

SINTESIS NANOMATERIAL MAGNETIT-SITRAT DAN PENGUJIAN APLIKASINYA SEBAGAI ADSORBEN EMAS (III)

Susanto dan Ricka Prasdiantika

Fakultas Teknik Universitas Pandanaran Semarang
Email: susanto.chem@gmail.com

Theodor C.M. Bolle

Fakultas Sains dan Teknik Universitas Nusa Cendana Kupang
Email: caesarmarhenyo@yahoo.co.id

ABSTRACT

This study aims to synthesize magnetite nanomaterial that dispersed with trisodium citrate (Fe_3O_4 @citrate), to conduct the characterization, and to test its application in adsorbing of Au(III). Research conducts by synthesis of Fe_3O_4 with stirring using ultrasonic waves to synthesis of magnetite in the system of co-precipitation, to use sodium citrate as dispersing agent of magnetite, and to use acetone-water as solvent at washing of magnetite. Synthesized product is characterized by Fourier Transform Infrared spectrophotometer (FTIR), X-ray diffractometer (XRD), and transmission electron microscope (TEM). The characterized results indicate that Fe_3O_4 @citrate has successfully synthesized with particle size of 17 nm. Fe_3O_4 @citrate has smaller particle size, has smaller aggregates and has better particle dispersion than Fe_3O_4 without citrate. Testing the potential of synthesized Fe_3O_4 @citrate as adsorbent of Au(III) from HAuCl_4 solution of 200 ppm at pH 3. The synthesized Fe_3O_4 @citrate adsorbs the gold(III) of (81.554 ± 1.403) mg/g.

Keywords: *Adsorbent; Dispersions particle; Gold (III); Magnetite; Nanomaterial; Sodium citrate.*

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis nanomaterial magnetit yang terdispersi natrium sitrat (Fe_3O_4 @sitrat), melakukan karakterisasi, dan menguji aplikasinya dalam mengadsorpsi Au(III). Penelitian dilakukan dengan mensintesis Fe_3O_4 dengan pengadukan menggunakan gelombang ultrasonik untuk sintesis magnetit pada sistem co-presipitasi, menggunakan natrium sitrat sebagai agen pendispersi magnetit, dan menggunakan aseton-air sebagai pelarut pada pencucian magnetit. Produk sintesis dikarakterisasi dengan *fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR)*, *X-ray diffractometer (XRD)*, dan *transmission electron microscope (TEM)*. Hasil karakterisasi mengindikasikan bahwa Fe_3O_4 @sitrat telah berhasil disintesis dengan ukuran 17 nm. Fe_3O_4 @sitrat memiliki ukuran partikel lebih kecil, membentuk agregat lebih kecil dan memiliki dispersi partikel yang lebih baik dibandingkan Fe_3O_4 tanpa sitrat. Pengujian aplikasi Fe_3O_4 @sitrat hasil sintesis sebagai adsorben emas(III) dari larutan HAuCl_4 200 ppm pada pH 3. Fe_3O_4 @sitrat hasil sintesis mampu mengadsorpsi emas(III) sebanyak $(81,554 \pm 1,403)$ mg/g.

Kata Kunci: *Adsorben; Dispersi partikel; Emas (III); Magnetit; Nanomaterial; Natrium sitrat.*

PENGANTAR

Nanomaterial yang memiliki ukuran partikel 1-100 nm menarik untuk diteliti karena sifat fisika dan kimianya yang berbeda dari partikel *bulky* [1]. Magnetit (Fe_3O_4) merupakan magnetik nanomaterial yang sangat menarik untuk diteliti karena sifatnya yang superparamagnetik dan memiliki kadar toksik yang rendah [2], selain itu juga memiliki karakteristik seperti nilai titik poin (saturasi) magnetik yang tinggi serta respon magnetik yang baik [3].

