BAB 1

Modifikasi Magnetit Menggunakan Asam Humat untuk Meningkatkan Kemampuan Adsorpsi terhadap Zat Warna Malachite Green

Triastuti Sulistyaningsih[1],
Widi Astuti[2] dan Sarita Ariyani[1]
[1]Program Studi Kimia, Jurusan Kimia, FMIPA,
Universitas Negeri Semarang
[2]Program Studi Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia, FT
Universitas Negeri Semarang

email: triastuti.s@mail.unnes.ac.id

Doi: https://doi.org/10.15294/.v0i0.12

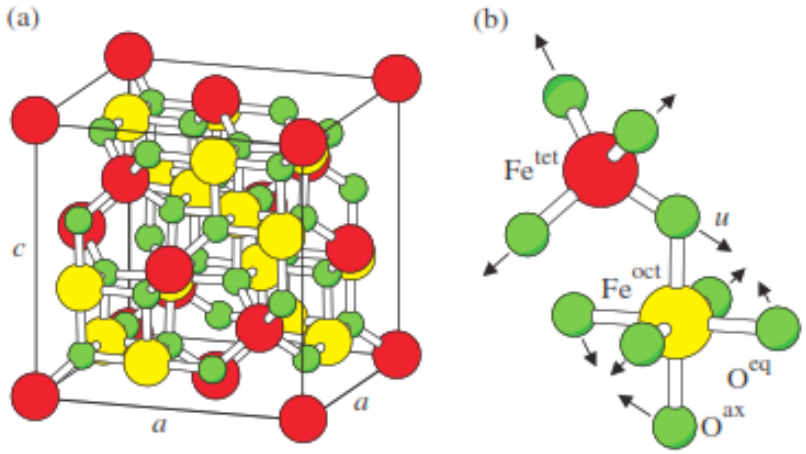
Abstrak

Senyawa Fe_3O_4 membantu meningkatkan kapasitas adsorpsi dan cukup mudah untuk dipisahkan dari adsorbat karena medan magnet luar dapat menariknya. Namun, di balik kelebihan tersebut, Fe_3O_4 mudah teroksidasi dan mengalami penggumpalan dalam larutan air yang dapat memengaruhi daya serapnya. Oleh karena itu, perlu dilakukan modifikasi guna meningkatkan kinerja Fe_3O_4. Dalam penelitian ini, dilakukan pelapisan Fe_3O_4 menggunakan asam humat (AH) sebagai adsorben Fe_3O_4-AH untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi terhadap zat warna *malachite green*. Asam humat diperoleh dari hasil isolasi tanah gambut Rawa Pening, Ambarawa, Jawa Tengah. Sintesis Fe_3O_4 dan Fe_3O_4-AH dilakukan dengan metode kopresipitasi menggunakan NaOH. Karakterisasi material menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) *Spectroscopy, X-Ray Diffraction* (XRD), dan *Surface Area Analyzer* (SAA). Hasil karakterisasi menunjukkan adanya pembentukan ikatan antara gugus karboksilat pada AH dengan Fe pada Fe_3O_4, pelapisan asam humat pada magnetit tidak mengubah bentuk fasanya, serta pelapisan AH dapat meningkatkan luas permukaan dari Fe_3O_4. Adsorpsi optimum zat warna *malachite* oleh Fe_3O_4-AH pada pH 3 selama 90 menit dengan konsentrasi 104,15 mg/L.

Kata Kunci: adsorpsi, asam humat, magnetit, *malachite green*

A. Pendahuluan

Magnetite (Fe_3O_4) adalah salah satu jenis besi oksida dengan sifat magnet yang besar dan berwarna hitam. Fe_3O_4, dengan sifat magnetiknya, telah banyak digunakan sebagai adsorben untuk adsorpsi zat warna dan logam berat. Misalnya, nanopartikel magnetit yang dimodifikasi oleh karbon aktif untuk adsorben pewarna kationik dan anionik dalam larutan air (Madrakian, dkk., 2020), modifikasi permukaan nanopartikel magnetit untuk menghilangkan metil violet dari larutan berair (Keyhanian dan Shariati, 2016), sintesis magnetit nanopartikel termodifikasi propil aminopiridin untuk adsorpsi kadmium (II) dalam larutan air (Tajali Rad, dkk., 2018), adsorpsi metilen biru (MB) dengan ukuran nanopartikel magnetit terkontrol (Khan, dkk., 2015), modifikasi magnetit menggunakan hidrotalsit untuk mengadsorbsi Au(III) (Sulistyaningsih, dkk., 2016). Struktur magnetit (Friák, dkk., 2014) disajikan dalam Gambar 1.1.



Gambar 1.1. (a) Struktur Spinel Kubus Berpusat Muka dari Magnetit dan (b) Pembesaran Satu Tetrahedral dan Satu Oktahedral Berdekatan yang Berbagi Atom Oksigen

Menurut (Hou, dkk., 2020), adsorben Fe_3O_4 memiliki luas permukaan yang besar (106,5 $m^2.g^{-1}$), kapasitas adsorpsi yang besar

(3454±191 $mg.kg^{-1}$) dan mudah untuk dipisahkan karena medan magnet luar dapat menariknya. Namun, kelemahan adsorben ini adalah mudah teroksidasi dan mengalami penggumpalan dalam larutan air, yang dapat memengaruhi daya serapnya (Raval, dkk., 2016). Pelapisan bahan organik alami pada permukaan magnetit dapat membuat magnetit tidak terlalu beracun dan lebih ramah lingkungan. Lapisan ini juga dapat menghambat autooksidasi dan aglomerasi, yang merupakan kelemahan dari adsorben magnetit (Rashid, dkk., 2017). Salah satu bahan organik alami yang dapat digunakan untuk pelapisan magnetit adalah asam humat (AH). Asam humat merupakan makromolekul dengan struktur kompleks dengan gugus fungsi yang besar, terutama -COOH, -OH fenolat, -OH alkoholat, enolat dan -C = O (Faisal, dkk., 2020).

