

ADSORPSI Cd(II) PADA MAGNETIT (Fe₃O₄) YANG DISINTESIS DENGAN METODE KOPRESIPITASI**S u y a n t a**

Jurusan Kimia FMIPA UGM Yogyakarta

email : suyantakimiaugm@yahoo.co.id

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian mengenai kajian adsorpsi Cd(II) dalam medium air pada magnetit yang disintesis dengan metode kopresipitasi. Sintesis magnetit tersebut dilakukan dengan menambahkan larutan NH₄OH 1 M tetes demi tetes ke dalam campuran yang mengandung 0,1 M FeCl₃.6H₂O dan 0,1 M FeSO₄.7H₂O hingga pH 11,5. Endapan yang terbentuk disaring, dicuci dan dikeringkan. Karakterisasi dengan FTIR dan XRD menunjukkan bahwa padatan yang dihasilkan adalah Fe₃O₄ (magnetit) dengan kemurnian dan kristalinitas yang cukup baik. Adsorpsi Cd(II) pada magnetit dikaji dengan rumusan kinetika yang diturunkan berdasarkan reaksi orde 1 yang mencapai kesetimbangan. Dalam hal ini, ke dalam 250 ml larutan Cd(II) 5 ppm dengan pH 5 dan pada temperatur kamar dimasukkan 37,5 mg magnetit, kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Pada setiap waktu tertentu, yaitu pada menit ke- 0, 1, 5, 10, 40, 60, 90, dan 120 diambil 10 mL larutan, kemudian disaring dan konsentrasi Cd dalam filtrat ditentukan dengan metode AAS. Diperoleh hasil konstanta laju adsorpsi (k_1) dan konstanta kesetimbangan adsorpsi (K) masing-masing sebesar $2,38 \times 10^{-2}$ menit⁻¹ dan 52,039 L/mol.

Kata-kata kunci : magnetit, adsorpsi, kopresipitasi**LATAR BELAKANG**

Kadmium merupakan salah satu logam berat yang paling toksik bagi tubuh manusia. Menurut FAO, konsumsi kadmium per minggu yang ditoleransikan bagi manusia adalah 7 µg per kg berat badan. Keracunan Cd dalam jangka panjang akan berakibat buruk terhadap beberapa organ, terutama paru-paru, tulang, hati, dan ginjal. Pencemaran kadmium pada tanah dan air terutama diakibatkan oleh limbah industri-industri terkait, diantaranya : cat, enamel, plastik, baja, elektronika, baterai, dll[1].

Beberapa kasus pencemaran lingkungan yang disebabkan oleh logam Cd telah banyak dilaporkan. Jumlah normal kadmium di tanah berada di bawah 1 ppm, tetapi angka tertinggi (1700 ppm) dijumpai pada permukaan sampel tanah yang diambil di dekat pertambangan biji seng

(Zn)[1]. Sungai Bengawan Solo telah tercemar oleh logam-logam berat, diantaranya kadmium (Cd) dengan konsentrasi 0,01 ppm, jauh di atas ambang batasnya (0,001 ppm) [2].

Aplikasi partikel magnetik untuk mengatasi masalah-masalah lingkungan merupakan salah satu metode yang mendapat banyak perhatian dalam beberapa tahun terakhir [3]. Salah satu materi yang telah banyak digunakan untuk keperluan tersebut adalah magnetit (Fe_3O_4), yang memiliki kelebihan karena sifat kristal dan kemagnetannya sehingga lebih mudah untuk diregenerasi [4]. Partikel-partikel magnetit dapat digunakan untuk menyerap kontaminan dari limbah cair maupun gas, selanjutnya adsorben tersebut dapat dipisahkan dari medium dengan suatu proses magnetik sehingga dapat digunakan kembali [4]. Dalam paper ini dilaporkan kajian adsorpsi Cd(II) pada magnetit yang disintesis dengan metode kopresipitasi.

