



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA VI

"Pemantapan Riset Kimia dan Asesmen Dalam Pembelajaran Berbasis Pendekatan Saintifik"

Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS
Surakarta, 21 Juni 2014



MAKALAH
PENDAMPING

KIMIA ANORGANIK
DAN KIMIA FISIKA

ISBN : 979363174-0

HIDROLISIS OKSIDATIF FeSO_4 DENGAN ELEKTROLIT PENDUKUNG KNO_3 PADA pH BERVARIASI

Suyanta^{1,*}, Indriana Kartini² dan Beta Astrid Susanti²

¹Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta, Indonesia

²Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta, Indonesia

* Keperluan korespondensi, tel/fax: 085743671933/(0274)545188,
email: suyanta_mipa@ugm.ac.id

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian hidrolisis oksidatif FeSO_4 dengan elektrolit pendukung KNO_3 pada pH bervariasi, yaitu: 3, 4, 5, 6, 8, dan 12. Reaksi dilakukan dalam atmosfer N_2 pada suhu 90°C . Karakterisasi produk dilakukan dengan metode Spektrofotometri FTIR dan difraksi sinar-X. Spektra FTIR memperlihatkan terbentuknya ikatan Fe-O dalam berbagai senyawa oksida/oksidohidroksida besi, yaitu magnetit, goethite, maghemit dan lepidokrosit serta ikatan Fe-OH pada goethit dan lepidokrosit. Difraktogram sinar-X menunjukkan bahwa di antara berbagai oksida/oksidohidroksida yang terindikasi berdasarkan spektra FTIR, hanya magnetit yang memperlihatkan pertumbuhan kristal cukup signifikan. Teramati adanya kecenderungan kenaikan kristalinitas magnetit sesuai dengan kenaikan pH. Jumlah produk yang dipereoleh juga meningkat sesuai dengan kenaikan pH.

Kata Kunci: hidrolisis oksidatif, magnetit, pH

PENDAHULUAN

Partikel-partikel yang bersifat magnetik dengan ukuran nanometer hingga mikrometer merupakan material yang menarik, bukan hanya dalam bidang perekaman dan penyimpanan data, melainkan juga dalam bidang aplikasi-aplikasi biologi dan medik [1]. Salah satu senyawa yang menjanjikan dalam hal ini

adalah salah satu jenis oksida besi, yaitu magnetit (Fe_3O_4). Material tersebut sudah digunakan secara luas, di antaranya untuk terapi kanker [2], terapi dengan sistem pengangkutan obat [3, 4], terapi hiperthermia, pemisahan magnetik, pencitraan resonansi magnetik [5], membran penukar proton [6], sensor [7], dll. Sifatnya yang non-toksik dan biokompatibel

juga merupakan daya tarik tersendiri [8]. Berbagai metoda untuk mensintesis nanopartikel magnetit telah dikembangkan, di antaranya kopresipitasi campuran Fe^{2+} dan Fe^{3+} dengan larutan NaOH atau NH_4OH [9, 10, 11], dekomposisi termal besi organik dalam pelarut organik [12, 13, 14], iradiasi ultrasonik [15], sol-gel [16], dan hidrolisis oksidatif [17, 18]. Dalam paper ini dilaporkan pengaruh pH terhadap jenis, kristalinitas dan jumlah oksida besi yang dihasilkan dalam hidrolisis oksidatif FeSO_4 dengan elektrolit pendukung KNO_3 .

