

Adsorpsi Logam Tembaga (Cu), Besi (Fe), dan Nikel (Ni) dalam Limbah Cair Buatan Menggunakan Nanopartikel Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄)

Femila Amor Nurdila¹, Nining Sumawati Asri¹, dan Edi Suharyadi*

¹Laboratorium Fisika Material dan Instrumentasi (Fismatel), Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia

*Corresponding Author: esuharyadi@ugm.ac.id

Abstrak – Nanopartikel CoFe₂O₄ telah berhasil disintesis menggunakan metode kopresipitasi dan digunakan sebagai adsorben untuk menurunkan kadar logam Cu, Fe, dan Ni dalam limbah cair buatan. Pengaruh suhu, lama pengadukan, readsorpsi dan pelapisan adsorben dengan Polyethylen glycol terhadap penurunan kadar logam telah dilakukan dalam penelitian ini. Prosentase penurunan kadar logam Cu, Fe, Ni diketahui meningkat dengan peningkatan suhu dan lama pengadukan namun tidak signifikan. Penurunan kadar logam maksimum untuk logam Cu dan Ni terjadi pada suhu 60°C yaitu 99,70% dan 99,94%. Pengaruh lama pengadukan terhadap adsorpsi maksimum logam Cu pada 5 jam, sedangkan logam Ni terjadi pada 3 jam. Adsorpsi logam Fe tidak terpengaruh signifikan oleh perubahan suhu dan lama pengadukan. Peningkatan adsorpsi logam juga tampak saat dilakukan proses pengulangan (readsorpsi) namun ketika adsorben dilapisi dengan, Polyethylen glycol (PEG-4000) adsorpsi logam menurun. Hasil penelitian ini mengindikasikan bahwa CoFe₂O₄ dapat digunakan sebagai adsorben untuk menurunkan kadar logam Cu, Fe, dan Ni dalam limbah cair.

Kata kunci: nanopartikel, adsorpsi, ion logam, adsorben, CoFe₂O₄

Abstract – Cobalt Ferrite nanoparticles have been successfully synthesized using co-precipitation method and used for removal metals ions Cu, Fe, and Ni from artificial wastewater. The ability of removing metal ions using CoFe₂O₄ against temperature, contact time, re-adsorption and by addition of Polyethylene Glycol using a coating agent of adsorbent have been studied. The adsorption process was found to be temperature and contact time dependent but not significant. Maximum adsorption of 99,70% for metal ions Cu and 99,94% for metal ions Ni were observed at a temperature of 60°C. Contact time effect on maximum removal of Cu was adsorbed at 5 hours, but for Ni at 3 hours. Fe adsorption by CoFe₂O₄ was found not significantly effected by temperature and contact time. The effectivity of adsorption by CoFe₂O₄ nanoparticles can be increased by readsorption, but the addition of adsorbent with Polyethylene Glycol resulted in the decrease of removing of metals ions. These results indicate that CoFe₂O₄ nanoparticles may be used as an adsorbent for removal of Cu, Fe, and Ni from wastewater.

Key words: nanoparticle, adsorption, metal ion, adsorbent, CoFe₂O₄

I. PENDAHULUAN

Penelitian nanoteknologi di bidang lingkungan khususnya penanggulangan pencemaran logam berat menarik 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.

Adsorpsi merupakan metode yang efektif untuk mengatasi masalah pencemaran lingkungan. Metode adsorpsi bergantung pada kemampuan permukaan adsorben untuk menarik molekul-molekul gas, uap atau cairan. Berbagai jenis adsorben karbon aktif telah berhasil dikembangkan dan terbukti mampu mengadsorpsi ion logam berat, hanya saja tergolong mahal dan sulit untuk diproduksi^[1]. Untuk itu, selama sepuluh tahun terakhir penelitian secara ekstensif diarahkan untuk mencari jenis adsorben yang relatif lebih murah dan mudah didapatkan.

Pemanfaatan adsorben nanopartikel magnetik CoFe₂O₄ dipilih karena memiliki keunggulan berupa sifat listrik dan kemagnetannya yang sangat baik sehingga dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang. CoFe₂O₄

mempunyai sifat *anisotropy magnetocrystalin cubic* tinggi, koersivitas tinggi, dan magnetisasi saturasi yang sedang. Selain itu, CoFe₂O₄ memiliki konstanta anisotropi yang relatif tinggi (290 kJ/m³) dan radius *block* superparamagnetik yang relatif besar (13 nm pada suhu 300 K)^[2].