METODOLOGI

a. Bahan. Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini berkualitas analitik (*analytical grade*), semuanya buatan E. Merck, kecuali akuades yang diproduksi oleh Laboratorium Kimia Analit Jurusan Kimia FMIPA UGM. Bahan-bahan tersebut meliputi feri klorida heksa hidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), fero sulfat hepta hidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), asam klorida (HCl 37%), natrium hidroksida (NaOH), larutan NH_4OH , kadmium(II) klorida hidrat ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), larutan buffer pH 4,00, 7,00 dan 10,00, kertas saring Whatman 42 dan akuades.

b. Alat. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi: (1) peralatan gelas seperti: labu takar, gelas pengaduk, erlenmeyer, gelas ukur, gelas beker, pipet volume, corong gelas dan cawan porselin; (2) peralatan karakterisasi oksida besi, yaitu spektrofotometer inframerah merk Shimadzu FTIR-8010PC dan Difraktometer Sinar-X Shimadzu model XD-3H (3) peralatan analisis, yaitu Spektrofotometer Serapan Atom merk Perkin Elmer (4) peralatan penunjang seperti: pH meter merk Orion model 710A, neraca analitik Mettler AE200, pengaduk magnetik P/N 510-652, kertas saring Whatman 42, oven merk Nobertherm, dan sentrifius merk Fischer scientific dengan kecepatan maksimum 3600 RPM.

c. Prosedur

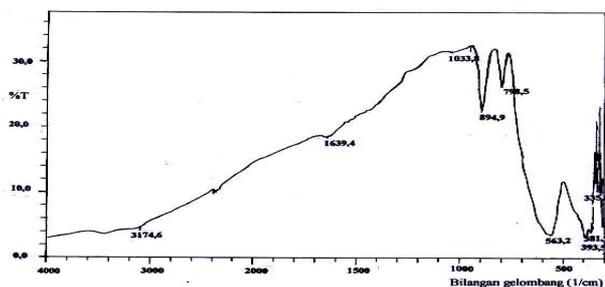
Sintesis dan karakterisasi magnetit. Sintesis magnetit dalam penelitian ini mengacu pada metode yang telah dilakukan oleh peneliti lain [5]. Sebanyak 55,6 gram $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ yang dilarutkan dalam 100 mL akuades dicampurkan dengan 54,1 gram $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yang telah dilarutkan dalam 100 mL akuades. Ke dalam campuran tersebut ditambahkan larutan NH_4OH 0,1 M tetes demi tetes sambil diaduk hingga pH 11,5 dan terbentuk endapan berwarna hitam dalam larutan. Endapan disaring dengan penyaring Buchner, dicuci dengan akuades, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 2 jam. Endapan selanjutnya dikarakterisasi menggunakan spektroskopi inframerah, difraktometer sinar-X, dan uji kemagnetan.

Adsorpsi Cd(II) pada magnetit. Adsorpsi Cd(II) pada magnetit dikaji dengan rumusan kinetika yang didasarkan pada asumsi bahwa proses adsorpsi merupakan reaksi orde 1 yang mencapai kesetimbangan [6]. Ke dalam 11 erlenmeyer masing-masing dimasukkan 25 mL larutan Cd(II) 5 ppm pada pH 5. Ke dalam masing-masing larutan tersebut ditambahkan 15 mg magnetit, kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan durasi bervariasi, yaitu masing-masing 0, 1, 5, 10, 40, 60, 90, dan 120 menit. Setelah pengadukan berakhir dilakukan penyaringan dengan kertas saring whatman 42. Konsentrasi Cd(II) dalam larutan yang tidak teradsorpsi ditentukan dengan menggunakan SSA, sedang konsentrasi ion logam yang teradsorpsi oleh magnetit dihitung sebagai perbedaan antara konsentrasi awal dengan konsentrasi Cd(II) yang tidak teradsorpsi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

