

## Modifikasi Permukaan Magnetit dengan Silika dan Aplikasinya sebagai Adsorben Ion Logam Berat Nikel dan Mangan

### Magnetite Surface Modification with Silica and Its Application as Adsorbent of Heavy Metal Ion Nickel and Manganese

Diah Mahmuda

*Politeknik Negeri Sambas, Jalan Raya Sejangkung, Sambas, 79461, Indonesia*

#### Artikel histori :

Diterima 27 September 2021  
Diterima dalam revisi 21 Oktober 2021  
Diterima 26 November 2021  
Online 28 Januari 2022

**ABSTRAK:** Penelitian ini bertujuan mensintesis magnetit dengan metode co-presipitasi. Magnetit selanjutnya dilapisi dengan silika dan digunakan sebagai adsorben untuk menghilangkan ion logam mangan dan nikel dari limbah cair. Dalam penelitian ini, adsorben dikarakterisasi menggunakan beberapa cara antara lain menggunakan FTIR, XRD dan TEM. Modifikasi permukaan magnetit dengan pelapisan silika menyebabkan kapasitas adsorpsi ion logam mangan dan nikel dalam limbah cair buatan meningkat lebih dari 98%. Hasil penelitian ini mengindikasikan bahwa adsorben magnetit yang dilapisi silika efektif untuk menurunkan kadar ion logam mangan dan nikel dari limbah cair.

**Kata Kunci:** magnetit; modifikasi; permukaan; silika; adsorben

**ABSTRACT:** This study aims to synthesize magnetite by a co-precipitation method. The prepared adsorbent magnetite coated by silica for the efficient removal nickel and manganese ions from the aqueous solutions. The prepared samples have characterized by several techniques like FTIR spectroscopy, XRD, and TEM. Surface modification causes the magnetite ability of removing metals ions increasing more than 98%. Preliminary results indicate that magnetite coated silica may be used as an adsorbent for removal of nickel and manganese ions from wastewater.

**Keywords:** magnetite; modification; surface; silica; adsorbent

#### 1. Pendahuluan (Introduction)

Penggunaan adsorben magnetit menjadi salah satu alternatif dalam menangani masalah pencemaran air oleh logam berat. Proses pemisahan sedimen hasil adsorpsi dengan menggunakan adsorben magnetit lebih mudah dilakukan karena magnetit memiliki sifat magnet yang cukup kuat. (Wuryanti & Suharyadi, 2018).

Magnetit menunjukkan sifat-sifat superparamagnetik untuk partikel dengan ukuran nano ( $\leq 30$  nm) namun sangat mudah teroksidasi. Selain itu magnetit juga gampang beragregasi dan tidak stabil terhadap termal maupun asam. Akibatnya sifat kemagnetan magnetit dapat berkurang. Oleh karena itu, perlu dimodifikasi dengan pelapisan (Sulaiman et al., 2019).

Silika menjadi salah satu bahan yang sering digunakan untuk pelapisan magnetit. Modifikasi yang dilakukan dapat memutus ikatan hidroksil pada permukaan sehingga tarikan polar antar partikel magnetit berkurang dan membuat magnetit tidak mudah larut dalam kondisi asam (Ngatijo et al., 2020).

Mangan dan nikel merupakan jenis logam berat yang ditemukan mencemari perairan akibat penggunaan pestisida dan dari limbah industri baja (Sari et al., 2016). Dalam jumlah kecil mangan dan nikel dibutuhkan oleh tubuh, tetapi bila terdapat dalam jumlah yang terlalu tinggi dapat berbahaya untuk kesehatan manusia karena ion logam bebas, ion  $Mn^{+2}$  dan  $Ni^{+2}$  akan membentuk senyawa kompleks dengan ligan membran sel makhluk hidup sehingga bersifat sangat toksik.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis magnetit, melapisi permukaan magnetit dengan silika dan mengaplikasikannya untuk menurunkan kadar ion  $Mn^{+2}$  dan  $Ni^{+2}$  melalui proses adsorpsi.