Logam berat yang telah banyak diteliti antara lain logam Sr^[3], Ur^[6], As^[4], Pb^[5], dan Hg^[5] dan sebagian besar fokus pada mekanisme (interaksi oksidasi-reduksi) pada permukaan nanopartikel. Sedangkan logam seperti Cu, Fe, dan Ni sangat sedikit diteliti dan sangat sulit ditemukan di berbagai literatur. Pada penelitian ini, dilakukan proses adsorpsi logam Cu, Fe, dan Ni menggunakan adsorben nanopartikel CoFe₂O₄, di bawah pengaruh suhu, lama pengadukan, readsorpsi dan pelapisan adsorben menggunakan Polyethylene Glycol (PEG-4000) dengan perbandingan massa 1:1.

II. METODE PENELITIAN

A. Adsorben CoFe₂O₄

Proses sintesis nanopartikel CoFe₂O₄ dilakukan dengan melarutkan FeCl₃.6H₂O (*ferric chloride hexahydrate*) dan CoCl₂.6H₂O (*cobalt chloride hexahydrate*). Setelah larut semua, selanjutnya larutan tersebut ditetaskan ke dalam larutan NaOH secara perlahan dan diaduk di atas magnetik stirrer pada suhu 80 °C dengan kecepatan 450 rpm selama 3 jam. Larutan CoFe₂O₄ dicuci dengan aquades dan diendapkan. Endapan selanjutnya dikeringkan di dalam *furnace* pada suhu 80 °C (4 jam). Sampel yang kering kemudian dianalisis menggunakan *Transmission Electron Microscopy*, *X-Ray Diffraction*, dan *Fourier Transform Infra Red*.

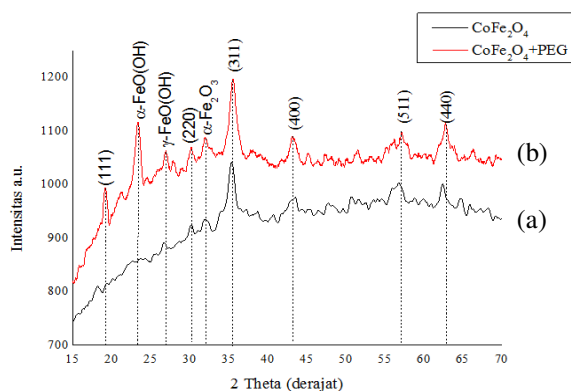
B. Artificial Limbah Logam Cu, Fe, dan Ni

Proses pembuatan limbah buatan menggunakan bahan dasar CuSO₄.5H₂O, FeSO₄. H₂O, dan NiSO₄. 6H₂O masing-masing 1,5 gram yang dilarutkan dalam 1000 mL aquades. Larutan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* (suhu ruangan) selama 4 jam dengan ditambahkan HCl sebanyak 20 tetes. Selanjutnya, limbah buatan diuji menggunakan *atomic absorption spectrophotometer* (AAS).

B. Serapan Logam Cu, Fe, dan Ni

Proses serapan logam dalam *limbah cair buatan* dilakukan dengan melarutkan 0,4 gram CoFe₂O₄ kedalam 80 ml limbah cair kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Larutan diberi NH₄OH dengan kadar yang disesuaikan dengan kondisi pH 9. Larutan yang terbentuk selanjutnya diaduk menggunakan *magnetic stirrer* (3 jam, suhu ruang). Larutan yang telah dipisahkan dari endapan disaring dengan kertas saring, kemudian dilakukan AAS. Untuk sampel dengan variasi suhu (RT, 60, 90, 120), lama pengadukan (1 jam, 3 jam, 5 jam), readsorpsi (pengulangan) dan CoFe₂O₄+PEG-4000 dengan perbandingan 1:1. Selanjutnya, prosentase penurunan kadar logam dihitung dengan rumus berikut:

$$\% \text{penurunan} = \frac{\text{kadar awal} - \text{kadar akhir}}{\text{kadar awal}} \times 100\%$$