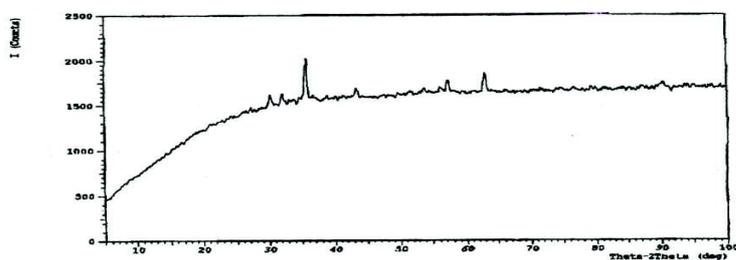
Karakterisasi produk. Metode spektrofotometri inframerah digunakan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa. Interpretasi spektra inframerah dalam penelitian ini difokuskan pada daerah dengan bilangan gelombang $300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan daerah penyerapan radiasi inframerah pada mineral oksida besi pada umumnya. Spektra inframerah serbuk hasil sintesis tersebut disajikan pada Gambar 1. Serapan utama yang muncul pada bilangan gelombang $582,5\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi rentang dari Fe-O pada magnetit [7].

Selain itu muncul dua serapan yang kuat dan tajam pada bilangan gelombang $798,5\text{ cm}^{-1}$ dan $894,9\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi tekuk Fe-OH dari goethit. Pita serapan yang tajam pada bilangan gelombang $393,5\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi Fe-O dari maghemit [8]. Munculnya serapan lemah pada bilangan gelombang $1639,4\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan masih adanya H_2O yang terjebak dalam ruang antar partikel oksida besi.



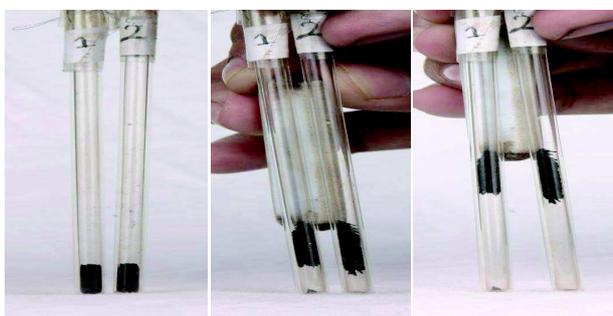
Gambar 1. Spektra FTIR serbuk hasil sintesis

Difraksi sinar-X dapat digunakan untuk menentukan struktur kristal karena setiap kristal memiliki harga d (jarak kisi) dengan intensitas yang karakteristik. Difraktogram padatan hasil sintesis pada penelitian ini, disajikan pada Gambar 2. Difraktogram tersebut menyajikan data mengenai cacah (*count*), jarak antar bidang (*d-spacing*) dan intensitas relatif, kemudian interpretasi difraktogram padatan hasil sintesis dilakukan dengan cara membandingkan data harga jarak kisi kristal standar yang terkait, diantaranya dengan kristal standar pereaksinya, kristal standar magnetit dan kristal standar senyawa yang mungkin terbentuk berdasarkan hasil interpretasi spektrum inframerah, yaitu goethit dan maghemit.



Gambar 2. Difraktogram padatan hasil sintesis

Difraktogram produk dalam penelitian ini disajikan pada Gambar 2. Pada difraktogram tersebut terlihat 6 puncak utama, 5 puncak diantaranya karakteristik untuk magnetit maupun maghemit [9], yaitu puncak pada sudut difraksi $30,2^\circ$, $35,6^\circ$, $53,5^\circ$, $57,2^\circ$, dan $62,8^\circ$ dengan indeks Miller masing-masing : [220], [311], [422], [333], dan [440]. Magnetit dan maghemit memberikan difraktogram yang hampir sama, sehingga sulit dibedakan [10]. Adapun goethit yang terindikasi pada spektra FTIR ternyata tidak terdeteksi pada difraktogram sinar-X, hal ini menunjukkan bahwa pola ikatan goethit sudah terbentuk namun pertumbuhan kristalnya belum sempurna.

