

Studi Adsorpsi Logam Fe(II), Ni(II), dan Cu(II) dalam Limbah Cair Buatan Menggunakan Adsorben Nanopartikel *Magnesium Ferrite* (MgFe₂O₄)

Tika Erna Putri, Dewi Setiawati, dan Edi Suharyadi*

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

*Corresponding Author: esuharyadi@ugm.ac.id

Abstrak – nanopartikel *magnesium ferrite* (MgFe₂O₄) telah disintesis dengan metode kopresipitasi. Ukuran nanopartikel diukur menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) dan diperoleh hasil 10.49 nm. Sifat magnetik dikarakterisasi menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM) yang menunjukkan magnetik remanen dan koersivitas yang dihasilkan berturut-turut 1.4×10^{-2} emu/g dan 120.7 Oe. Nanopartikel tersebut digunakan untuk pemurnian limbah cair buatan yang mengandung logam berat Fe(II), Ni(II), dan Cu(II) dengan parameter pemurnian variasi suhu, lama pengadukan, readsorpsi, dan pelapisan adsorben dengan PEG-4000. Hasil pemurnian menunjukkan afinitas adsorpsi nanopartikel MgFe₂O₄ terhadap ion logam Fe(II) dalam semua parameter lebih tinggi daripada logam Ni(II) dan Cu(II). Ikatan redoks dalam proses ini mampu bertahan sampai suhu 90°C. Efektifitas adsorpsi oleh nanopartikel MgFe₂O₄ dapat ditingkatkan dengan readsorpsi dan pelapisan adsorben dengan PEG.

Kata kunci: *Magnesium Ferrite* (MgFe₂O₄), logam berat, limbah cair, adsorpsi.

Abstract – *Magnesium ferrite* (MgFe₂O₄) nanoparticles have been synthesized by coprecipitation method. The size of nanoparticles was measured 10.49 nm using *Transmission Electron Microscopy* (TEM). Nanoparticles magnetic properties was characterized by *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM) which shows the magnetic remanence and coersivity as 1.4×10^{-2} and 120.7 Oe, respectively. The nanoparticles was then used to purify artificial waste water from heavy metal Fe(II), Ni(II), and Cu(II), with purification parameter: temperature variation, contact time, re-adsorption, and adsorbent coating using PEG-4000. The results of purification show that the adsorption affinity of MgFe₂O₄ nanoparticles to metalions Fe(II) in all parameters are higher than Ni(II) and Cu(II) metal ion. The redox bonding in this process can last up to a temperature of 90°C. The MgFe₂O₄ nanoparticles adsorption effectiveness can be enhanced by re-adsorption and adsorbent coating using PEG-4000.

Keywords: *Magnesium Ferrite* (MgFe₂O₄), heavy metal, waste water, adsorption.

I. PENDAHULUAN

Penggunaan logam dan bahan kimia secara luas dalam proses industri menimbulkan adanya racun logam berat dalam jumlah banyak dengan kandungan tinggi. Selain itu pertambangan dan proses mineral diketahui menimbulkan kandungan racun dalam limbah cair. Adanya zat pencemar organik dan logam berat yang berbeda dalam air limbah menimbulkan dampak yang besar bagi kesehatan masyarakat dan ekonomi [1].

Untuk mencegah dan mengatasi permasalahan pencemaran air oleh limbah cair tersebut dapat dilakukan pemurnian/purifikasi. Metode yang dapat digunakan untuk purifikasi limbah sangat beragam seperti adsorpsi, presipitasi, evaporasi, *solvent extraction*, *ion exchange*, *membrane filtration*, *coagulation-flocculation*, *flotation*, dan *reverseosmosis* [2]. Metode adsorpsi adalah metode yang paling banyak digunakan dalam purifikasi limbah cair karena efisiensi, kelebihan, dan operasinya yang mudah. Metode ini bergantung pada kemampuan permukaan adsorben untuk menarik molekul-molekul gas, uap atau cairan sehingga dapat menurunkan kadar logam yang terlarut pada limbah cair dengan cara

menyerap logam-logam tersebut ke dalam permukaan adsorbennya.