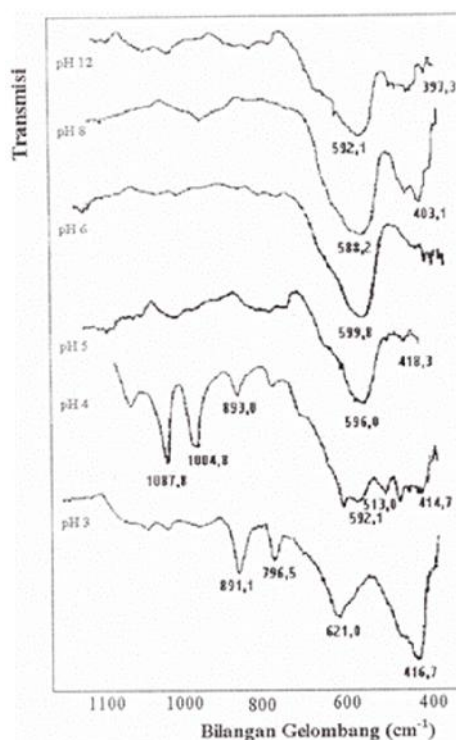
METODE PENELITIAN

Bahan dan alat. Bahan-bahan yang digunakan meliputi: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, HCl 37%, KOH, NH_4OH , dan KNO_3 ; semuanya buatan E. Merck berkualitas PA. Selain itu juga digunakan gas N_2 yang dibeli dari PT Aneka Gas Industri di Klaten, dan akuades yang diproduksi oleh Laboratorium Kimia Analitik FMIPA UGM. Adapun instrumen-instrumen utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah: FTIR spektrophotometer Shimadzu FTIR-8010PC, X-ray diffractometer Shimadzu XD-3H, pH meter Orion 710A, analytic balance Mettler AE200, dan Magnetic Stirrer P/N 510-652.

Cara Kerja. Ke dalam labu leher 4 yang mengandung 280 ml akuabides, 40,00 gram $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan 3,23 gram KNO_3 bersuhu 90°C dialirkan gas N_2 secara kontinyu untuk mengusir keberadaan O_2 . Larutan HCl 0,1 M atau KOH 0,1 M ditambahkan

ke dalam labu leher 4 tersebut tetes demi tetes sambil diaduk sampai pH tertentu yang diinginkan (yaitu: 3, 4, 5, 6, 8 dan 12). Endapan yang terbentuk dipisahkan dan dicuci dengan akuabides kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 2 jam. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan spektrofotometer inframerah dan difraktometer sinar-X.

HASIL DAN PEMBAHASAN



Gambar 1 Spektra FTIR padatan hasil hidrolisis

Konfirmasi spektra FTIR. Pada Gambar 1 disajikan spektra FTIR padatan yang dihasilkan dalam reaksi hidrolisis pada berbagai pH. Secara umum gambar tersebut memperlihatkan serapan pada daerah sekitar 595 cm^{-1} kecuali pada pH 3 dan pH

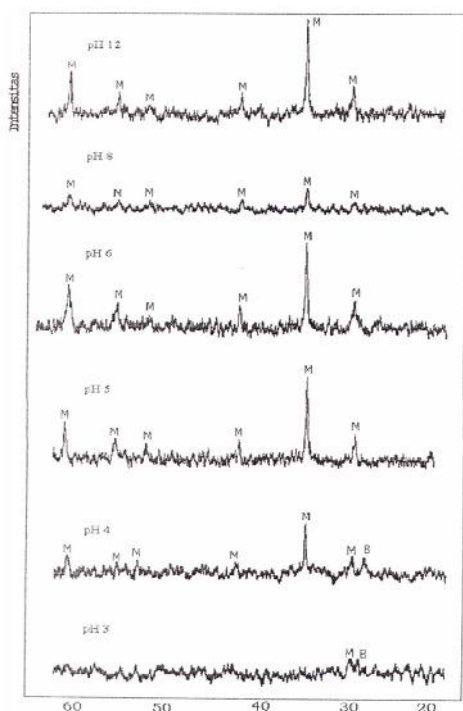
8. Serapan pada bilangan gelombang 595 cm^{-1} menunjukkan vibrasi Fe-O pada magnetit [19]. Pada pH 3 tidak muncul serapan pada daerah 595 cm^{-1} tetapi muncul serapan pada daerah 621 cm^{-1} . Serapan pada bilangan gelombang 621 cm^{-1} menunjukkan vibrasi rentang Fe-O pada lepidokrosit. Pada pH 8 tidak muncul serapan pada daerah 595 cm^{-1} tetapi muncul serapan pada daerah 588 cm^{-1} . Serapan pada bilangan gelombang 588 cm^{-1} masih menunjukkan vibrasi Fe-O pada magnetit (vibrasi Fe-O magnetit terjadi pada rentang serapan inframerah antara 570-590 cm^{-1}) tetapi mengingat serapan yang terjadi cukup lebar dapat dimungkinkan serapan yang terjadi sebagai akibat vibrasi rentang Fe-O pada maghemit. Menurut Klotz [20], vibrasi rentang Fe-O pada maghemit menyebabkan serapan pada daerah 570 cm^{-1} dan 635 cm^{-1} .