Fe_3O_4 memiliki potensi aplikasi dalam bidang *drug delivery* dan agen kontras pada *magnetic resonance imaging* (MRI) [2,4]. Fe_3O_4 mempermudah pemisahan adsorben dari larutannya pada sistem *Batch* [5].

Fe_3O_4 mudah mengalami agregasi [6], mudah teroksidasi karena memiliki ion Fe^{2+} [7], dan tidak stabil pada kondisi asam [5]. Modifikasi permukaan Fe_3O_4 dengan agen pendispersi diperlukan untuk meningkatkan stabilitas dispersi pada media reaksi sehingga Fe_3O_4 memiliki dispersi yang baik dengan struktur yang bagus [8]. Senyawa yang dapat digunakan sebagai agen pendispersi Fe_3O_4 adalah natrium sitrat dengan pencucian menggunakan aseton [7]. Namun penggunaan aseton yang terlalu banyak kurang ramah lingkungan. Oleh karena itu pada penelitian ini digunakan pelarut aseton-air.

Emas merupakan logam mulia yang permintaan pasarnya selalu meningkat [5]. Emas memiliki kegunaan dalam bidang industri perhiasan, industri elektronik [9], dan industri kimia [10]. Adsorpsi merupakan salah satu teknik yang menjanjikan untuk pemisahan emas karena menggunakan peralatan yang sederhana, biaya murah, dan lebih efisien karena dapat diaplikasikan pada konsentrasi ion logam yang rendah [11]. Adsorpsi didasarkan pada interaksi ion logam dengan gugus fungsional seperti gugus hidroksida (-OH), gugus karboksilat (-COOH), gugus amina (-NH), dan gugus merkapto (-SH) yang ada pada permukaan adsorben yang salah satunya melalui interaksi pembentukan kompleks [12]. Magnetit-sitrat yang telah disintesis dimungkinkan memiliki

gugus fungsional hidroksida dan karboksilat pada kondisi asam. Magnetit-sitrat (Fe_3O_4 @sitrat) dapat digunakan untuk mengadsorpsi ion logam berat seperti ion logam Cd(II) dan Cr(VI) [13], namun belum digunakan untuk mengadsorpsi ion logam Au(III). Pada penelitian ini dilakukan pengujian aplikasi Fe_3O_4 @sitrat dalam mengadsorpsi ion logam Au(III).

Tulisan ini dilakukan sintesis magnetit-sitrat pada sistem co-presipitasi dengan metode sonokimia dan menggunakan natrium sitrat sebagai agen pendispersi magnetit.

Metode

Pembuatan magnetit pada penelitian ini menggunakan bahan-bahan dari Merck yang terdiri dari $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_3 25%, aseton, dan HCl 37% serta menggunakan bahan dari Aldrich berupa natrium sitrat.

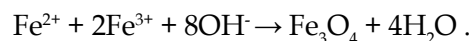
Peralatan yang digunakan pada penelitian ini meliputi alat preparasi dan peralatan analisis. Alat preparasi terdiri dari gelas ukur berbagai ukuran, labu ukur berbagai ukuran, gelas Beaker dengan berbagai ukuran, labu Erlenmeyer, kertas pH universal, lumpang dan mortar porselen, Ultrasonic Branson 3210 (48 kHz, 220 Volt), oven (Fischer Scientific), neraca analitik (Mettler AE 160), magnet eksternal (Niobium) dan shaker (VRN-200).

Alat analisis terdiri dari *fourier transform infrared spectrophotometer* (FTIR, Shimadzu Prestige 21) untuk identifikasi gugus fungsional magnetit hasil sintesis, *X-ray diffractometer* (XRD, XRD-6000 Shimadzu) untuk identifikasi jenis mineral magnetik dan ukuran magnetit sintesis, *Transmission Electron Microscope* (TEM, JEOL TEM-1400) untuk mengamati dispersi partikel magnetit hasil sintesis, *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS, Perkin Elmer AA 3110) untuk menganalisis konsentrasi logam Au total yang teradsorpsi.