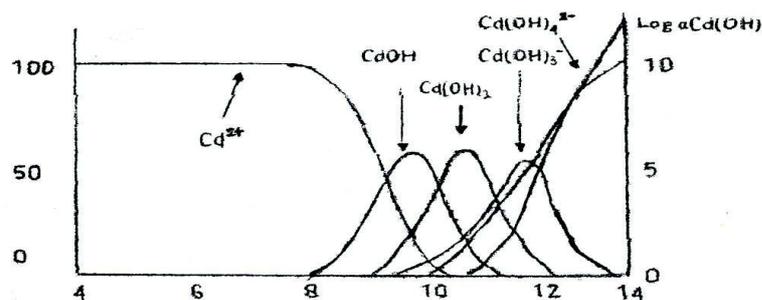


Gambar 3 Uji sifat kemagnetan produk

Melalui uji kemagnetan (Gambar 3) jelas bahwa produk dalam sintesis ini memiliki sifat kemagnetan. Oksida besi yang memiliki sifat kemagnetan adalah magnetit dan maghemit, oleh karenanya hal tsb sesuai dengan interpretasi berdasarkan difraktogram sinar-X yang telah dikemukakan sebelumnya. Akan tetapi oleh karena serbuk yang dihasilkan dalam penelitian ini berwarna hitam, maka dapat disimpulkan bahwa materi tersebut adalah magnetit, karena maghemit berwarna merah coklat[11].

Adsorpsi Cd(II) pada magnetit. Pemilihan pH adsorpsi. Distribusi spesies Cd(II) dalam sistem perairan sangat dipengaruhi oleh pH lingkungan [12] seperti ditunjukkan pada Gambar 4. Pada rentang pH 1-8 hampir 100 % Cd berada dalam bentuk Cd^{2+} . Pada pH 8 spesies $CdOH^+$ mulai terbentuk dan mencapai maksimum ($\pm 50\%$) pada pH sekitar 9,5.

Pada pH 9 spesies $\text{Cd}(\text{OH})_2$ mulai terbentuk dan mencapai maksimum ($\pm 50\%$) pada pH sekitar 10,5. Pada pH 9,25 spesies $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ mulai terbentuk dan mencapai maksimum ($\pm 45\%$) pada pH sekitar 11,5, sedang pada pH di atas 12 didominasi oleh $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ dan $\text{Cd}(\text{OH})_5^{3-}$.