Teramati pula bahwa pada pH 12 tidak muncul serapan pada daerah 400-500 cm^{-1} sedangkan pada pH 3 sampai pH 6 muncul persamaan serapan pada daerah 400-500 cm^{-1} yaitu pada bilangan gelombang sekitar 414 cm^{-1} . Serapan pada bilangan gelombang 414 cm^{-1} menunjukkan vibrasi rentang Fe-O pada goethit. Pada pH 4 ditambah dengan penampakan serapan pada daerah bilangan gelombang 474 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi rentang Fe-O pada lepidokrosit. Pada pH 8 muncul serapan pada bilangan gelombang 403 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi Fe-O pada maghemit. Selain itu diamati pula bahwa pada pH 5 sampai pH

12 tidak muncul serapan pada daerah 800 - 1200 cm^{-1} . Sedangkan pada pH 3 dan pH 4 muncul serapan pada daerah 800 - 1200 cm^{-1} yaitu pada pH 3 muncul serapan pada bilangan gelombang sekitar 796 dan 891 cm^{-1} . Serapan pada daerah bilangan gelombang 796 dan 891 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk Fe-O-H pada goethit. Pada pH 4 muncul serapan pada bilangan gelombang sekitar 893 cm^{-1} , 1004 cm^{-1} , 1087 cm^{-1} dan 1182 cm^{-1} . Serapan pada bilangan gelombang 893 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk Fe-O-H pada goethit. Serapan pada bilangan gelombang 1004 cm^{-1} dan 1182 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk Fe-O-H pada lepidokrosit. Serapan pada bilangan gelombang 1087 cm^{-1} menunjukkan vibrasi S=O.

Dari interpretasi spektra-spektra di atas dapat disimpulkan bahwa pada berbagai pH, padatan yang dihasilkan berupa campuran kristal-kristal yang komposisinya tergantung pada pH hidrolisis. Kristal yang mungkin terbentuk adalah magnetit, lepidokrosit, goethite dan maghemit. Untuk menguji kebenaran data tersebut dilakukan uji keberadaan besi oksida dan besi oksihidroksida tersebut dengan metode difraksi sinar-X.

Pengaruh pH terhadap jenis padatan. Interpretasi difraktogram dalam penelitian ini dipusatkan pada daerah sudut difraksi 20°-70° karena puncak difraktogram yang dihasilkan oleh magnetit biasanya muncul pada daerah tersebut. Difraktogram padatan hasil sintesis dalam penelitian ini disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2 Difraktogram XRD padatan hasil hidrolisis

Difraktogram menyajikan data mengenai cacah (*counts*), jarak antar bidang kristal (*d-spacing*) dan intensitas relatif. Selanjutnya datapada difraktogram hasil sintesis dibandingkan dengan data lepidokrosit, goethit dan magnetit standar yang dikeluarkan oleh PPTM dan ASTM seperti yang disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1 Data d, 2θ dan I/I_o standar beberapa oksida besi menurut PPTM dan ASTM

Senyawa	d	2θ	I/I _o
Magnetit (Fe ₃ O ₄)	2,95	30,2	30
	2,53	35,7	100
	2,09	43,4	20
	1,71	53,9	10
	1,61	56,2	30

	1,48	62,2	40
Maghemit (γ-Fe ₂ O ₃)	2,95	30,2	30
	2,52	35,6	100
	2,08	43,3	20
	1,70	53,8	10
Lepidokrosit (γ-FeOOH)	1,60	57,2	30
	1,49	62,1	40
	6,35	13,9	100
	3,30	27,0	100
	2,47	36,3	100
	2,36	38,1	24
Goethit (α-FeOOH)	2,09	43,2	16
	2,01	45,0	2
	4,18	21,2	100
	2,69	33,3	30
	2,45	36,6	25
Besi oksida sulfat hidrat (4Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·5Fe ₂ O ₃ ·27H ₂ O)	2,19	41,1	20
	1,72	53,2	20
	5,11	17,3	100
	3,13	28,5	90
	3,09	28,8	90
	2,27	39,6	60
	1,98	45,6	60
1,83	49,5	60	
1,54	59,8	60	
1,51	61,6	60	

Pada variasi pH sintesis, padatan hasil yang terjadi secara umum memberikan puncak difraktogram pada sekitar sudut 30° , 35° , 43° , 53° , 56° dan 62° , yang sesuai dengan jarak antar bidang kristal masing-masing: 2,95; 2,53; 2,09; 1,71; 1,61 dan 1,48 kecuali pada pH 3 sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2. Harga indeks miller untuk masing-masing harga d tersebut adalah [220], [311], [400], [422], [333] dan [440]. Puncak yang terbentuk pada sudut-sudut tersebut di atas menunjukkan adanya bidang kristal yang dibentuk oleh magnetit dan maghemit [20].