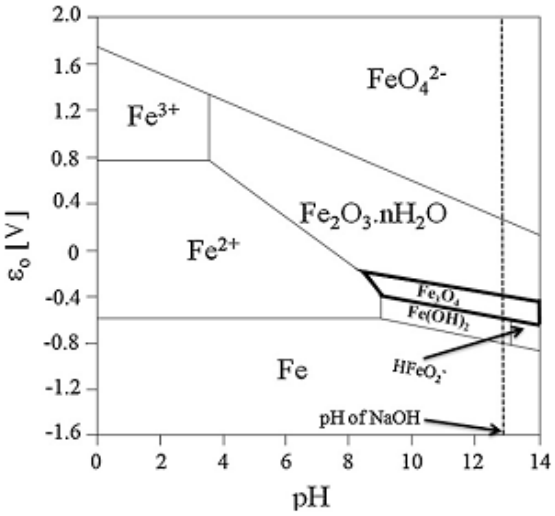
Gugus fungsi pada AH berguna dalam proses pelapisan pada adsorben padat. Lapisan AH pada Fe_3O_4 dapat menstabilkan situs permukaan aktif, meningkatkan kapasitas adsorpsi, dan mencegah penggumpalan dalam sistem larutan berair. Stabilitas interaksi AH dan Fe_3O_4 disebabkan oleh interaksi elektrostatis dan sterik (Shen, dkk., 2009). Berdasarkan uraian tersebut, Fe_3O_4 yang dilapisi AH diharapkan dapat menjadi pilihan yang tepat sebagai adsorben untuk adsorben zat warna *malachite green*.

B. Preparasi Magnetit-Asam Humat

Magnetit dan magnetit-asam humat (Fe_3O_4-AH) dipreparasi secara kopresipitasi (Abate, dkk., 2020; Gautam & Tiwari, 2020; Sulistyaningsih, dkk., 2017; Zhang, dkk., 2013). Kopresipitasi merupakan metode yang paling sederhana, ekonomis, serta efisien untuk mendapatkan partikel magnetit. Larutan basa yang digunakan sebagai agen pengendap dapat berupa NaOH, NH_4OH, dan KOH. Dalam pembuatan Fe_3O_4-AH, proses diawali dengan pembuatan Fe_3O_4. pH akhir dalam pembuatan

Fe_3O_4 sesuai dengan diagram *pourbaix* (Gambar 1.2), di mana pada pH tersebut, Fe_3O_4 terbentuk.

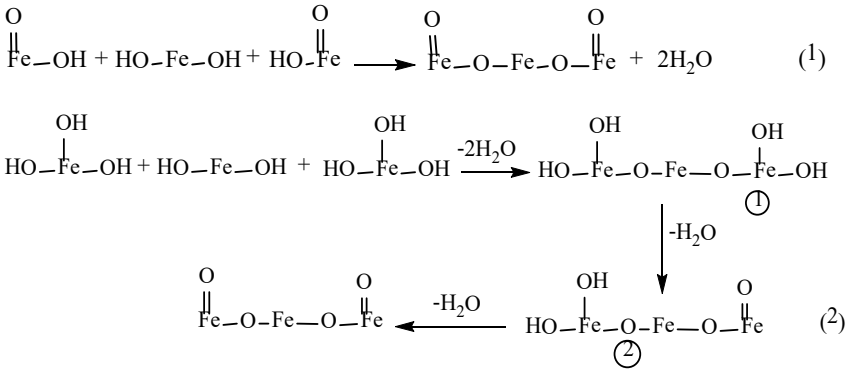
Berdasarkan persamaan reaksi pembentukan magnetit, perbandingan molar awal Fe^{3+} : Fe^{2+} = 2:1 dibutuhkan untuk menghasilkan Fe_3O_4. Akan tetapi, pada waktu preparasi di udara terbuka, Fe^{2+} akan segera teroksidasi menjadi Fe^{3+} $\left(Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+}\right)$. Oleh karena itu, sangat sulit untuk menjamin perbandingan molar Fe^{3+}:Fe^{2+} = 2:1. Guna mengatasi masalah ini, dua pendekatan telah digunakan. *Pertama*, diberikan gas nitrogen ke dalam campuran reaksi untuk mencegah oksidasi magnetit. *Kedua*, preparasi tetap dilakukan di bawah oksidasi lingkungan (atmosfer udara) dengan mengurangi perbandingan molar awal Fe^{3+}:Fe^{2+} < 2:1, sehingga setelah oksidasi Fe^{2+} menjadi Fe^{3+}, perbandingan mendekati 2:1.



Gambar 1.2. Diagram *pourbaix* untuk sistem air-besi menunjukkan fase stabil secara termodinamik dalam larutan berair di berbagai pH

Dalam penelitian ini, preparasi magnetit dilakukan pada kondisi di bawah atmosfer udara dengan perbandingan molar awal Fe^{3+}:Fe^{2+} < 2:1. Sebelum larutan mencapai pH 12, ditambahkan dengan cepat asam

humat yang dilarutkan dalam aquades. Pada temperatur kamar, ketika NaOH ditambahkan ke dalam larutan yang mengandung Fe^{2+} dan Fe^{3+} dengan nilai pH sekitar 11, Fe^{2+} dan Fe^{3+} diubah ke dalam bentuk senyawa hidroksidanya (Gambar 1.3). Ketika temperatur dinaikkan, senyawa hidroksida mengkristal menjadi Fe_3O_4 secara lambat. Apabila sampel mengkristal secara keseluruhan, produk tidak mengandung –OH seperti reaksi (1) dan (2). Sebaliknya, bila sampel tidak mengkristal seluruhnya, maka produk akhir mengandung –OH (seperti produk ① dan ②pada Gambar 1.3).



Gambar 1.3. Mekanisme reaksi pembentukan Fe_3O_4

Persamaan reaksi pembentukan Fe_3O_4-AH menurut Abate *et al.*, (2020) ditunjukkan pada reaksi 1 dan 2

$$2FeCl_3{\cdot}6H_2O + FeSO_4{\cdot}7H_2O + 8NH_4OH \longrightarrow Fe_3O_4 + 6NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4 + 23H_2O \quad (1)$$