Gambar 1. Pola spektrum XRD; (a) CoFe₂O₄; (b) CoFe₂O₄+PEG-4000

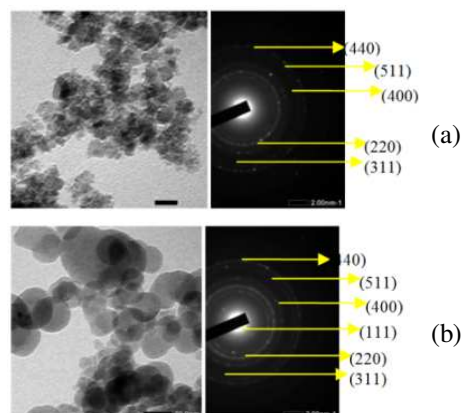
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakterisasi Adsorben

Hasil XRD pada gambar 1 menunjukkan indikasi terbentuknya fasa CoFe₂O₄ pada sampel. Indikasi tersebut didasarkan pada nilai parameter kekisi yang diestimasi dari sudut $2\theta = 35,379^\circ$ yaitu pada puncak utama dengan indeks (311). Dari hasil estimasi diperoleh nilai parameter kekisi $8,408 \pm 0,040 \text{ \AA}$. Nilai parameter kekisi ini mendekati nilai parameter referensi kekisi CoFe₂O₄ pada keadaan bulk ($8,395 \pm 0,005 \text{ \AA}$)^[7]. Indikasi terbentuknya fasa CoFe₂O₄ pada sampel ini juga diperkuat dengan munculnya beberapa puncak difraksi lain dengan indeks miller (220), (400), (511), dan (440). Ketika penambahan PEG ke dalam sampel CoFe₂O₄ terbentuk fasa α -Fe₂O₃ (hematit), α -FeO(OH), dan γ -FeO(OH). Ukuran partikel dihitung dengan persamaan Scherrer untuk CoFe₂O₄ murni dan CoFe₂O₄+PEG-4000 masing-masing 8,8 nm dan 10,6 nm.

Gambar 2 merupakan hasil uji TEM CoFe₂O₄ dan CoFe₂O₄+PEG. Hasil TEM CoFe₂O₄ menunjukkan ukuran partikel tidak merata. Distribusi ukuran partikel CoFe₂O₄ di bawah 12 nm dan ukuran diameter rata-rata 8,4 nm yang konsisten dengan hasil perhitungan dengan persamaan Scherrer pada analisa XRD yaitu 8,8 nm. Garis putus-putus pada pola cincin menunjukkan terjadinya difraksi, sehingga dapat diidentifikasi indeks millernya berturut-turut: (220), (311), (400), (511), dan (440). Hasil TEM ini sama seperti yang diperoleh melalui XRD.

Gambar 2(b) sampel CoFe₂O₄+PEG menunjukkan bentuk bulat yang homogen. Ukuran partikel dari CoFe₂O₄+PEG lebih besar dibandingkan ukuran partikel CoFe₂O₄. Pada gambar bagian kanan Gambar 2(b) dapat diidentifikasi indeks Miller dari cincin paling dalam sampai terluar: (111), (220), (311), (400), (511), dan (440). Hasil TEM ini menunjukkan bahwa distribusi ukuran partikel paling banyak pada ukuran partikel 10 nm.



Gambar 2. Hasil TEM sampel CoFe₂O₄ (b) CoFe₂O₄ dilapisi PEG-4000

Gambar 3 merupakan hasil dari uji FTIR CoFe₂O₄, PEG, dan CoFe₂O₄+PEG. Pada puncak serapan 2885,5 cm⁻¹ yang merupakan puncak serapan CH₂ *stretching asimtris* terlihat adanya penurunan ketajaman puncak serapan yang menunjukkan bahwa PEG telah berhasil melapis nanopartikel CoFe₂O₄. Pada bilangan gelombang untuk gugus fungsi M-O pada sampel yang telah dimodifikasi terdapat pergeseran puncak serapan karena penambahan PEG-4000. Pada grafik CoFe₂O₄+PEG juga ditemukan puncak baru yaitu pada bilangan gelombang 354,90 cm⁻¹ yang dianalisa sebagai puncak vibrasi ion logam dengan oksigen (M-O). Munculnya puncak baru ini merupakan ikatan antara nanopartikel CoFe₂O₄ dengan PEG-4000. Jika dihubungkan dengan hasil analisa XRD, puncak serapan baru ini diprediksi muncul dari vibrasi pada fasa α-FeO(OH) dan γ-FeO(OH)^[8].