Pada pH 8 puncak yang terbentuk sangat rendah bila dibandingkan dengan puncak difraktogram pada pH yang lain dan puncak-puncak tersebut memberikan intensitas yang tingginya sama. Hal ini kemungkinan karena pada pH 8 terbentuk senyawa maghemit sebagai akibat suhu yang terlalu tinggi pada proses pengeringan padatan.

Pada pH 3 tidak ditemukan adanya puncak-puncak difraktogram pada sepanjang koordinat sudut difraktogram, yang ada hanyalah puncak-puncak kecil yang tidak bisa dibedakan dengan puncak pengganggu padahal dari spektra inframerah muncul senyawa lepidokrosit dan goethit. Hal ini menunjukkan bahwa padatan hasil sintesis pada pH 3 lebih bersifat amorf dan belum terjadi pertumbuhan kristal.

Selain puncak pada sekitar sudut 30° , 35° , 43° , 53° , 56° dan 62° , difraktogram pada pH 4 menunjukkan puncak pada sudut $28,1^\circ$ atau pada jarak antar bidang $(d)=3,13$. Puncak ini

menunjukkan adanya senyawa besi oksida sulfat hidrat ($4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$).Jad keberadaan besi oksida sulfat hidrat dalam padatan hasil sintesis pada pH 4 didukung baik oleh serapan-serapan pada spektra inframerah maupun puncak-puncak pada difraktogram sinar-X.

Senyawa-senyawa besi oksida yang lain, yaitu goethit dan lepidokrosit yang diperkirakan terkandung dalam padatan hasil sintesis berdasarkan spektra inframerah ternyata tidak muncul pada difraktogram sinar-X. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh pertumbuhan kristal yang belum sempurna sehingga keberadaan kristal lepidokrosit dan goethit belum terdeteksi oleh difraktometer sinar-X.

Berdasarkan interpretasi difraktogram sinar-X dapat dinyatakan bahwa di dalam padatan hasil pada pH 4 - pH 12 terdapat magnetit. Khusus untuk pH 4 terdapat besi oksida sulfat hidrat dan pada pH 3 tidak ditemukan kristal besi oksida karena kemungkinan senyawa yang terbentuk masih berupa amorf.

Pengaruh pH terhadap kristalinitas produk. Dalam penentuan kualitas padatan hasil dilakukan kajian terhadap data difraksi sinar-X secara kualitatif dan kuantitatif. Kajian kualitatif dilakukan untuk mengetahui kualitas senyawa magnetit berdasarkan banyaknya jenis mineral besi oksida yang terdapat dalam padatan hasil. Cara untuk mengetahui jenis mineralnya yaitu dengan membandingkan data jarak antar bidang kristal (d) antara padatan hasil sintesis dengan data magnetit standar yang dikeluarkan oleh PPTM seperti yang tersaji pada lampiran. Sedangkan kajian kuantitatif

dilakukan untuk mengetahui kuantitas senyawa magnetit berdasarkan besarnya intensitas senyawa magnetit dalam padatan hasil. Dalam pembuatan magnetit, dilakukan variasi pH untuk mengetahui pengaruh pH terhadap kristalinitas padatan hasil. Untuk menentukan kristalinitas padatan hasil dilakukan pendekatan melalui penghitungan jumlah total puncak atau intensitas pada puncak difraktogram yang menunjukkan karakter magnetit yaitu pada sudut difraksi: 30°, 35°, 43°, 53°, 56° dan 62°. Apabila intensitas padatan hasil semakin tinggi maka kristalinitas padatan tersebut akan semakin tinggi karena intensitas pada dasarnya adalah merupakan banyaknya jumlah pantulan sinar-X yang ditransmisikan oleh suatu bidang kristal.

