

# SINTESIS DAN KARAKTERISASI NANO ZERO VALENT IRON (NZVI) DENGAN METODE PRESIPITASI

## (SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANO ZERO VALENT IRON (NZVI) BY PRECIPITATION METHOD)

Siti Wardiyati, Adel Fisli, dan Saeful Yusuf

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir, BATAN  
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan

E-mail: [siti-war@batan.go.id](mailto:siti-war@batan.go.id)

Received : 22 Februari 2013 ; revised : 28 Maret 2013; accepted : 29 April 2013

### ABSTRAK

Teknologi NZVI (*Nano Zero Valent Iron*) menjadi pilihan yang tepat untuk rehabilitasi lingkungan dan remediasi situs yang terkontaminasi, karena dengan NZVI logam berat seperti Pb, As, Cr, Cd, Cu, dan senyawa organik dapat dengan mudah dipisahkan dari dalam air. Selain itu, bahan baku untuk pembuatan NZVI berupa zat besi relatif murah, tidak beracun, dan ramah lingkungan. Untuk mempelajari teknologi NZVI telah dilakukan sintesis dan karakterisasi NZVI dengan metode presipitasi menggunakan prekursor  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dan reduktor natrium borohidrat ( $\text{NaBH}_4$ ). Tujuan percobaan ini adalah membuat NZVI yang stabil, mempunyai ukuran kecil (dibawah 100 nm), dan tidak menggumpal. Untuk mencapai tujuan tersebut, pada proses sintesis NZVI ditambahkan surfaktan CTAB sebagai pelapis NZVI yang dihasilkan. Penambahan surfaktan yang tepat akan memberikan hasil optimal. Pada percobaan ini hasil optimal dicapai pada penambahan CTAB 1,4 g per 4,1703 g  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dan ukuran partikel NZVI yang dihasilkan berkisar 8 nm.

Kata kunci : *Zero Valent Iron*, Nanopartikel, Presipitasi

### ABSTRACT

*Nano Zero Valent Iron (NZVI) technology is becoming popular choice for treatment of environmental rehabilitation and remediation of contaminated sites, due to NZVI heavy metals such as Pb, As, Cr, Cd, Cu, and organic compounds can be easily separated from the water. Besides, the raw material for synthesis of iron NZVI are relatively inexpensive, non toxic, and environmentally friendly. To study NZVI technology synthesis and characterization of NZVI has been carried out by precipitation method using a precursor  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and reducing natrium borohydrate ( $\text{NaBH}_4$ ). The purpose of this experiment is to synthesize a stable NZVI, has a small size (below 100 nm) and do not agglomerate. To achieve these goals in the process of synthesis NZVI added surfactant of CTAB as a coating NZVI generated. The addition of the appropriate surfactant will provide optimal results, in this experiment the optimum results achieved on the addition of CTAB 1.4 g per 4.1703 g  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and the resulting particle size ranges NZVI 8 nm.*

Key words : *Zero Valent Iron, Nanoparticle, Precipitation*

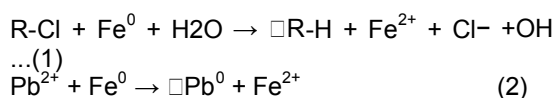
### PENDAHULUAN

Permasalahan limbah industri semakin menjadi lebih kompleks dengan bertambahnya keragaman produk industri dewasa ini. Upaya-upaya untuk meminimalkan kuantitas dan toksisitas limbah industri saat ini sedang dikembangkan, mengingat sifat racunnya yang melekat pada limbah industri sangat membahayakan bagi kehidupan manusia maupun lingkungan. Salah satu upaya yang sedang dikembangkan untuk menyelesaikan permasalahan tersebut diantaranya

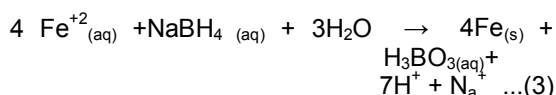
pengembangan bahan adsorben *Nano Zero Valent Iron (NZVI)*.