$$Fe_3O_4 + AH \longrightarrow Fe_3O_4{-}AH \quad (2)$$

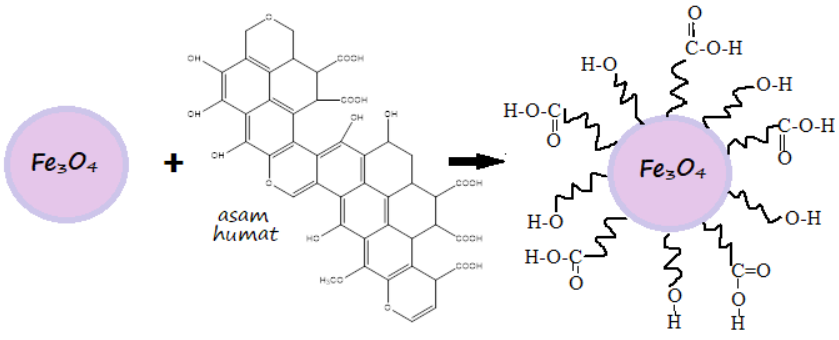
Pelapisan permukaan magnetit dengan matriks asam humat (Gambar 1.4) menstabilkan magnetit dan mencegah penggumpalan magnetit dalam larutan berair. Fe_3O_4 murni tidak stabil di dalam air dan rentan terhadap agregasi serta pengendapan karena gaya tarik elektromagnetik yang tinggi antara partikel yang sama. Namun, asam

humat sangat meningkatkan stabilitas nanopartikel dalam air. Hal ini dapat dikaitkan dengan rantai molekul asam humat yang larut dalam air yang mengelilingi partikel dan membentuk kulit hidrasi untuk mencegah agregasi dan pengendapan (Abate, dkk., 2020).

Fe_3O_4-AH hasil sintesis dalam penelitian ini memiliki ukuran partikel 9,2 nm. Gautam & Tiwari (2020) mendapatkan ukuran rata-rata diameter partikel Fe_3O_4-AH sebesar ~14 nm, sedangkan hasil sintesis Zhang, dkk., (2013) mendapatkan ukuran diameter rata-rata sebesar 15 dan 10nm. Menurut Rashid, dkk,. (2013), luas permukaan Fe_3O_4-AH lebih besar (98,67 m^2/g) dari Fe_3O_4 (81,129 m^2/g). Hal ini sejalan dengan penelitian Abate, dkk. (2020) dan Singhal, dkk, (2017). Hal tersebut menunjukkan bahwa pelapisan AH menghasilkan kenaikan luas permukaan material. Hasil karakterisasi menggunakan BET disajikan dalam tabel berikut.

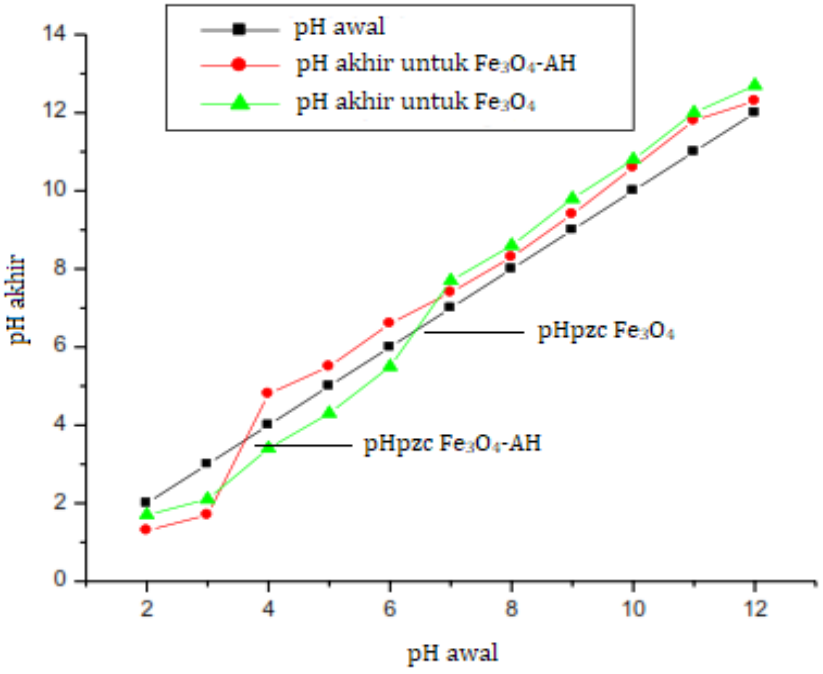
Tabel 1.1. Karakteristik luas permukaan senyawa hasil penelitian

Senyawa	Luas permukaan (m^2/g)	Jari-jari pori (nm)	Volume total pori (cc/g)
Asam Humat (AH)	11,31	2,78	$1,578 \times 10^{-2}$
Magnetit (Fe_3O_4) Asam humat-magnetit	81,12	8,02	$3,256 \times 10^{-1}$
Fe_3O_4–HA	98,67	6,69	$3,299 \times 10^{-1}$



Gambar 1.4. Ilustrasi pengikatan AH dengan Fe_3O_4 dalam Fe_3O_4-AH

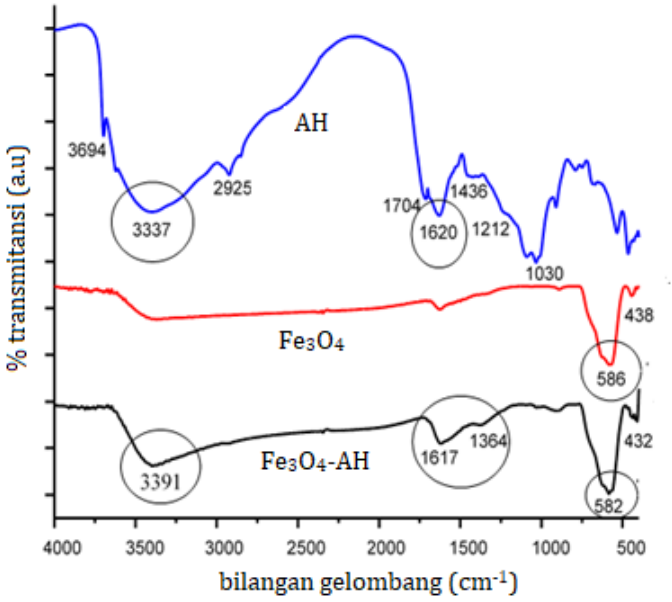
Dalam karakterisasi material Fe_3O_4-AH, perlu dilakukan analisis zeta potensial Fe_3O_4-AH untuk mengetahui kestabilan partikel dalam larutan air dengan memvariasikan pH larutan. Zeta potensial (pH_{pzc}) atau titik muatan nol didefinisikan sebagai kondisi ketika massa jenis muatan listrik pada permukaan adsorben adalah nol. pH_{pzc} dari nanopartikel Fe_3O_4 didapatkan sebesar 6,2, mendekati yang dilaporkan dalam literatur (Gautam, dkk. 2015a). pH_{pzc} Fe_3O_4-AH ditemukan dalam nilai yang rendah, yaitu 2,3 (Gautam dan Tiwari, 2020) atau 3,8 (Abate, dkk., 2020) karena lapisan HA memiliki asam karboksilat, gugus fenolik, dan ion hidroksil yang melimpah sehingga membuat permukaan adsorben menjadi asam. Grafik pengukuran pHpzc yang dilakukan oleh Abate, dkk., (2020) ditampilkan dalam Gambar 1.5.