Tabel 2 Perbandingan kristalinitas magnetit pada pH yang berbeda

pH	Berat Produk (g)	Warna Produk
3	0,3702	Hitam kemerahan
4	1,7638	Hitam
5	1,9811	Hitam
6	2,38 2 2	Hitam
8	2,1332	Hitam
12	2,7562	Hi tam

Untuk melihat kecenderungan tertentu yang kernungkinan terdapat dalam kristalinitas magnetit pada pH yang berbeda, dapat diamati pada Tabel 2. Dalam tabel ini, padatan yang ditulis adalah padatan yang dihasilkan pada pH hidrolisis 4, 5, 6 dan 12 karena

keempat padatan tersebut mempunyai karakter magnetit yang paling jelas.

Dari Tabel 2 dapat dikaji perbandingan kristalinitas magnetit pada pH yang berbeda. Pada suhu pematangan 90°C, kenaikan pH akan diikuti dengan peningkatan kristalinitas magnetit. Pada konsentrasi basa yang berlebih, reaksi hidrolisis besi(II) sulfat akan bergeser ke arah pembentukan endapan.



Pada suasana basa, ion OH⁻ akan berikatan dengan ion H⁺ sehingga reaksi akan bergeser ke arah pembentukan endapan. Endapan ini dioksidasi sebagian oleh ion nitrat sehingga menjadi magnetit dengan perbandingan Fe²⁺ : Fe³⁺ = 1 : 2 (ingat Fe₃O₄ = FeO·Fe₂O₃).

Pada konsentrasi OH⁻ rendah atau konsentrasi H⁺ lebih tinggi, kristalinitas magnetit berkurang karena faktor keberadaan oksigen di dalam sistem cukup berpengaruh untuk endapan yang sedikit terbentuk. Adanya oksigen di dalam sistem akan menyebabkan padatan yang terbentuk tercampur dengan senyawa berbentuk seperti batang kawat (*rodlike*) yang dikenal sebagai goethit seperti yang ditulis oleh Sugimoto dan Matijevic [21]. Munculnya senyawa goethit akan mempengaruhi kristalinitas magnetit hasil menjadi lebih rendah. Dalam penelitian ini senyawa goethit dapat dideteksi keberadaannya oleh analisa spektrofotometri inframerah tetapi dalam analisa difraksi sinar-X tidak diperoleh data mengenai senyawa goethit. Data yang didapat hanyalah bahwa

kristalinitas magnetit semakin berkurang dengan menurunnya pH sintesis.

Kristalinitas magnetit paling tinggi terjadi pada pH 12 dan konsentrasi KOH di dalam sistem sebesar 0,9 M. Hal ini berarti sistem pada konsentrasi KOH 0,9 M mempunyai ketersediaan ion OH⁻ yang seimbang dengan ion Fe²⁺ yang akan membentuk padatan magnetit. Berdasarkan kajian di atas, dapat disimpulkan bahwa kenaikan pH karena bertambahnya ion OH⁻ menunjukkan kristalinitas magnetit yang semakin baik. Kristalinitas padatan magnetit paling baik terjadi pada pH 12 dengan konsentrasi total KOH adalah 0,9 M.

Pengaruh pH terhadap jumlah padatan hasil sintesis. Berdasarkan interpretasi spektra inframerah dapat terlihat bahwa padatan yang terbentuk ada 4 jenis yaitu magnetit, goethit, maghemit dan lepidokrosit pada kondisi pH yang berbeda sehingga pada keenam kondisi pH yang berbeda tersebut tidak dapat ditentukan banyaknya magnetit yang terbentuk. Untuk melihat pengaruh pH terhadap jumlah padatan hasil sintesis, berikut ini disajikan data mengenai berat produk hasil sintesis pada kondisi pH yang berbeda.

Tabel 3 Pengaruh pH pada berat padatan hasil hidrolisis

Dari Tabel 3 dapat dilihat bahwa kenaikan pH diikuti dengan kenaikan berat padatan hasil. Hal ini karena semakin banyak ion OH⁻ di dalam larutan maka ion Fe²⁺/Fe³⁺ makin banyak yang terendapkan sehingga kemungkinan pembentukan besi oksida semakin besar.

Pada pH 8 berat besi oksida yang terbentuk lebih rendah dari berat besi oksida pada pH 6, hal ini terjadi karena besi oksida yang mungkin terbentuk pada pH 8 adalah maghemit sedangkan berat jenis maghemit lebih rendah dari berat jenis magnetit. (massa jenis maghemit: 4,87; massa jenis magnetit: 5,26 g/cm³).