Adsorben berbasis karbon aktif telah berhasil dikembangkan dan terbukti mampu mengadsorpsi ion logam berat, akan tetapi masih tergolong mahal dan sulit untuk dilakukan. Untuk itu, selama sepuluh tahun terakhir penelitian secara ekstensif diarahkan untuk mencari jenis adsorben yang relatif lebih murah dan mudah didapatkan.

Penelitian nano-teknologi dibidang lingkungan khususnya penelitian penanggulangan pencemaran logam berat menaruh perhatian besar pada adsorben berbasis nanopartikel karena adsorben berbasis nanopartikel lebih murah dari sisi biaya, lebih efisien waktu, mudah diproduksi serta terbukti mampu menanggulangi pencemaran air oleh logam berat [3]. Salah satu nanopartikel yang menjadi fokus dalam menangani masalah pencemaran tersebut adalah nanopartikel magnetik berbasis ferit *magnesium ferrite* (MgFe₂O₄).

MgFe₂O₄ dipilih karena memiliki afinitas dengan ion logam yang cukup besar [9] dan memiliki sifat superparamagnetik yang menjadikannya lebih responsif terhadap medan magnet eksternal sehingga memudahkan dalam proses pemisahan sedimen hasil adsorpsi. Selain

itu luas permukaan partikel yang besar juga menjadi salah satu keunggulan nanopartikel MgFe₂O₄ sehingga memiliki kapasitas besar untuk mengadsorpsi ion logam berat [4]. Karena sifatnya yang mudah teroksidasi dan beraglomerasi, MgFe₂O₄ seringkali dimodifikasi dengan dilapisi menggunakan bahan nonmagnetik atau polimer seperti polyethylene Glycol (PEG).

Beberapa logam berat yang telah banyak diteliti antara lain logam Mn [3], SO₂ [5], Pb [6, 7], As [4], Cr [9, 10], dan Cd [10] dan sebagian besar fokus pada proses sintesis dari MgFe₂O₄. Sedangkan logam umum lainnya seperti Fe, Ni, dan Cu sangat sedikit diteliti dan sangat sulit ditemukan diberbagai literatur. Pada penelitian ini dilakukan proses adsorpsi logam Fe, Ni, dan Cu menggunakan adsorben nanopartikel MgFe₂O₄ dengan tujuan untuk melihat efektivitas penggunaan nanopartikel MgFe₂O₄ dalam mengadsorpsi logam Fe, Ni, dan Cu dibawah pengaruh variasi temperatur dan waktu pengadukan. Selain itu, pengaruh readsorpsi dan pelapisan adsorben dengan PEG (MgFe₂O₄ + PEG) dengan perbandingan massa 1:1 juga dilakukan dalam penelitian ini.

II. METODE PENELITIAN/EKSPERIMEN

Adsorben MgFe₂O₄

Proses sintesis nanopartikel MgFe₂O₄ dilakukan dengan melarutkan MgCl₂.6H₂O dengan massa 1.017 gram dan FeCl₃.6H₂O dengan massa 2,703 gram ke dalam 25 ml H₂O (aquades) kemudian dicampurkan. Selanjutnya, ke dalam larutan tersebut ditambahkan 3,37ml (37%) HCl dan diaduk hingga homogen dan terbentuk larutan prekursor. NaOH dengan massa 2,99 gram dilarutkan dengan aquades 25 ml dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 5 menit hingga homogen, kemudian larutan prekursor ditambahkan kedalam larutan NaOH secara perlahan dan diaduk diatas *magnetic stirrer* selama 60 menit pada suhu 90°C dengan kecepatan aduk 1000 rpm. Larutan MgFe₂O₄ yang terbentuk kemudian dicuci dengan aquades sebanyak 6 kali. Pencucian ini dilakukan agar garam-garam hasil reaksi lainnya yang ikut terlarut semakin terminimalisir jumlahnya di dalam sampel sehingga diperoleh sampel MgFe₂O₄ yang lebih murni. Selanjutnya dilakukan proses pengendapan (dekantasi) terhadap MgFe₂O₄ untuk mendapatkan sampel berupa endapan. Dekantasi dilakukan dengan menggunakan bantuan medan magnet eksternal (magnet permanen) agar proses pengendapan dapat dilakukan dengan lebih cepat dan efektif. Sampel MgFe₂O₄ yang telah diperoleh selanjutnya dikeringkan di dalam furnace pada suhu 90°C selama 4 sampai 5 jam. Adsorben MgFe₂O₄ yang kering (serbuk) kemudian dianalisis ukuran butir, struktur Kristal, dan sifat kemagnetan menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), dan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM).

