <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	24
9.	Pola XRD hasil pengerjaan dengan KOH pada berbagai variasi massa serbuk gergaji.....	34
10.	Pola XRD perbandingan hasil magnetit nanopartikel dengan variasi penggunaan basa KOH dan NH <sub>4</sub> OH.....	35
11.	Pola XRD perbandingan hasil, kontrol dan sampel batuan besi.....	38
12.	Pola XRD kontrol yang menunjukkan keberadaan magnetit bersama-sama dengan magnetit. ....	39
13.	Foto SEM morfologi permukaan magnetit nanopartikel menggunakan NH <sub>4</sub> OH. a. perbesaran 20.000x. b. perbesaran 40.000x.....	40

14.	Foto SEM morfologi permukaan kontrol a. perbesaran 20.000x. b. perbesaran 40.000x.....	41
15.	<i>Hysteresis loop</i> magnetit nanopartikel hasil penggunaan 1 gram serbuk gergaji dengan $\text{NH}_4\text{OH}$ , control dan batuan sampel. Inset: perbesaran pada titik remanent.....	42
16.	Kurva efisiensi adsorpsi (Cr(VI)) pada konsentrasi awal 150 ppm.....	45
17.	Kurva efisiensi adsorpsi (Cr(VI)) pada konsentrasi awal 50 ppm.....	46
18.	Pemisahan magnetit dari larutan Cr(VI) menggunakan medan magnet dari luar.....	47



## DAFTAR LAMPIRAN

Nomor		Halaman
1.	Data kandungan unsur dalam batuan sampel berdasarkan hasil XRF.....	56
2.	Data FWHM batuan sampel dan Kristal magnetit yang dihasilkan.....	57
3.	Data JCPDS No. 79-0417.....	58
4.	Contoh perhitungan ukuran kristal dengan metoda Scherrer.....	50
5.	Perhitungan ukuran kristal dengan metoda Scherer yang FWHM nya dihitung secara manual.....	60
6.	Tabel konsentrasi sisa setelah penyerapan Cr(VI) oleh sampel, hasil dan kontrol.....	61
7.	Skema kerja.....	56



Judul Penelitian : MODIFIKASI SINTESIS MAGNETIT NANOPARTIKEL DARI BATUAN BESI SUNGAI LASI KABUPATEN SOLOK DAN APLIKASINYA DALAM PENYERAPAN Cr(VI)

Nama Mahasiswa : VIKO LADELTA

Nomor pokok : 0921207030

Program studi : KIMIA

Tesis ini telah diuji dan dipertahankan dihadapan sidang panitia ujian akhir Magister Sains pada Program Pascasarjana Universitas Andalas dan dinyatakan lulus pada tanggal 15 Januari 2011.

Menyetujui

1. Komisi Pembimbing

**Prof.Dr.Syukri Arief,M.Eng**

**Ketua**

**Dr. Syukri, M.Si**

**Anggota**

2. Ketua Program Studi Kimia

3. Direktur Program Pascasarjana

**Dr. H. Djaswir Darwis, M.S, DEA**

**NIP. 195012081980031001**

**Prof. Dr. H. Ir. Novirman Jamarun, M.Sc**

**NIP. 19551106 198003 1 001**

## BAB I. PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Sumatera Barat memiliki potensi bijih dan pasir besi cukup besar, diperkirakan mencapai 158,6 juta ton dengan luas KP (Kuasa Pertambangan) yang telah dikeluarkan mencapai 134.230,1 hektar. Sedangkan, pasir besi diperkirakan mencapai 62.800 m<sup>3</sup> dengan luas izin (KP) mencapai 2.578 hektar. Di Solok 38 perusahaan memiliki KP. Sebanyak 25 perusahaan berstatus eksplorasi, 5 menyelidiki umum dan lainnya eksploitasi. Jumlah yang sudah berhasil ditambang mencapai 18.200 ton dari perkiraan potensi 37.600.000 ton (Pemprov Sumbar, 2008).

Berdasarkan data dari Pemerintah Provinsi Sumatera Barat (2008), ekspor pasir besi sudah dimulai sejak tahun 2006 dengan negara tujuan utama Republik Rakyat Cina. Ekspor perdananya mencapai 20 ribu ton dan volumenya terus meningkat setiap tahun hingga mencapai 60 ribu ton (senilai 1,2 juta dolar Amerika) di pertengahan tahun 2007. Menurut perkiraan, cadangan besi di Lubuk Selasih Kabupaten Solok saja melebihi lima juta ton yang sebagian besarnya memiliki kandungan besi lebih dari 60 %.

Sangat disayangkan potensi yang sangat besar tersebut tidak termanfaatkan optimal. Harga satu ton bijih besi yang diekspor ke Cina rata-rata 200.000 rupiah. Dengan daya dukung teknologi dan tenaga kerja yang murah, Cina dapat mengolah bijih besi tersebut menjadi baja dan *stainless steel* yang dijual kembali ke Indonesia dengan harga lebih mahal. Jika kita dapat mengubah

bijih besi tersebut menjadi nanopartikel magnetit yang murni, kita dapat menjualnya dengan harga jauh lebih mahal di pasaran internasional.

Magnetit, mineral magnetik tertua yang ditemukan manusia telah menarik banyak peneliti untuk mengembangkan aplikasinya lebih jauh melalui nanoteknologi. Magnetit nanopartikel memiliki aplikasi yang lebih luas dan nilai ekonomis lebih tinggi dari pada magnetit dalam struktur bongkahan (*bulk structure*), mulai dari bidang biomedis (Meng *et.al*, 2004), katalis, sensor (Wu *et.al*, 2007), *giant magneto resistance* (GMR), penyimpanan data, pigmen, *magnetic resonance imaging* (MRI), dan *ferrofluida* (Yan *et al*, 2007);(Lijun *et.al*, 2007);(Wei *et.al*, 2007). Banyak metoda telah dikembangkan untuk mensintesis nanomagnetit yang halus dan homogen, diantaranya metoda kopresipitasi (Gnanapraakash *et.al*, 2007);(Ozkakya *et.al*, 2008), deposisi uap kimia (CVD), oksidasi plasma, reaksi padat, irradiasi *ultrasonic*, pirolisis dengan laser dan solvotermal (Zhu *et.al*, 2007);(Chen *et.al*, 2005);(Yu *et.al*, 2005);(He *et.al*, 2007);(Wen *et.al*, 2007). Setiap metoda memiliki kelebihan dan kekurangan tersendiri, namun semuanya telah terbukti dapat digunakan untuk membuat nanopartikel magnetit. Jarang sekali metoda tersebut yang menggunakan sampel alam seperti batuan besi sebagai prekursor.

Dalam artikelnya, Wei *et.al* (2007) berhasil mensintesis nanopartikel magnetit menggunakan sebuah reaktor dalam skala *pilot plant*. Sumber ion besi yang digunakan dalam penelitiannya adalah air pembuangan dari area pertambangan (*Acid Mine Drainage*) di West Virginia. Magnetit yang dihasilkan kemudian digunakan kembali untuk menyerap logam-logam berbahaya yang

terdapat dalam air pembuangan dari tambang tersebut. Metoda *in situ* seperti ini sangat menguntungkan dan ramah lingkungan.

Shipley (2007) dan Yean (2008) dari Rice University mengaplikasikan nanopartikel magnetit untuk menyerap ion arsenik dan arsenat dari air minum yang disalurkan oleh perusahaan air minum di Texas. Selama ini arsen menjadi masalah di Negara bagian tersebut karena konsentrasinya dalam air yang cukup tinggi dan proses penyerapan yang membutuhkan biaya cukup mahal. Magnetit nanopartikel terbukti lebih efektif digunakan karena affinitas magnetiknya terhadap ion logam dan luas permukaan aktifnya yang besar. Berdasarkan artikelnya, Hu *et.al* (2004) telah membuktikan bahwa nanopartikel magnetit efektif untuk menghilangkan Kromium Heksavalen (Cr(VI)) dari air limbah. Hal tersebut dibuktikannya melalui penentuan isotherm adsorpsi dan kondisi optimum untuk proses tersebut.

Ladelta *et.al* (2009) telah berhasil mensintesis nanopartikel magnetit dari batuan besi menggunakan hidrazin. Namun kemurnian dari nanopartikel magnetit yang dihasilkan belum dapat dipastikan dan reduktor yang digunakan masih relatif mahal. Dalam penelitian ini diusahakan untuk mendapatkan naopartikel magnetit yang murni melalui modifikasi terhadap proses terdauhu yang dilakukan oleh Ladelta *et.al* (2009) meliputi perubahan reduktor, destruktur, kecepatan pengadukan, suhu, pH awal, dan penggunaan pengendapan selektif sehingga lebih murah dan ramah lingkungan. Salah satu metoda sintesis yang sering digunakan adalah kopresipitasi melalui reduksi sebagian ion besi (III) menggunakan reduktor. Reduktor yang ingin diuji dalam penelitian ini adalah serbuk gergaji karena memiliki banyak gugus fungsi yang bisa dioksidasi dan

harganya sangat murah. Hariprasad *et.al* (2007) melaporkan bahwa untuk mereduksi mangan dari batumannya hanya diperlukan sedikit serbuk gergaji sebagai reduktor. Serbuk gergaji juga dapat melawan efek oksidatif ion nitrat dari pelarut selama destruksi. Gnanaprakash *et.al* (2007) berpendapat, pH awal paling baik untuk pembentukan magnetit adalah 0,7, peningkatan pH dengan cepat, suhu rendah dan memakai  $\text{NH}_4\text{OH}$  sebagai pengendap. Kecepatan pengadukan yang paling cocok menurut Valenzuela *et.al* (2009) adalah sebatas *vigorous stirring*.

Dalam penelitian ini, semua oksida besi yang terdapat dalam batuan harus dilarutkan agar kemudian dapat diendapkan kembali sebagai nanopartikel magnetit. Pelarut yang digunakan yaitu asam klorida (HCl). Ion pengotor yang terdapat dalam larutan dikurangi dengan cara pengendapan bertingkat baru dilanjutkan dengan sintesis nanopartikel magnetit. Prinsipnya adalah reduksi parsial ion  $\text{Fe}^{3+}$  oleh serbuk gergaji sebagai reduktor kemudian dilanjutkan dengan kopresipitasi ion  $\text{Fe}^{2+}$  dan  $\text{Fe}^{3+}$  menggunakan amoniak ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) dan KOH membentuk nanopartikel magnetit. Hasilnya diaplikasikan sebagai adsorben untuk menyerap kromium (Cr(VI)).

## 1.2 Rumusan masalah

Adapun rumusan masalah yang akan diteliti adalah :

1. Apakah dengan memodifikasi proses terdahulu oleh Ladelta *et.al* (2009) terutama menggunakan serbuk gergaji sebagai reduktor, dapat dihasilkan nanopartikel magnetit yang lebih baik kualitasnya?
2. Bagaimana kemampuan nanopartikel magnetit yang dihasilkan dalam menyerap Krom (VI)?

### 1.3 Tujuan penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Memodifikasi proses sintesis magnetit nanopartikel oleh Ladelta *et.al* (2009) dengan menggunakan serbuk gergaji sebagai reduktor, HCl sebagai pelarut, pH awal 1, peningkatan pH dengan cepat, pengadukan 700 rpm, suhu 60° C dan melakukan pengendapan selektif dan menerapkan pengendapan selektif untuk mendapatkan hasil yang lebih murni dengan reduktor yang lebih murah dan ramah lingkungan.
2. Mengaplikasikan nanopartikel magnetit yang dihasilkan untuk penyerapan Krom (VI) dalam air limbah sintesis.

### 1.4 Manfaat penelitian

Penelitian ini diharapkan memberi manfaat antara lain :

1. Mendapatkan teknik pembuatan nanopartikel magnetit yang lebih murah dan efisien baik dengan menggunakan reduktor atau bahkan tanpa aditif sama sekali, langsung dari batuan besi yang banyak terdapat di Kabupaten Solok sekaligus meningkatkan nilai ekonomis batuan besi tersebut.
2. Memanfaatkan reduktor-reduktor alami yang mudah ditemukan di alam sehingga proses sintesis nanopartikel magnetit menjadi lebih mudah, murah dan ramah lingkungan.
3. Solusi baru yang lebih efisien dan berkelanjutan terhadap masalah limbah logam-logam berbahaya sebelum dilepas ke lingkungan.

## BAB II. TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Konsep nanomaterial

Menurut European Commission (2008), awalan nano berasal dari kata Yunani *νάνο* yang berarti kecil. Dalam sains, nano berarti sebuah satuan ukuran  $10^{-9}$  nm, sedangkan batasan bagi sebutan nano material itu sendiri adalah 1-100 nm. Ukuran yang kecil dan struktur teknis nanomaterial menghasilkan sifat-sifat yang spesifik (misalnya meningkatnya luas permukaan) yang membedakan mereka dengan material lainnya yang memiliki ukuran partikel dan struktur berbeda. Perbedaan utama yang muncul adalah sifat magnetik, luas permukaan, muatan permukaan, dispersi dan kelarutan. Sifat-sifat yang merefleksikan mekanika kuantumnya juga menonjol.

Aggregat dan agglomerat juga digolongkan sebagai material berstruktur nano dan berasal dari sekumpulan nanopartikel. Agregat dan agglomerat sering hadir pada ukuran mikro, bisa mempunyai efek dan kelakuan sub unit-nya yang lebih kecil, contohnya karena meningkatnya luas permukaan.

Entitas dasar ketertarikan kita terhadap nanosains dan nanoteknologi adalah karena nanostruktur individual terisolasi dan cara penempatannya. Nanostruktur terdiri dari sejumlah tertentu atom atau molekul yang menyusunnya. Ukurannya lebih besar dari pada molekul tunggal dan lebih kecil dari pada mikrostruktur. Ukuran nano adalah titik ajaib dalam dimensi skala: struktur dalam skala nano (disebut nanostruktur) dianggap sebagai garis batas terkecil peralatan yang dibuat manusia dan molekul terbesar dalam sel hidup. Salah satu sifat karakteristiknya adalah rasio permukaan dan volume yang sangat besar. Sifat

elektronik dan magnetiknya dijabarkan dengan kelakuan mekanika kuantum sedangkan sifat termal dan mekanisnya dapat dijelaskan dengan kerangka statistik mekanika klasik. Struktur nano hadir dalam semua komponen materi, keras dan lunak, organik, anorganik, dan sel biologi yang pengetahuannya merupakan kerangka ilmu nanoteknologi. Ada 3 kelompok besar bidang nanoteknologi saat ini yaitu basah (*wet*) yang meliputi kebanyakan metoda sintesis di laboratorium, kering (*dry*) dan komputasi nanoteknologi (Tabar dan Mansouri, 2003).

Nanomagnet merupakan salah satu yang menarik berdasarkan tinjauan fundamental dan juga luas potensi aplikasinya. Nanostruktur magnetik, dengan ukuran yang sangat kecil, memiliki sifat statis dan dinamis yang secara kuantitatif dan kualitatif sangat berbeda dari material bongkahan asalnya. Proses pembalikan magnetisasi dapat secara drastis dimodifikasi dalam batas nanostruktur sehingga menghindari pembentukan dinding domain. Bentuk, ukuran dan anisotropi magnetik memainkan peranan penting dalam menentukan proses pembalikan magnetisasi. Secara teknologi, nanomagnet adalah kerangka dasar berbagai aplikasi spintronik. (Adeyeye dan Singh, 2008).