Gambar 1.5. Pengeplotan pH akhir versus pH awal untuk menentukan pHpzc

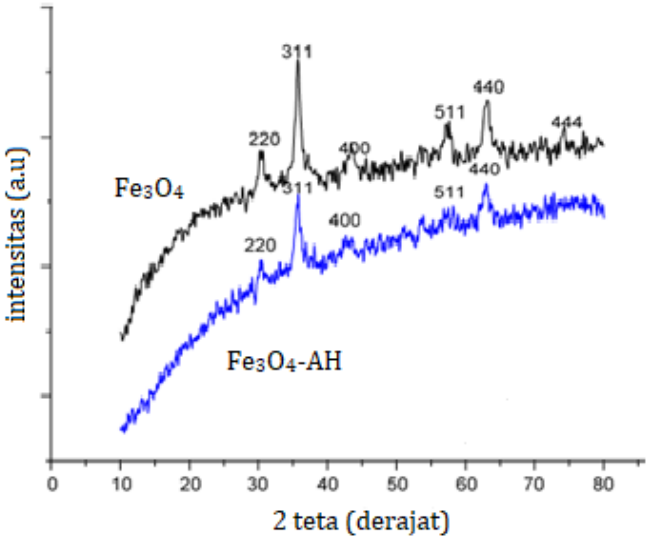
Ketika pH larutan di bawah pHpzc, permukaan adsorben akan bermuatan positif, dan ketika pH larutan lebih besar dari pH_{pzc}, permukaan adsorben akan bermuatan negatif. Hasil serupa telah dilaporkan untuk zeta potensial AH yang memiliki muatan permukaan negatif pada kisaran pH 0,5 sampai 9,0 (Alvarez-Puebla dan Garrido, 2005). pH_{pzc} rendah untuk Fe_3O_4-AH menunjukkan bahwa permukaan partikel nano dipenuhi dengan ion negatif. Muatan negatif ini menurunkan aglomerasi Fe_3O_4-AH dan membantu menarik molekul pewarna bermuatan positif (Peng, dkk., 2012). Berdasarkan hasil analisis SEM-EDX, diketahui bahwa Fe_3O_4-AH berbentuk bulat kasar dan AH mengelilingi permukaan Fe_3O_4 (Gautam dan Tiwari, 2020; Rashid, dkk., 2017; Zhang, dkk., 2013).

Berdasarkan spektra karakterisasi FTIR (Gambar 1.6), pita pada bilangan gelombang 1617 cm^{-1} di Fe_3O_4-AH sesuai dengan regangan ion karboksil dari karboksilat HA sebagai hasil interaksinya dengan permukaan oksida besi magnetit (Gautam dan Tiwari, 2020; Jiang, dkk., 2014; Rashid, dkk., 2017). Pita yang sama muncul pada bilangan gelombang 1620 cm^{-1} dalam AH. Zhang, dkk. (2013) memperoleh pita karakteristik Fe_3O_4-AH muncul di bilangan gelombang 1604 dan 1701 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi uluran C=O dalam garam karboksilat dan asam karboksilat bebas. Munculnya pita kuat lainnya dalam Fe_3O_4-AH pada 1436 dan 1364 cm^{-1} dapat diketahui dari kelompok $–CH_2$ AH. Pita kuat di 3337 cm^{-1} untuk AH atau 3391 cm^{-1} untuk Fe_3O_4-AH dikaitkan dengan peregangan O-H alkohol dan/atau fenol yang sebagian besar menghilang di Fe_3O_4-AH yang menunjukkan kompleksasi antara inti magnetit dan permukaan asam humat. Pita pada 1030 cm^{-1} di AH dapat dianggap berasal dari peregangan C-O dari COO^- dan vibrasi deformasi ikatan C-H dari cincin benzen (Gautam dan Tiwari, 2020; Peng, dkk., 2012; Yang, dkk., 2012a) yang tidak ada di Fe_3O_4. Pita pada 586 dan 582 cm^{-1} merupakan adsorpsi karakteristik untuk vibrasi regangan Fe–O dari oksida besi (Abate, dkk., 2020).



Gambar 1.6. Spektra FTIR AH, Fe_3O_4 dan Fe_3O_4-AH

Karakterisasi dengan XRD bertujuan untuk mengetahui kristalinitas puncak-puncak utama dan ukuran partikel Fe_3O_4–AH. Hasil yang tersaji pada gambar 1.7 memperlihatkan nilai intensitas berada pada daerah 2θ=30,12, 35,61, 43,01, 57,39, dan 62,64°. Puncak-puncak karakteristik tersebut sesuai dengan Indeks Miller pada JCPDS nomor 00-019-0629, yaitu memiliki nilai (hkl): (220), (311), (400), (511) dan (440). Referensi lain dari difraktogram Fe_3O_4–AH disajikan pada tabel 1.2. Berdasarkan difraktogram gambar 1.4, dapat diketahui bahwa Fe_3O_4–AH memiliki puncak-puncak yang sama dengan Fe_3O_4, tetapi mengalami penurunan intensitas. Hal tersebut menunjukkan bahwa magnetit pada Fe_3O_4–AH memiliki struktur yang sama dengan Fe_3O_4 tetapi mengalami penurunan kristalinitas. Penurunan kristalinitas magnetit pada Fe_3O_4–AH mengindikasikan bahwa permukaan Fe_3O_4 berinteraksi dengan asam humat, sehingga dapat disimpulkan bahwa imobilisasi asam humat oleh Fe_3O_4 telah berhasil dilakukan.