KESIMPULAN

Walaupun padatan yang dihasilkan dalam berbagai pH hidrolisis mengandung ikatan Fe-O dari berbagai jenis oksida besi, yaitu magnetit, maghemit, goethit dan lepidokrosit; namun semuanya masih berada dalam fasa amorf, kecuali magnetit. Kristalinitas dan jumlah produk dalam reaksi hidrolisis ini dipengaruhi oleh pH, semakin tinggi pH semakin tinggi kristalinitas maupun jumlah produk.

DAFTAR RUJUKAN (Arial, Bold, 11)

- [1] Iida, H. , Takayanagi, K. , Nakanishi, T. Osaka, T. , 2007, *J. Colloid Interface Sci.* 314, 274–280.
- [2] Hu, F.X. , Neoh, K.G. , Kang, E.T. , 2006, *Biomaterials* 27 , 5725–5733.
- [3] Yang, J. , Park, S.B. , Yoon, H.G. , Huh, Y.M. , Haam, S. , 2006, *Int. J. Pharm.* 324, 185–190.
- [4] Zhou, L., Yuan, J. , Yuan, W. , Sui, X. , Wu, S. , Li, Z. , Shen, D. , 2009, *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 2799–2804.

- [5] Ma, Z. and Liu, H. , 2007, *Particuology* 5, 1–10.
- [6] Brijmohan, S.B. , Shaw, M.T. , 2007, *J. Membr. Sci.* 303, 64–71.
- [7] Luo, Y.L. , Fan, L.H. , Xu, F. , Chen, Y.S. , Zhang, C.H. , Wei, Q.B. , 2010, *Mater. Chem. Phys.* 120, 590–597.
- [8] Kumar, R. , Inbaraj, B.S. , Chen, B.H. , 2010, *Mater. Res. Bull.* 45, 1603–1607.
- [9] Hu, D.; Wang, Y.; Song, Q., 2009, *Particuology*, 7, 363–367.
- [10] Mizukoshi, Y.; Shuto, T.; Masahashi, N.; Tanabe, S., 2009, *Ultrason. Sonochem.*, 16, 525–531.
- [11] Nedkov, I.; Merodiiska, T.; Slavov, L.; Vandenberghe, R.E.; Kusano, Y.; Takada, J. , 2006, *J. Magn. Magn. Mater.*, 300, 358–367.
- [12] Peng, S.; Wang, C.; Xie, J.; Sun, S., 2006, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 10676–10677.
- [13] Ge, J.; Hu, Y.; Biasini, M.; Dong, C.; Guo, J.; Beyermann, W.P.; Yin, Y., 2007, *Chem. Eur. J.*, 13, 7153–7161.
- [14] Lu, X.; Niu, M.; Qiao, R.; Gao, M., 2008, *J. Phys. Chem. B*, 112, 14390–14394
- [15] Teo, B.M.; Chen, F.; Hatton, T.A.; Grieser, F., 2009, *Langmuir*, 25, 2593–2595.
- [16] Teja, A.S.; Koh, P., 2006, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 10676–10677.
- [17] Corr, S.A., Rakovich, Y.P., Gun'ko, Y.K., 2008, *Nanoscale Res Lett* 3, 87–104.
- [18] Liu, F., Cao, P., Zhang, H., Tian, J., Xiao, C., Shen, C., Li, J., Gao, H. 2005, *Adv. Mater.*, 17, 1893–1897.
- [19] Petcharoen a , K., Sirivat, A., 2012, *Materials Science and Engineering B* 177, 421–427.
- [20] Liu, X. , Kaminski, M.D. , Guan, Y. , Chen, H. , Lui, H.A.J. , 2006, *J. Magn. Magn. Mater.* 306, 248–253.
- [21] Sugimoto, T. dan Matijevic, E., 1980, *J. Colloid Interface Sci.* 74(1), 227–242.

TANYA JAWAB

Pemakalah : Suyanta

Penanya : Harmami

Pertanyaan : pada optimum yaitu PH 12 masih diperoleh bentuk amorf tetapi tadi disampaikan sudah dalam bentuk kristalin?

Jawaban : pada pH 12 sudah didapat bentuk kristalin bisa dibuktikan dari hasil analisis dengan X-RD, memang bentuknya

belum terlihat secara jelas tapi dari hasil analisis dengan XRD sudah terbentuk kristalin.