*Nano Zero Valent Iron (NZVI)* merupakan bahan yang menjanjikan dan memainkan peran sangat penting dalam rehabilitasi lingkungan dan remediasi situs yang terkontaminasi oleh logam-logam berat seperti Pb, As, Cr, Cd, dan lain-lain. Logam-logam berat tersebut dapat dengan mudah dipindahkan dari dalam atau badan air dengan menggunakan NZVI (Allabaksh *et al.* 2010). Di negara Eropa dan Amerika telah

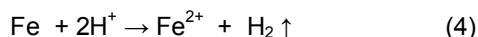
dilakukan pembuatan dan uji coba NZVI untuk remediasi tanah dan air dalam tanah yang terkontaminasi, dengan tujuan utama untuk menghilangkan kontaminan senyawa khlor seperti pestisida dan senyawa organik atau logam-logam berat (Mueller *et al.* 2012). Di negara USA *treatment* dengan NZVI merupakan metode *treatment* yang telah digunakan, sedangkan di negara Eropa metode *treatment* dengan NZVI ini masih merupakan pemikiran jangka panjang, mengingat biaya operasional yang relatif tinggi. NZVI yang dikembangkan di USA adalah *bimetallic particles* dan *emulsified NZVI*. Reaksi remediasi yang terjadi antara NZVI atau Fe<sup>0</sup> dengan kontaminan khlor ditunjukkan pada reaksi 1, sedangkan dengan logam berat seperti Pb ditunjukkan pada reaksi 2 berikut ini (Muller and Nowack 2010) :



NZVI berbasis partikel nano umumnya dibuat dengan mereduksi Fe (II) atau Fe (III) dalam fase air dengan menggunakan natrium borohidrida secara presipitasi, meskipun dengan metode lain seperti metode mikro emulsi, metode sonikasi, dan metode sol-gel bisa dilakukan (Allabaksh *et al.* 2010). Pembuatan NZVI dengan metode presipitasi umumnya menggunakan bahan prekursor FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O dan reduktor natrium borohidrat (NaBH<sub>4</sub>), dengan reaksi 3 sebagai berikut (Panturu *et al.* 2010) :



Sebagian Fe<sup>0</sup> yang terbentuk pada reaksi 3 bereaksi dengan H<sup>+</sup> membentuk Fe<sup>2+</sup> seperti yang ditunjukkan pada reaksi 4 berikut ini :



Reaksi (4) diatas bisa dihindari dengan penggunaan NaBH<sub>4</sub> berlebihan dan *precipitate* yang terbentuk segera dipisahkan, dicuci, dan dikeringkan. Mengingat Fe<sup>0</sup> tidak stabil atau mudah teroksidasi, maka pada proses pembuatan perlu dilakukan penambahan bahan penstabil berupa *surfactant*. Ada beberapa *surfactant* yang bisa digunakan, salah satu diantaranya adalah *Cethyl Methyl Ammonium Bromide (CTAB)*. Surfaktan akan berfungsi sebagai *coating*, sehingga partikel NZVI yang terbentuk tidak bergabung (beraglomerasi) dan kontak langsung dengan oksigen (udara luar)

berkurang, sehingga diperoleh NZVI yang stabil. Selain itu, untuk menekan oksidasi pada proses sintesis dialiri gas N<sub>2</sub> (untuk mengusir oksigen terlarut) dan pengeringan dilakukan dengan menggunakan *fresh dryer* atau *desicator vacuum*.

Tujuan utama dari penelitian ini adalah membuat NZVI yang stabil (tidak mudah teroksidasi), tidak teraglomerasi, dan mempunyai ukuran kecil (dibawah 100 nm), yang siap digunakan untuk proses remediasi air dalam tanah yang terkontaminasi oleh logam-logam berat dan limbah warna.

## BAHAN DAN METODE

### Bahan

Bahan kimia yang digunakan pada percobaan adalah ferrosulfat (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) produk Merk, natrium borohidrat (NaBH<sub>4</sub>) produk Aldrich, *Cethyl Methyl Ammonium Bromide (CTAB)* produk Merck, ethanol, NH<sub>4</sub>OH, dan gas N<sub>2</sub>UHP.