B. Serapan logam Cu, Fe dan Ni

Gambar 4 menunjukkan *limbah cair buatan* sebelum dan sesudah adsorpsi. Sebelum dilakukan adsorpsi limbah *limbah cair buatan* berwarna hijau, setelah dilakukan adsorpsi warna pada sampel *limbah cair buatan* menjadi jernih. Perubahan warna tersebut mengindikasikan bahwa logam-logam yang sebelumnya terdapat dalam limbah dapat diserap oleh adsorben CoFe₂O₄.

Pengaruh Suhu

Pengaruh suhu terhadap adsorpsi menunjukkan semakin rendahnya kapasitas adsorpsi ketika suhu dinaikkan dikarenakan melemahnya energi ikat antara adsorben dan adsorbat^[9].

Pada tabel 1, diperoleh hasil bahwa adsorpsi logam Fe tidak terpengaruh secara signifikan terhadap perubahan suhu, terlihat dari data untuk logam Fe tidak terdeteksi yang artinya bahwa konsentrasi Fe dalam limbah hasil adsorpsi sangat kecil yang berada di bawah batas deteksi alat (0,02 ppm). Kenaikan suhu juga mengakibatkan penyerapan logam Ni oleh adsorben naik, namun tidak signifikan. Sementara itu, logam Cu optimal diadsorpsi pada suhu 60 °C, namun mengalami penurunan setelah suhu dinaikkan menjadi 120 °C. Penurunan adsorpsi ini dikarenakan pada suhu 120 °C ikatan Cu dengan adsorben mengalami desorpsi (terlepas kembali)^[10]. Adsorpsi yang terjadi kemungkinan merupakan adsorpsi fisika sehingga pengaruh suhu sangat berperan dalam proses eksotermis

Tabel 1. Pengaruh suhu terhadap penurunan kadar logam.

Para meter	Raw material		Suhu			
			RT	60	90	120
Cu	292,144	Rata-rata(ppm)	2,72	0,87	1,19	6,17
		Penurunan (%)	99,07	99,70	99,59	98,28
Fe	306,240	Rata-rata(ppm)	Ttd	Ttd	ttd	Ttd
		Penurunan (%)	100	100	100	100
Ni	358,940	Rata-rata(ppm)	0,34	0,23	0,19	2,45
		Penurunan (%)	99,91	99,94	99,95	99,34

adsorbat. Reaksi adsorpsi terjadi karena adanya gaya Van der Waals dengan keadaan eksotermis. Gaya van Der Waals merupakan ikatan molekul yang lemah dan energi yang dilepaskan relatif rendah sehingga pada suhu yang rendah molekul sudah dapat berikatan dengan adsorben. Suhu meningkat menyebabkan energi dan reaktivitas ion bertambah besar sehingga semakin banyak ion yang mampu melewati tingkat energi untuk melakukan interaksi secara kimia dengan situs-situs di permukaan.

Reaktivitas ion yang semakin besar akan meningkatkan pula difusi ion pada pori-pori adsorben. Sehingga lebih banyak ion yang mampu teradsorpsi pada permukaan seperti yang terlihat pada prosentase adsorpsi di suhu ruang, yakni 60 °C dan 90 °C. Namun, dengan meningkatnya suhu yang menyebabkan meningkatnya reaktivitas ion ini juga akan dapat mengganggu ikatan yang sudah terbentuk. Hal ini disebabkan lemahnya ikatan Van der Waals sehingga ikatan akan mudah terputus (desorpsi).

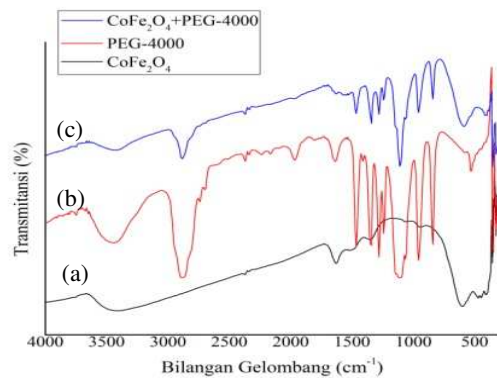
Pengaruh Lama Pengadukan

Waktu pengadukan atau waktu interaksi ion logam dengan adsorben merupakan parameter yang penting untuk mengetahui kecepatan reaksi adsorpsi. Tabel 2 menunjukkan pengaruh dari lama pengadukan terhadap adsorpsi ion logam. Penyerapan terbesar terjadi pada logam Fe. Hal ini menunjukkan bahwa logam Fe lebih cepat diserap oleh adsorben daripada Cu dan Ni yang dimungkinkan karena afinitas logam Fe terhadap adsorben lebih tinggi jika dibandingkan dengan Ni dan Cu. Penyerapan logam Cu mengalami penurunan pada waktu pengadukan 3 jam dan naik lagi pada waktu pengadukan 5 jam.