Prosedur Kerja

Sintesis Nanomaterial Fe_3O_4 @sitrat

Sintesis magnetit berdasarkan persamaan [7]:



Sintesis magnetit dilakukan dengan cara ke dalam gelas Beaker yang berisi 100 mL air dialiri gas N_2 selama 1 menit, kemudian dilarutkan sebanyak 5,40 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, setelah itu larutan disonikasi sambil dialiri gas N_2 , kemudian sebanyak 2,78 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ditambahkan ke dalam larutan. Larutan tersebut kemudian ditambahkan 15 mL NH_3 25% tetes demi tetes sambil disonikasi. Sonikasi dengan aliran gas N_2 dilanjutkan sampai 60 menit. Kemudian dilakukan penyimpanan (*aging*) selama 24 jam. Endapan yang terbentuk dipisahkan dari filtratnya dengan magnet eksternal. Endapan yang terbentuk direndam dalam 100 mL larutan natrium sitrat 0,5 M. Campuran tersebut disonikasi selama 60 menit, lalu dilakukan *aging* selama 24 jam. Endapan kemudian dipisahkan dari filtratnya menggunakan magnet eksternal. Endapan dicuci dengan aseton, kemudian dicuci dengan air. Setiap pencucian disonikasi selama 30 menit. Kemudian endapan dipisahkan menggunakan magnet eksternal, lalu dikeringkan pada suhu $75^\circ C$. Magnetit hasil sintesis yang diperoleh dilakukan karakterisasi dengan FTIR *spectrophotometer*, XRD, dan TEM. Sintesis magnetit tanpa natrium sitrat yang dicuci dengan air dilakukan sebagai magnetit pembanding.

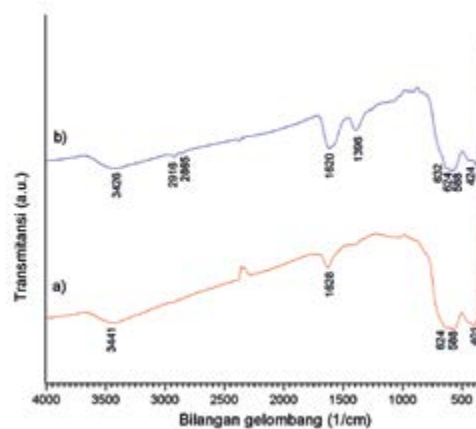
Pengujian Aplikasi $Fe_3O_4@sitrat$ dalam Mengadsorpsi Au(III)

Sebanyak 10 mg $Fe_3O_4@sitrat$ ditempatkan dalam botol plastik. Adsorpsi dilakukan dalam sistem *batch* dengan cara menambahkan 10 ml larutan $HAuCl_4$ 200 ppm dengan pH 3 pada botol plastik. Campuran larutan $HAuCl_4$ dan $Fe_3O_4@sitrat$ digojog dengan *shaker* selama 120 menit. Kemudian supernatan (filtrat) dan adsorben dipisahkan menggunakan magnet eksternal. Supernatan dianalisis dengan AAS untuk menentukan konsentrasi total logam Au yang teradsorpsi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Magnetit tanpa Sitrat (Fe_3O_4) dan Magnetit-sitrat ($Fe_3O_4@sitrat$) hasil sintesis dikarakterisasi dengan FTIR, XRD, dan TEM. Spektra inframerah digunakan untuk

mengidentifikasi terbentuknya Fe_3O_4 dan $Fe_3O_4@sitrat$ hasil sintesis. Hasil karakterisasi magnetit hasil sintesis yang dilakukan ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1.