## 2.2 Besi dan oksida besi

Unsur besi dilambangkan dengan Fe, yaitu suatu unsur logam transisi deret pertama yang berwarna keperakan, dapat ditempa dan memiliki titik leleh  $1535^{\circ}\text{C}$  dan titik didih  $2750^{\circ}\text{C}$ . sumber utamanya adalah bijih hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), limonit ( $\text{FeO}(\text{OH})\text{nH}_2\text{O}$ ), ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ), siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) dan pirit ( $\text{FeS}_2$ ). Logam ini dilelehkan dalam tungku sembur menghasilkan besi

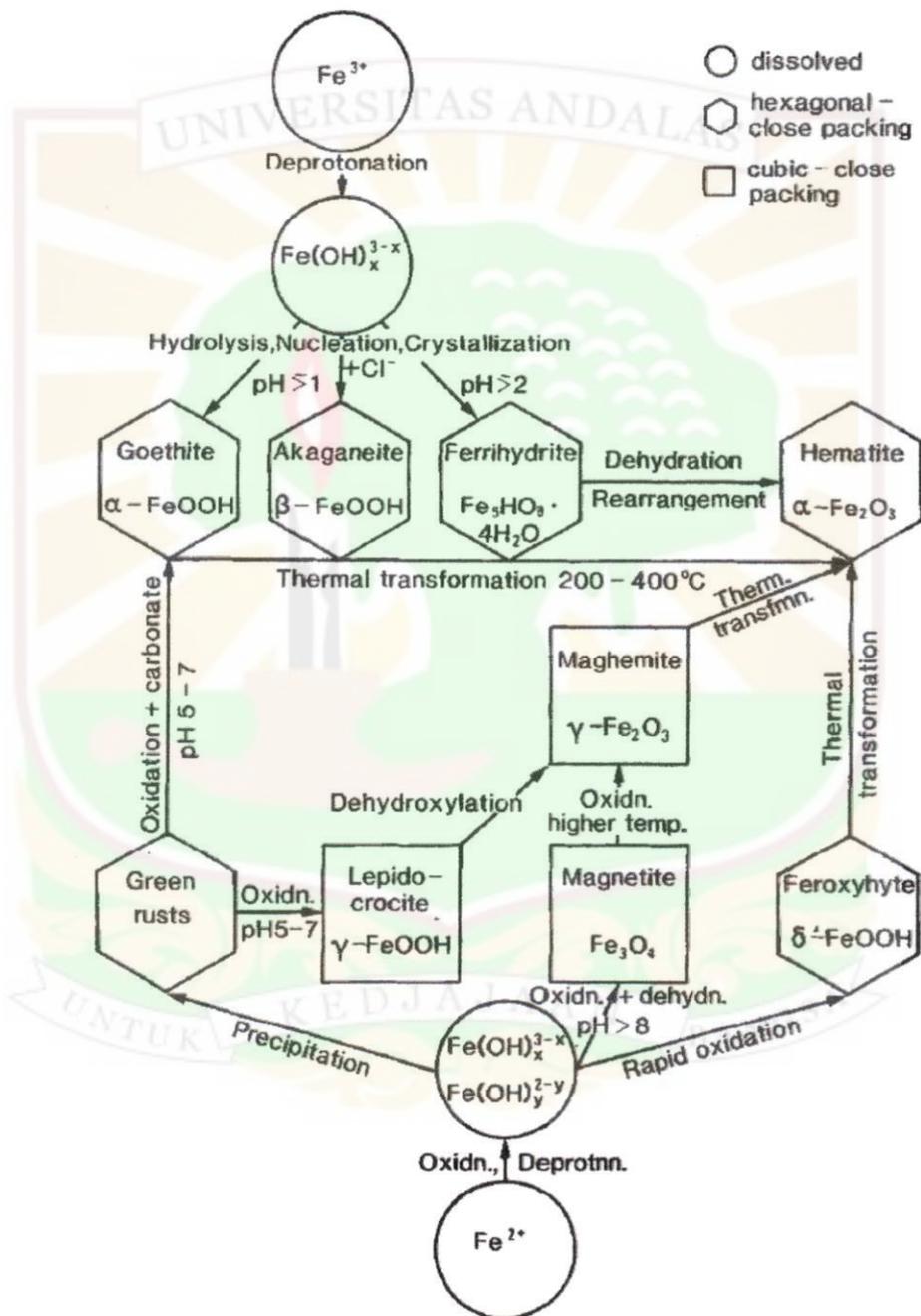
gubal, yang kemudian diolah menjadi besi cor, besi tempa, dan berbagai jenis baja. Unsur murni memiliki tiga bentuk kristal yaitu besi *alfa*, besi *gamma* dan besi *delta*. Besi *alfa* bersifat feromagnetik sampai titik curiennya ( $768^{\circ}\text{C}$ ). Unsur ini mempunyai sembilan isotop (nomor massa 52-60), dan merupakan unsur keempat yang paling melimpah dalam kerak bumi. Besi diperlukan sebagai unsur kelumit oleh makhluk hidup. Besi sangat reaktif, teroksidasi oleh udara lembap, menggantikan hidrogen dari asam encer dan bergabung dengan unsur nonlogam. Besi membentuk garam ionik dan berbagai kompleks dengan logam dengan bilangan oksida +2 dan +3. Besi (IV) juga ada dalam bentuk ion ferat  $\text{FeO}_4^{2-}$ , dan unsur ini juga membentuk kompleks dengan bilangan oksidasi nol (Shiple,2007).

Besi telah dikenal sejak tahun 4000 sebelum masehi dan sangat banyak digunakan untuk berbagai macam keperluan industri. Kelimpahan besi di kerak bumi sekitar 62000 ppm.). Pirit atau besi sulfida ( $\text{FeS}_2$ ) tidak digunakan sebagai sumber ekstraksi besi karena sulitnya menghilangkan belerang. Umumnya besi (II) lebih mudah teroksidasi spontan menjadi besi (III) (Yean,2008).

Besi(II) oksida yang berwarna hitam sesungguhnya merupakan senyawa nonstoikiometrik, selalu sedikit kekurangan ion besi(II). Formula yang paling akurat adalah  $\text{Fe}_{0,84}\text{O}-\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ . Besi(II) oksida bersifat basa, larut dalam air menghasilkan ion  $\text{Fe}^{2+}$  (Sugiyarto,2003).

Besi(III) oksida atau hematit terdapat dalam deposit yang besar dalam tanah dan deposit besi(III) oksida tertua diduga berumur dua milyar tahun. Oleh karena besi (III) oksida hanya dapat terbentuk dalam oksigen atmosfer, maka atmosfer planet bumi tentulah sangat kaya akan oksigen pada waktu itu. Besarnya

jumlah oksigen menyarankan bahwa fotosintesis dan dengan demikian kehidupan itu sendiri, telah tersebar luas di bumi dua milyar tahun lalu (Joko, 2003). Transformasi oksida besi menjadi berbagai bentuk dan struktur dijelaskan secara ringkas oleh gambar berikut.



Gambar 1. Skema jalur pembentukan oksida besi yang umum dan jalur transformasinya berdasarkan perkiraan kondisi reaksi. Sumber: Schwertmann dan Cornell, 2000.

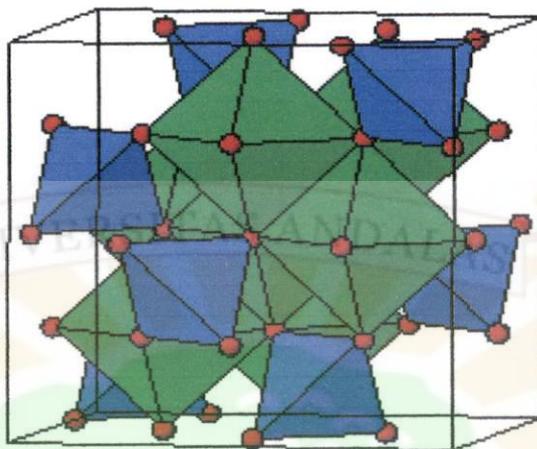
Besi(III) oksida dapat dibuat di laboratorium yaitu dengan memanaskan ( $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ) besi(III) oksida hidroksida, yang diperoleh dengan penambahan ion hidroksida pada ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Hasil yang diperoleh dengan cara ini adalah  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  yang mempunyai struktur korundum sebagaimana halnya juga  $\text{V}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , dengan kemas rapat heksagonal (hcp) ion-ion  $\text{O}^{2-}$  dengan ion-ion  $\text{Fe}^{3+}$  menempati dua pertiga rongga oktahedron. Bentuk struktural yang lain adalah  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , yang dapat diperoleh dari oksidasi magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Oksida ini mengadopsi kemas rapat kubus (ccp) ion-ion  $\text{O}^{2-}$  dengan ion-ion  $\text{Fe}^{+}$  terdistribusi secara random dalam rongga-rongga oktahedron dan tetrahedron (Wei, 2003).

### 2.3 Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Magnetit merupakan bentuk mineral hitam dari besi oksida yang mengkristal dalam sistem kubus. Bahan ini adalah campuran besi (II)-besi (III) oksida,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dan merupakan magnetik kuat, dan dalam beberapa varietas dikenal sebagai batu magnet (*lodestone*, magnet alami) dan digunakan untuk kompas zaman dahulu. Magnetit tersebar luas dan dijumpai sebagai mineral pelengkap dalam hampir semua batuan beku dan batuan metamorf.

Besi(II) besi(III) oksida,  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$ , atau  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mengadopsi struktur spinel terbalik, yaitu setengah jumlah ion  $\text{Fe}^{3+}$  menempati rongga ruang tetrahedron dan setengah yang lain rongga oktahedron, dan semua ion  $\text{Fe}^{2+}$  menempati rongga oktahedron dari suatu tataan kemas rapat kubus (fcc) ion  $\text{O}^{2-}$  (Gambar 2). Oksida ini lebih informatif ditulis dengan formula  $(\text{Fe}^{3+})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})(\text{O}^{2-})_4$ . Secara alamiah,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  terdapat sebagai magnetit atau

lodestone.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sebagai bahan pigmen dapat diperoleh sebagai hasil samping reaksi sintesis aniline (Sugiyarto,2003).



Gambar 2. Struktur Kristal magnetit spinel terbalik (inverse spinel) dengan rongga-rongga octahedral dan tetra hedral.

Menurut Vargas et al (2008), meskipun telah banyak laporan tentang magnetit bersistem nano (seperti partikel dengan ukuran dalam rentang nanometer) memiliki sifat superparamagnetik, pada umumnya data percobaan menunjukkan penyimpangan dari standar teori superparamagnetik. Perbedaan ini biasanya dihubungkan dengan distribusi ukuran partikel intrinsik, anisotropi asal yang berbeda, dan interaksi antar partikel magnetik. Sebuah sistem superparamagnetik disusun oleh domain tunggal nanopartikel magnetik yang momen magnetik atomnya secara kaku tersusun melalui interaksi pertukaran. Semua momen magnetik individual tersebut bergabung untuk membentuk supermomen magnetik, biasanya sebagai bentuk ribuan Bohr magnetons ( $\mu_B$ ). Penjelasan tentang sifat superparamagnetik mengikuti formalisme Langevin, mempertimbangkan anisotropi yang dapat ditiadakan untuk setiap partikel dan mengenyampingkan pengaruh interaksi partikel. Baru-baru ini telah dilaporkan bahwa modifikasi struktural dan sifat-sifat elektronik di sekitar permukaan

partikel dapat memberikan peningkatan terhadap anisotropi sisi spesifik permukaan dan melemahkan pertukaran kopling, hingga akhirnya menuju pada hilangnya keteraturan spin permukaan yang mempengaruhi pemakaian spin-spin inti dan frustrasi. Ketidakteraturan seperti itu akan terus meningkat dari permukaan menuju inti partikel, menyebabkan gambaran tentang partikel yang memiliki domain tunggal teratur tidak lagi valid. Tidak diragukan lagi, tantangan utama untuk mengerti tentang struktur internal magnetik dalam sistem nano dan uji terhadap model-model yang telah ada bermanfaat untuk menghasilkan sampel yang berkualitas.

Sebagai adsorben, magnetit telah diuji selama beberapa tahun belakangan untuk menyerap berbagai jenis logam dan ion. Hu et.al (2004) menggunakan magnetit nanopartikel untuk menyerap Cr(VI) dari air minum yang tercemar di Hongkong. Shipley (2007) melaporkan penggunaan magnetit nanopartikel untuk menyerap ion arsenik dan arsenat dari dalam air minum. Chou et.al (2010) selanjutnya mencoba melapisi magnetit dengan poli(amidoamin) (PAMAM) berupa dendrimer agar dapat digunakan sebagai adsorben Zn(II) dari limbah industri pelapisan dan cat.

Nanopartikel superparamagnetik, dihubungkan dengan berbagai antibodi monoklonal, peptida atau protein menunjukkan kemungkinan aplikasi untuk *monitoring in vivo* pada sistem komunikasi interseluler otak dan pencitraan resonansi magnetik berorientasi target. Magnetik nanopartikel sebagai *contrast agents* dalam resonansi magnetik digunakan untuk lokalisasi dan diagnosis pada otak dan penyumbatan jantung, kelainan hati atau tumor, dimana partikel-partikel cenderung untuk berakumulasi pada tingkat-tingkat lebih tinggi karena adanya

perbedaan pada fluiditas jaringan dan proses endositotik. Saat ini sudah ada beberapa oksida besi superparamagnetik berlapis dextran yang tersedia secara komersial untuk pencitraan resonansi magnetik. Bagaimanapun, partikel-partikel ini mempunyai distribusi partikel yang agak lebar mulai dari 120-180 nm, dan ukuran partikel-partikel ini jauh lebih besar dari pada ruang ekstraseluler (<50nm). Kareanya, kita dapat berharap mendapatkan inti-inti magnetik yang dikelilingi oleh kulit luar yang biokompatibel. Kulit yang melapisi magnetik nanopartikel juga harus dapat dimanipulasi dengan medan luar dan pada saat yang sama membentuk fluida yang stabil tanpa adanya agglomerasi. Kim et.al (2001) melaporkan bahwa mereka dapat membuat ferrofluida koloid monodispersi yang mengandung magnetit nanopartikel bersifat superparamagnetik, merupakan hasil dari penggunaan metoda kopresipitasi terkontrol. Mereka kemudian menggunakannya sebagai *contrast agent* untuk pencitraan difusi nanopartikel superparamagnetik melewati pembuluh kapiler otak tikus. Partikel tersebut dilapisi dengan ragi, sebuah polimer rantai panjang D-gukosa yang akhirnya menjadikannya biokompatibel, biodegradable, dan tidak beracun.

Menurut Hauff (2010), kombinasi hipertermia dari nanopartikel dan radioterapi dapat meningkatkan efek sitotoksik, dan beberapa percobaan klinik menyelidiki berbagai teknik pada berbagai jenis tumor menunjukkan keunggulan dibandingkan dengan teknik lain. Pendekatan yang digunakan Hauff et.al (2010) disebut dengan termoterapi intra tumor menggunakan magnetit nanopartikel (Nano-Cancer\_ therapy), sebuah nanopartikel oksida besi yang *biocompatible* secara langsung menginjeksikan magnetit ke tumor kemudian distimulasi dengan

medan magnet bolak balik untuk menghasilkan panas. Kemampuan dan efikasi metoda ini diuji pada studi *preclinical*, *clinical* dan *post-mortem*.

Magnetit juga dapat diproduksi dari bakteri. *Magnetotactic bacteria* diketahui sebagai suatu cara untuk mensintesis magnetit melalui mekanisme mineralisasi langsung. Mereka memproduksi magnetit intraseluler (*magnetosomes*) dengan kemurnian dan kristalinitas tinggi, yang menunjukkan morfologi homogen dan distribusi ukuran partikel seragam. Sementara itu, *Dissimilatory metal-reducing bacteria* (DMRB) juga dapat membentuk magnetit melalui mekanisme tidak langsung di luar dinding selnya. Magnetit ekstraseluler morfologinya tidak beraturan dan distribusi ukuran partikelnya besar melebihi batas ukuran partikel superparamagnetik. Ada banyak studi tentang sifat magnet dan morfologi kedua magnetit bigenik tersebut, dan kebanyakan studi berfokus pada magnetit magnetosom yang terbentuk oleh bakteri magnetitaktik yang memiliki kemurnian dan kristalinitas tinggi. Jee-Hon et al (2008) meneliti tentang sifat fisik dan kimia magnetit nanopartikel yang diproduksi oleh *dissimilatory metal-reducing bacterium*, *Shewanella* sp. strain HN-41 termasuk distribusi ukuran partikel, morfologi bentuk, karakteristik magnetik dan struktur level atomnya.

Selama sepuluh tahun belakangan, berbagai riset banyak berfokus pada *green chemistry*. Penggunaan bahan kimia tidak beracun, pelarut ramah terhadap lingkungan dan bahan-bahan dapat diperbaharui adalah isu-isu penting yang merupakan keuntungan sehingga orang melirik strategi *green synthetic*. Dalam proses sintesis magnetit, reduktor yang biasanya dipakai adalah hidrazin, natrium borohidrida ( $\text{NaBH}_4$ ), karbon monoksida (CO) dan dimetilformamida (DMF).

Semua senyawa ini bersifat sangat reaktif, berbahaya terhadap lingkungan serta makhluk hidup di dalamnya. Lu et al (2009) melaporkan untuk pertama kalinya metoda *green* untuk sintesis superparamagnetik magnetit nanopartikel menggunakan Glukosa sebagai reduktor yang merupakan senyawa organik yang lembut, dapat diperbaharui, murah, dan tidak beracun tanpa penambahan *stabilizer* atau surfaktan. Sungguhpun demikian, sumber Fe yang digunakan masih sintetis yaitu  $\text{FeCl}_3$ .