Pelapisan MgFe₂O₄ dengan PEG

Proses pelapisan MgFe₂O₄ dengan PEG (konsentrasi 1:1) dimulai dengan mencampurkan PEG dan aquades

masing-masing sebanyak 0.4 gram dan 25 ml. Larutan PEG kemudian distirrer selama 5 menit. Setelah homogen, MgFe₂O₄ yang telah ditimbang terlebih dahulu sebanyak 0.4 gram dimasukkan ke dalam larutan PEG. Selanjutnya, larutan distirrer kembali selama 5 jam dan dikeringkan.

Pembuatan Limbah Cair Buatan

Proses pembuatan limbah cair buatan yang mengandung ion logam Fe, Ni, dan Cu menggunakan bahan dasar FeCl₃.6H₂O, NiSO₄.6H₂O, dan CuSO₄.5H₂O. Untuk pembuatan 1L limbah cair buatan diperlukan FeCl₃.6H₂O, NiSO₄.6H₂O, dan CuSO₄.5H₂O masing-masing sebesar 1.5 gram yang dilarutkan dalam 1L aquades. Larutan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan perlakuan kondisi suhu ruang ($\pm 30^{\circ}\text{C}$), selama 4 jam dengan ditambahkan HCl sebanyak 20 tetes. Selanjutnya, limbah buatan yang telah terbentuk diuji dengan menggunakan AAS untuk mengetahui kadar logam Fe, Ni, dan Cu.

Serapan Logam Fe, Ni, dan Cu

Proses serapan logam dalam limbah cair buatan dilakukan dengan melarutkan 0,4 gram MgFe₂O₄ kedalam 80 ml limbah cair kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Diawal proses pengadukan, larutan diberi NH₄OH sebanyak 8-9 tetes sehingga larutan dalam kondisi basa. Larutan yang terbentuk selanjutnya diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan waktu pengadukan 2 jam dan kondisi suhu ruang. Setelah proses pengadukan selesai, larutan diletakkan diatas magnet permanen selama satu jam. Tiga puluh menit pertama larutan didiamkan di atas magnet permanen sampai endapannya turun. Setelah itu larutan dipisahkan dari endapannya, larutan yang telah dipisahkan dari endapannya kemudian diletakkan lagi di atas magnet permanen. Hal ini bertujuan untuk menarik logam-logam yang masih terlarut agar dapat mengendap. Larutan yang telah dipisahkan dari endapannya disaring menggunakan kertas saring, kemudian di AAS. Untuk sampel dengan variasi readsorpsi dan pelapisan adsorben dengan *Polyethylene glycol* (MgFe₂O₄+ PEG-4000) dengan perbandingan massa 1:1, indikator lain dibuat tetap yaitu pada kondisi pH 9, suhu ruang, dan lama pengadukan 2 jam. Selanjutnya, persen penurunan kadar logam dihitung dengan persamaan (1) berikut.

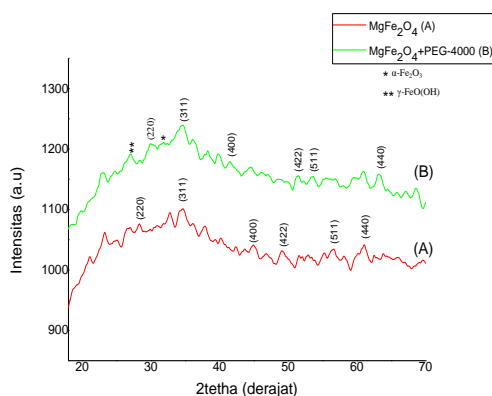
$$\% \text{penurunan} = \frac{\text{kadar.awal} - \text{kadar.akhi r}}{\text{kadar.awal}} \times 100\% \quad (1)$$