### Alat

Alat yang digunakan *over head stirrer* buatan Cole-Parmer, *magnetic stirrer* IKA, *centrifuge* buatan Selecta, *desicator*, pompa *vacuum*, *peristaltic pump* buatan Watson Marlow, timbangan analitik, dan peralatan gelas. Alat karakterisasi yang digunakan adalah *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)*, *Scanning Electron Microscope (SEM)*, dan *Thermal Electron Microscope (TEM)*.

### Metode

Dibuat larutan Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 0,1 M sebanyak 150 ml (4,1703 g Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O dilarutkan ke dalam 150 ml air dingin, suhu berkisar 2°C sampai 3°C) dalam erlenmeyer 750 ml. Tambahkan larutan CTAB sebanyak 100 ml dengan konsentrasi bervariasi ( 0,0 g; 0,7 g; 1,4 g; 2,8 g; dan 4,75 g). Dalam beker lain dibuat larutan 0,5 M NaBH<sub>4</sub> sebanyak 100 ml (1,892 g NaBH<sub>4</sub> dilarutkan ke dalam 100 ml air dingin) dengan ditambah NH<sub>4</sub>OH 25% sebanyak 5 ml. Proses reduksi dilakukan dengan penambahan larutan NaBH<sub>4</sub> (yang telah dialiri gas N<sub>2</sub> untuk menghilangkan oksigen terlarut) secara pelan-pelan dengan kecepatan sekitar 10 ml/menit ke dalam larutan Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O yang sedang diaduk dan dialiri gas N<sub>2</sub>. Untuk menjaga agar suhu tetap dingin, digunakan *water batch* berisikan batu es. Dengan penambahan larutan NaBH<sub>4</sub> ke dalam larutan Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, larutan yang semula berwarna putih kebiruan berubah menjadi hijau dan akhirnya berwarna hitam yang

merupakan NZVI (Allabaksh *et al.* 2010). *Precipitate* yang terbentuk segera dipisahkan, dicuci dengan air (untuk menghilangkan garam terlarut), dan alkohol (untuk menghilangkan air yang menyertainya) kemudian selanjutnya dikeringkan dalam desicator *vacuum* 24 jam. Hasil NZVI siap dikarakterisasi dengan XRD untuk mengetahui fase yang terbentuk dan TEM untuk mengetahui ukuran partikel. Proses pembuatan atau sintesis NZVI dapat dilihat pada Gambar 1.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

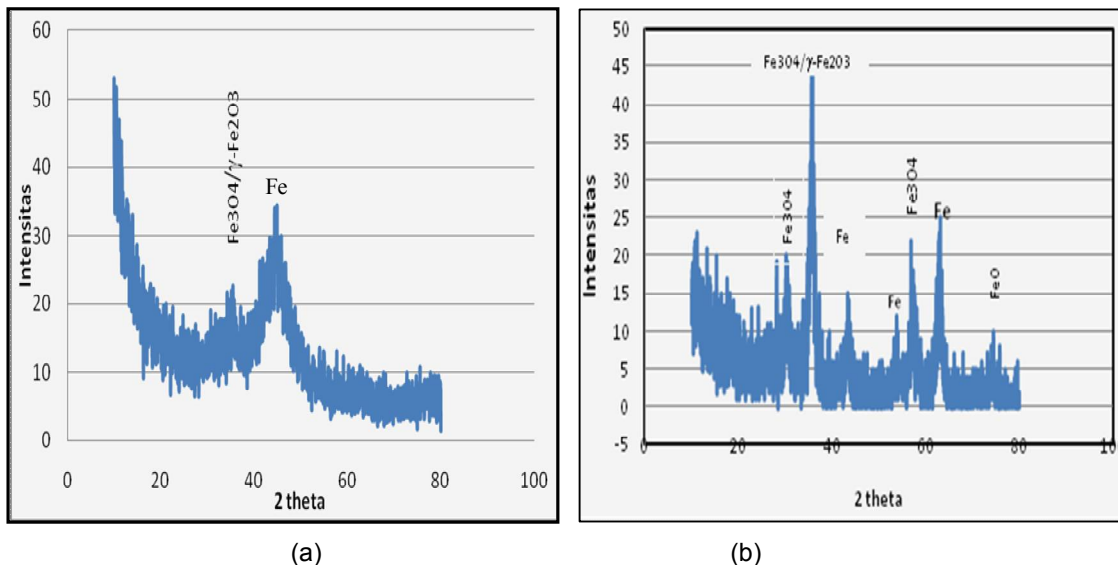
Pola difraksi NZVI hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 2. Gambar 2A adalah pola