#### 2.4 Serbuk Gergaji Sebagai Reduktor

Serbuk gergaji merupakan bahan sisa pemotongan kayu berupa serbuk-serbuk halus dengan ukuran beragam. Karena itu komponen dalam serbuk gergaji sama dengan yang terdapat dalam kayu. Komponen kimia kayu di dalam kayu mempunyai arti penting, karena menentukan kegunaan suatu kayu. Pada umumnya, komponen kimia kayu terdiri dari 3 unsur :

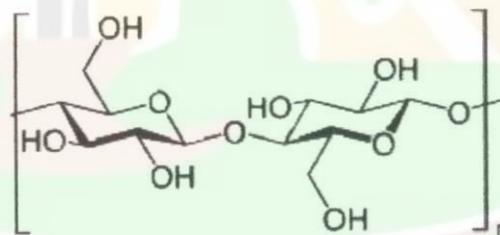
- a. Unsur karbohidrat terdiri dari selulosa dan hemiselulosa.
- b. Unsur non-karbohidrat terdiri dari lignin.
- c. Unsur yang diendapkan dalam kayu selama proses pertumbuhan yang dinamakan zat ekstraktif.

Distribusi komponen kimia kayu tersebut dalam dinding sel kayu tidak merata. Kadar selulosa dan hemiselulosa banyak terdapat dalam dinding sekunder. Sedangkan lignin banyak terdapat dalam dinding primer dan lamela tengah. Zat ekstraktif terdapat di luar dinding sel kayu. Komposisi unsur-unsur kimia kayu adalah, Karbon 50 %, Hidrogen 6 % , Nitrogen 0,04 – 0,10 % , Abu 0,20 – 0,50 % , Sisanya adalah oksigen.

### 2.4.1. Selulosa

Fessenden dan Fessenden (1984) berpendapat, selulosa adalah komponen senyawa organik paling melimpah di bumi. Diperkirakan sekitar 1011 ton selulosa dibiosintesis setiap tahun, dan selulosa mencakup sekitar 50% dari karbon tak bebas di bumi. Sumber selulosa di laboratorium yang paling gampang adalah kertas saring

Selulosa merupakan konstituen utama kayu. Kira-kira 40 – 45 % bahan kering dalam kebanyakan spesies kayu adalah selulosa, terutama terdapat dalam dinding sel sekunder. Bahan dasar selulosa adalah glukosa dengan rumus  $C_6H_{12}O_6$ . Molekul-molekul glukosa disambung menjadi molekul – molekul besar, panjang dan berbentuk rantai dalam susunan menjadi selulosa. Selulosa merupakan bahan dasar yang penting bagi industri – industri yang memakai selulosa sebagai bahan bakunya, misalnya pabrik kertas, pabrik sutera tiruan dan sebagainya.



Gambar 3. Struktur rantai selulosa yang terdiri dari monomer glukosa.  
Sumber: Fessenden dan Fessenden, 1984.

Selulosa dibuat langsung dari unit – unit glukosa. Sebagai langkah pertama dari proses tersebut, pohon mengangkut glukosa ke pusat – pusat pengolahan yang terletak pada pucuk – pucuk cabang dan akar ( meristem ujung ) dan ke lapisan kambium yang menyelubungi batang utama, cabang dan akar. Kemudian dalam suatu proses yang kompleks, glukosa mengalami modifikasi secara kimia dengan dipindahkannya satu molekul air dari setiap unit dan terbentuklah suatu anhidrid glukosa :  $C_6H_{12}O_6$  ( glukosa ) –  $H_2O$  =  $C_6H_{10}O_5$  ( anhidrid glukosa ). Unit – unit

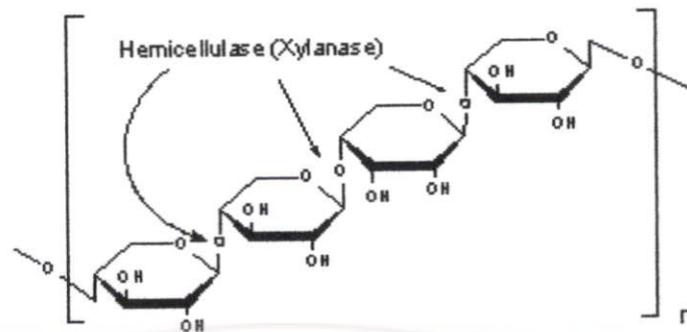
anhidrid glukosa kemudian saling bersambungan ujung – ujungnya membentuk polimer berantai panjang yaitu selulosa (  $C_6H_{10}O_5$  )<sub>n</sub> dengan n ( derajat polimerisasi ) sama dengan 500 – 10000. Monomer glukosa dalam selulosa bertindak sebagai gula pereduksi karena kaya akan gugus aldehyd. Semakin panjang rantai selulosanya semakin baik sifat pereduksinya.

Suatu molekul tunggal glukosa merupakan polimer lurus dari 1,4'-β-D-Glukosa. Hidrolisis habis-habisan dalam HCl 40% dalam air, menghasilkan hanya D-glukosa. Disakarida yang terisolasi dari hidrolisis selulosa sebagian adalah selobiosa, yang dapat dihidrolisis lebih lanjut menjadi D-glukosa dengan satu katalis asam atau dengan emulsi enzim. Selulosa sendiri tidak mempunyai karbon hemiasetal- selulosa tidak dapat mengalami mutarotasi atau dioksidasi oleh reagensia seperti reagensia Tollens (Fessenden dan Fessenden, 1984).

#### **2.4.2. Hemiselulosa**

Glukosa adalah gula yang terpenting yang dihasilkan oleh proses fotosintesis, namun bukanlah satu – satunya gula. Gula – gula lain dengan 6 karbon seperti galaktosa dan manosa dan gula – gula dengan 5 karbon seperti xilosa dan arabinosa juga diproduksi di dalam daun. Gula – gula ini dan gula – gula yang lain, bersama-sama dengan glukosa, dipergunakan untuk mensintesis polimer – polimer dengan berat molekul yang relatif rendah yang disebut hemiselulosa.

### Hemicellulose



Gambar 4. Struktur hemiselulosa dengan rantai bercabang.  
Sumber: Fessenden dan Fessenden, 1984.

Sebagian besar hemiselulosa merupakan polimer – polimer dengan rantai bercabang, berbeda dengan polimer selulosa yang berantai lurus. Selama pembuatan pulp, hemiselulosa bereaksi dengan larutan pemasak dibandingkan dengan selulosa. Hemiselulosa bersifat hidrofibril (mudah menyerap air) yang mengakibatkan strukturnya kurang teratur. Kadar hemiselulosa dalam pulp jauh lebih kecil dibandingkan dengan serat asal, karena selama pemasakan hemiselulosa bereaksi dengan bahan pemasak dan lebih mudah terlarut dari pada selulosa.

#### 2.4.3. Lignin

Lignin adalah suatu polimer yang kompleks dengan berat molekul tinggi. Meskipun tersusun atas karbon, hidrogen dan oksigen, lignin bukanlah suatu karbohidrat dan bahkan tidak ada hubungannya dengan golongan senyawa tersebut. Lignin sangat stabil, sukar dipisahkan dan mempunyai bentuk yang bermacam – macam, karenanya susunan lignin yang pasti di dalam kayu tetap tidak menentu. Lignin terdapat diantara sel – sel dan di dalam dinding sel. Di

antara sel – sel, lignin berfungsi sebagai perekat untuk mengikat sel – sel bersama. Dalam dinding sel, lignin sangat erat hubungannya dengan selulosa dan berfungsi untuk memberikan ketegaran pada sel.

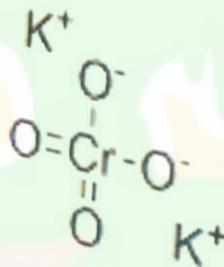
Di dalam kayu, lignin merupakan bahan yang tidak berwarna. Apabila lignin bersentuhan dengan udara, terutama dengan adanya sinar matahari, maka lama kelamaan Lignin muncul dalam limbah cairan dalam bentuk yang sudah agak berubah sebagai hasil dari ikutan dalam proses pembuatan pulp. Apabila cairan ini dimanfaatkan, hasil – hasil ikutan yang berupa bahan organik ini merupakan sumber penting bagi energi atau bahan baku penggunaan kimia lebih lanjut. Teknologi yang memanfaatkan lignin adalah sangat penting, karena lebih dari 50 juta ton lignin dihasilkan diseluruh dunia setiap tahunnya.

## **2.5. Kromium Heksavalen (Cr(VI))**

Logam berat kromium (Cr) merupakan logam berat dengan berat atom 51,996 g/mol ; berwarna abu-abu ; tahan terhadap oksidasi meskipun pada suhu tinggi, mengkilat, keras, memiliki titik cair 1.857 °C dan titik didih 2.672 °C, bersifat paramagnetik ( sedikit tertarik oleh magnet), membentuk senyawa-senyawa berwarna, memiliki beberapa bilangan oksidasi , yaitu +2, +3, +6 dan stabil pada bilangan oksidasi +3. Bilangan oksidasi +4 dan +5 jarang ditemukan pada logam ini. Senyawa kromium pada bilangan oksidasi +6 merupakan oksidan yang kuat. Kromium bisa membentuk berbagai macam ion kompleks yang berfungsi sebagai katalisator.

Menurut Dupont dan Guillon (2003), Kromium heksavalen (Cr(VI)) sangat toksik terhadap manusia. Spesi ini dapat bertindak sebagai mutagen,

karsinogen dan teratogen dalam system biologi. Kromium heksavalen biasanya terdapat dalam air limbah dalam bentuk oksianion seperti kromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) dan bikromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Senyawa ini sulit mengendap dalam air menggunakan teknik pengendapan biasa. Teknik yang sekarang banyak digunakan adalah mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) menggunakan Ferro Sulfat, kemudian mengendapkannya. Hu *et.al* (2005) mengemukakan bahwa material magnetik seperti magnetit cocok digunakan sebagai adsorben kromium karena : (1) dapat diproduksi dalam jumlah besar, (2) kapasitas adsorpsi lebih tinggi karena luas permukaan lebih besar dan memiliki banyak sisi aktif, (3) waktu adsorpsi lebih cepat karena penyerapan terjadi dipermukaan, dan (4) mudah dipisahkan dari larutan limbah menggunakan medan magnet luar.



Gambar 5. Struktur senyawa Kalium kromat (Cr mempunyai bilangan oksidasi VI).

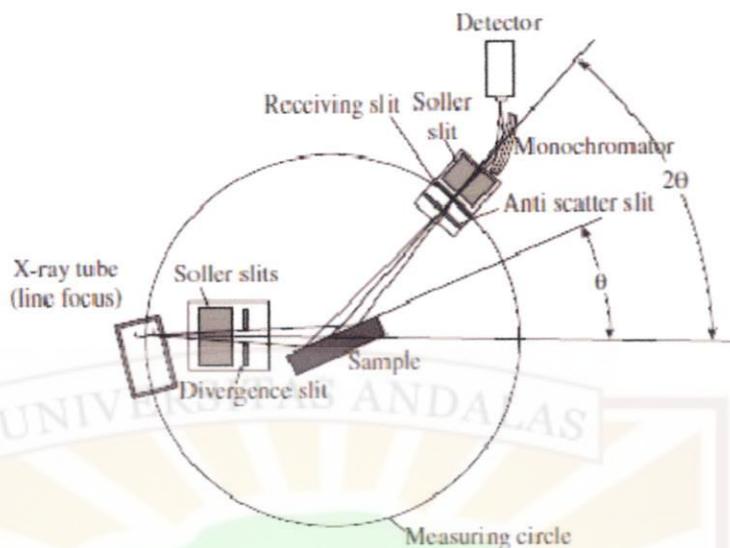
Proses perubahana spesi ion trivalen menjadi heksavalen dapat terjadi di dalam tubuh makhluk organisme, sebaliknya perubahana dari spesi heksavalen menjadi trivalen tidak dapat terjadi dalam tubuh organisme. Kromium bervalensi 3 merupakan unsur yang esensial dalam tubuh makhluk hidup karena berperan dalam metabolisme glukosa dan lipid. Defisiensi kromium dapat memperlihatkan gejala diabetes mellitus dan timbulnya platelet dalam darah. Lebih dari itu, kromium dalam jumlah mikro diperlukan dalam tubuh makhluk hidup sebagai

unsur mikro. Dengan terjadinya pencemaran lingkungan, kadar unsur krom yang masuk ke dalam tubuh manusia dapat melebihi ambang batas (kadar normal 0,05 mg/Kg berat badan) baik melalui makanan maupun minuman. Mencerna makanan berkadar kromium tinggi bisa menimbulkan gangguan pada pencernaan berupa muntah-muntah, sakit lambung, pendarahan, konvulsi, kerusakan pada hepar bahkan kematian.

Untuk mencegah dampak negatif dari logam berat krom terhadap kesehatan manusia, maka badan kesehatan dunia (WHO) telah menetapkan kadar krom heksavalen yang diperbolehkan dalam air minum maksimum 0,05 ppm, dan hal yang telah ditetapkan pula dalam baku mutu lingkungan untuk air golongan A dengan kadar yang sama yakni 0,05mg/L (MEN. NEG KLH,1988) sedang baku mutu logam Cr untuk biota laut adalah 0,05 mg/Kg (WHO,1988). Untuk air minum dalam kemasan (AMDK), kadar Cr yang diizinkan maksimal 0,05 mg/L (SNI 01-3553-2006).

## **2.6. Spektroskopi Difraksi Sinar-X**

Sinar X akan menunjukkan gejala difraksi bila sinar tersebut jatuh pada jarak antar atomnya kira-kira sama dengan panjang gelombang sinar tersebut. Bila berkas elektron menjatuhkan suatu kristal, maka sinar-X yang terbentuk akan dihamburkan. Panjang gelombang hamburan ini keluar dari seluruh atom dalam sampel dan interferensi dari radiasi hamburan yang berasal atom-atom yang berbeda menyebabkan intensitas yang berbeda.



Gambar 6. Skema peralatan *X-Ray Diffractometer* (XRD).  
Sumber: Leng, 2008.

Spektroskopi difraksi sinar-X atau *X-Ray Diffraction* (XRD) merupakan suatu metoda untuk melihat bentuk kristal zat padat. XRD dapat menentukan struktur kristal dengan mengukur selisih antar bidang dalam kristalnya. Dasarnya hukum Bragg yang ditulis secara matematis:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

dengan :

$n$  = bilangan bulat (1,2,3,..)

$\lambda$  = panjang gelombang sinar

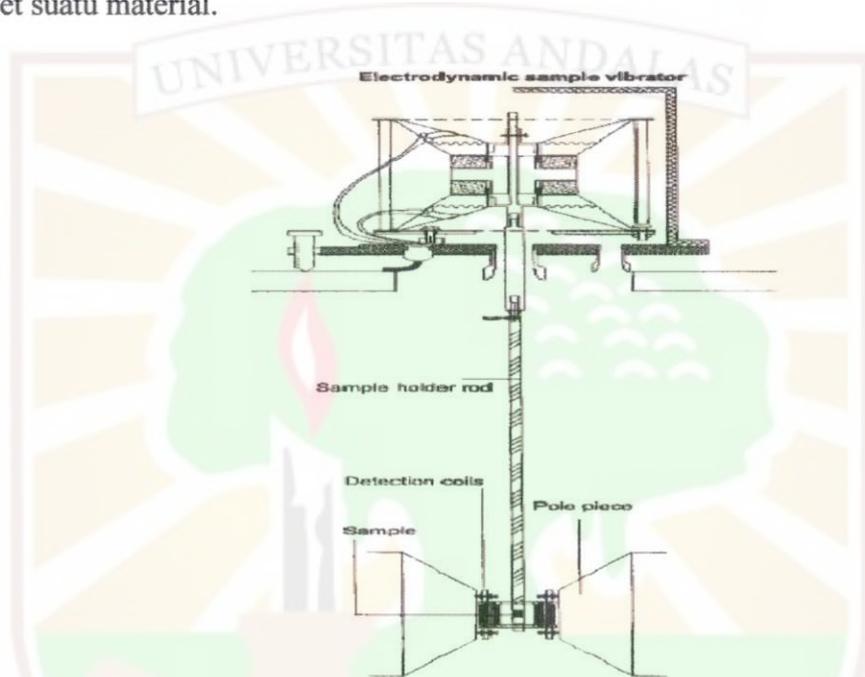
$d$  = jarak antar bidang *Bragg* yang dipilih sebagai bidang kuantum

$\theta$  = sudut datang terhadap bidang *Bragg*

Persamaan ini memberikan hubungan jarak antara bidang dalam kristal dan sudut yang radiasi refleksinya menunjukkan intensitas maksimum untuk panjang gelombang tertentu. Sistem, bentuk, serta sel satuan dari kristal menentukan arah difraksi atau sudut  $\theta$  dalam Kristal (Chorkendorff dan Niemansverdiet, 2003).