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

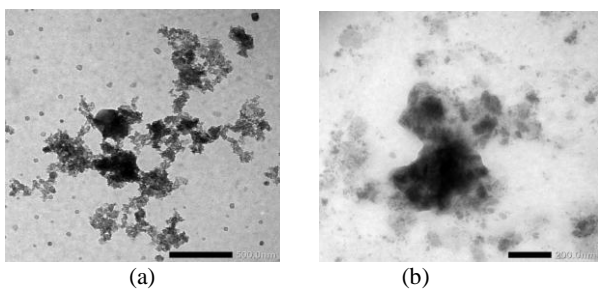
1. Karakteristik dan Sifat Kemagnetan MgFe₂O₄

Hasil sintesis MgFe₂O₄ ditunjukkan pada pola XRD yang terlihat dari puncak-puncak difraksi (220) (311) (400) (422) (511) dan (440) yang merupakan ciri dari fasa MgFe₂O₄ yang memiliki struktur kristal *inverse spinel*. Setelah nanopartikel MgFe₂O₄ dienkapsulasi dengan PEG-4000 muncul perbedaan. Perbedaan tersebut terlihat bahwa selain muncul puncak-puncak yang

merupakan fasa dari MgFe₂O₄, muncul pula fasa lain yaitu fasa γ -FeO(OH) dan fasa α -Fe₂O₃ seperti yang terlihat pada gambar 1. Dua fase tersebut muncul menandakan terjadinya enkapsulasi nanopartikel MgFe₂O₄ dengan PEG. Kedua fasa tersebut terjadi karena atom-atom Fe³⁺ yang mengisi seluruh posisi tetrahedral dan setengah dari oktahedral pada permukaan nanopartikel bereaksi dengan gugus hidroksil pada PEG-4000 [11]. Ukuran nanopartikel MgFe₂O₄ yang diperoleh berdasarkan data XRD tersebut adalah 10.49 nm, sedangkan ukuran nanopartikel MgFe₂O₄ yang dilapisi PEG-4000 adalah 5.79 nm. PEG-4000 disini berperan penting dalam mengontrol ukuran partikel [6]. Hasil karakterisasi TEM nanopartikel MgFe₂O₄ sebelum dan sesudah dilapisi dengan PEG-4000 pada gambar 2 memperlihatkan nanopartikel MgFe₂O₄ beraglomerasi sebelum dilapisi dengan PEG-4000 dan lebih terdispersi setelah dilakukan pelapisan dengan PEG-4000.



Gambar 1. Pola XRD nanopartikel MgFe₂O₄ dan MgFe₂O₄ + PEG-4000



Gambar 2. Hasil karakterisasi TEM (a) nanopartikel MgFe₂O₄ dan (b) MgFe₂O₄ + PEG-4000

Sifat kemagnetan MgFe₂O₄ dan MgFe₂O₄ + PEG-4000 diteliti dengan VSM menunjukkan penurunan magnetisasi remanen (Mr) dan koersivitas (Hc) seperti yang diperlihatkan pada tabel 1. Penurunan ini mengindikasikan peningkatan sifat superparamagnetik nanopartikel MgFe₂O₄ setelah dilapisi dengan PEG-4000.

Tabel 1. Sifat kemagnetan MgFe₂O₄ dan MgFe₂O₄ + PEG-4000

Sampel	Hc (Oe)	Mr (emu/g)	Ms (emu/g)
MgFe ₂ O ₄	120.7	1.4 x 10 ⁻²	2.7
MgFe ₂ O ₄ + PEG-4000	40.9	1 x 10 ⁻⁴	2.8

2. Serapan Logam Fe, Ni, dan Cu

2.1 Pengaruh Suhu

Secara umum, suhu berpengaruh terhadap adsorpsi, dimana semakin besar suhu maka semakin rendah penyerapan adsorbat oleh adsorben karena melemahnya energi ikat antara keduanya [5,7,11]. Pengaruh suhu terhadap adsorpsi logam Cu, Fe, dan Ni seperti yang diperlihatkan pada Tabel 2 belum memiliki pengaruh yang besar terhadap penurunan efisiensi adsorpsi, hal ini dimungkinkan karena ikatan redoks logam Cu, Fe, dan Ni dengan MgFe₂O₄ membutuhkan suhu yang lebih tinggi dari 90°C untuk melemahkan energi ikatnya.