Penurunan adsorpsi logam Cu pada 3 jam diindikasikan penyerapan logam Cu mengalami desorpsi atau terlepas kembali dari adsorben yang disebabkan oleh lemahnya interaksi yang terjadi antar ion logam Cu dengan adsorben dan logam Cu ini juga harus berkompetisi dengan logam Fe dan Ni untuk terikat pada permukaan adsorben. Namun pada waktu pengadukan 5 jam adsorpsi naik lagi menjadi 99,55% diindikasikan karena pengadukan yang terus menerus dengan bertambahnya waktu mengakibatkan meningkatnya reaktivitas ion dan waktu kontak dengan adsorben semakin lama sehingga memberikan kesempatan lebih banyak terbentuk ikatan Cu dengan adsorben.

Tabel 2. Pengaruh lama pengadukan terhadap penurunan kadar logam.

Parameter	Raw material		Lama pengadukan		
			1 jam	3 jam	5 jam
Cu	292,144	Rata-rata(ppm)	1,64	2,72	1,30
		Penurunan (%)	99,44	99,07	99,55
Fe	306,240	Rata-rata(ppm)	ttd	Ttd	ttd
		Penurunan (%)	100	100	100
Ni	358,940	Rata-rata(ppm)	2,13	0,34	0,52
		Penurunan (%)	99,41	99,91	99,85



Gambar 3. Spektrum FTIR (a) CoFe_2O_4 , (b) PEG-4000, dan (c) CoFe_2O_4 yang dilapisi PEG-4000.



(a) (b)

Gambar 4. (a) Limbah cair buatan sebelum proses adsorpsi dan (b) setelah proses adsorpsi.

Tabel 3. Pengaruh readsorpsi

Parameter	Raw material	Adsorpsi	
		Pertama	Kedua
Cu	292,144	Rata-rata(ppm)	2,73
		Penurunan(%)	99,07
Fe	306,240	Rata-rata(ppm)	ttd
		Penurunan(%)	100
Ni	358,940	Rata-rata(ppm)	0,34
		Penurunan(%)	99,91

Penurunan adsorpsi logam Cu pada 3 jam diindikasikan penyerapan logam Cu mengalami desorpsi atau terlepas kembali dari adsorben yang disebabkan oleh lemahnya interaksi yang terjadi antar logam Cu dengan adsorben dan Cu ini juga harus berkompetisi dengan logam Fe dan Ni untuk terikat pada adsorben. Namun saat pengadukan 5 jam adsorpsi naik menjadi 99,55% diindikasikan karena pengadukan yang terus menerus dengan bertambahnya waktu akan meningkatnya reaktivitas ion dan waktu kontak dengan adsorben semakin lama sehingga memberikan kesempatan lebih banyak terbentuk ikatan Cu dengan adsorben.

Pengaruh Readsorpsi

Readsorpsi merupakan proses adsorpsi berulang. Pada penelitian ini adsorpsi dilakukan pada pH 9 dan waktu pengadukan 3 jam.

Pada proses adsorpsi pertama, kadar logam Cu, Fe, dan Ni berhasil diturunkan hingga 2,72 ppm, 0,0 ppm, dan 0,34 ppm pada proses adsorpsi pertama. Sedangkan pada adsorpsi kedua, seluruh ion logam teradsorpsi mencapai 100%. Hal tersebut karena ion-ion logam Cu, Fe, dan Ni yang tidak teradsorpsi pada proses adsorpsi pertama akan diadsorpsi oleh adsorben CoFe_2O_4 baru yang masih memiliki banyak site aktif pada proses adsorpsi kedua. Hasil penelitian ini memberikan informasi bahwa semakin banyak proses pengulangan, penurunan kadar logam yang terlarut semakin besar.