## 2.7. Vibrating Sample magnetometer (VSM)

VSM beroperasi mengikuti hukum induksi Faraday, yaitu perubahan medan magnet dapat menghasilkan medan listrik arus searah. Medan listrik ini dapat diukur dan memberikan informasi kepada kita tentang medan magnet material yang sedang dipelajari. Sebuah VSM digunakan untuk mengetahui sifat magnet suatu material.



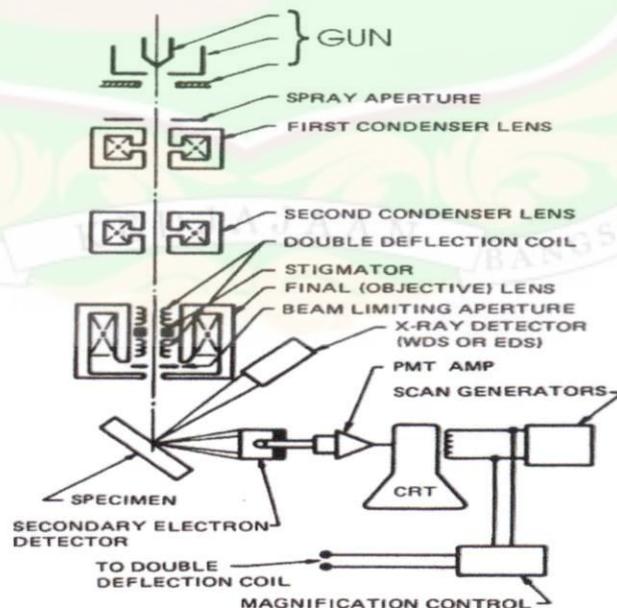
Gambar 7. Skema peralatan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM)  
Sumber: Miller dan Drillon, 2002.

Jika suatu sampel diletakan dalam sebuah medan magnet seragam, sampel yang memiliki sifat magnet akan terpengaruh akibat medan luar dengan cara menyearahkan domain magnetiknya atau spin magnetik individual searah dengan momen magnet medan luar. Makin kuat medan luar yang diberikan, makin tinggi magnetisasi yang terjadi. Momen dipol magnetik dari sampel akan menciptakan sebuah medan magnetik di sekeliling sampel. Sebagaimana sampel bergerak ke-atas dan ke bawah, medan magnet ini juga akan menghasilkan perubahan sesuai dengan fungsi waktu sehingga dapat dipindai dengan satu set kumparan terbuka.

Perubahan medan magnet akan menghasilkan arus listrik searah sesuai hukum induksi Faraday. Arus ini sesuai besarnya dengan magnetisasi dari sampel, makin besar magnetisasi sampel makin besar arus induksi yang dihasilkan. Arus induksi ini diperkuat dengan sebuah penguat transimpedansi. Dengan menggunakan software pengamat dan pengontrol, kita dapat mengetahui seberapa besar sampel termagnetisasi dan bagaimana magnetisasinya bergantung pada medan magnet konstan yang diberikan (Miller dan Drillon, 2002).

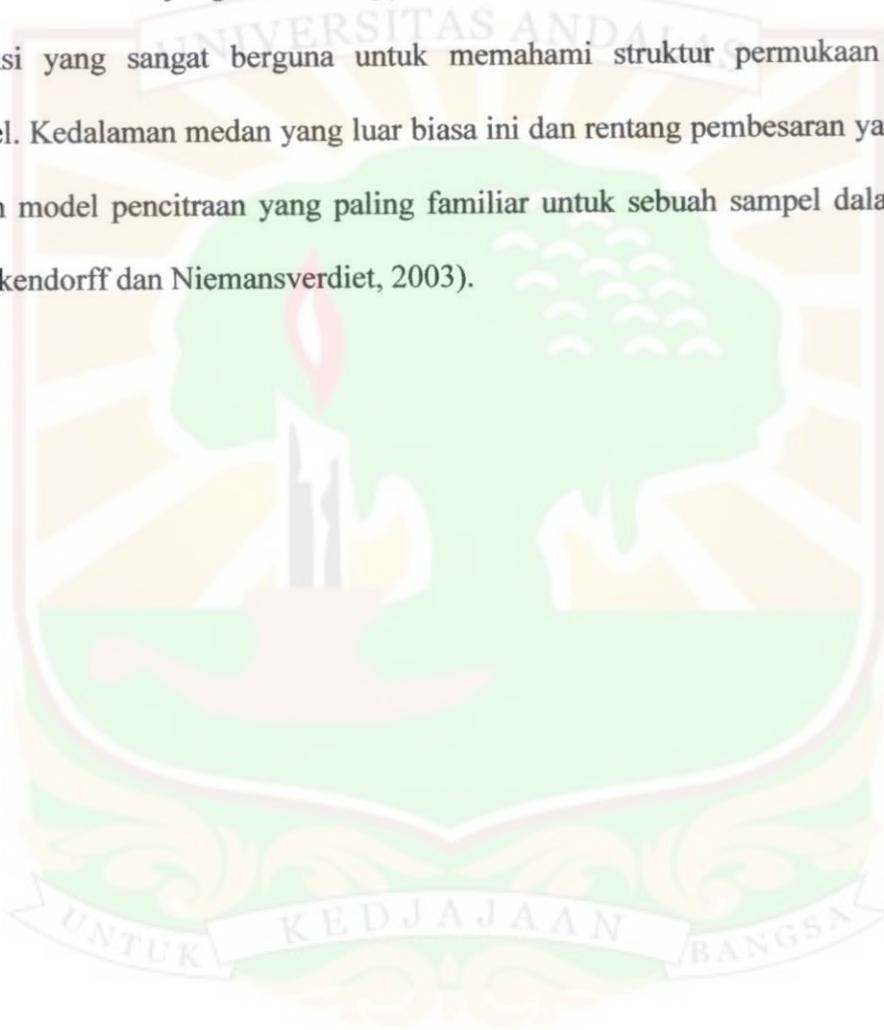
## 2.8 Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM adalah tipe mikroskopi elektron yang menciptakan berbagai gambar dengan memfokuskan berkas elektron berenergi tinggi kepada permukaan sebuah sampel dan mendeteksi sinyal interaksi dari elektron yang bertumbukan dengan permukaan sampel. Jenis sinyal yang dikumpulkan dalam SEM berbeda-beda meliputi elektron sekunder, karakteristik sinar-X dan elektron hamburan balik.



Gambar 8. Skema peralatan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).  
Sumber: Leng, 2008.

Dalam sebuah SEM, sinyal-sinyal ini tidak hanya datang dari berkas elektron utama yang mengenai sampel, tapi juga dari interaksi lain disekitar permukaan sampel. SEM mampu memproduksi gambar beresolusi tinggi dari sebuah permukaan sampel pada mode utamanya, pencitraan elektron sekunder. Mengacu kepada cara dimana gambar dibuat, pencitraan SEM mempunyai kedalaman medan yang baik sehingga menghasilkan karakteristik penampilan tiga dimensi yang sangat berguna untuk memahami struktur permukaan sebuah sampel. Kedalaman medan yang luar biasa ini dan rentang pembesaran yang lebar adalah model pencitraan yang paling familiar untuk sebuah sampel dalam SEM (Chorkendorff dan Niemansverdiet, 2003).



## **BAB III. METODA PENELITIAN**

### **3.1 Waktu dan Tempat Penelitian**

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Juli sampai Januari 2010. Untuk analisis kandungan unsur dalam sampel batuan besi menggunakan data dari penelitian sebelumnya oleh Ladelta *et.al* (2009). Sedangkan jumlah total besi dalam sampel dan hasil ditentukan dengan menggunakan *Flame Atomic Absorption Spectrophotometry* Younglin di laboratorium Sentral Universitas Andalas. Proses destruksi, pembuatan nanopartikel magnetit dan pengujian kemampuannya dalam menyerap ion logam merkuri dilakukan di laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas. Karakterisasi morfologi permukaan sampel menggunakan peralatan SEM di laboratorium Pusat Studi Geologi Bandung. Penentuan struktur, orientasi dan komposisi kristal dalam produk yang didapat menggunakan peralatan XRD serta penentuan sifat magnetnya menggunakan peralatan VSM dilakukan di PTBIN Badan Tenaga Atom Nasional (BATAN), Serpong, Tangerang.

### **3.2 Prosedur Penelitian**

#### **3.2.1 Alat dan bahan**

##### **3.2.1.1 Alat**

Peralatan yang diperlukan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas, corong Buchner, Labu dan kondensor refluks, Kertas saring Whatman 40, Pompa sirkulasi air, Hot plate stirrer, Peralatan XRF, SEM JEOL JSM-6360LA, XRD Philips PW 1710, VSM tipe OXFORD VSM1.2H, Ball milling Herzog.

### 3.2.1.2 Bahan

Bahan yang diperlukan untuk melaksanakan penelitian ini adalah Batuan besi dari Sungai Lasi, Solok, aquabides, Asam klorida (HCl) 37 %, Asam Nitrat (HNO<sub>3</sub>), Ammonium hidroksida (NH<sub>4</sub>OH) 25 %, Kalium hidroksida (NaOH), Natrium Hidroksida (NaOH), Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 96 % , Serbuk gergaji, dan Kalium Kromat (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>).

### 3.2.2 Proses destruksi dan pemurnian

Batuan dipecah, dihaluskan dengan *Ball Mill* Herzog dan diayak hingga didapatkan ukuran partikel kecil dari 120 µm. Sampel halus dikarakterisasi dengan XRD, SEM dan VSM.

Sebanyak 15 gram sampel dimasukkan ke dalam labu refluks, ditambahkan asam klorida 6 M sebanyak 100 mL dilanjutkan dengan pemanasan dan pengadukan menggunakan *hot plate stirrer*. Suhu campuran dijaga tetap 90 °C dengan kecepatan pengadukan 1000 rpm selama proses destruksi. Pemanasan dan pengadukan dilakukan selama 20 jam.

Suspensi yang telah dingin disaring dengan kertas saring whatman 40 di atas corong Buchner dengan bantuan pompa vakum. Residunya dikeringkan dengan oven pada 100-113 °C kemudian ditimbang beratnya. Filtrat hasil destruksi sebanyak 20 mL ditambahkan KOH 6 M sampai pH larutan 3,5 sampai 4 dimana ion besi mengendap sempurna. Endapan dipisahkan dengan sentrifugasi selama 10 menit, cuci dengan akuades 3 kali.

### 3.2.3 Proses Sintesis Magnetit Nanopartikel

Endapan berwarna coklat dilarutkan dalam HCl 2 M dibantu dengan pengadukan pada kecepatan 700 rpm dan pemanasan dengan suhu 60° C sampai didapat *clear solution*. Kedalam larutan ini ditambahkan serbuk gergaji dengan cepat. Campuran kemudian dipanaskan sambil diaduk kembali pada suhu 60 °C dengan kecepatan pengadukan 700 rpm selama 4 jam. Jumlah serbuk gergaji yang digunakan divariasikan mulai dari 0,05g;0,1g;0,5g dan 1 g.

Setelah 4 jam, pengadukan dihentikan. Sebagian larutan didekantasi dengan cepat menggunakan pipet tetes dan dimasukkan ke dalam gelas piala berisi 5 mL KOH 3 M. Sisanya disaring untuk kemudian digabungkan filtratnya dengan yang telah didekantasi tadi. Serbuk gergaji yang tersisa dikeringkan dan ditimbang beratnya. KOH 3M dimasukkan dengan cepat ke dalam larutan yang telah digabungkan sambil diaduk hingga pH campuran 10-11. Lanjutkan pemanasan sementara pengadukan dipertahankan pada kecepatan 700 rpm selama 30 menit. Endapan yang didapat kemudian disaring, dicuci dengan aquadest dan etanol masing-masing sebanyak tiga kali, dipanaskan dalam oven 10 menit sampai kering, ditimbang beratnya kemudian disimpan dalam plastik kedap udara untuk selanjutnya dikarakterisasi. Prosedur yang sama seperti di atas diulangi, tetapi basa yang digunakan diganti dengan NH<sub>4</sub>OH 25 % pada jumlah reduktor 1 g dan 0,1 g.

### 3.2.4 Pembuatan kontrol

Filtrat hasil destruksi sebanyak 20 mL ditambahkan KOH 6 M sampai pH larutan 3,5-4 dimana ion besi mengendap sempurna. Endapan dipisahkan dengan sentrifugasi selama 10 menit, cuci dengan aquades 3 kali.

Endapan berwarna coklat dilarutkan dalam HCl 2 M dibantu dengan pengadukan pada kecepatan 700 rpm dan pemanasan pada suhu 60° C sampai didapat *clear solution*. Setelah 4 jam, pengadukan dihentikan. Larutan didekantasi dengan cepat menggunakan pipet tetes dan dimasukkan ke dalam gelas piala berisi 5 mL KOH 3 M sambil diaduk hingga pH campuran 10-11. Lanjutkan pemanasan sementara pengadukan dipertahankan pada kecepatan 700 rpm selama 30 menit. Endapan yang didapat kemudian disaring, dicuci dengan aquadest dan etanol masing-masing sebanyak tiga kali, dipanaskan dalam oven 10 menit sampai kering, ditimbang beratnya kemudian disimpan dalam plastik kedap udara untuk selanjutnya dikarakterisasi.

### **3.3 Karakterisasi magnetit (Produk)**

#### **3.3.1 Karakterisasi dengan XRD**

Karakterisasi menggunakan XRD dilakukan di BATAN, Tangerang, Banten. Sampel berupa powder yang dianalisa dengan teknik difraksi sinar-X menggunakan monokromator grafit radiasi Cu K $\alpha$ . Dengan analisis XRD dapat diketahui derajat kristalinitas, ukuran dan refleksi kristal serta derajat orientasinya.

#### **3.3.2 Karakterisasi dengan VSM**

Karakterisasi dengan VSM dilakukan di BATAN, Tangerang, Banten. Sampel diletakkan dalam sebuah medan magnet seragam kemudian digerakan secara mekanik membentuk pola gerakan sinusoid. Kekuatan medan magnet yang diarahkan pada sampel ditingkatkan secara perlahan sehingga momen magnet sampel menjadi searah dengan momen magnet dari alat. Akibat pola gerakan sinusoid, kemagnetan sampel akan menginduksi kumparan terbuka yang ada di

dekatnya menghasilkan arus listrik sesuai dengan hukum Faraday. Arus listrik ini kemudian diperkuat dan diterjemahkan sebagai kurva histeresis dari sampel.

### 3.3.3 Karakterisasi dengan SEM

Karakterisasi menggunakan peralatan SEM dilakukan di laboratorium Pusat Studi Geologi Bandung. Sampel diletakkan di atas sebuah plat tipis kemudian permukaan sampel padat dipindai dengan berkas elektron berkecepatan tinggi. Pencitraan yang didapat direkam dengan detektor. Dari analisis ini didapatkan bentuk morfologi permukaan sampel.

### 3.4 Studi Awal Adsorpsi Cr(VI) Dengan Magnetit

Pengujian aktivitas nanopartikel magnetit dalam menyerap Cr(VI) dilakukan berdasarkan kondisi optimum yang didapatkan oleh Hu *et.al* (2004). Larutan HNO<sub>3</sub> 0,1 M dan NaOH 0,1 M digunakan sebagai pengatur pH. Semua percobaan adsorpsi dilakukan pada pH 2,5. Sebanyak 20 mL larutan standar Cr dengan variasi konsentrasi 50 mg/L dan 100 mg/L disiapkan dan dimasukkan ke dalam botol film. Kemudian 0,1 gram nanopartikel magnetit dimasukkan ke dalam larutan sambil dilakukan pengadukan. Nanopartikel magnetit yang diujikan adalah magnetit yang dihasilkan dari penggunaan 1 g serbuk gergaji. Lamanya waktu kontak antara nanopartikel magnetit dengan larutan polutan mulai dari 15 menit, 30 menit dan 60 menit sambil diaduk dengan kecepatan 300 rpm. Masing-masing pengerjaan diulang 2 kali.