difraksi NZVI hasil sintesis tanpa penambahan CTAB, sedangkan Gambar 2B adalah pola difraksi NZVI hasil sintesis dengan penambahan CTAB. Dari kedua pola difraksi tersebut terlihat adanya puncak Fe<sup>0</sup> pada nilai 2 theta sekitar 45° (pada Gambar 2A dan 2B) dan 65° (pada Gambar 2B). Untuk membuktikan apakah fase yang terbentuk dari hasil sintesis tersebut merupakan NZVI perlu dibandingkan dengan NZVI hasil sintesis peneliti lain seperti Giasuddin *et al.* 2007 dan Kanel *et al.* 2005 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.

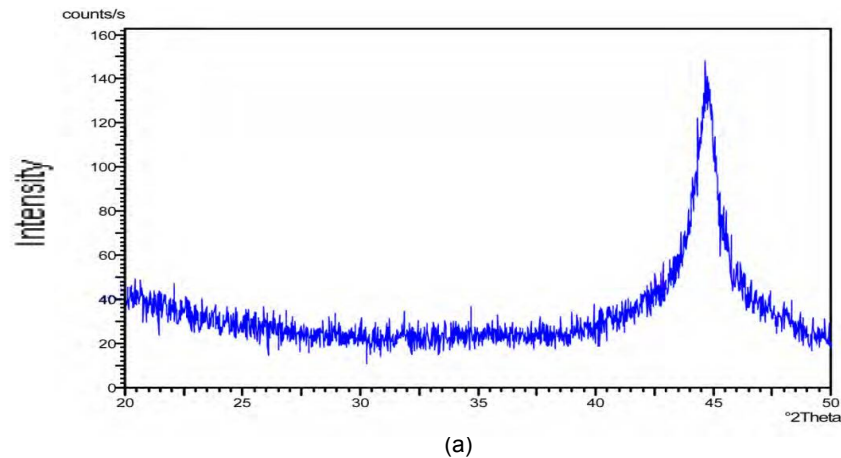
Dari Gambar 2 dan Gambar 3 terlihat adanya kesamaan difraktogram NZVI hasil percobaan dengan NZVI hasil penelitian lain, dengan demikian membuktikan bahwa fase



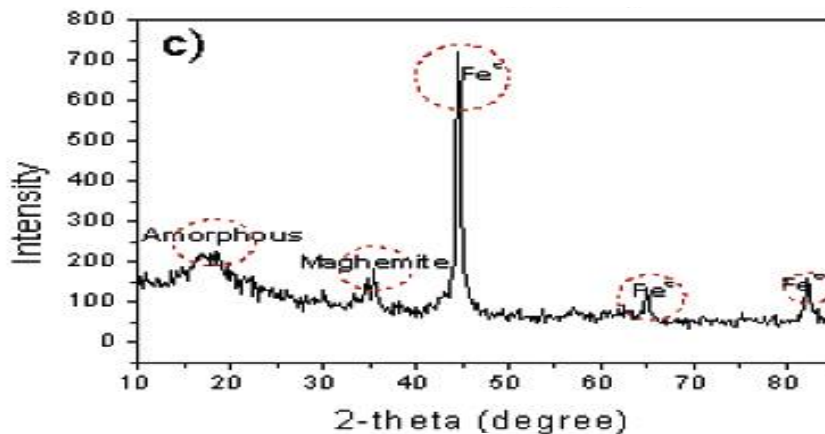
Gambar 1. Foto proses pembuatan NZVI secara presipitasi dengan penambahan stabilizer *Cethyl Methyl Ammonium Bromide*