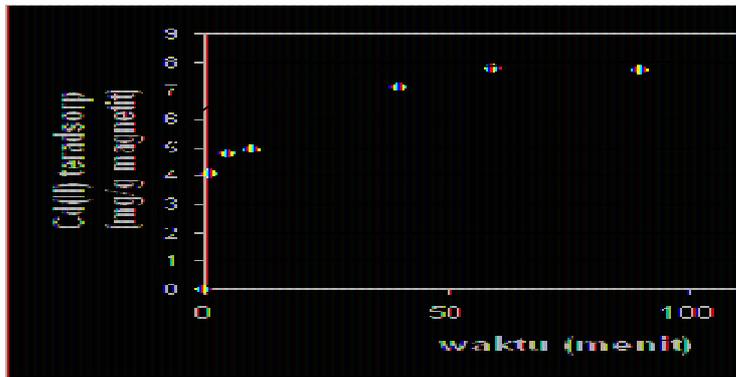


Gambar 4. Distribusi spesies Cd(II) dalam sistem perairan pada berbagai pH

Ion-ion hidroksida terikat sangat kuat pada partikel-partikel magnetit koloidal, sehingga kation-kation logam dapat terikat oleh permukaan magnetit dengan perantara ion-ion hidroksida yang terikat tersebut [13]. Akan tetapi berdasarkan pengukuran potensial zeta, telah terbukti bahwa muatan sol magnetit dipengaruhi oleh pH ; pada pH di bawah 4,4 bermuatan positif karena menyerap ion-ion H^+ , pada pH 4,4 tidak bermuatan (disebut *point of zero charge*, PZC), sedang di atas pH 4,4 bermuatan negatif karena menyerap ion-ion OH^- [5]. Dengan demikian pernyataan pertama (bahwa ion-ion hidroksida terikat sangat kuat pada partikel-partikel magnetit koloidal) tersebut hanya berlaku untuk keasaman di atas pH 4,4. Berdasarkan pada pemikiran tersebut, maka adsorpsi Cd(II) dalam penelitian ini dilakukan pada pH 5 dimana adsorben bermuatan negatif sedang adsorbat bermuatan positif dan dengan demikian terjadi interaksi yang kuat diantara keduanya.

Pola adsorpsi. Untuk mengetahui pola adsorpsi Cd(II) pada magnetit, dalam penelitian ini dilakukan dengan menginteraksikan 15 mg magnetit dengan 25 ml larutan yang mengandung 5 ppm Cd(II) dengan memvariasi waktu kontak yaitu masing-masing 0, 1, 5, 10, 40, 60, 90,

dan 120 menit. Kurva jumlah mg Cd(II) yang teradsorp oleh 1 g magnetit sebagai fungsi waktu kontak disajikan pada Gambar 5.

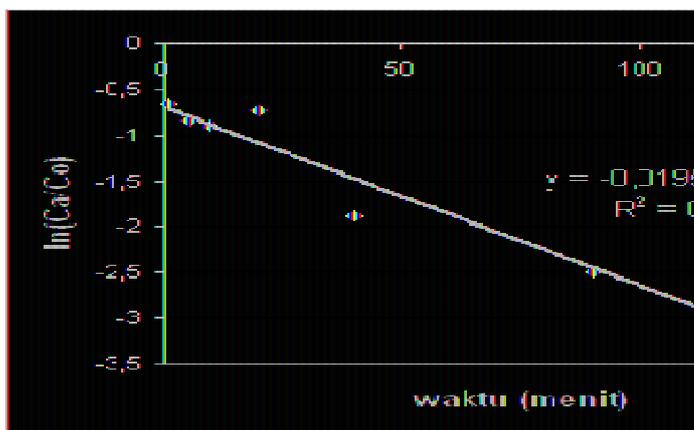


Gambar 5. Kurva jumlah mg Cd(II) yang teradsorp oleh 1 g magnetit sebagai fungsi durasi kontak

Pada Gambar 5 tersebut terlihat bahwa magnetit memiliki kemampuan mengadsorp Cd(II) dalam jumlah cukup besar dengan laju adsorpsi yang relatif cepat. Pada menit-menit awal interaksi, yaitu pada 5 menit pertama magnetit telah mengadsorp lebih dari setengah konsentrasi Cd(II) yang terdapat dalam larutan. Tampak pula bahwa banyaknya Cd(II) yang teradsorp cenderung semakin besar dengan bertambahnya waktu interaksi. Kapasitas adsorpsi Cd(II) pada magnetit dalam penelitian ini mencapai maksimum dan stabil pada menit ke-60 yaitu 7,5 mg Cd(II)/g magnetit. Ini berarti lebih dari 90% Cd(II) telah teradsorp.

Kinetika Adsorpsi. Rumusan kinetika yang akan digunakan dalam penelitian ini didasarkan pada asumsi bahwa proses adsorpsi merupakan reaksi orde 1 yang mencapai kesetimbangan [6]. Jika suatu reaksi orde 1 maka harus mengikuti persamaan $-d[C]/dt = k[C]$, yang jika diselesaikan akan dihasilkan persamaan : $\ln \frac{C_A}{C_0} = -kt$ dengan C_0 dan C_A masing-masing menyatakan konsentrasi awal adsorbat dan konsentrasi adsorbat pada waktu t [14]. Berdasarkan pada persamaan tersebut, suatu reaksi dapat dianggap sebagai orde 1 bilamana kurva $\ln \frac{C_A}{C_0}$ sebagai fungsi

waktu (t) memiliki linearitas yang tinggi (R mendekati 1). Kurva $\ln \frac{C_A}{C_0}$ lawan t dalam penelitian ini disajikan pada Gambar 5 dengan linearitas