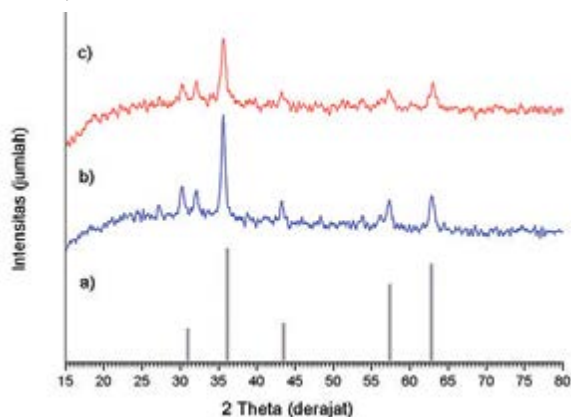
Spektra Inframerah: a) Fe_3O_4 dan b) $Fe_3O_4@sitrat$

Berdasarkan pada Gambar 1, bilangan gelombang pada $(401-424, 588, \text{ dan } 624) \text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya vibrasi ulur Fe-O [14]. Bilangan gelombang pada 632 cm^{-1} mengindikasikan adanya interaksi Fe dengan $-COO^-$ sitrat [15]. Bilangan gelombang pada 1396 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur simetris- $-COO^-$ dari gugus sitrat [7]. Bilangan gelombang pada 1620 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur asimetris $-COO^-$ sitrat yang tumpang tindih vibrasi ulur $-OH$ dari gugus sitrat serta permukaan magnetit yang berinteraksi dengan air [7]. Bilangan gelombang pada 1628 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur $-OH$ dari air [7]. Bilangan gelombang pada 2855 cm^{-1} dan 2916 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur simetris dan asimetris C-H [16]. Bilangan gelombang pada $3426-3441 \text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya vibrasi ulur $-OH$ dari gugus sitrat serta permukaan magnetit yang berinteraksi dengan air [7].

Berdasarkan karakterisasi menggunakan FTIR, hasilnya mengindikasikan bahwa magnetit tanpa sitrat dan magnetit-sitrat telah berhasil disintesis. Hal ini diindikasikan dengan terbentuknya puncak-puncak spektra inframerah yang karakteristik dari magnetit

dan adanya gugus fungsi -OH dan gugus -COO⁻ dari sitrat serta ikatan Fe-O dan interaksi antara Fe dari magnetit dengan -COO⁻ dari sitrat.

Fe₃O₄ dan Fe₃O₄@sitrat hasil sintesis perlu dilakukan karakterisasi dengan XRD untuk mengidentifikasi jenis mineral magnetik dan ukuran partikelnya. Identifikasi magnetit menggunakan pola difraksi magnetit berdasarkan pola difraksi standar Fe₃O₄ JCPDS 00-001-1111 dengan puncak karakteristik magnetit terdapat pada 2θ: 30,06°, 35,45°, 43,04°, 57,17°, dan 62,73°. Adapun hasil karakterisasi XRD pada Fe₃O₄ dan Fe₃O₄@sitrat yang dilakukan ditunjukkan pada data pola difraksi Gambar 2.



Gambar 2.

Pola Difraksi Sinar-X: a) JCPDS 00-01-1111, b) Fe₃O₄ dan c) Fe₃O₄@sitrat

Berdasarkan Gambar 2, magnetit yang disintesis memiliki kecocokan dengan puncak-puncak 2θ pada pola difraksi standar Fe₃O₄ JCPDS 00-001-1111. Hal tersebut mengindikasikan bahwa kedua material yang disintesis merupakan magnetit.

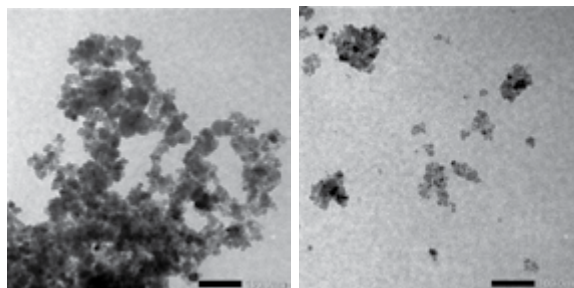
Pola difraksi sinar-X pada Gambar 2 juga digunakan untuk menentukan ukuran partikel dan kristalinitas dari magnetit hasil sintesis. Penentuan ukuran kristal magnetit hasil sintesis dengan menggunakan persamaan Deybe-Scherrer pada puncak-puncak 2θ karakteristik dari magnetit [17].