Gambar 1.7 Spektra FTIR Fe_3O_4 dan Fe_3O_4-AH

Tabel 1.2. Hasil analisis difraktogram Fe_3O_4 – AH hasil sintesis

Penelitian ini		**Gautam dan Triwati, (2020)**		**Chen, dkk., (2014)**		**Abate, dkk., (2020)**	
2θ (°)	Nilai d	2θ (°)	Nilai d	2θ (°)	Nilai d	2θ (°)	Nilai d
30,12	220	30,10	220	30,30	220	30,25	220
35,61	311	35,30	311	35,40	311	35,61	311
43,01	400	43,10	400	42,60	400	43,89	400
		53,40	511	53,90	422	53,71	422
57,39	511	57,00	440	57,20	511	57,22	511
62,64	440	62,60	440	62,80	440		440

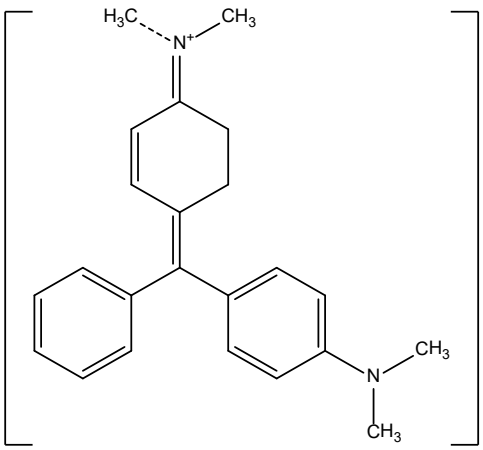
Beberapa peneliti melakukan pengukuran magnetik pada Fe_3O_4 dan Fe_3O_4 -AH. Pengukuran magnetik nanopartikel Fe_3O_4 dan Fe_3O_4-AH diukur dalam medan magnet terapan antara -15000 sampai +15000 Oe. Temuan *vibrating sample magnetometer* (VSM) menunjukkan karakteristik superparamagnetik khas dari nanopartikel Fe_3O_4 dan Fe_3O_4-AH dengan magnetisasi saturasi dari *loop histeresis* magnetik

masing-masing 84,40 dan 70,05 emu/g (Gautam & Tiwari, 2020), 70 dan 66 emu/g (Singhal, dkk., 2017). Penurunan nilai saturasi magnetik dari nanopartikel Fe_3O_4-AH dapat dikaitkan dengan pelapisan HA pada permukaan nanopartikel Fe_3O_4 (Zhang, dkk. 2013).

Beberapa peneliti memanfaatkan Fe_3O_4-AH untuk mengurangi bahan-bahan pencemar di lingkungan, baik anorganik maupun organik, misalnya pengambilan uranium dalam air laut (Singhal, dkk., 2017), adsorpsi metilen biru (Zhang, dkk., 2013), adsorpsi fosfat (Rashid, dkk., 2017), remediasi limbah cair zat warna *malachite green* (Abate, dkk., 2020; Gautam & Tiwari, 2020).

C. Kajian Adsorpsi Zat Warna Malachite Green

Malachite green ($C_{23}H_{25}N_2$) adalah pewarna kationik yang larut dalam air yang termasuk dalam kategori *triphenylmethane* (gambar 1.8). *Malachite green* merupakan padatan hijau gelap yang dibuat dengan mengondensasi satu bagian benzaldehid dengan dua bagian *diemethylaniline* menggunakan asam sulfat pekat atau seng klorida. *Malachite green* biasanya digunakan untuk pewarnaan kapas, sutra, kertas, kulit, pembuatan cat, tinta cetak, dan akuakultur (Raval, dkk., 2016)

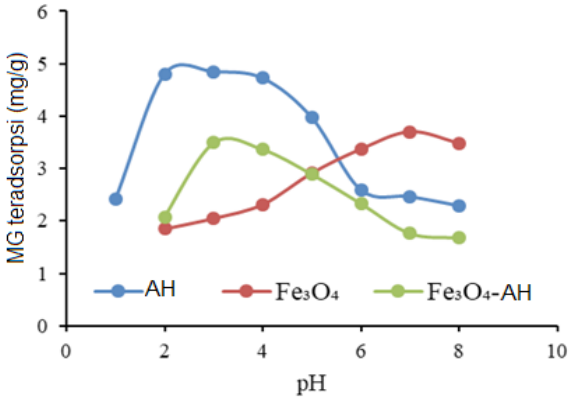


Gambar 1.8. Struktur kimia zat warna *malachite green*

Malachite green tersedia dalam beberapa bentuk, sebagai garam oksalat atau hidroklorida dalam larutan minimal 50% dan campuran garam asetat serta hidroklorida. *Malachite green* memiliki berat molekul 364,92 g/mol dengan panjang gelombang maksimum (λ_{max}) 618 nm (Ghasemi, dkk., 2016). Pewarna organik dapat dipengaruhi oleh pH dan karena warnanya berubah dalam pH yang berbeda, banyak pewarna organik seperti *malachite green* digunakan sebagai indikator pH.

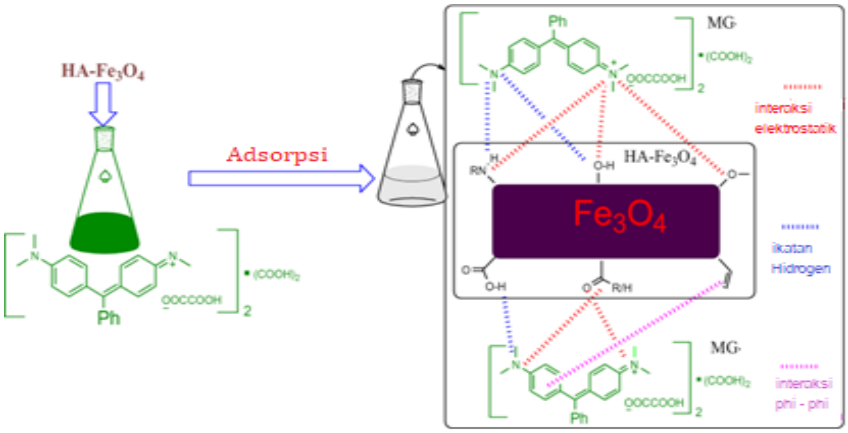
1. Pengaruh pH Media

Pengaruh pH media atau pH larutan pada proses adsorpsi termasuk salah satu faktor penting di mana keasaman (pH) larutan akan memengaruhi spesiasi adsorbat dan situs aktif adsorben yang ada dalam larutan melalui hidrolisis, kompleksasi, dan reaksi redoks selama perolehan kembali logam. Ion H^+ dan OH^- dalam lautan air akan memengaruhi karakter spesi adsorbat dan adsorben dalam proses adsorpsi. Dalam penelitian adsorpsi zat warna *malachite green* pada Fe_3O_4–AH, optimasi pH dilakukan untuk mempelajari pengaruh keasaman media terhadap kestabilan dan kemampuan adsorben untuk menyerap zat warna *malachite green*.