Tabel 2. Konsentrasi penurunan logam pada variasi suhu

Logam	K0 (ppm)	RT		60		90	
		K1 (ppm)	%	K1 (ppm)	%	K.1 (ppm)	%
Cu	338	7	98	9	97	6	98
Fe	277	-	100	-	100	-	100
Ni	351	1	100	8	98	3	99

2.2 Pengaruh Waktu Pengadukan

Untuk mengetahui kondisi kesetimbangan antara adsorbat dengan adsorben dapat diketahui dengan memvariasikan waktu pengadukan, diperlihatkan oleh tabel 3. Kesetimbangan terjadi mengikuti urutan logam Fe > Ni > Cu. Hal ini menunjukkan bahwa logam Fe lebih cepat dijerap oleh adsorben MgFe₂O₄ daripada logam Ni dan Cu yang dimungkinkan karena afinitas logam Fe terhadap adsorben MgFe₂O₄ lebih tinggi jika dibandingkan dengan Ni dan Cu.

Tabel 3. Konsentrasi penurunan logam pada variasi waktu pengadukan

Logam	K0 (ppm)	1 jam		2 jam		4 jam	
		K1 (ppm)	%	K1 (ppm)	%	K.1 (ppm)	%
Cu	338	13	96	7	98	-	100
Fe	277	-	100	-	100	-	100
Ni	351	3	99	1	100	-	100

2.3 Pengaruh Readsorpsi

Usaha peningkatan serapan terhadap logam pada limbah cair buatan dilakukan proses readsorpsi dimana setelah limbah melalui proses adsorpsi, hasil larutan akhirnya diadsorpsi kembali dengan adsorben yang sama. Hasil readsorpsi yang diperlihatkan pada tabel 4 menunjukkan serapan logam dapat mencapai maksimum dengan proses ini.

Tabel 4. Konsentrasi penurunan logam pada variasi readsorpsi

Logam	K0 (ppm)	adsorpsi		readsorpsi	
		K1 (ppm)	%	K2 (ppm)	%
Cu	338	7	98	-	100
Fe	277	-	100	-	100
Ni	351	1	100	1	100

2.4 Pengaruh pelapisan adsorben dengan PEG

Pelapisan PEG pada adsorben MgFe₂O₄ tidak mengganggu kemampuan adsorpsi dari adsorben MgFe₂O₄ seperti yang ditunjukkan dalam tabel 5, yang menandakan muatan permukaan MgFe₂O₄ maupun permukaan aktif tidak mengalami penurunan. Pelapisan PEG bertujuan agar adsorben tidak mudah teroksidasi, mengontrol ukuran partikel, serta mencegah aglomerasi.

Tabel 5. Konsentrasi penurunan logam pada pelapisan adsorben dengan PEG

Logam	K0 (ppm)	Murni		PEG	
		K1 (ppm)	%	K2 (ppm)	%
Cu	404	7	98	7	98
Fe	331	-	100	-	100
Ni	372	1	100	2	99

IV. KESIMPULAN

Nanopartikel magnesium ferrite (MgFe₂O₄) yang disintesis dengan metode kopresipitasi telah digunakan untuk mengadsorpsi ion logam berat Fe, Ni, dan Cu dalam limbah cair buatan. Data AAS menunjukkan adsorpsi MgFe₂O₄ terhadap ion logam Fe lebih baik daripada ion logam Ni dan Cu. Ikatan adsorpsi logam tersebut masih dapat bertahan sampai pada suhu 90°C. Efisiensi adsorpsi dapat ditingkatkan melalui penambahan waktu kontak dan proses readsorpsi, sedangkan pelapisan adsorben MgFe₂O₄ menggunakan PEG tidak menurunkan kemampuan adsorpsi dari adsorben.