Magnetit dipisahkan dari dalam larutan dengan menggunakan gaya magnet dari luar. Konsentrasi logam yang tersisa dalam larutan diukur menggunakan *Flame Atomic Absorption Spectrophotometry (Flame-AAS)*. Buat kurva hubungan adsorpsi dengan waktu kontak pada dua konsentrasi yang berbeda.

## BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Destruksi dan pengurangan jumlah ion pengotor

Batuan sampel yang telah dihaluskan menggunakan Ball milling Herzog di Laboratorium Quality Kontrol PT.Semen Padang ditentukan kandungan Fe totalnya menggunakan AAS nyala. Hasil yang didapatkan adalah untuk menguatkan data pada penelitian sebelumnya oleh Ladelta et.al 2009 yang menentukan kandungan oksida logam dalam batuan sampel menggunakan XRF. Berdasarkan pengukuran didapatkan persentase oksida besi dalam batuan sampel sebanyak 70,442%. Hasil ini lebih rendah dibandingkan dengan pengukuran yang dilakukan dengan XRF yaitu kandungan oksida besinya 71,12% (lampiran 1). Hal ini dapat dipahami bahwa ketelitian AAS nyala lebih baik dibandingkan dengan XRF. Selain itu keahlian seorang operator juga sangat menentukan hasil dari XRF sebab diperlukan kemampuan menelaah dan memisahkan *binding energy* tiap oksida logam yang terdeteksi sementara binding energi tiap unsur sendiri saling tumpang tindih.

Beberapa modifikasi dilakukan pada penelitian ini dibandingkan dengan penelitian sebelumnya oleh Ladelta et.al (2009). Asam yang digunakan untuk destruksi sekarang adalah asam klorida (HCl). Ternyata diperoleh 2 keuntungan dari penggunaan HCl yaitu jumlah oksida logam yang terdestruksi jauh lebih banyak dibandingkan dengan asam nitrat dengan waktu destruksi 2 kali lebih cepat dan sifat oksidatornya lebih lemah. Dari beberapa kali pengerjaan destruksi selama 20 jam diperoleh rata-rata massa residu adalah 4,176 gram. Massa yang

terlarut berarti 11,179 gram atau 74,53%, lebih dari jumlah persen massa oksida besi yang terdapat dalam batuan sampel menurut data XRF yang berkisar 71,12%. Jumlah total oksida besi yang didapatkan kembali setelah sintesis adalah 75,39% sebagaimana ditampilkan pada Tabel 1. Kemungkinan sekitar 24% bagian yang hilang adalah oksida logam pengotor yang dikurangi melalui proses pengendapan selektif. Bagian yang tidak larut berwarna kekuningan dengan sedikit warna keperakan di atasnya. Ini merupakan sulfur dan silika yang memang sangat sedikit larut dalam HCl.

Tabel 1. Rendemen magnetit dari satu kali proses destruksi 15 gram batuan sampel dalam 100 mL HCl 6 M.

No.	Massa serbuk gergaji (gram)	Rendemen (%)
1.	0,05	87,98
2.	0,1	49,38
3.	0,5	81,40
4.	1	87,84
5.	Kontrol	70,36

Hasil yang didapat ini sangat mengesankan dibandingkan dengan Asam Nitrat yang dulunya digunakan untuk destruksi memerlukan waktu 40 jam untuk dapat melarutkan 75,8% oksida logam. Lemahnya sifat oksidator HCl dibandingkan  $\text{HNO}_3$  sehingga relatif tidak akan mengganggu untuk proses reduksi nantinya.

Untuk mengurangi jumlah ion pengotor dalam larutan hasil destruksi, dilakukan pengendapan bertingkat sebagaimana proses yang digunakan oleh Wei et.al 2007. Menurut Wei et al 2007, ion  $\text{Fe}^{+3}$  adalah yang paling cepat mengendap dengan hidroksida dibandingkan ion-ion lain seperti  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ , dan  $\text{Mn}^{+2}$ . Besi (III) hidroksida mengendap 98% pada pH 3,5-4 kemudian baru diikuti oleh ion-

ion lainnya. Karena itulah digunakan KOH 6 M untuk mendapatkan endapan coklat besi (III) hidroksida sehingga terpisah dari ion-ion lainnya melalui sentrifugasi sehingga dapat diendapkan kembali sebagai ion besi yang lebih murni.

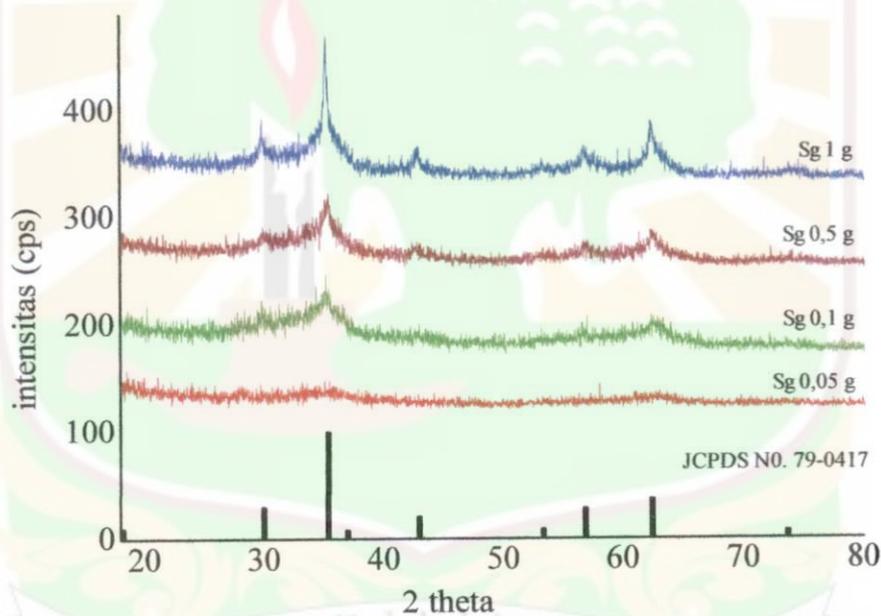
Pelarutan kembali ion besi menggunakan HCl 2 M hingga pH-nya 1. Pada pH ini sudah didapatkan *clear solution* berwarna kuning yang menandakan semua hidroksida besi sudah larut kembali. Diharapkan juga pH 1 cukup memadai bagi terjadinya proses hidrolisis dari selulosa serbuk gergaji yang akan digunakan. Pengadukan dan pemanasan pada suhu 60°C diperlukan untuk mempercepat larutnya hidroksida besi. Segera setelah penambahan serbuk gergaji ke dalam larutan, warna larutan berubah menjadi kehitaman. Kemungkinan besar disebabkan oleh kandungan senyawa terpen maupun metabolit sekunder lainnya pada serbuk gergaji yang berasal dari kayu surian. Jumlah serbuk gergaji yang digunakan divariasikan mulai dari 0,05 g; 0,1 g; 0,5 g dan 1 g untuk melihat pengaruh jumlah reduktor terhadap hasil yang didapatkan pada kondisi perlakuan yang sama.

Lama waktu reduksi 4 jam dinilai cukup untuk menyediakan perbandingan ion  $\text{Fe}^{2+}$  dan  $\text{Fe}^{3+}$  1:2 di dalam larutan. Ini adalah perbandingan ideal bagi terbentuknya magnetit nanopartikel. Sebanyak 20-40% serbuk gergaji larut selama proses ini, tergantung kepada jumlah serbuk yang digunakan. Makin banyak jumlah serbuk gergaji yang dipakai, makin banyak yang larut karena bertambah besarnya luas permukaan yang dapat dihidrolisis oleh HCl. Untuk memisahkan serbuk gergaji setelah 4 jam, sebagian larutan didekantasi dan ditampung dengan

basa (KOH/NH<sub>4</sub>OH) sedangkan sisanya disaring dengan kertas saring Whatman 40 sehingga mengurangi terjadinya oksidasi selama pemisahan.

#### 4.2 Analisis Pola Difraksi Sinar-X (XRD)

Pola difraksi sinar-X yang didapat, dibandingkan dengan standar dari JCPDS No.79-0417. Hasil sintesis magnetit nanopartikel pada berbagai variasi jumlah serbuk gergaji menggunakan KOH sebagai pengendap ditampilkan pada Gambar 9.

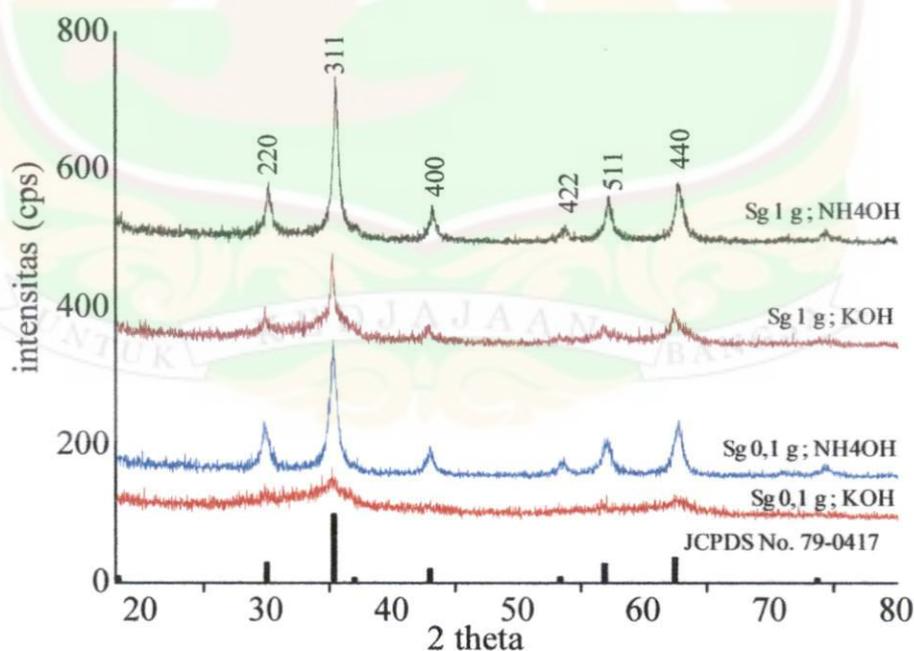


Gambar 9. Pola XRD hasil pengerjaan dengan KOH pada berbagai variasi massa serbuk gergaji.

Magnetit nanopartikel yang diendapkan dengan KOH kristalinitasnya terlihat sangat bergantung pada jumlah serbuk gergaji yang digunakan. Pada penggunaan serbuk gergaji 0,05 g, intensitas Kristal magnetit yang didapatkan rendah. Sejalan dengan naiknya jumlah reduktor yan digunakan, intensitas Kristal

meningkat, menunjukkan bahwa reduktor serbuk gergaji memang berperan dalam pembentukan magnetit nanopartikel.

Pelebaran puncak makin nyata terlihat dengan makin kecilnya jumlah reduktor yang digunakan sebagai bukti bahwa ukuran Kristal magnetit nanopartikel bertambah kecil. Urutan ukuran kristalnya yang didapatkan dari hasil perhitungan menggunakan metoda Scherrer (Lampiran 3) berturut-turut dari yang terkecil adalah 2,12 nm ; 3,636 nm ; 3,5 nm, dan 8,358 nm. Hasil yang didapat dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  ukuran kristalnya masing masing 8,90 nm untuk 0,1 g serbuk gergaji dan 12,03 nm untuk 1 g serbuk gergaji. Terlihat bahwa kristalinitas magnetit dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  lebih tinggi terutama pada penggunaan 1 g serbuk gergaji intensitas puncak karakteristik (indeks Miller 311) mencapai 215 cps (Gambar 10). Puncak-puncak yang lebih sempit dan tajam sejalan dengan ukuran kristalnya yang bertambah besar.



Gambar 10. Pola XRD perbandingan hasil magnetit nanopartikel dengan variasi penggunaan basa KOH dan  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

proporsi ion  $\text{Fe}^{2+}$  yang kecil ( $\geq 10\%$ ) menginduksi kristalisasi semua ion besi menjadi berstruktur spinel.

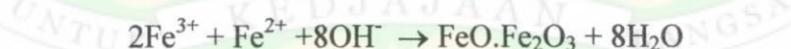
Cao (2004) menerangkan bahwa Magnetit nanopartikel yang dibuat dengan pH awal rendah ( $\leq 1$ ) akan menghasilkan ukuran partikel yang lebih kecil. Pada penambahan ammonia ke dalam larutan dengan pH rendah (karena adanya HCl), ammonia akan menetralkan HCl dalam sistem lebih dulu dan secara bertahap interaksi ionik dalam larutan akan berkurang. Gaya pendorong bagi berlangsungnya proses pelarutan-kristalisasi selama pertumbuhan partikel adalah tegangan antar muka, yang mengarah kepada meningkatnya pertumbuhan partikel atau menurunnya luas permukaan spesifik. Kelebihan ion dalam campuran reaksi menurunkan tegangan antar muka, sehingga kekuatan interaksi ionik dalam larutan yang pH nya  $\leq 1$  pertumbuhan partikelnya lebih lambat dibandingkan bila pH nya lebih tinggi. Pernyataan ini menjelaskan kenapa ukuran partikel yang didapat relatif kecil.

Dalam kasus penggunaan metoda kopresipitasi untuk sintesis magnetit nanopartikel, makin kecil pH, oksigen terlarut dan suhu yang relatif rendah menjadikan kecepatan oksidasi menjadi lebih lambat (Dotor et.al (1997)). Karena itulah suhu yang digunakan cukup  $60^\circ\text{C}$ . Peningkatan pH dari 1 menjadi 11 harus dilakukan dengan cepat untuk menjaga ion  $\text{Fe}^{2+}$  tidak berubah menjadi  $\text{Fe}^{3+}$  sebelum ferrihidrit sebagai spesi intermediet berinteraksi dengan  $\text{Fe}^{2+}$  membentuk magnetit. Potensial oksidasi  $\text{Fe}^{2+}$  yang tergantung kepada pH merupakan akibat termodinamikan transfer elektron dalam larutan. Pada pH tinggi, kondisi ferri

Rendahnya intensitas puncak hasil dengan KOH dibandingkan dengan NH<sub>4</sub>OH merupakan akibat dari pembentukan Kristal yang tidak sempurna. KOH yang merupakan basa kuat, ion K<sup>+</sup> nya berkompetisi menghalangi Fe<sup>2+</sup> dan Fe<sup>3+</sup> berikatan dengan OH<sup>-</sup>, sedangkan NH<sub>4</sub>OH, ion positifnya adalah kation organik yang lemah, sehingga memudahkan ion-ion besi untuk bereaksi dengan basa. Dissosiasi ammonia yang bertahap membuat pembentukan Kristal magnetit menjadi lebih teratur.

Menurut Gnanaprakash et.al (2007), penggunaan basa-basa alkali kuat seperti KOH, NaOH dan LiOH dapat menyebabkan pembentukan senyawa-senyawa besi non magnetik terutama goethit dan maghemit. Dengan memperhatikan oksidasi Fe<sup>2+</sup> menjadi Fe<sup>3+</sup> pada penambahan larutan basa, rasio molar awal 2:3 lebih cocok digunakan. Alternatif lainnya jika kita tetap ingin menggunakan perbandingan 1:2 pada penggunaan basa-basa alkali kuat adalah menggunakan atmosfer Nitrogen selama proses.