#### 2. Metode Penelitian

Serangkaian kegiatan yang dilakukan meliputi sintesis magnetit, melapisi magnetit dengan silika, membuat limbah cair buatan serta menggunakan magnetit sebagai adsorben.

##### 2.1 Sintesis Nanopartikel Magnetit

Proses sintesis magnetit dilakukan dengan melarutkan  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  dan  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  dengan rasio massa 1:2 ke dalam 30 ml  $H_2O$  (aquades). Selanjutnya, menambahkan 60 ml larutan  $NH_4OH$  10 % sedikit demi sedikit dan diaduk dengan kecepatan 450 rpm selama 90 menit pada suhu  $60^\circ C$ , menggunakan magnetik stirer.

\*Corresponding Author

Email : diah.mahmudah1989@gmail.com

Proses sintesis selanjutnya setelah selesai pengadukan adalah proses pencucian dan pengendapan kemudian dikeringkan selama 2 jam di dalam furnace pada suhu 80°C. Sampel kemudian dianalisis menggunakan *Transmission electron microscopy* (TEM), *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR).

### 2.2 Pelapisan Magnetit dengan Silika

Pelapisan magnetite dengan silika menggunakan metode sol-gel. Silika dan akuades dicampurkan dengan rasio volum yang sama. Serbuk magnetit dimasukkan kedalam campuran silika, diaduk selama 4 jam, diendapkan dengan bantuan magnet eksternal. Selanjutnya endapan dicuci dengan akuades lalu dikeringkan.

### 2.3 Pembuatan Limbah Cair Buatan

Limbah yang mengandung ion logam  $Mn^{+2}$ , dan  $Ni^{+2}$  dibuat menggunakan bahan dasar  $MnSO_4 \cdot H_2O$ , dan  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ . Untuk pembuatan 1000 mL limbah diperlukan  $MnSO_4 \cdot H_2O$ , dan  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  masing-masing sebesar 1,5 gram yang dilarutkan dalam 1000 mL aquades. Larutan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan perlakuan kondisi suhu ruang ( $\pm 30^\circ C$ ), selama 4 jam dengan ditambahkan HCl. Selanjutnya, untuk mengetahui kadar logam Mn(II) dan Ni(II), limbah diuji dengan *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS).

### 2.4 Proses Adsorpsi

Proses adsorpsi ion logam dilakukan dengan memasukkan adsorben kedalam limbah cair kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Untuk mencapai pH yang diinginkan, campuran tadi ditetesi  $NH_4OH$  kemudian diaduk selama 3 jam dalam kondisi suhu ruang. Setelah proses adsorpsi selesai, diendapkan dan disaring untuk memisahkan cairan dan padatan.

Untuk mengetahui pengaruh variasi pelapisan magnetit dengan silika terhadap penurunan kadar ion logam Mn dan Ni maka dibuat sampel dengan identitas seperti pada Tabel 1.1. Parameter seperti massa adsorben (m), suhu campuran (T), derajat keasaman campuran (pH), volume campuran (V) dan lama pengadukan (Lp) dibuat sama dan tetap.

**Tabel 1.** Identitas Sampel

Kode	Adsorben	m	T	pH	V	Lp
X1,2	murni	0.4 gr	Rt	9	80 ml	3 jam
Y1,2	lapis Silika	0.4 gr	Rt	9	80 ml	3 jam

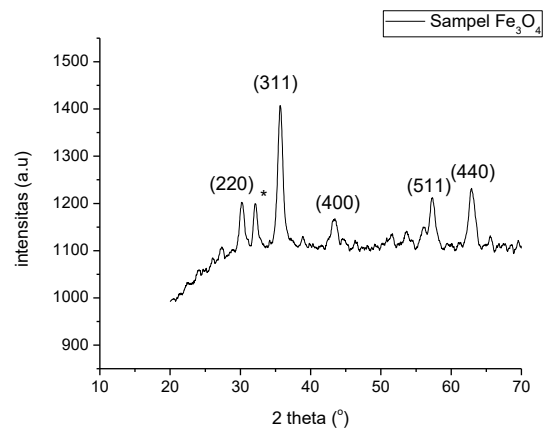
### 3. Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini, magnetit disintesis dengan metode kopresipitasi. Magnetit yang dihasilkan dari proses sintesis didominasi oleh fasa  $Fe_3O_4$  diindikasikan dari warna hitam pekat, seperti yang tampak pada gambar 1.