UCAPAN TERIMA KASIH

1. Nano-Fabrication Consortium of Nagoya University, Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) Nano-Project Platform, Japan, 2012 – 2017.
2. Hibah Penelitian Strategis Nasional (Stranas) Dikti, Kementerian Pendidikan Nasional, 2014 – 2015.

PUSTAKA

- [1] R. A. khaydarov, R. R. Khaydarov, O. G., Water Purification From metal Ions Using Carbon Nanoparticle-Conjugated Polymer Nanocomposites, *Journal Water Research*, Vol. 44 2010, pp. 1927-1933.
- [2] M.K Jha., Kumar, V., Maharaj, L. dan Singh, R., Studies on Leaching and Recycling of Zinc from Rayon Waste Sludge, *J. Ind. Eng. Chem.*, Res. 43, 2004, pp : 1284-1285.
- [3] D. mahmudah dan E. Suharyadi, Studi Adsorpsi Logam Cu(II), Mn(II), dan Ni(II) dalam *Artificial* Limbah Cair dengan Menggunakan Adsorben Nanopartikel Magnetit (Fe₃O₄), *jurnal HFI XXVIII*, 2014, ISSN : 0853-0823.

- [4] W. Tang, Su, Y., Li, Q., Gao, S., Shang, J., Superparamagnetic Magnesium Ferrite Nano-adsorbent for Effective Arsenic (III, V) Removal and Easy Magnetic Separation, *Water Research Journal*, vol. 47, 2013, pp. 3624-3634.
- [5] L. Zhao, Li, X., Zhao, Q., Qu, Z., Yuan, D., Liu, S., Hu, X., dan Chen, G., Synthesis, Characterization and Adsorptive Performance of MgFe₂O₄ Nanosphere for SO₂ Removal, *Journal of Hazardous Materials* vol. 184, 2010, pp. 704-709.
- [6] D. Kang, Yu, X., Ge, M. dan Song, W., One-Step Fabrication and Characterization of Hierarchical MgFe₂O₄ Microsphere and Their Application for Lead Removal, *Journal Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 207, 2015, pp. 170-178.
- [7] V Andal dan Buvanewari, G., Removal of Lead Ions by NiFe₂O₄ Nanoparticles, *International Journal of Research in Engineering and Technology (IJRET)*, 2014, eISSN : 2319-1163 | pISSN : 2321-7308.
- [8] J Hu, Lo, Irene M.C. dan Chen, G, Comparative Study of Various Magnetic Nanoparticles for Cr(VI) Removal, *Journal Separation and Purification Technology*, vol.56, 2007, pp. 249-256.
- [9] Y.F Shen, Tang, J., Nie, Z.H., Wang, Y.D., Ren, Y. dan Zuo, L., Tailoring Size and Structural Distortion of Fe₃O₄ Nanoparticles for the Purification of Contaminated Water, *Bioresource Technology*, vol. 100, 2009, pp. 4139-4146.
- [10] M. Horsfall Jnr dan A. I. Spiff., Effect of Temperature on the Sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ From Aqueous Solution by *Caladium Bicolor* (Wild Cocoyam) Biomass, *Electric Journal and Technology* Vol. 8 No. 2 2005, ISSN : 0717-3458
- [11] A. Sulanjari, Kajian Sifat Kemagnetan pada Nanopartikel Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) yang Dienkapsulasi dengan Polyethylene Glykol (PEG-4000) dan Silika, *Tesis*, 2013, Universitas Gajah Mada.

Tanya Jawab

Sirajuddin Jalil, UNM Makasar

? Apa penyebab pengurangan ukuran partikel MgFe₂O₄ setelah penambahan PEG-4000

Tika Erna P, UGM

@ pengurangan ukuran partikel MgFe₂O₄ setelah penambahan PEG-4000 dimungkinkan karena PEG sendiri memiliki struktur gugus rantai yang panjang sehingga partikel-partikel dari MgFe₂O₄ masuk kedalam rantai-rantai tersebut yang menyebabkan struktur kristalnya tidak berkembang secara optimal, sehingga ukuran partikel MgFe₂O₄ + PEG mengecil.