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

dengan D= ukuran Kristal (nm), λ= panjang gelombang atom logam yang digunakan

(nm), β= setengah lebar puncak FWHM (radian), θ= sudut difraksi Bragg (derajat). Berdasarkan persamaan tersebut, Fe₃O₄@sitrat hasil sintesis memiliki ukuran partikel 17 nm, sedangkan Fe₃O₄ memiliki ukuran partikel 23 nm. Ukuran tersebut termasuk ukuran nanomaterial. Fe₃O₄@sitrat memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan Fe₃O₄ tanpa sitrat. Hal ini mengindikasikan bahwa natrium sitrat berhasil mengontrol ukuran pada pembentukan kristal. Hal ini dikarenakan natrium sitrat dapat berfungsi sebagai pengontrol ukuran kristal magnetit pada proses *aging* [8].

Fe₃O₄ dan Fe₃O₄@sitrat hasil sintesis kemudian dikarakterisasi dengan TEM untuk mengetahui dispersinya. Hasil karakterisasi Fe₃O₄ dan Fe₃O₄@sitrat hasil sintesis yang dilakukan ditunjukkan pada hasil TEM Gambar 3.



Gambar 3.

Hasil TEM: a) Fe₃O₄ dan b) Fe₃O₄@sitrat

Berdasarkan hasil TEM pada Gambar 3, Fe₃O₄@sitrat memiliki dispersi lebih baik dan membentuk agregat dengan ukuran agregat yang lebih kecil dibandingkan Fe₃O₄ tanpa sitrat. Hal ini mengindikasikan bahwa natrium sitrat berhasil mengontrol dispersi dari magnetit. Hal ini dikarenakan gugus sitrat bermuatan negatif sehingga menyebabkan tolakan antar gugus sitrat dan menghasilkan jarak antara satu dengan yang lain [8].

Fe₃O₄@sitrat hasil sintesis kemudian diuji aplikasinya dalam mengadsorpsi ion logam emas(III) dari 10 mL larutan HAuCl₄ 200 ppm pada pH 3. Berdasarkan hasil pengukuran AAS, sebanyak 10 mg Fe₃O₄@sitrat mampu mengadsorpsi emas(III) dalam bentuk [AuCl₄]⁻ sebanyak (81,554 ± 1,403) ppm.

SIMPULAN

Berdasarkan data spektra inframerah, pola XRD, dan gambar TEM, mengindikasikan bahwa Fe_3O_4 dan Fe_3O_4 @sitrat telah berhasil disintesis. Fe_3O_4 @sitrat memiliki ukuran 17 nm yang merupakan ukuran nanomaterial. Fe_3O_4 @sitrat memiliki ukuran partikel yang lebih kecil, membentuk agregat yang lebih kecil dan memiliki dispersi yang lebih baik dibandingkan Fe_3O_4 tanpa sitrat. Fe_3O_4 @sitrat mampu mengadsorpsi emas(III) dalam bentuk $[\text{AuCl}_4]^-$ sebanyak $(81,554 \pm 1,403)$ mg/g.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih ditujukan kepada Prof. Dr. Nuryono, M.S. atas bantuan bahan penelitian yang diberikan.

DAFTAR PUSTAKA

Okuyama, K. and I.W. Lenggoro. 2003. Preparation of Nanoparticles via Spray Route. *Chemical Engineering Science* 58(3-6): 537-547.

Khosroshahi, M.E., and L. Ghazanfari. 2010. Preparation and Characterization of Silica-Coated Iron-Oxide Bionanoparticles under N_2 Gas. *Physica E* 42(6): 1824-1829.

Pankhurst, Q.A., J. Connolly, S.K. Jones, and J. Dobson. 2003. Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics* 36(13): 167-181.