**Gambar 1.** Serbuk Magnetit

Identifikasi struktur kristalin dari sampel magnetit menggunakan XRD dengan panjang gelombang sinar-X 1,5406 Å. Grafik hasil pengolahan uji XRD menggunakan *software Origin8* ditampilkan pada Gambar 2.

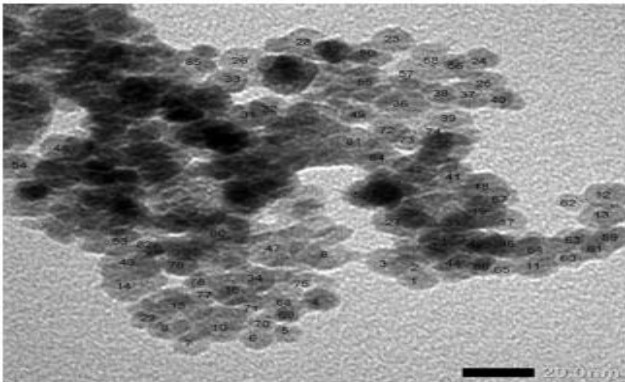


**Gambar 2.** Hasil XRD Magnetit

Gambar 2 menunjukkan indeks Miller (*hkl*) dari sampel magnetit yang mengindikasikan terbentuknya fasa magnetit di dalam sampel tersebut. Indeks puncak utama (311) dari sampel memiliki parameter kekisi 8,34 Å yang mendekati nilai parameter kekisi magnetit (8,397 Å). Puncak difraksi lainnya pada gambar adalah ciri khas dari struktur kubik spinel magnetit (El-Dib et al., 2020).

Terdapat puncak difraksi lain (tanda \*) pada kisaran sudut  $2\theta = 32^\circ$  dalam sampel magnetit yang menunjukkan kehadiran fasa  $\alpha - Fe_2O_3$ .  $\alpha - Fe_2O_3$  merupakan kristal modifikasi dari  $Fe_2O_3$  yang disebut *hematite*. *Hematit* memiliki struktur kristal *rhombohedral*, semua ion  $Fe^{+3}$  yang berada pada  $\alpha - Fe_2O_3$  memiliki koordinasi oktahedral dan merupakan material antiferromagnetik. Terbentuknya fasa  $\alpha - Fe_2O_3$  menjadi tanda bahwa sampel sedikit teroksidasi.

Hasil TEM magnetit menunjukkan partikel memiliki bentuk yang seragam seperti pada Gambar 3. berikut ini.



Gambar 3. Hasil TEM

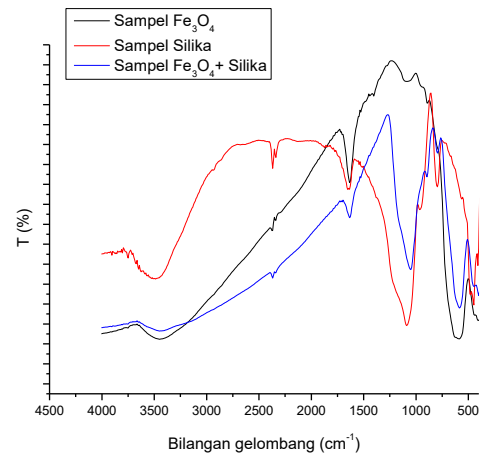
Sebagian besar partikel magnetit berbentuk bulat namun masih dijumpai gumpalan di beberapa titik yang menunjukkan dipol antar partikel berinteraksi. Partikel magnetit tanpa lapisan permukaan apapun, memiliki permukaan hidrofobik dengan luasan permukaan yang cukup besar. Interaksi hidrofobik antara partikel inilah yang membuat partikel-partikelnya mendekat dan membentuk gumpalan besar yang mengakibatkan ukuran partikel membesar. Tarik menarik dipol magnetik yang kuat antara partikel ini sekaligus menunjukkan perilaku ferromagnetik pada sampel magnetit tersebut.