Gnanaprakash (2007) mengemukakan, reaksi kimia yang terjadi selama kopresipitasi magnetit dari larutan garam-garam besi dengan meningkatkan pH bisa dijelaskan secara umum melalui reaksi berikut:



Dimana FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menunjukkan divalent, trivalent atom besi dalam senyawa ini, Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> = 2. Pada peningkatan pH yang cepat, ion Fe<sup>3+</sup> mengendap dengan segera pada pH 3 sebagai bentuk ferrihidrit yang kemudian bereaksi dengan ion Fe<sup>2+</sup> membentuk magnetit. Studi terdahulu menunjukkan bahwa transfer elektron dari Fe<sup>2+</sup> ke Fe<sup>3+</sup> memainkan peranan penting dalam proses kristalisasi dan

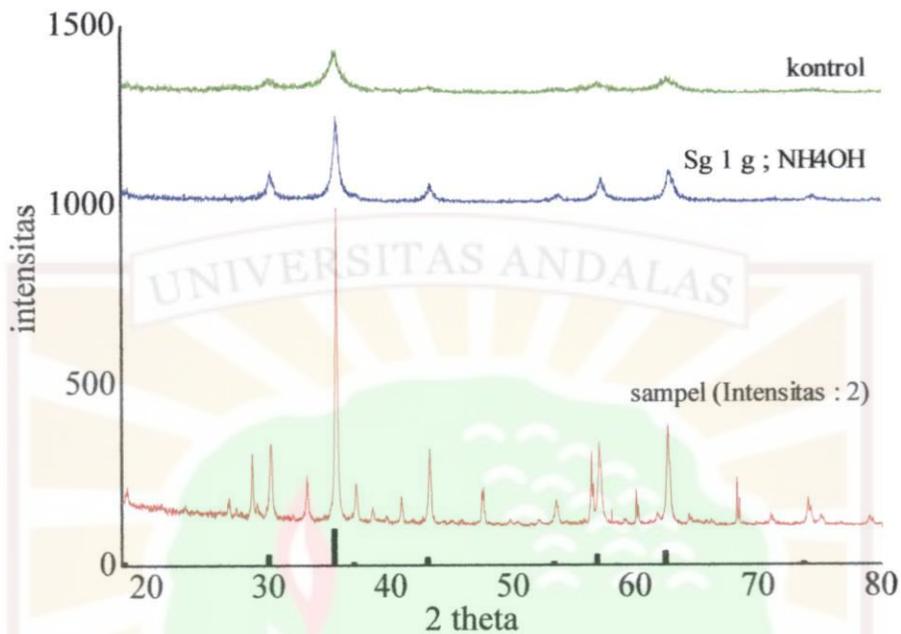
( $\text{Fe}^{3+}$ ) relatif lebih stabil dari pada ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) karena afinitas  $\text{Fe}^{3+}$  terhadap ion  $\text{OH}^-$  lebih kuat.

Lebih lanjut Shen et al (2009) menjelaskan bahwa penggunaan jalur reduksi sebagian atau oksidasi sebagian dalam metoda kopresipitasi untuk menghasilkan magnetit akan menghasilkan ukuran Kristal yang lebih kecil dibandingkan jika kopresipitasi itu dilakukan dengan menyediakan  $\text{Fe}^{2+}$  dan  $\text{Fe}^{3+}$  dari luar. Semua uraian di atas menjelaskan secara detail alasan kecilnya ukuran Kristal yang diperoleh pada penelitian ini.

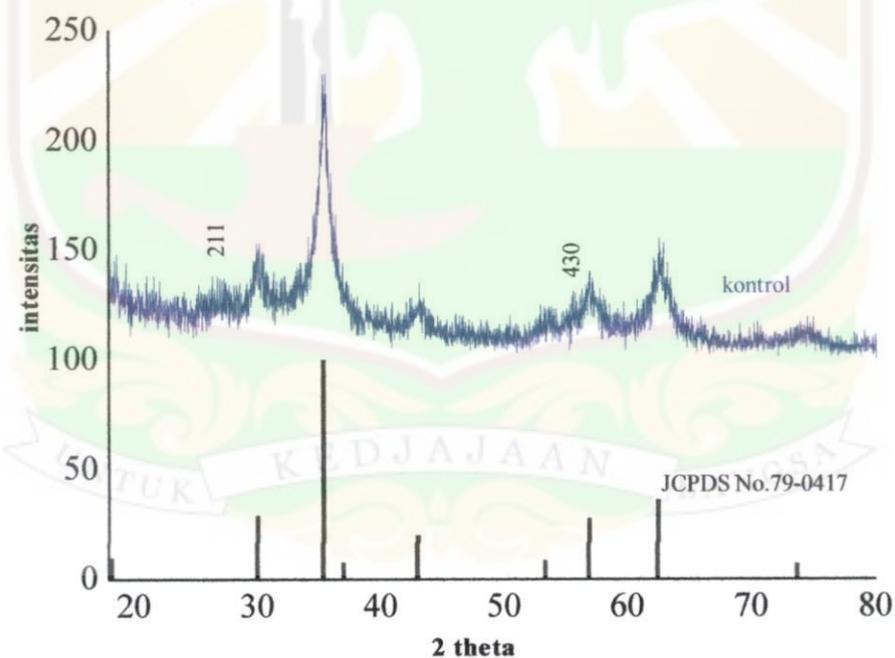
Sampai di sini terlihat bahwa modifikasi yang dilakukan terhadap proses sintesis sebelumnya oleh Ladelta et.al (2009) yaitu penggunaan HCl sebagai pelarut, serbuk gergaji sebagai reduktor, pengendapan selektif terhadap ion pengotor, pH awal sintesis 1, peingkatan pH dengan cepat dan kecepatan pengadukan 700 rpm memberikan hasil yang lebih baik. Jika pada penelitian sebelumnya glukosa gagal dipakai sebagai reduktor karena berlawanan dengan sifat oksidator ion Nitrat, maka dalam penelitian ini kita dapat memanfaatkan bahan alam yang lebih murah dari glukosa yaitu serbuk gergaji sebagai reduktor. Ukuran dan kristalinitas magnetit yang didapatkan juga lebih baik dibandingkan dari hasil penelitian sebelumnya.

Setelah diperiksa dengan XRD, batuan sampel ternyata mengandung magnetit *bulk structure* dalam jumlah yang besar. Intensitas puncaknya mencapai 1800 cps, menunjukkan kristalinitas yang sangat baik sebagaimana ditampilkan pada Gambar 11. Puncak-puncak pola difraksinya menunjukkan adanya maghemit dan oksida logam lainnya di dalam sampel. Kontrol ternyata juga memiliki struktur magnetit. Intensitasnya diketahui sedikit lebih baik dibandingkan dengan hasil yang didapat dengan 0,5 g serbuk gergaji yang memakai KOH, menunjukkan

bahwa sebenarnya didalam sampel sudah terdapat ion-ion  $\text{Fe}^{2+}$  dan tidak banyak teroksidasi oleh HCl.



Gambar 11. Pola XRD perbandingan hasil, kontrol dan sampel batuan besi.



Gambar 12. Pola XRD kontrol yang menunjukkan keberadaan magemit (puncak 211 dan 430) bersama-sama dengan magnetit.

Karena dekantasi pada kontrol berlangsung secara cepat, maka kontak antara larutan dengan udara sangat sedikit dan masa inkubasinya pun pendek,

sehingga porsi ion  $\text{Fe}^{2+}$  dalam larutan cukup untuk membentuk magnetit nanopartikel. Jika diperhatikan lebih seksama pada Gambar 12, kontrol juga mengandung maghemit ditunjukkan dengan adanya puncak 211 dan 430 sesuai standar JCPDS No. 39-1346. Analisis selanjutnya yaitu SEM, VSM dan studi awal kemampuan adsorpsi magnetit terhadap  $\text{Cr(VI)}$  menggunakan batuan sampel, magnetit yang dihasilkan dari penggunaan 1 gram serbuk gergaji dan  $\text{NH}_4\text{OH}$  (hasil), dan kontrol, kecuali disebutkan berbeda.

### 4.3 Analisis SEM

Analisis foto SEM berguna untuk menentukan morfologi permukaan, kehomogenan dan dispersi partikel. Foto SEM magnetit yang dihasilkan dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  dan kontrol ditampilkan pada Gambar 13 dan 14.



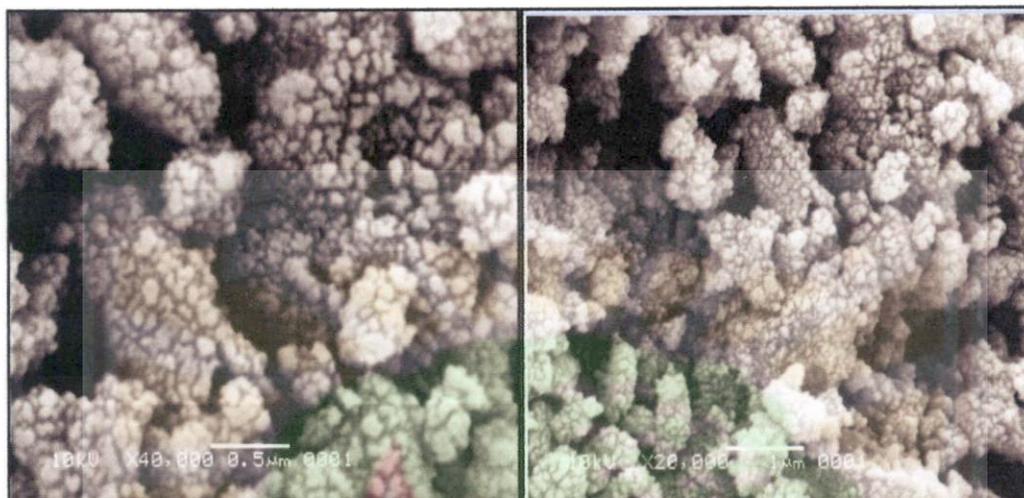
(a)

(b)

Gambar 13. Foto SEM morfologi permukaan magnetit nanopartikel menggunakan  $\text{NH}_4\text{OH}$ . (a). perbesaran 20.000x. (b). perbesaran 40.000x.

Partikel yang dihasilkan dari pemakaian ammonia relatif lebih halus dibandingkan dengan kontrol yang diendapkan dengan  $\text{KOH}$ , membuktikan

bahwa sifat basa lemah ammonia berperan dalam pembentukan partikel secara bertahap. Jika diukur secara manual, ukuran partikel hasil dengan ammonia berada pada range 7,14 – 119 nm, sedangkan kontrol berkisar mulai 12 – 214 nm.



(a)

(b)

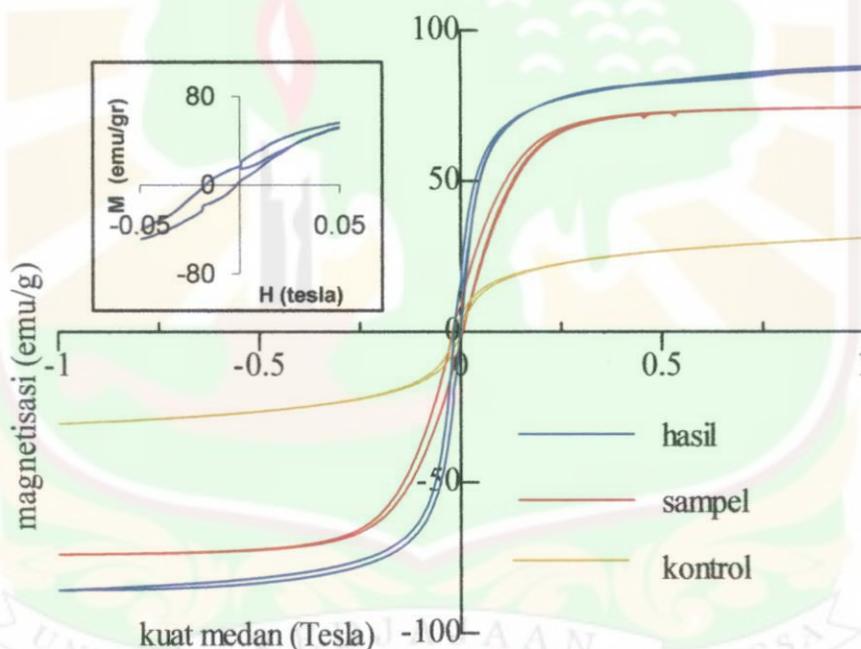
Gambar 14. Foto SEM morfologi permukaan kontrol a. perbesaran 20.000x. b. perbesaran 40.000x.

Morfologi partikel-partikel tersebut cenderung tidak homogen bentuknya. Mengingat tidak adanya penggunaan surfaktan, bisa disimpulkan bahwa partikel tersebut cenderung mengarah ke bentuk bulat, yaitu ruang dengan volume terkecil dan energi terendah sehingga paling mudah terbentuk.

Di beberapa bagian kelihatan adanya agglomerasi partikel, mengingat cara pengeringan hasil yang didapatkan menggunakan oven. Agglomerasi adalah masalah yang sering terjadi dalam sintesis nanopartikel karena dapat mengurangi luas permukaan dan menutup sisi-sisi aktif nanopartikel tempat berlangsungnya adsorpsi maupun reaksi.

#### 4.4 Analisis VSM

Kejenuhan magnetisasi (*saturation magnetization* ( $M_s$ )) berdasarkan pada Gambar 15, untuk magnetit hasil dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  adalah 87.78703 emu/g yang dicapai pada kuat medan 0,995 Tesla dan nilai remanentnya 16.74289 emu/g. Kejenuhan magnetisasi ( $M_s$ ) untuk kontrol adalah 30.88553 emu/g dengan nilai remanent 6.271527 emu/g. Kurva histeresis untuk kedua sampel memperlihatkan perbedaan yang sangat kecil antara kuat medan pada “remanent” dan “coercivenya”. Berdasarkan data ini dapat disimpulkan bahwa material yang dihasilkan bersifat superparamagnetik.



Gambar 15. *Hysteresis loop* magnetit nanopartikel hasil penggunaan 1 gram serbuk gergaji dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$ , kontrol dan batuan sampel. Inset: perbesaran pada titik remanent.

Nilai  $M_s$  partikel magnetit yang kecil dari  $M_s$  dengan struktur bongkahan magnetit serta munculnya sifat paramagnetik, biasanya dihubungkan dengan lebih kecilnya ukuran kristal magnetit tersebut. Magnetit yang ukuran kristalnya

kecil dari 30 nm akan memperlihatkan sifat superparamagnetik (Watson dan Cressey (2000)). Hal ini sejalan dengan hasil pengukuran kristal dengan metoda Scherrer sebelumnya bahwa ukuran Kristal magnetit hasil pengerjaan dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  lebih besar dibandingkan dengan kontrol. Faktor yang menyebabkan rendahnya  $M_s$  dari kontrol adalah kehadiran fasa nonmagnetik maupun maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) yang pada pola XRD terlihat sebagai spektrum pengotor.

Hal menarik lain yang muncul adalah besarnya nilai  $M_s$  hasil dibandingkan dengan  $M_s$  yang dimiliki batuan sampel itu sendiri. Nilai  $M_s$  pada sampel adalah 74.16933 emu/g sedangkan  $M_s$  hasil 87.78703 emu/g, menunjukkan proses yang dilakukan terhadap batuan sampel menjadi hasil memberikan manfaat terhadap peningkatan sifat magnetiknya. Dibandingkan dengan hasil dari penelitian sebelumnya oleh Ladelta et.al (2009) yang  $M_s$  nya hanya 43,16677 emu/g, proses yang dilakukan dalam penelitian ini telah membantu mengurangi jumlah pengotor yang juga dapat melemahkan sifat magnet hasil.

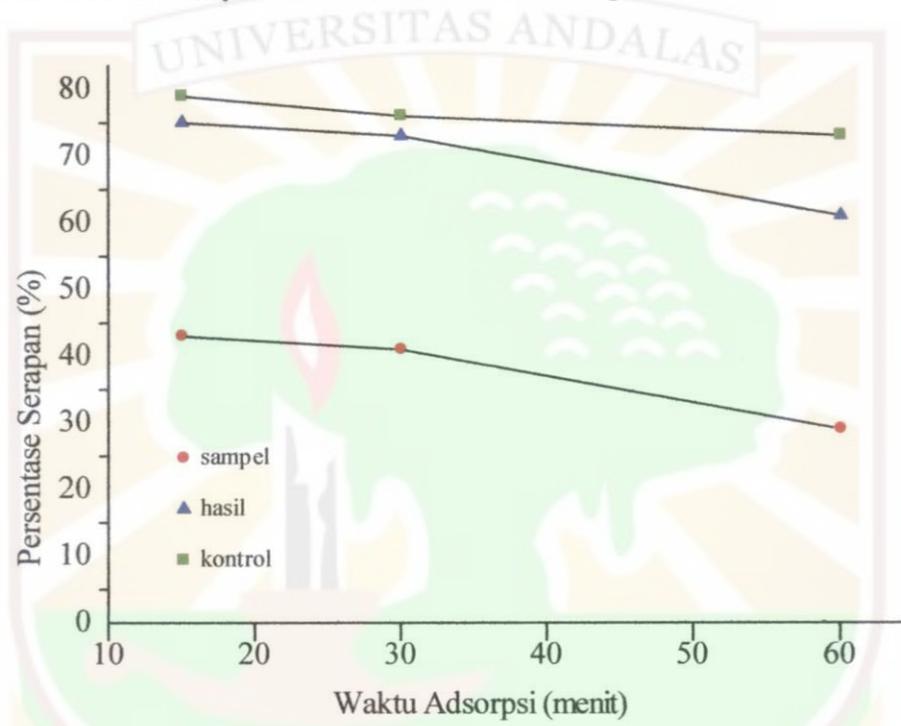
Kemagnetan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  berhubungan dengan keberadaan  $\text{Fe}^{2+}$  dalam strukturnya.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  memiliki struktur spinel terbalik. Setengah jumlah ion  $\text{Fe}^{3+}$  menempati rongga tetrahedral (posisi A) dalam struktur spinel. Setengah  $\text{Fe}^{3+}$  sisanya dan  $\text{Fe}^{2+}$  menempati rongga oktahedral (posisi B). Berdasarkan teori ferrimagnetisme, arah momen magnet berbagai ion yang menempati tipe posisi yang sama adalah sama. Dalam kasus ini, arah momen magnet posisi A berlawanan dengan posisi B, dan momen magnet total ditentukan dari jumlah vektor momen magnet kedua jenis ion magnetik tersebut. Sebagai hasilnya, peningkatan momen magnet total dari magnetit bergantung kepada jumlah ion  $\text{Fe}^{2+}$  dalam kisi kristal.