Gambar 2. Pola difraksi NZVI hasil sintesis tanpa CTAB (a) dan dengan CTAB (b) hasil percobaan



(a)



(b)

Gambar 3. Pola difraksi NZVI hasil sintesis Kanel *et al.*2005 (a) dan Giasuddin *et al.*2007 (b)

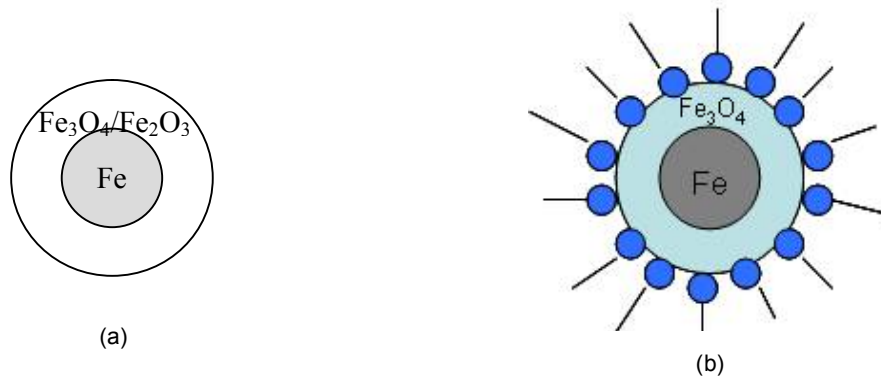
yang terbentuk dari percobaan adalah  $Fe^0$  atau NZVI. Dengan melihat bentuk difraktogram NZVI baik dari percobaan atau dari pustaka menunjukkan bahwa  $Fe^0$  tidak berdiri sendiri akan tetapi selalu diikuti oleh  $Fe_3O_4$  atau  $Fe_2O_3$  yang melapisi, hal ini sesuai dengan pernyataan Martin *et al.* 2008 dalam pustaka Giasuddin *et al.* 2007 yang menyatakan bahwa partikel NZVI biasanya dalam bentuk bola dan memiliki struktur *core-shell*, dimana  $Fe^0$  berada di tengah-tengah dan  $Fe_3O_4$  atau  $Fe_2O_3$  berada di permukaan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4 (Efcan 2008 dan Huey *et al.* 2008).

Jumlah  $Fe^0$  yang ada di *core* semakin lama jumlahnya berkurang karena teroksidasi. Untuk memperlambat terjadinya oksidasi, maka pada proses sintesis perlu ditambahkan *surfactant*, pada percobaan ini digunakan CTAB. Fungsi *surfactant* selain memperlambat terjadinya oksidasi juga memperkecil ukuran dan nanopartikel yang terbentuk tidak teraglomerasi.

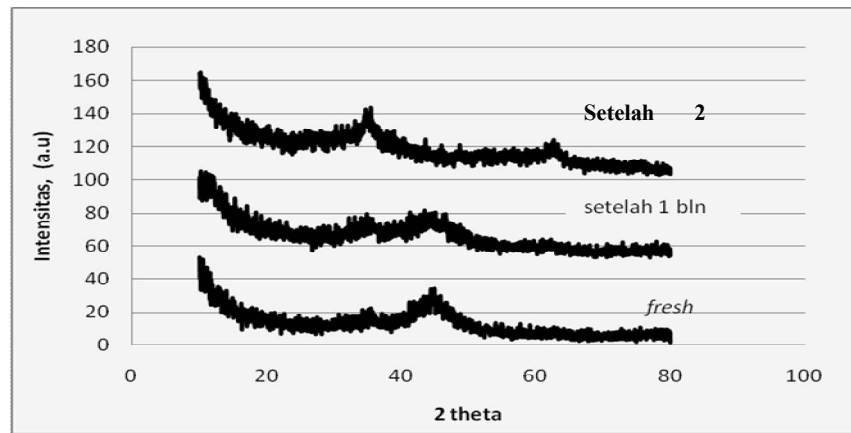
Untuk membuktikan bahwa adanya

*surfactant* dapat memperlambat terjadinya oksidasi atau menambah kestabilan NZVI yang terbentuk, dapat dilihat dari perubahan difraktogram NZVI dengan fungsi waktu. Perubahan pola difraksi NZVI yang dihasilkan terhadap fungsi waktu ditunjukkan pada Gambar 5(a) dan 5(b). Gambar 5(a) menunjukkan perubahan pola difraksi NZVI hasil sintesis tanpa penambahan *surfactant* CTAB dan Gambar 5(b) menunjukkan perubahan pola difraksi NZVI hasil sintesis dengan penambahan CTAB.