Dari perhitungan pola TEM menggunakan *software ImageJ* diketahui bahwa distribusi ukuran magnetit berada pada ukuran dengan diameter rata-rata butir partikel sebesar 12 nm.

Sampel magnetit sebelum dimodifikasi dan yang telah dimodifikasi dengan silika ditunjukkan seperti pada Gambar 4. Dalam spektrum sampel tersebut terdapat dua serapan yang dominan yaitu pada bilangan gelombang 586,36  $\text{cm}^{-1}$  dan 408,91  $\text{cm}^{-1}$ .

Kemunculan puncak serapan pada kedua bilangan gelombang tersebut berturut-turut berkaitan dengan vibrasi ikatan Fe-O tetrahedral dan Fe-O oktahedral. (). Kemunculan puncak serapan Fe-O sisi tetrahedral maupun oktahedral pada spektrum IR ini memperkuat hasil analisis XRD bahwa telah terbentuk fasa  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dalam sampel yang disintesis (Giraldo et al., 2013). Selain dua puncak serapan tersebut terdapat puncak serapan lain yaitu pada bilangan gelombang 3448,72  $\text{cm}^{-1}$ . Puncak tersebut berkaitan dengan vibrasi gugus -OH (hidroksil). Kemunculan puncak vibrasi yang berkaitan dengan gugus hidroksil menunjukkan terjadinya serapan molekul air pada permukaan magnetit (Antarnusa & Suharyadi, 2020).

Sementara itu, hasil pengukuran sampel silika murni menunjukkan beberapa puncak serapan yang cukup dominan seperti ditunjukkan Gambar 4.



Gambar 4. Spektrum FTIR Sampel

Pada bilangan gelombang 1000-1250  $\text{cm}^{-1}$  terjadi puncak serapan dengan gugus fungsi Si-O-Si yang mengalami peregangan. Kemudian untuk puncak serapan 794,67  $\text{cm}^{-1}$  diindikasikan sebagai ikatan Si-O-Si yang mengalami vibrasi ulur simetri. Pada bilangan gelombang 964,41  $\text{cm}^{-1}$  menandakan kontribusi Si-O-H bending. Selanjutnya pada bilangan gelombang 1087,85  $\text{cm}^{-1}$  juga merupakan puncak serapan dari Si-O-Si diinterpretasikan sebagai vibrasi asimetri yang termasuk pada *network* silika.

Hasil analisis FTIR sampel magnetit yang dimodifikasi dengan menggunakan silika ditunjukkan Gambar 4. Bilangan gelombang 324 – 354  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan fasa ferrit tidak muncul pada sampel ini mengindikasikan bahwa magnetit telah terlapis dengan silika. Namun, pada bilangan gelombang 586,36  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan gugus fungsi Fe-O tetrahedral hadir lagi pada sampel. Sehingga dapat dikatakan bahwa silika tidak membungkus magnetit secara sempurna.

Pada bilangan gelombang 1635,64  $\text{cm}^{-1}$  terdapat peregangan dan *bending* pada gugus fungsi H-O-H berasal dari air yang diserap. Kemudian terdapat juga puncak serapan diantara bilangan gelombang 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$  yang juga merupakan tanda keberadaan air pada pelapisan magnetit dengan silika (de Mendonça et al., 2019).

Pengaruh pelapisan magnetit dengan silika terhadap penurunan kadar logam berat Mn dan Ni ditunjukkan pada Tabel 2. Untuk logam Mn(II) dan Ni(II) terjadi peningkatan penyerapan ion logam yang signifikan. Dari yang semula penurunan kadar Mn(II) hanya 26.50% dan Ni(II) 57.15% meningkat menjadi lebih dari 98% untuk keduanya.