Di atas pH awal 4,7, biasanya goethite sebagai pengotor jumlahnya meningkat (Gnanaprakash et.al (2007)). Karenanya, penggunaan pH awal 1 juga bermanfaat untuk meningkatkan sifat magnetik. Goethite dikenal bersifat antiferromagnetik secara alamiah, dengan spin-spinnya paralel terhadap sumbu c dan suhu Neel sekitar 390 K. Menurut Vayssieres et.al (1998), keberadaan momen magnetik yang tidak berimbang di dalam material antiferromagnetik telah diprediksi oleh Neel, yang dibuktikan oleh rendahnya nilai magnetisasi sampel. Momen-momen magnetik muncul akibat ketidakseimbangan magnetik sub-kisi dalam nanomaterial yang terdiri dari beberapa atom magnetik atau gangguan terhadap lapisan-lapisan permukaan atomik yang terdiri dari atom-atom yang mempunyai orientasi spin sama. Sifat-sifat magnetik seperti kejenuhan magnetisasi, *hysteresis*, *remanent*, dan *coercive* menunjukkan ketergantungan yang kuat terhadap ukuran butiran karena pengaruh kondisi domain magnetik sampel pada berbagai ukuran butiran. Kondisi domain yang berubah dari domain tunggal ke multidomain karena ukuran butiran yang meningkat akan menghilangkan sifat superparamagnetik suatu partikel.

#### 4.5 Studi awal adsorpsi Cr(VI)

Pada bagian ini, kita hanya akan menguji apakah magnetit yang dihasilkan mampu mengadsorpsi Cr(VI). Adsorpsi adalah kombinasi antara tarikan elektrostatik dan pertukaran ligan pada berbagai kondisi pH. Berdasarkan perspektif kimia permukaan pada fasa larutan, permukaan oksida besi umumnya ditutupi dengan gugus hidroksil yang berbeda bentuk pada berbagai pH. Muatan permukaan pada titik muatan nol ketika pH 8,3 tercapai. Di bawah pH 8,3,

permukaan adsorben bermuatan positif, dan adsorpsi anion cenderung terjadi. Karena itulah pH 2,5 dipilih untuk penelitian adsorpsi ini, karena pada pH ini, tolakan elektrostatis pada permukaan adsorben dengan spesi Cr(VI) dalam larutan adalah paling kecil. Alasan kedua adalah, pada pH 2-3, spesi Cr(VI) yang paling dominan adalah dalam bentuk  $\text{HCrO}_4^-$  yang energi bebas adsorpsinya lebih kecil dari pada  $\text{CrO}_4^{2-}$ , karena  $\text{HCrO}_4^-$  lebih mudah diserap.

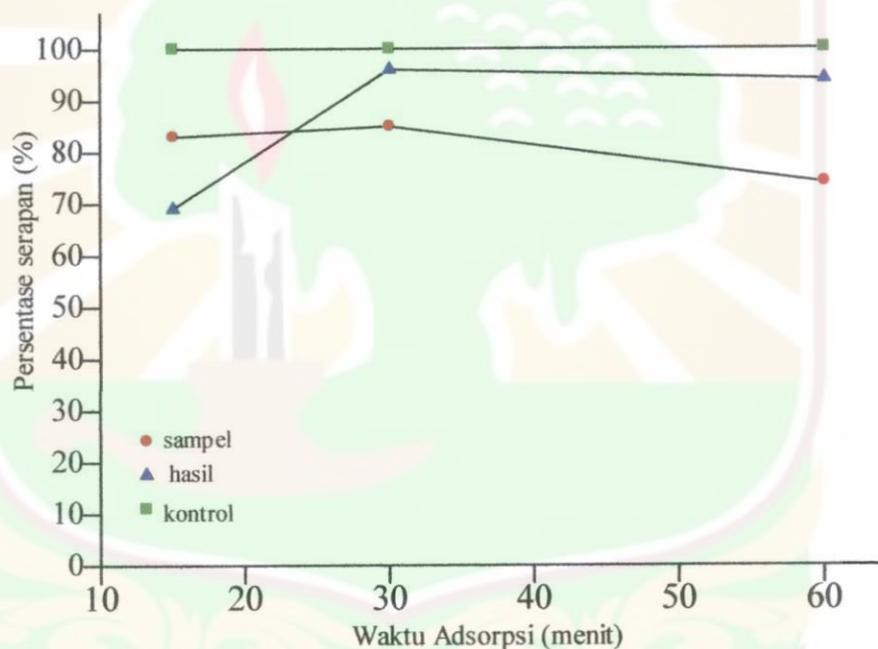


Gambar 16. Kurva efisiensi adsorpsi (Cr(VI)) pada konsentrasi awal 150 ppm.

Berdasarkan Gambar di atas, terbukti bahwa magnetit dapat digunakan sebagai adsorben Cr(VI). Kemampuan serap magnetit pada variasi jenis adsorben dan waktu yang digunakan untuk penyerapan Cr(VI) terbukti berbeda. Pada konsentrasi awal Krom 150 ppm, sampel hanya dapat hingga 43,96% Cr(VI) dari konsentrasi awal, sedangkan hasil dapat mengurangi konsentrasi Cr(VI) hingga 75,27% jumlah Cr(VI) awal. Sangat mengejutkan bahwa kontrol-lah yang

memberikan serapan paling bagus yaitu mampu menyerap hingga 79,39% krom awal dengan waktu adsorpsi hanya 15 menit.

Demikian pula halnya yang terjadi pada penyerapan Cr(VI) dengan konsentrasi awal 50 ppm (Gambar 17). Aktivitas penyerapan menunjukkan kecenderungan bahwa makin pendek waktu adsorpsi, jumlah yang terserap makin banyak. Hal lain yang teramati adalah pada pengulangan (adsorpsi ke 2), kemampuan magnetit menyerap Cr(VI) sedikit menurun dibandingkan dengan penyerapan pertama.



Gambar 17. Kurva efisiensi adsorpsi (Cr(VI)) pada konsentrasi awal 50 ppm.

Pada konsentrasi awal 50 ppm ini, kontrol mampu menyerap habis Cr(VI) (epersen adsorpsi 100%) dari larutan baik pada waktu adsorpsi 15 menit, 30 menit hingga 60 menit. Sedangkan hasil dan sampel masih menyisakan jumlah magnetit dengan konsentrasi masih sedikit di atas yang disyaratkan oleh SNI 01-3553-2006 untuk air minum dalam kemasan yaitu 0,5 ppm.

Menurut Hu et.al (2004), penyerapan Cr(VI) oleh magnetit melalui 2 tahap. Tahap pertama melibatkan penangkapan logam dalam kontak pada 5 menit pertama diikuti kemudian dengan penangkapan dengan waktu lebih lama. Pada berbagai konsentrasi Cr(VI) yang berbeda, kesetimbangan adsorpsi dicapai dalam waktu 1 jam. Jumlah Cr(VI) yang dapat diserap menurun dengan naiknya konsentrasi pada jumlah adsorben yang sama. Hal ini karena pada jumlah adsorben yang sama, sisi-sisi aktif yang tersedia untuk adsorpsi adalah sama sedangkan jumlah Cr(VI) yang akan diserap semakin banyak, sehingga kemampuan adsorpsi magnetit terlihat menurun terbukti dari data di atas. Pemisahan magnetit dari larutan dapat dilakukan dengan mudah dan cepat (*easy separation*) menggunakan medan magnet luar, seperti terlihat pada gambar 18.



Gambar 18. Pemisahan magnetit dari larutan Cr(VI) menggunakan medan magnet dari luar.

Berdasarkan pengamatan, kemampuan adsorpsi sampel adalah yang paling rendah, diikuti oleh hasil dan kontrol adalah yang paling baik. Dapat dipahami bahwa sampel tidak hanya terdiri dari magnetit, tetapi merupakan campuran dari berbagai oksida logam, ditambah dengan karbon, posfor, silika dan sulfur sebagai zat non logam terbanyak. Kehadiran pengotor ini tentu saja menurunkan daya

serap batuan sampel terhadap Cr(VI), dimana mungkin sekali sulfur sebagai komponen terbanyak setelah oksida besi menutupi sisi-sisi aktif penyerapan. Ditambah lagi dengan fakta bahwa batuan sampel tidak memiliki nanostruktur tetapi struktur bongkahan (*bulk magnetite*) sehingga kemampuan adsorpsinya menurun dibandingkan hasil dan kontrol. Sebagaimana kita ketahui, magnetit dalam struktur nano memiliki energi bebas yang besar sehingga dia menjadi metastabil. Agar energinya turun, magnetit akan mengadsorpsi dengan cepat sehingga menjadi lebih stabil.

Sebelumnya telah dijelaskan bahwa kontrol diduga mengandung maghemit sebagai pengotor sebagai mana terlihat dari pola XRD nya. Hipotesa ini didukung oleh data VSM, warna kontrol yang cokelat kemerahan dan juga dari karakteristik adsorpsinya. Dugaan sementara, magnetit melibatkan reaksi redoks dalam penyerapan Cr(VI), sedangkan maghemit menyerap Cr(VI) melalui interaksi elektrostatik permukaan yang bersifat sangat tergantung pH. Pada pH 2,5 seperti dalam penelitian ini, maghemit secara optimum berinteraksi dengan gugus hidroksil dipermukaan maghemit yang dapat dilepaskan kembali dengan mudah jika pH maghemit dinaikkan menjadi 8,3 (Hu et.al (2005)).

Menurunnya kemampuan adsorpsi sampel, hasil dan kontrol merupakan pengaruh dari kejenuhan karena sebelum pengulangan dilakukan, Cr(VI) yang telah terserap tidak didesorpsi terlebih dulu. Cr(VI) melekat dipermukaan menutupi sisi-sisi aktif untuk adsorpsi selanjutnya. Selain itu diperkirakan juga berlangsung reaksi redoks pada magnetit yang menyebabkan jumlah ion  $Fe^{2+}$  berkurang sehingga magnetit menjadi kurang stoikiometris yang nantinya mengarah pada perubahan struktur.

Ukuran partikel yang kecil bermanfaat untuk peningkatan kemampuan adsorpsi karena makin banyak sisi-sisi aktif yang dapat digunakan. Baru-baru ini Shen et.al (2009) menguji kemampuan magnetit untuk menyerap 4 logam toksik dari air limbah sintetis yaitu  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Ni}^{2+}$ . Khusus untuk  $\text{Cr}^{6+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$ , Shen et.al (2009) menemukan bahwa magnetit dengan ukuran kecil atau sama dengan 8 nm paling bagus untuk menyerap  $\text{Cr(VI)}$  dari larutan. Ini juga menjelaskan kenapa kontrol yang ukuran kristalnya paling kecil, persentase adsorpsinya adalah yang paling baik. Selain karena luas permukaan yang makin besar, ukuran kontrol yang kecil meningkatkan peluang interaksi elektrostatisnya dengan ion logam di dalam larutan yang mempunyai pH rendah.



## BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN

### 5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Magnetit nanopartikel dapat dibuat dari batuan besi sebagai sumber Fe dengan memodifikasi proses sebelumnya yang dilakukan oleh Ladelta *et.al* (2009). Hasil terbaik didapatkan dengan penggunaan reduktor 1 gram serbuk gergaji dan  $\text{NH}_4\text{OH}$  sebagai pengendap, terbukti dari intensitas puncak-puncak pola XRD yang tajam dan tingkat kejenuhan magnetisasi ( $M_s$ ) mencapai 87.78703 emu/g, jauh lebih tinggi dari pada hasil penelitian sebelumnya.
2. Batuan sampel, kontrol dan hasil yang didapat terbukti mampu menyerap Cr(VI) dari larutan dalam waktu yang lebih singkat dibandingkan dengan adsorben organik. Persentase adsorpsinya bahkan dapat mencapai 100% dalam waktu 15 menit hanya dengan menggunakan 0,1 gram kontrol untuk menyerap 50 ppm krom.

### 5.2 Saran

Untuk penelitian selanjutnya peneliti menyarankan :

1. Mempelajari lebih lanjut kondisi optimum dalam proses sintesis magnetit nanopartikel mulai dari suhu, jumlah serbuk gergaji, kecepatan pengadukan, pH dan waktu reaksi agar didapatkan hasil yang lebih mendukung penelitian ini sehingga bisa diaplikasikan ke industri.

2. Menguji lebih jauh kemampuan maghemit nanopartikel dalam menyerap Cr(VI) sehingga hasilnya bisa dibandingkan dengan magnetit nanopartikel.
3. Mengembangkan penelitian hingga skala *pilot plant* untuk melihat efisiensi magnetit nanopartikel yang dihasilkan sehingga dapat dipakai secara massif sebagai adsorben.



## DAFTAR KEPUSTAKAAN

- Adeyeye, A O dan Singh.N. Large area patterned magnetic nanostructures. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41. 2008. 1.
- Badan Standarisasi Nasional (BSN). Air Minum Dalam Kemasan (AMDK).SNI 02-3553-2006. Jakarta.2006.
- Barbara Elvers, Stephen, Hawkins, and Goilschulz (ed). 1990 . Magnetic Materials to Mutagenic. *Ullman's, Eycyclopedia of Industrial Chemsitry. Fifth, Completely Revised Edition Volume A 16.* pp. 77-119.
- Basset. J, Deene R.C, Jeffrey G.H, Mendham J. 1994. *Vogel, Buku Teks Analisis Anorganik Kuantitatif makro dan Semimikro Cetakan I.* Penerbit Buku Kedokteran.EGC. Jakarta.
- Chen Shuyi, Feng Jian, Guo Xuefeng, Hong Jianming, Ding Weiping. One-step wet chemistry for preparation of magnetic nanorods, *Journal of Materials Letters.* 2005. 59 : 985-988.
- Chorkendroff, I, J.W. Niemantsverdiel. 2003. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH GmbH&Co. New York. Hal 143 -147.
- Chou ,Chih-Ming, Hsing-Lung Lien. Dendrimer-conjugated magnetic nanoparticles for removal of zinc (II) from aqueous solutions. *J Nanopart Res.* 2010.
- EUROPEAN COMMISSION. 2008. Follow-up to the 6th Meeting of the REACH Competent Authorities for the implementation of Regulation (EC) 1907/2006 (REACH). Brussels. Doc. CA/59/2008 rev. 1.
- G. Cao. *Nanostructures and Nanomaterials—Synthesis, Properties and Applications.* Imperial College press. London. 2004.
- Gnanaprakash G,Mahadevan S, Jayakumar T, Kalyanasundaram P, Philip Jhon, Raj Baldev. Effect of initial PH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. *Journal of Materials Chemsitry and Physics.* 2007. 103 : 168-175.
- Hariprasad.D. Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant. *Journal of Minerals Engineering.* 2007. 20 : 1293-1295.
- Hauff , Klaus Maier, Frank Ulrich, Dirk Nestler, Hendrik Niehoff , Peter Wust, Burghard Thiesen, Helmut Orawa , Volker Budach, Andreas Jordan. Efficacy and safety of intratumoral thermotherapy using magnetic iron-

- oxide nanoparticles combined with external beam radiotherapy on patients with recurrent glioblastoma multiforme. *J Neurooncol.* 2010.
- Hu Jing, Guohua Chen, Irene, M.C. Lo. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research* 39. 2005. 4528–4536
- J. Merikhi, and C. Feldmann. Homogeneous coatings of nanosized Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu. *Journal of Materials Science.* 2007. 35 : 3959-3961.
- Ji-Hoon, Lee, Yul Roh, and Hor-Gil Hur. Microbial Production and Characterization of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles by *Shewanella* sp. HN-41. *J. Microbiol. Biotechnol.* 2008. 18(9), 1572–1577.
- Jing Wang, Tong Deng, Yujie Dai. Study on the processes and mechanism of the formation of magnetite at low temperature, *Journal of Alloys and Compounds.* 2005. 390 : 127-132.
- Joko, Tri. Penurunan Kromium (Cr) dalam Limbah Cair Proses Penyamakan Kulit Menggunakan Senyawa Alkali Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH, dan NaHCO<sub>3</sub>. (Studi Kasus di Pt Trimulyo Kencana Mas Semarang). *Jurnal Kesehatan Lingkungan Penurunan Kromium.* Vol.2 No.2 Oktober 2003. Universitas Diponegoro.Semarang.
- Kim D.K., W. Voit, W. Zapka, B. Bjelke, M. Muhammed, K.V. Rao. Biomedical application of ferrofluids containing magnetite nanoparticles. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2010. Vol. 676.
- Ladelta Viko, Arief Syukri, Darajat Syukri. Proceeding Seminar: The First International Seminar on Science and Technology: *Effect of Reductants on The Synthesis of Magnetite Nanoparticles from Iron Ores of Sungai Lasi Kabupaten Solok.* Bukittinggi. 2009. Hal 14-18.
- Leng, Yang. 2008. MATERIALS CHARACTERIZATION. Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods. John Wiley & Sons Asia. Singapore.
- Lijun Zhao, Morphology-controlled synthesis of magnetites with nanoporous structures and excellent Magnetic Properties. *Journal of Material Chemistry,* 2007, 20 : 198-204.
- Lu, Wensheng, Yuhua Shen, Anjian Xie, Weiqiang Zhanga Green synthesis and characterization of superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* Article in press. 2010.
- L. Vayssieres, C. Chanaec, E. Tronc, J.P. Jolivet, *J. Colloid Interf. Sci.* 205.1998. 205.