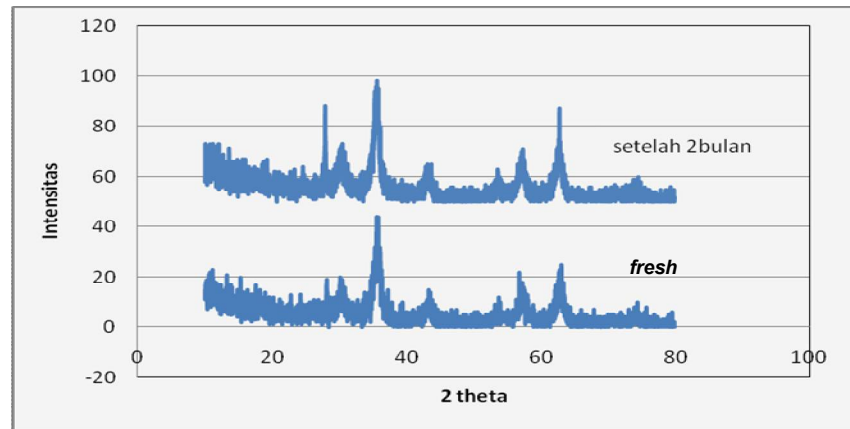
Pada Gambar 5 terlihat jelas bahwa pada jangka waktu yang sama dari proses sintesis ke penyimpanan untuk NZVI tanpa CTAB telah mengalami oksidasi yang ditandai dengan timbulnya puncak pada 2 theta  $35^\circ$  yang merupakan puncak  $Fe_3O_4$  atau  $Fe_2O_3$ , sedangkan NZVI dengan penambahan CTAB pada jangka waktu yang sama belum mengalami perubahan. Hasil ini sama dengan yang dilakukan oleh Huey *et al.* 2008 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 4. Skematis bentuk *core shell* NZVI tanpa CTAB (a) dan dengan CTAB (b)  
Keterangan : ---● = surfaktan



(a)



(b)

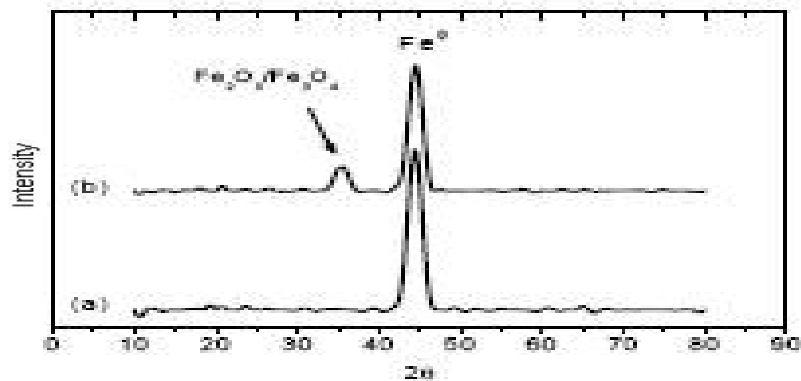
Gambar 5. Pola difraksi NZVI tanpa CTAB (a) dan dengan CTAB (b) terhadap fungsi waktu

Meskipun demikian, dengan penambahan CTAB menurunkan magnetisasi  $Fe^0$  yang terbentuk, hal ini ditunjukkan pada sifat magnet hasil