Gambar 5. Kurva $\ln \frac{C_A}{C_0}$ versus t pada adsorpsi Cd(II) dengan magnetit

yang cukup tinggi, yaitu 0,9411. Dengan demikian cukup beralasan untuk menyatakan bahwa proses adsorpsi yang dikaji dalam penelitian ini merupakan reaksi orde 1. Konstanta laju adsorpsi (k), yang memberikan gambaran seberapa cepat proses adsorpsi terjadi, merupakan harga negatif dari gradien pada kurva tersebut, yaitu $1,95 \times 10^{-2} \text{ menit}^{-1}$; namun konstanta kesetimbangan adsorpsi (K), yang memberikan gambaran seberapa stabil adsorpsi itu, tidak dapat ditentukan dengan persamaan tersebut.

Persamaan kinetika yang dapat memprediksikan harga konstanta laju reaksi sekaligus konstanta kesetimbangan adsorpsi adalah rumusan kinetika yang diturunkan berdasarkan reaksi orde 1 yang mencapai kesetimbangan, yaitu [5] :

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = k_1 \frac{t}{C_A} + K$$

dengan C_{A0} = konsentrasi adsorbat awal dalam larutan

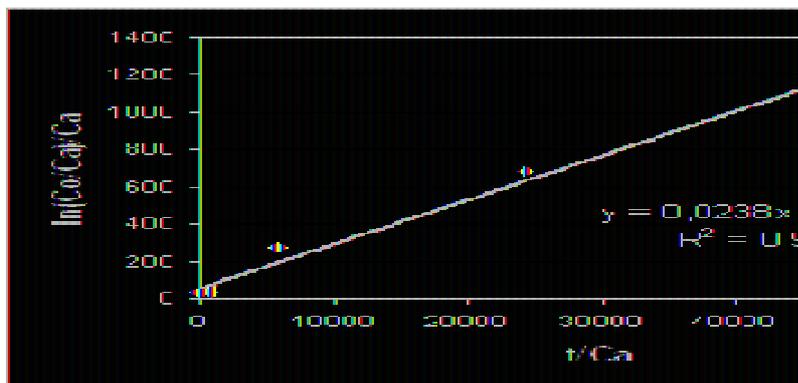
C_A = konsentrasi adsorbat sisa dalam larutan

t = waktu adsorpsi

k_1 = konstanta laju adsorpsi

K = konstanta kesetimbangan adsorpsi

Berdasarkan pada persamaan tersebut kurva $\frac{\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)}{C_A}$ sebagai fungsi $\frac{t}{C_A}$ merupakan kurva linier dengan gradien k_1 dan intersep K . Dalam penelitian ini kurva tersebut ditunjukkan pada Gambar 6, diperoleh konstanta laju adsorpsi, $k_1 = 2,38 \times 10^{-2} \text{ menit}^{-1}$ (tidak jauh berbeda dibandingkan k yang dihasilkan oleh persamaan sebelumnya yaitu $1,95 \times 10^{-2} \text{ menit}^{-1}$) dan konstanta kesetimbangan adsorpsi, $K = 52,039 \text{ L/mol}$.



Gambar 6 Kurva $\frac{\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)}{C_A}$ versus $\frac{t}{C_A}$ untuk adsorpsi Cd(II) pada sol magnetit

KESIMPULAN

Berdasarkan pada hasil dan pembahasan tersebut dapat dikemukakan beberapa kesimpulan sbb :

1. Magnetit dengan kemurnian yang cukup tinggi dapat disintesis dengan metoda kopresipitasi.
2. Adsorpsi Cd(II) pada magnetit dapat dipandang sebagai reaksi orde 1.