Blaney, L. 2007. Magnetite (Fe_3O_4): Properties, Synthesis, and Applications. *Lehigh Review* 15: 33-81.

Zhang, Y., Q. Xu, S. Zhang, J. Liu, J. Zhou, H. Xu, H. Xiao, and J. Li. 2013. Preparation of Thiol-Modified Fe_3O_4 @ SiO_2 Nanoparticles and Their Application for Gold Recovery From Dilute Solution. *Separation and Purification Technology* 116: 391-397.

Yantasee, W., C.L. Warner, T. Sangvanich, R.S. Addleman, T.G. Carter, R.J. Wiacek, G.E. Fryxell, C. Timchalk, and M.G. Warner. 2007. Removal

of Heavy Metals from Aqueous Systems with Thiol Functionalized Superparamagnetic Nano-particles. *Environmental Science and Technology* 41(14): 5114-5119.

Farimani, N.S., N.G. Roknabadi, and A. Kazemi. 2013. Study of Structural And Magnetic Properties of Superparamagnetic Fe_3O_4 / SiO_2 Core-Shell Nanocomposites Synthesized with Hydrophilic Citrate-Modified Fe_3O_4 Seeds via A Sol-Gel Approach. *Physica E* 53: 207-216.

Yang, P., Z. Quan, Z. Hou, C. Li, X. Kang, Z. Cheng, and J. Lin. 2009. A Magnetic, Luminescent and Mesoporous Core-Shell Structured Composite Material as Drug Carrier. *Biomaterials* 30(27): 4786-4795.

Kim, E.Y., M.S. Kim, J.C. Lee, and B.D. Pandey. 2011. Selective Recovery of Gold from Waste Mobile Phone PCBs by Hydrometallurgical Process. *Journal of Hazardous Materials* 198: 206-215.

Corti, C.W., R.J. Holliday, and D.T. Thompson. 2007. Progress Towards The Commercial Application of Gold Catalysts. *Topics in Catalysis* 44(1-2): 331-343.

Ramesh, Hasegawa, H., Sugimoto, W., Maki, T., and Ueda, K., 2008, Adsorption of Gold(III), Platinum(IV) and Palladium(II) onto Glycine Modified Crosslinked Chitosan Resin, *Bioresource Technology*, 99(9): 3801-3809.

Stumm, W. and J.J. Morgan. 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Water*. 3rd ed. John Wiley and Sons Inc. New York.

Silva-Silva, M.J., O.F. Mijangos-Ricardez, V. Vázquez-Hipólito, S. Martínez-Vargas, and J. López-Luna. 2016. Single and Mixed Adsorption of Cd(II) and Cr(VI) onto Citrate-Coated Magnetite Nanoparticles.

- Desalination and Water Treatment*, 57(9): 4008-4017.
- Jitianu, A., M. Raileanu, M. Crisan, D. Predoi, M. Jitianu, L. Stanciu, and M. Zaharescu. 2006. Fe₃O₄-SiO₂ Nanocompo-sites Obtained via Alkoxide and Colloidal Route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 40(2): 317-323.
- Hong, R.Y., J.H. Li, H.Z. Li, J. Ding, Y. Zheng, and D.G. Wei. 2008. Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles without Inert Gas Protection Used as Precursors of Magnetic Fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320(9): 1605-1614.
- Jacinto, G.V.M., A.G. Brolo, P. Corio, P.A.Z. Suarez, and J.C. Rubim. 2009. Structural Investigation of MFe₂O₄ (M = Fe, Co) Magnetic Fluids. *Journal of Physical Chemistry C* 113(18): 7684-7691.
- Wu, S., A. Sun, F. Zhai, J. Wang, W. Xu, Q. Zhang, A.A. Volinsky. 2011. Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles Synthesis from Tailings by Ultrasonic Chemical Co-Precipitation. *Materials Letters* 65(12): 1882-1884.