Tabel 4. Pengaruh pelapisan adsorben dengan PEG

Parameter	Raw material	Adsorben	
		CoFe_2O_4	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{PEG-4000}$
Cu	338,365	Rata-rata(ppm)	2,73
		Penurunan(%)	99,07
Fe	276,729	Rata-rata(ppm)	ttd
		Penurunan(%)	100
Ni	350,581	Rata-rata(ppm)	0,34
		Penurunan(%)	99,91

Pengaruh Pelapisan Adsorben dengan PEG-4000

PEG digunakan untuk membungkus atau melapisi adsorben CoFe_2O_4 sehingga tidak mudah teroksidasi. Selain itu PEG juga berfungsi mengontrol ukuran dan struktur pori dari partikel. Namun ukuran partikel setelah dilapisi PEG (10,2 nm) menjadi lebih besar dibandingkan dengan CoFe_2O_4 tanpa dilapisi PEG (8,6 nm). Ukuran partikel adsorben terkait dengan luas permukaan adsorben. Adsorben dengan ukuran partikel yang kecil memiliki luas permukaan kontak yang lebih besar dibandingkan ukuran partikel yang besar pada volume yang sama sehingga lebih banyak logam yang diadsorpsi oleh permukaan adsorben. Oleh karena itu, CoFe_2O_4 yang dilapisi dengan PEG mengadsorpsi ion logam tidak lebih baik dibandingkan dengan CoFe_2O_4 yang tidak dilapisi PEG (Tabel 4).

V. KESIMPULAN

Nanopartikel CoFe_2O_4 secara efektif dapat digunakan sebagai adsorben untuk menurunkan kadar ion logam Cu, Fe, dan Ni dalam limbah cair buatan cair. Prosentase penurunan kadar ion logam tidak terpengaruh secara signifikan oleh perubahan suhu dan lama pengadukan. Proses pengulangan (readsorpsi) mampu meningkatkan adsorpsi ion logam hingga 100%. Namun, pelapisan dengan PEG-4000 menurunkan kemampuan nanopartikel CoFe_2O_4 dalam mengadsorpsi ion logam hal ini terkait dengan ukuran partikel 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, 2012-1017.
2. Hibah Penelitian Kompetisi (Hikom), Dikti, Kementrian Pendidikan Nasional, 2015-2016.

PUSTAKA

- [1] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92, 2011, 407-418.
- [2] Coey, J.M.D., *Magnetism and Magnetic Materials*, United States of America, Cambridge University Press, 2009.
- [3] Y., Huang, W., Weiqing, F., Qiming dan F., Faqin, Preparation of Magnetic Clinoptilolite/CoFe₂O₄ Composites for Removal of Sr²⁺ from Aqueous Solution: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2013.
- [4] A, Dey., R., Singh, dan M., Purkait, Cobalt Ferrite Nanoparticles Aggregated Schwertmannite: A Novel Adsorbent for The Efficient Removal of Arsenic, *Jurnal of Water Process Engineering*, 3, 2014, 1-9.
- [5] Y., Zhang, Y., Liangguo, X., Weiyang, G., Xiaoyao, C., Limei dan G.,Liang, Adsorption of Pb(II) an Hg(II) from Aqueous Solution Using Magnetic CoFe₂O₄-Reduced Graphene Oxide, *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier, 191, 2014,177-182.
- [6] J., Wei, J., Xiaofei, L., Qi, L., Zhanshaung, L., Lianhe, dan W., Jun, Magnetic Separation of Uranium by CoFe₂O₄ Hollow Spheres, *Chemical Engineering Journal, Elsevier*, 241,2014,228-234.
- [7] Y., Kim, D., Kim, dan Lee, C.S., Synthesis and Characterization of CoFe₂O₄ Magnetic Nanoparticles Prepared by Temperature-controlled Coprecipitation Method, *Physica B*,337,2003,42-51.
- [8] De Palma, R., Peeters, S., Van Bael, M.J., Van den Rul, H., Bonroy, K., Laureyn, W., Mullens, J., Borghs, G., dan Maes, G.,Silane Ligand Exchange to Make Hydrophobic Superparamagnetic Nanoparticles water Dispersible, *Chemistry of Materials*, 19, 2010, 1821-1831.
- [9] L., Zhao, X., ,Li, Q., Zhao, Z., Qu, D., Yuan, X., Hu, dan G., Chen, Synthesis, Characterization and adsorptive Performance of MgFe₂O₄ Nanosphere for So₂ removal, *Journal of Hazardous Materials*,184,2010,704-709.
- [10] Rahmi, Application of Modified KITOSAN for Adsorption of Cu²⁺ Metal in Diesel Oil, *Natural Jurnal*, Vol 9, No.2, 2009.