Tabel 2. Pengaruh Pelapisan Magnetit dengan Silika terhadap Penurunan Kadar Ion Logam Mn dan Ni

Sampel	Parameter	Awal (ppm)	Akhir (ppm)	Penurunan (%)
X1	Mn	443,952	326,292	26,50
Y1	Mn	443,952	0,049	99,98
X2	Ni	240,132	102,902	57,15
Y2	Ni	240,132	3,074	98,72

Adsorben magnetit memiliki sifat mudah teroksidasi, beragregasi dan tidak stabil terhadap asam. Sifat-sifat tersebut mengurangi sifat kemagnetan sehingga mempengaruhi proses pemisahan adsorben dari matriks limbah. Pelapisan permukaan magnetit dengan silika menyebabkan ukuran partikel magnetit mengecil sehingga luas permukaan kontak permukaan semakin besar. Selain itu, adsorben yang dilapisi dengan silika memiliki sisi aktif berupa gugus silanol dan siloksan pada permukaan adsorben yang lebih banyak.

Gugus silanol dan siloksan dimana atom oksigen terikat langsung dengan atom Si. Atom oksigen yang terikat langsung dengan atom Si mengakibatkan adsorben memiliki semakin banyak rantai yang memuat gugus aktif -OH sehingga mampu menyerap lebih banyak ion logam mangan dan nikel.

#### 4. Kesimpulan

Adsorben magnetit yang dilapisi silika efektif untuk menurunkan kadar ion logam berat mangan dan nikel dalam limbah cair dengan penurunan masing-masing sebesar 99,98% dan 98,72%. Adsorben magnetit yang dilapisi silika memiliki luas permukaan kontak yang besar dan *site* (situs) permukaan berupa gugus *hydroxyl* (-OH) yang reaktif sehingga mampu menyerap ion-ion logam berat lebih baik.

#### Daftar Pustaka

Antarnusa, G., & Suharyadi, E. (2020). A synthesis of polyethylene glycol (PEG)-coated magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their characteristics for enhancement of biosensor. *Materials Research Express*, 7(5). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab8bef>

de Mendonça, E. S. D. T., de Faria, A. C. B., Dias, S. C. L., Aragón, F. F. H., Mantilla, J. C., Coaquira, J. A. H., & Dias, J. A. (2019). Effects of silica coating on the magnetic properties of magnetite nanoparticles. *Surfaces and Interfaces*, 14(November), 34–43.

<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.11.005>

El-Dib, F. I., Mohamed, D. E., El-Shamy, O. A. A., & Mishrif, M. R. (2020). Study the adsorption properties of magnetite nanoparticles in the presence of different synthesized surfactants for heavy metal ions removal. *Egyptian Journal of Petroleum*, 29(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.08.004>

Giraldo, L., Erto, A., & Moreno-Piraján, J. C. (2013). Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: Synthesis and characterization. *Adsorption*, 19(2–4), 465–474. <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9468-1>

Ngatijo, N., Gusti, D. R., Fadhilah, A. H., & Khairunnisah, R. (2020). Adsorben Magnetit Terlapisi Dimerkaptosilika untuk Adsorpsi Anion Logam [AuCl<sub>4</sub>]- dan [Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]-. *Jurnal Riset Kimia*, 11(2), 113–120. <https://doi.org/10.25077/jrk.v11i2.353>

Sari, F. G. T., Hidayat, D., & P, S. D. (2016). Kajian Kandungan Logam Berat Mangan (Mn) dan Nikel (Ni) pada Sedimen di Pesisir Teluk Lampung (Study of Heavy Metal Manganese (Mn) and Nickel (Ni) in the Gulf Coast from Around the Gulf of Coast Lampung. *Analit: Analytical and Environmental Chemistry*, 1(01), 17–25.

Sulaiman, A. F., Farouk, A., Salman, S. A., Al-Dhahir, T. A., Al-Saadi, T. M., & Al-Abodi, E. E. (2019). PEG-coated magnetite nanoparticles as adsorbents surface for remove methylene blue dye from aqueous solutions. *AIP Conference Proceedings*, 2190(December). <https://doi.org/10.1063/1.5138526>

Wuryanti, D., & Suharyadi, E. (2018). Studi Adsorpsi Logam Co(II), Cu(II), dan Ni(II) Dalam Limbah Cair Buatan Menggunakan Adsorben Nanopartikel Magnetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Jurnal Fisika Indonesia*, 20(2), 28. <https://doi.org/10.22146/jfi.27936>