Gambar 1.9. Pengaruh pH terhadap *malachite green* yang teradsorpsi

Adsorpsi zat warna *malachite green* oleh adsorben Fe_3O_4 mengalami kenaikan dari pH 2 sampai pH 7, kemudian turun pada pH 8 (gambar 1.9). Hal ini dikarenakan permukaan magnetit memiliki muatan ketika terdispersi dalam media air. Muatan ini timbul akibat permukaan hidroksil yang bersifat amfoter, Fe–OH dipermukaan dapat bereaksi dengan ion H^+ menjadi ($Fe\text{-}OH_2^+$) dan dengan ion OH^- menjadi $Fe–O^-$ tergantung pada pH larutan. Permukaan Fe-OH akan bersifat netral pada pH_{pzc}. Ketika pH lebih rendah dari pH_{pzc} Fe_3O_4 (pH_{pzc} Fe_3O_4 = 6,4), permukaan Fe_3O_4 bermuatan positif karena mengalami protonasi sehingga dapat bereaksi dengan anion (Yang, dkk., 2012). Hal tersebut dibuktikan dengan jumlah zat warna *malachite green* yang teradsorp sedikit pada pH 2-6, sedangkan pada pH yang lebih tinggi dari pH_{pzc} Fe_3O_4 akan bermuatan negatif karena mengalami deprotonasi, sehingga pada pH 7 jumlah adsorpsi zat warna *malachite green* mengalami peningkatan, kemudian turun pada pH 8 karena kandungan OH^- yang berlebih. Oleh karena itu, pH optimum adsorben Fe_3O_4 untuk adsorpsi zat warna *malachite green* pada pH 7 dengan daya serap sebesar 3,704 mg/g.



Gambar 1.10. Mekanisme reaksi yang diusulkan untuk adsorpsi *malachite green* (MG) pada Fe_3O_4–AH (Abate, dkk., 2020)

Pada adsorben Fe_3O_4–AH, pH optimum untuk adsorpsi zat warna *malachite green* terjadi pada pH 3 dengan daya serap sebesar 3,491 mg/g. Pelapisan asam humat pada magnetit mengubah muatan permukaan magnetit. Asam humat memiliki gugus fungsi, yaitu karboksilat (-COOH) dan fenolik (-OH) yang akan terikat dengan gugus aktif pada permukaan magnetit yang mengakibatkan perubahan muatan pada permukaan partikel (Hu, dkk., 2010). Ketika pH lebih rendah dari pH_{pzc} (pH_{pzc} Fe_3O_4–AH ~2,3), Fe_3O_4–AH bermuatan positif sehingga memiliki interaksi yang lemah dengan kation *malachite green* (Peng, dkk., 2012). Namun, ketika pH lebih tinggi dari $pH_{pzc,}$ Fe_3O_4–AH bermuatan negatif, karena asam karboksilat dalam asam humat membentuk ion karboksilat sehingga meningkatkan penyerapan zat warna *malachite green* (Yang, dkk., 2012). Hal ini dapat dilihat dari hasil percobaan dari pH 2 ke 3 penyerapan zat warna *malachite green* oleh Fe_3O_4–AH mengalami peningkatan, kemudian mengalami penurunan dari pH 4 sampai pada pH 8. Penghilangan *malachite green* menggunakan Fe_3O_4–AH dapat timbul dari interaksi antara orbital π dari bagian humat, bahan pelapis adsorben, dan kerapatan elektronik dalam cincin pewarna aromatik, interaksi elektrostatis karena gugus fungsi terpolarisasi pada permukaan interaksi ikatan adsorben dan hidrogen antara pewarna dan gugus hidroksil dari AH adalah gaya interaksi utama (gambar 1.10).

Pada optimasi pH, terlihat bahwa AH memiliki daya serap yang paling tinggi diantara yang lain. Hal ini dimungkinkan karena keseluruhan gugus aktif yang terdapat pada AH digunakan untuk berikatan dengan zat warna *malachite green*. Meskipun memiliki daya serap yang tinggi, namun pemisahan kembali adsorben dengan larutan adsorbat tidak semudah ketika terdapat magnetit di dalamnya. Perubahan pH pada saat proses adsorpsi juga diamati (Tabel 1.3). Perubahan pH pada peristiwa adsorpsi

dapat berlangsung karena terjadi perubahan, baik pada adsorben maupun adsorbat yang terlibat. Ketika terjadi peristiwa adsorpsi, adsorben dapat melepaskan H^+ sehingga berubah menjadi suatu anion yang berinteraksi dengan kation adsorbat melalui interaksi elektrostatis. Karena terjadi pelepasan H^+ dari adsorben, maka tingkat keasaman larutan adsorbat akan meningkat atau menjadi lebih rendah.

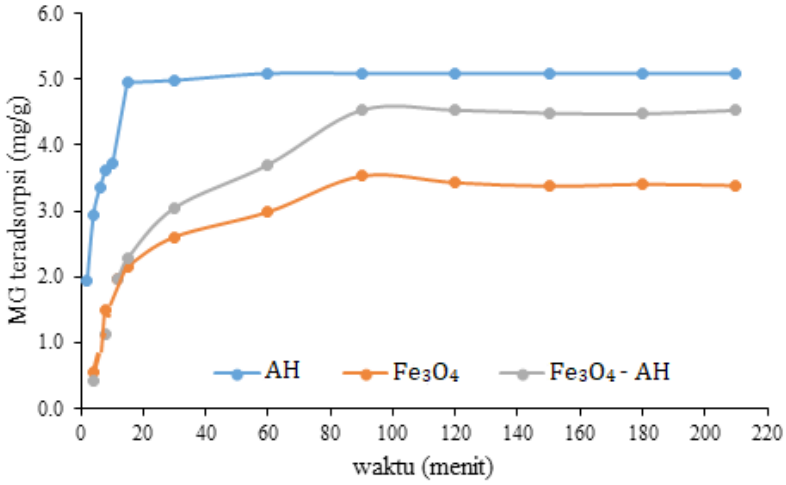
Tabel 1.3. pH larutan media sebelum dan sesudah adsorpsi