- Dotor, Bokhimi, A. Morales, M. Benaissa, A.C. Prieto, *Nanostruct. Mater.* 8. 1997. 657.
- Meng, Jian Hua; Yang, GuiQin; Yan, MeiLei; Wang, XiuYu, Synthesis and characterization of magnetic nanometer pigment  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , *Journal of Dyes and Pigment.* 2004. 66 : 109-113.
- Miller, J. S. dan Drillon, M. *Magnetism: Molecules to Materials III.* WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim (Federal Republic of Germany). 2002.
- Ozkakya Tevhide, Teoprak Mohammed.S, Baykaal Abdulhadi, Kavas Husein, Aktas Bekir. Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles at  $100^\circ\text{C}$  and its magnetic characterization, *Journal of Alloy and Compounds*, 2008. In Press.
- Pagnanelli .F, Furlani .G, Valentini .P, Veglio .F, Toro .L. Leaching of low-grade manganese ores by using nitric acid and glucose: Optimizations of the operating conditions, *Journal of Hydrometallurgy.* 2004. 75 : 157-167.
- Pagnanelli .F, Garavini .M, Veglio .F, Toro .L. Preliminary screening of purification processes of liquor leach solutions from reductive leaching of low-grade manganese ores, *Journal of Hydrometallurgy.* 2004. 71 : 319-327.
- Scwhertzmann.U, Cornell, R.M. 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization.* Second and completely revised edition. WILEY-VCH Verlag GmbH. Germany.
- Shen,Y.F. , J. Tang, Z.H. Nie, Y.D.Wang, Y. Ren, L. Zuo. Preparation and application of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for wastewater purification. *Separation and Purification Technology.* 68. 2009. 312–319.
- Shipley.J, Heather. 2007. Disertation : Magnetite Nanoparticles for Removal of Arsenic from Drinking Water. Faculty of Engineering, Rice University.Texas.
- Sugiyarto, Kristian H. 2003. *Dasar-dasar Kimia Anorganik Logam.* Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta. Yogyakarta..Hal. 5.46-5.49.
- Tabar,Rafi.H, Mansouri.G.A. 2003. Interatomic potential model for nanostructures. *Encyclopedia of nanoscience and nanostructures.* American scientefic publisher. Page 1-2.
- Vargas , J.M, E. Lima Jr, R.D. Zysler, J.G.S. Duque, E. De Biasi, M. Knobel. Effective anisotropy field variation of magnetite nanoparticles with size reduction. *THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL B.* 2008. 64, 211–218.

- Wei Xinchao, Roger C. Viadero Jr. Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric ion recovered from acid mine drainage: Implications for environmental engineering, *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. 294 : 280-286.
- Wen-Guang Yu, Tong-Lai Zhang, Xiao-Jing Qiao, Jian-Guo Zhang, Li Yang. Effects of synthetical conditions on octahedral magnetite nanoparticles, *Journal of Materials Science and Engineering B*. 2007. 136 : 101-105.
- Wu Jun Hua, Pil Ko Seung, Ling Liu Hong, Jung Myung-Hua, Kim Young Keun. Sub 5 nm nanocrystals via coprecipitation method. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. 313314 : 268-272
- Yan Aiguo, Liu Xiaohu, Qiu Ghuanzhou, Wu Hongyi, Yi Ran, Zhang Ning, Xu Jing. Solvothermal synthesis and characterization of size-controlled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Alloy and Compounds*. 2007. In Press.
- Yean Jin, Su. 2008. Disertation : Arsenic Removal Using Iron Oxides: Applications of Magnetite Nanoparticles and Iron Salts. Faculty of Engineering, Rice University. Texas.
- Yu Wenguang, Zhang Tonglai, Zhang Jianguo, Qiao Xiaojing, Yang Li, Liu Yanhong. The synthesis of octahedral nanoparticles of magnetite, *Journal of Materials Letters*. 2005. 60 : 2998-300.
- Zhu Hongliang, Yang Deren, Luming Zhu. Hydrothermal growth and characterization of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) thin films, *Journal of Surface and Coatings Thecnology*. 2007. 201 : 5870-5874.

Lampiran 1. Data kandungan unsur dalam batuan sampel berdasarkan hasil XRF

**ARL-XRF/UniQuant Analysis Report**

**GEOLOGICAL RESEARCH & DEVELOPMENT CENTER  
DIPONEGORO 57  
ID---BANDUNG  
Fax:**

C:\UQ5\USER\ARL\JOB\JOB.568

Sample ident = BATUAN PW

Compound	Wt%	StdErr	El	Weight%	StdErr
Fe2O3	71.12	0.23	Fe	49.74	0.16
S	19.05	0.20	S	19.05	0.20
SiO2	5.55	0.11	Si	2.59	0.05
CaO	1.14	0.05	Ca	0.817	0.038
CuO	0.867	0.043	Cu	0.693	0.034
MgO	0.628	0.031	Mg	0.379	0.019
Al2O3	0.567	0.028	Al	0.300	0.015
Na2O	0.517	0.026	Na	0.383	0.019
Co3O4	0.221	0.011	Co	0.174	0.009
ZnO	0.103	0.005	Zn	0.0832	0.0042
MnO	0.0835	0.0042	Mn	0.0647	0.0032
Cr2O3	0.0370	0.0019	Cr	0.0253	0.0013
TiO2	0.0274	0.0014	Ti	0.0164	0.0008
Cs2O	0.0135	0.0031	Cs	0.0127	0.0029
K2O	0.0112	0.0010	K	0.0093	0.0009
NiO	0.0108	0.0013	Ni	0.0085	0.0010
P	0.0107	0.0005	P	0.0107	0.0005
Cl	0.0099	0.0010	Cl	0.0099	0.0010
La2O3	0.0076	0.0021	La	0.0065	0.0018
As2O3	0.0050	0.0025	As	0.0038	0.0019
PbO	0.0049	0.0011	Pb	0.0045	0.0010
V2O5	0.0048	0.0011	V	0.0027	0.0006
Ar	0.0045	0.0014	Ar	0.0045	0.0014
SeO2	0.0026	0.0007	Se	0.0019	0.0005

Lampiran 2. Data FWHM batuan sampel dan Kristal magnetit yang dihasilkan.

No.	Jenis produk	Sudut 2 theta	FWHM	Intensitas
1.	Sg 0,05 gram-KOH	33.098	3.864	11
2.	Sg 0,1 gram-KOH	35.344	2.269	35
3.	Sg 0,5 gram-KOH	35.41	2.338	38
4.	Sg 1 gram-KOH	35.197	0.984	109
5.	Sg 0,1 gram-NH <sub>4</sub> OH	35.289	0.925	177
6.	Sg 1 gram-NH <sub>4</sub> OH	35.532	0.684	215
7.	Kontrol	35.467	1.159	98
8.	Batuan sampel	35.5	0.27	1637

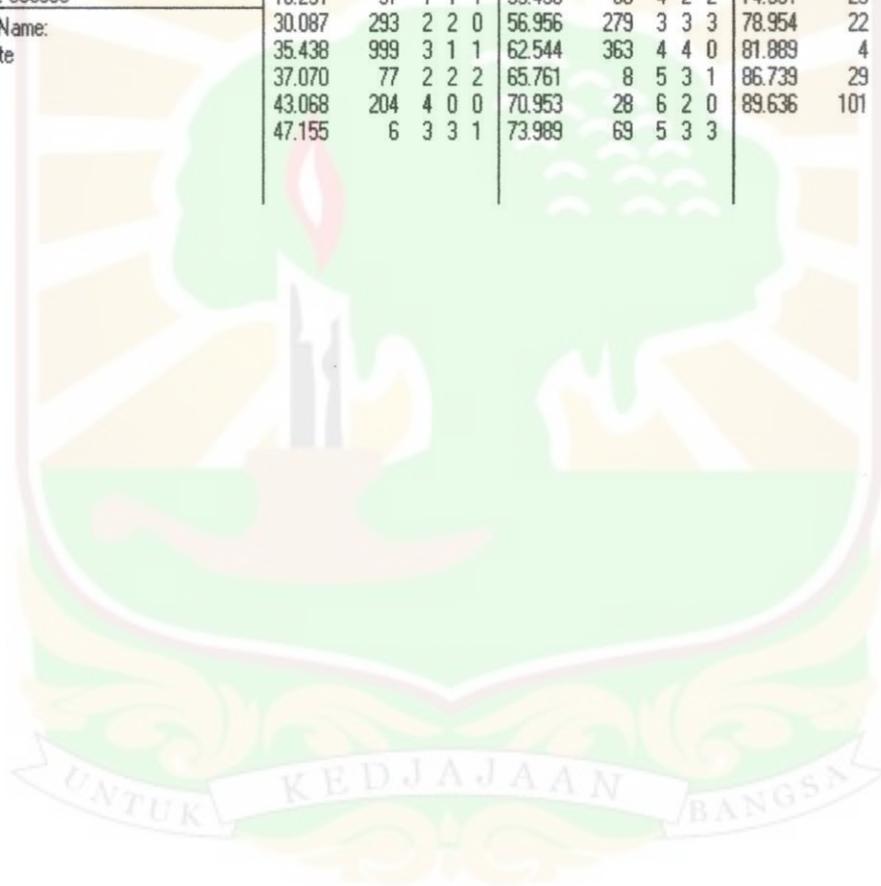


## Lampiran 3. Data JCPDS No. 79-0417

79-0417	Quality: C	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
CAS Number:		Iron Oxide
Molecular Weight: 231.54		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 591.46		Ref: Fleet, M.E., J. Solid State Chem., 62, 75 (1986)
Dx: 5.200	Dm:	
S.G.: Fd3m (227)		
Cell Parameters:		
a 8.394	b	c
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
I/Cor: 5.15		
Rad: CuK $\alpha$ 1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 065339		
Mineral Name:		
Magnetite		

2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l
18.291	97	1	1	1	53.430	86	4	2	2	74.991	29	6	2	2
30.087	293	2	2	0	56.956	279	3	3	3	78.954	22	4	4	4
35.438	999	3	1	1	62.544	363	4	4	0	81.889	4	5	5	1
37.070	77	2	2	2	65.761	8	5	3	1	86.739	29	6	4	2
43.068	204	4	0	0	70.953	28	6	2	0	89.636	101	7	3	1
47.155	6	3	3	1	73.989	69	5	3	3					



Lampiran 4. Contoh perhitungan ukuran kristal dengan metoda Scherrer.

Rumus Scherrer :

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Dimana :

L = Ukuran kristal (nm)

K = Konstanta (0,89)

$\lambda$  = Panjang gelombang sinar-X untuk Cu K $\alpha$  (0,15405 nm)

$\beta$  = FWHM (*Full Width at Half Maximum*) pada  $2\theta \times (\pi/180)$

$\theta$  = Sudut Bragg

- a. Ukuran kristal magnetit dari 0,05 g serbuk gergaji dan KOH

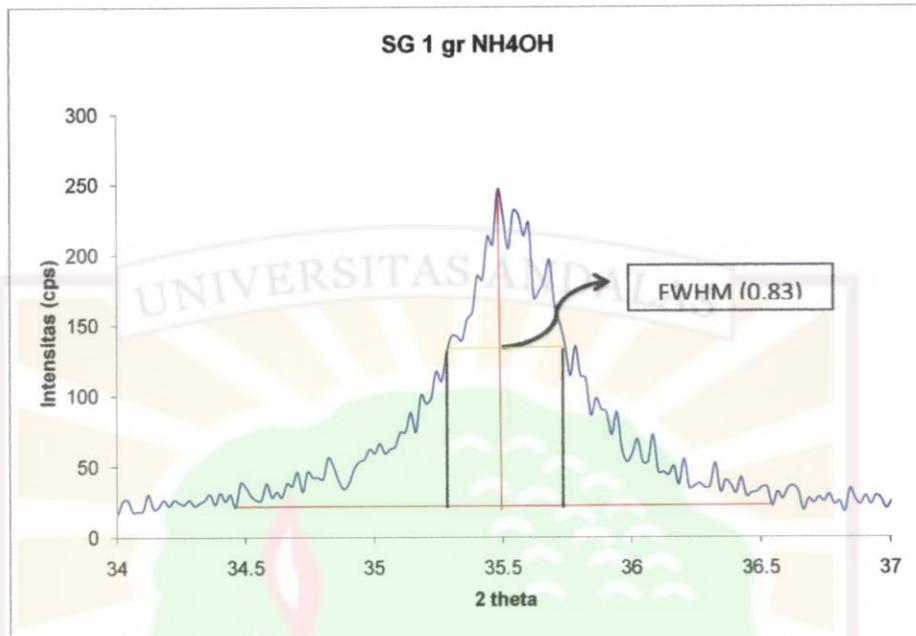
$$L = \frac{0,89 \times 0,15405 \text{ nm}}{(3,864 \times \frac{3,14}{180}) \times \cos(33,098/2)} = 2,12 \text{ nm}$$

- b. Ukuran kristal magnetit dari 0,1 g serbuk gergaji dan KOH

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405 \text{ nm}}{(\frac{2,269 \times 3,14}{180}) \times \cos(\frac{35,344}{2})} = 3,64 \text{ nm}$$



Lampiran 5. Perhitungan ukuran kristal dengan metoda Scherrer yang FWHM nya dihitung secara manual.



Rumus Scherrer :

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Dimana :

L = Ukuran kristal (nm)

K = Konstanta (0,89)

$\lambda$  = Panjang gelombang sinar-X untuk Cu K $\alpha$  (0,15405 nm)

$\beta$  = FWHM (*Full Width at Half Maximum*) pada  $2\theta \times (\pi/180)$

$\theta$  = Sudut Bragg

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405 \text{ nm}}{(0,83 \times \frac{3,14}{180}) \times \cos(35,5/2)} = 9,95 \text{ nm}$$

Lampiran 6. Tabel konsentrasi sisa setelah penyerapan Cr(VI) oleh sampel, hasil dan kontrol.

Konsentrasi awal Cr(VI) 150 ppm.

Jenis Adsorben	Waktu Adsorpsi (menit)	Konsentrasi Cr(VI) sisa (ppm)	
		Adsorpsi ke I	Adsorpsi ke II
Sampel	60	105,651	112,751
	30	88,195	91,746
	15	84,053	82,278
Hasil	60	57,426	76,065
	30	40,266	64,822
	15	36,420	69,260
Kontrol	60	39,970	41,450
	30	34,645	38,491
	15	44,408	28,728

Konsentrasi awal Cr(VI) 50 ppm

Jenis Adsorben	Waktu Adsorpsi (menit)	Konsentrasi Cr(VI) sisa (ppm)	
		Adsorpsi ke I	Adsorpsi ke II
Sampel	60	12,751	13,047
	30	7,4260	7,2219
	15	8,3140	6,2430
Hasil	60	2,7890	0,6210
	30	1,5552	16,8799
	15	15,4838	0,5812
Kontrol	60	0,0000	3,3734
	30	0,0000	1,7500
	15	0,0000	1,8474

## Studi awal kemampuan adsorpsi