3. Adsorpsi dilakukan pada pH 5 karena pada kondisi ini permukaan adsorben (Fe_3O_4) bermuatan negatif sedang adsorbat (Cd) bermuatan positif.
4. Kapasitas maksimal adsorpsi Cd(II) pada magnetit dalam penelitian ini tercapai pada menit ke-60 yaitu sekitar 90 % Cd(II)/g magnetit.
5. Konstanta laju adsorpsi (k_t) Cd(II) pada magnetit sebesar $1,95 \times 10^{-2}$ menit⁻¹.
6. Konstanta kesetimbangan (K) adsorpsi Cd(II) pada magnetit sebesar 52,039 L/mol.

DAFTAR PUSTAKA

- Suhendrayatna, 2006, *Bioremoval Logam Berat dengan Menggunakan mikroorganisme*, www.intecs.org/Publishtion/Japan/010211suhendrayatnaPDF, diakses tanggal 31 Juli 2006.
- , 2006, Kandungan Logam Cd dan Cr Sangat Tinggi, www.suaramerdeka.com/harian/0301/21/slo3.htm, diakses tanggal 31 Juli 2006.
- Oliveira, L.C.A., Rios, R.V.R.A, Fabris, J.D., Sapag, K., Garg, V.K, Largo, R.M., 2003, Clay-Iron oxide Magnetic Composites for the Adsorption Contaminan in Water., *Appl. Clay Sci.*,22, 169-177.
- Booker, N.A., Keir, D., Prestly, A., Rithchie, C.D., Sudarmana, D.L., dan Woods, M.A., 1991, Sewage Clarification With Magnetite Particle, *Water Sci. Technol.*, 123, 1703-1712.
- Vaclavikova, M., Jagabsky, S., and Hredzak, S., 2003, Magnetit Nanoscales Particles for Removal of Heavy Metal Ion, http://drexel.edu/coe/research/conferences/NATO_ASI_2003/manuscripts/5.2.vaclavikova.pdf. Diakses tanggal 26 November 2005.
- Santosa, S.J., dan Muzakky, 2002, Kinetika adsorpsi Logam Berat (Krom, Tembaga dan Uranium) oleh Senyawa Humat dalam Tanah Gambut, Laporan Penelitian Penelitian Dasar DIKTI Tahun Anggaran 2002, Yogyakarta.
- Kagel, R.O. dan Nyquist, R.A., 1971, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Volume 4, Academic Press, Inc.
- Parida, K., and Das, J., 1996, Studies on Ferric Oxide Hydroxide: Structural Properties of Goethite Sample Prepared by Homogeneous Precipitation from $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ Solution in the

- Presence of Sulfat Ion, *Jurnal of Colloid and Interface Sci.*, 215, 586-598.
- , ASTM (American Society for Testing Material) Index to the X-ray Data File, 1916, Philadelphia.
- Pal, S., Dutta, P., Shah, N., Huffman, P., dan Seehra, S., 2006, Surface Spin Disorder in Fe₃O₄ Nanoparticles Probed by Electron Magnetic Resonance Spectroscopy and Magnetometry, *IEEE Transaction of Magnetic*, 1-3.
- Music, S., Santana, G.P., Smit, G., dan Garg, K., 1999, ⁵⁷Fe Mosbauer, FT-IR and TEM Observations of Oxide Phases Precipitated from Concentrated Fe(NO₃)₃ Solution, *CCACAA 72 (1)* 87-102.
- Tremilton, B., 1993, Electrochemie Analitique Et Reaction En Solution, Masson, Paris.*
- Navratil, J.D., Adsorption and Nanoscale Magnetic Separation of Heavy Metal from water, www.epe.gov/tbncrmr/Arsenic_Pres/485.pdf. Diakses tanggal 26 November 2005.
- Atkins, P.W., 1986, *Physical Chemistry*, 3th edition, Oxford University Press, Oxford.