Asam Humat		Magnetit		Fe_3O_4–AH	
pH Awal	**pH Akhir**	**pH Awal**	**pH Akhir**	**pH Awal**	**pH Akhir**
2	3	2	3	2	3
3	4	3	4	3	4
4	4	4	4	4	4
5	5	5	5	5	5
6	6	6	6	6	6
7	7	7	7	7	6
8	7	8	7	8	7

2. Pengaruh Waktu Kontak

Tujuan kajian ini adalah untuk mengetahui pengaruh pertambahan waktu kontak antara adsorben dengan adsorbat pada proses adsorpsi. Gambar 1.11 menampilkan pengaruh waktu terhadap penyerapan *malachite green*. Pada gambar 1.11 dapat dilihat bahwa jumlah zat warna *malachite green* yang terserap semakin meningkat pada kondisi awal interaksi dari menit ke-2 sampai menit ke-60 untuk adsorben asam humat, sedangkan pada magnetit dan Fe_3O_4–AH kapasitas adsorpsi naik dari menit ke-4 hingga menit ke- 90. Hal ini dimungkinkan karena jumlah situs aktif yang tersedia pada adsorben masih banyak yang belum terisi.

Kondisi situs aktif yang belum jenuh ini menyebabkan zat warna *malachite green* mudah dan cepat berinteraksi dengan adsorben.

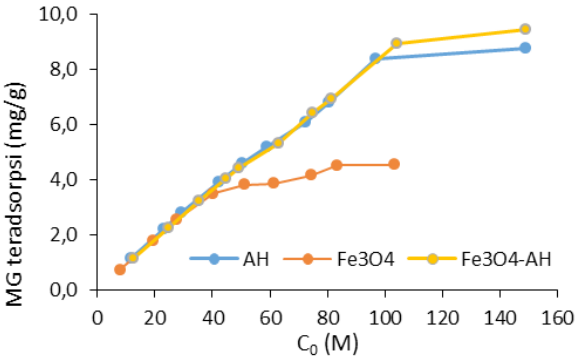


Gambar 1.11. Pengaruh waktu terhadap *malachite green* yang teradsorpsi

Semakin bertambahnya waktu kontak untuk adsorben asam humat dari menit ke- 60, dan dari menit ke- 90 (untuk Fe_3O_4–AH dan magnetit), jumlah zat warna yang teradsorpsi menjadi konstan. Hal ini dikarenakan situs aktif yang tersedia dari masing-masing adsorben sudah penuh terisi atau jenuh sehingga zat warna *malachite green* yang terserap tidak mengalami kenaikan yang signifikan atau berjalan melambat. Peristiwa melambatnya laju reaksi ini sering disebut dengan tercapainya kesetimbangan. Sehingga, dapat disimpulkan bahwa adsorpsi zat warna *malachite green* pada adsorben asam humat memiliki waktu kontak optimum 60 menit, sedangkan pada magnetit dan Fe_3O_4–AH terjadi pada waktu kontak 90 menit.

3. Pengaruh Konsentrasi Adsorbat

Percobaan pengaruh konsentrasi adsorbat dilakukan dengan memvariasi konsentrasi larutan adsorbat pada kondisi optimum pH dan waktu (gambar 1.12). Berdasarkan gambar 1.12, dapat diketahui bahwa pada awal adsorpsi, kenaikan jumlah *malachite green* yang teradsorpsi naik dengan cepat dan kemudian mengalami kenaikan yang kecil hingga tidak signifikan ataupun terjadi penurunan. Hal ini dapat dijelaskan berdasarkan kenyataan bahwa setiap adsorben memiliki situs aktif dalam jumlah yang terbatas.



Gambar 1.12. Pengaruh konsentrasi terhadap *malachite green* yang teradsorpsi

Pada konsentrasi awal *malachite green* yang rendah, diperoleh persentase penyerapan yang relatif tinggi sebagai hasil dari rasio tinggi antara situs pengikatan permukaan adsorben terhadap konsentrasi zat warna, yang berarti bahwa jumlah molekul pewarna lebih sedikit yang bersaing untuk mendapatkan situs pengikatan yang tersedia pada adsorben. Seiring meningkatnya konsentrasi kesetimbangan, jumlah *malachite green* yang teradsorpsi juga cenderung bertambah dengan semakin banyaknya situs aktif adsorben yang terisi adsorbat hingga akhirnya akan mengalami penurunan ataupun tetap seiring dengan telah jenuhnya atau telah

terisi semua situs aktif adsorben. Kondisi optimum adsorpsi zat warna *malachite green* oleh asam humat hasil penelitian terjadi pada konsentrasi larutan awal adsorbat 96,95 mg/L dengan jumlah *malachite green* yang teradsorpsi sebesar 8,378 mg/g. Pada magnetit, penyerapan maksimal terjadi pada konsentrasi 83,48 mg/L dengan besarnya *malachite green* yang teradsorpsi 4,510 mg/g dan pada konsentrasi 104,14 mg/L untuk Fe_3O_4–AH dengan *malachite green* teradsorpsi sebesar 8,944 mg/g. Hal ini membuktikan bahwa pelapisan Fe_3O_4 menggunakan AH mampu meningkatkan kemampuan adsorpsi Fe_3O_4 maupun AH itu sendiri. Adanya senyawa magnetit pada AH menambah kemudahan dalam pemisahan kembali adsorben dengan larutan adsorbatnya.

D. Kesimpulan

Hasil karakterisasi gugus fungsi asam humat hasil isolasi, magnetit dan Fe_3O_4-AH, menunjukkan gugus fungsi yang khas, yaitu –OH, -COOH, C=O, dan Fe-O. Hasil karakterisasi XRD pada Fe_3O_4-AH juga memperlihatkan puncak yang khas. Hal ini menunjukkan keberhasilan pelapisan asam humat pada magnetit menggunakan metode kopresipitasi yang ramah lingkungan. Luas permukaan hasil pelapisan juga meningkat. Kajian adsorpsi menunjukkan peningkatan kemampuan adsorpsi Fe_3O_4 yang dilapisi AH pada optimasi konsentrasi awal adsorbat.

Daftar Pustaka

Abate, G. Y., Alene, A. N., Habte, A. T., & Addis, Y. A. (2020). Adsorptive Removal of Basic Green Dye from Aqueous Solution Using Humic Acid Modified Magnetite Nanoparticles: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *Journal of Polymers and the Environment*, *0123456789*.

Alvarez-Puebla, R. A., & Garrido, J. J. (2005). Effect of pH on the aggregation of a gray humic acid in colloidal and solid states. *Chemosphere*.

Chen, R. P., Zhang, Y. L., Wang, X. Y., Zhu, C. Y., Ma, A. J., & Min, W. jiang. (2014). Removal of methylene blue from aqueous solution using humic-acid coated magnetic nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, *10*, 37–41.

Faisal, A. A. H., Abdul-Kareem, M. B., Mohammed, A. K., Naushad, M., Ghfar, A. A., & Ahamad, T. (2020). Humic acid coated sand as a novel sorbent in permeable reactive barrier for environmental remediation of groundwater polluted with copper and cadmium ions. *Journal of Water Process Engineering*, *36*(April), 101373.

Friák, M., Schindlmayr, A., & Scheffler, M. (2014). *Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite*. *May*.

Gautam, R. K., & Tiwari, I. (2020). Humic acid functionalized magnetic nanomaterials for remediation of dye wastewater under ultrasonication: Application in real water samples, recycling and reuse of nanosorbents. *Chemosphere*, *245*, 125553.

Ghasemi, M., Mashhadi, S., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S., & Gupta, V. K. (2016). Microwave-assisted synthesis of tetraethylenepentamine functionalized activated carbon with high adsorption capacity for Malachite green dye. Journal of Molecular Liquids, 213, 317–325.

Hou, L. (2020). *Mechanisms that control the adsorption – desorption behavior of phosphate on magnetite nanoparticles : the role of particle size and surface*. 2378–2388.

Hu, J. D., Zevi, Y., Kou, X. M., Xiao, J., Wang, X. J., & Jin, Y. (2010). Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions. *Science of the Total Environment*, *408*(16), 3477–3489.

Jiang, W., Cai, Q., Xu, W., Yang, M., Cai, Y., Dionysiou, D. D., & O'Shea, K. E. (2014). Cr(VI) adsorption and reduction by humic acid coated on magnetite. *Environmental Science and Technology*.

Keyhanian, F., & Shariati, S. (2016). Magnetite nanoparticles with surface modification for removal of methyl violet from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, *9*, S348–S354.

Khan, M. Y., Mangrich, A. S., Schultz, J., Grasel, F. S., Mattoso, N., & Mosca, D. H. (2015). Green chemistry preparation of superparamagnetic nanoparticles containing Fe3O4 cores in biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *116*, 42–48.

Madrakian, T., Afkhami, A., Ahmadi, M., Mondal, P., Anweshan, A., Purkait, M. K., Atacan, K., Çakıroğlu, B., Özacar, M., Güy, N., Çakar, S., Özacar, M., Bagtash, M., Yamini, Y., Tahmasebi, E., Zolgharnein, J., Dalirnasab, Z., de Rezende, F. M., Furlan, C. M., … He, Z. (2020). Adsorption optimization by response surfacMelamine-based dendrimer amine-modified magnetic nanoparticles as an efficient Pb(II) adsorbent for wastewater treatment:e methodology. *Chemosphere*, *152*(1), 106–110.

Peng, L., Qin, P., Lei, M., Zeng, Q., Song, H., Yang, J., Shao, J., Liao, B., & Gu, J. (2012). Modifying Fe3O4 nanoparticles with humic acid for removal of Rhodamine B in water. *Journal of Hazardous Materials*, *209–210*, 193–198.

Rashid, M., Price, N. T., Gracia Pinilla, M. Á., & O'Shea, K. E. (2017). Effective removal of phosphate from aqueous solution using humic acid coated magnetite nanoparticles. *Water Research*, *123*, 353–360.

Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2016). Nanoparticles Loaded Biopolymer as Effective Adsorbent for Adsorptive Removal of Malachite Green from Aqueous Solution. *Water Conservation Science and Engineering*, *1*, 69–81.

Shen, Y. F., Tang, J., Nie, Z. H., Wang, Y. D., Ren, Y., & Zuo, L. (2009). Preparation and application of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles for

wastewater purification. *Separation and Purification Technology*, *68*(3), 312–319.

Singhal, P., Jha, S. K., Pandey, S. P., & Neogy, S. (2017). Rapid extraction of uranium from sea water using Fe_3O_4 and humic acid coated Fe_3O_4 nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, *335*, 152–161.

Sulistyaningsih, T., Santosa, S. J., Siswanta, D., & Rusdiarso, B. (2016). Adsorption of $[AuCl_4]^-$ on ultrasonically and mechanical-stirring assisted Mg/Al-NO_3 hydrotalcite-magnetite. *Indonesian Journal of Chemistry*, *16*(3).

Sulistyaningsih, T., Santosa, S. J., Siswanta, D., & Rusdiarso, B. (2017). Synthesis and Characterization of Magnetites Obtained from Mechanically and Sonochemically Assissted Co-precipitation and Reverse Co-precipitation Methods. *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing*, *5*(1), 16–19.

Tajali Rad, F., Kefayati, H., & Shariati, S. (2018). Synthesis of propyl aminopyridine modified magnetite nanoparticles for cadmium(II) adsorption in aqueous solutions. *Applied Organometallic Chemistry*.

Yang, S., Zong, P., Ren, X., Wang, Q., & Wang, X. (2012a). Rapid and highly efficient preconcentration of Eu(III) by core-shell structured Fe_3O_4@Humic acid magnetic nanoparticles. *ACS Applied Materials and Interfaces*.

Yang, S., Zong, P., Ren, X., Wang, Q., & Wang, X. (2012b). Rapid and Highly Efficient Preconcentration of Eu(III) by Core − Shell Rapid and Highly E ffi cient Preconcentration of Eu(III) by Core − Shell Structured Fe_3O_4 @ Humic Acid Magnetic Nanoparticles. *American Chemical Society*, *4*, 6891–6900.

Zhang, X., Zhang, P., Wu, Z., Zhang, L., Zeng, G., & Zhou, C. (2013). Adsorption of methylene blue onto humic acid-coated Fe_3O_4 nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *435*, 85–90.