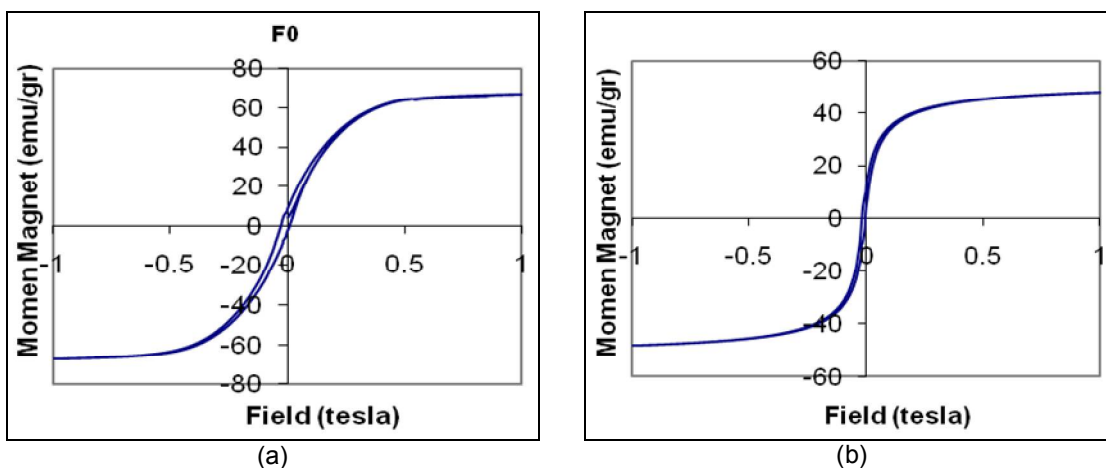
karakterisasi dengan VSM yang ditunjukkan pada Gambar 7.

Pada Gambar 7(a) menunjukkan tinggi magnetisasi  $\text{Fe}^0$  hasil sintesis tanpa menggunakan CTAB mencapai 68 emu/g, sedangkan  $\text{Fe}^0$  hasil sintesis dengan menggunakan CTAB hanya mencapai 47 emu/g. Penurunan sifat magnetisasi ini terjadi karena adanya lapisan CTAB pada permukaan  $\text{Fe}^0$  yang terbentuk. Nilai magnetisasi ini lebih rendah bila dibandingkan dengan  $\text{Fe}^0$  (tertulis  $\text{Fe}^0$  atau  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) yang dihasilkan Huey et al. 2008 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.

Untuk mengetahui besar ukuran NZVI hasil sintesis dilakukan pengukuran dengan menggunakan *Transmission Electron Microscopy (TEM)*. Ukuran partikel untuk NZVI adalah salah satu parameter yang paling penting yang mengontrol karakteristik dispersi dari partikel (Allabaksh et al. 2010). Pengaruh penambahan *surfactant CTAB* terhadap ukuran partikel ditunjukkan pada Gambar 9.

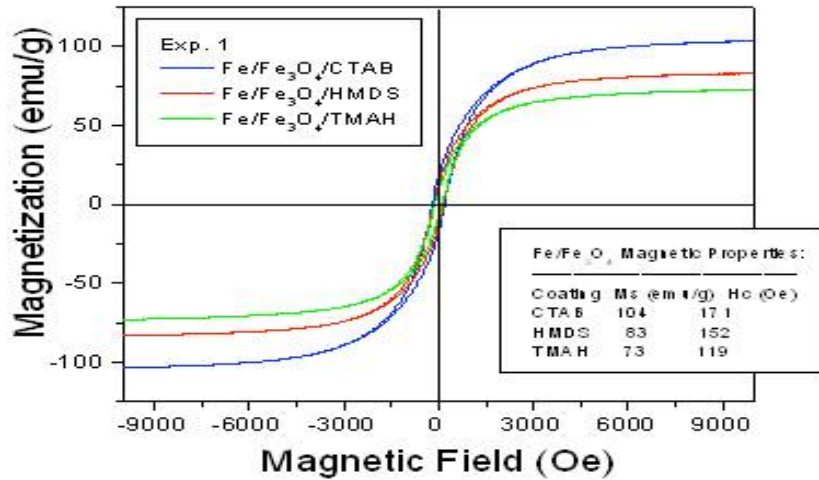


Gambar 6. Pola difraksi NZVI fresh dan setelah 2 bulan dari sintesis (Huey et al. 2008)

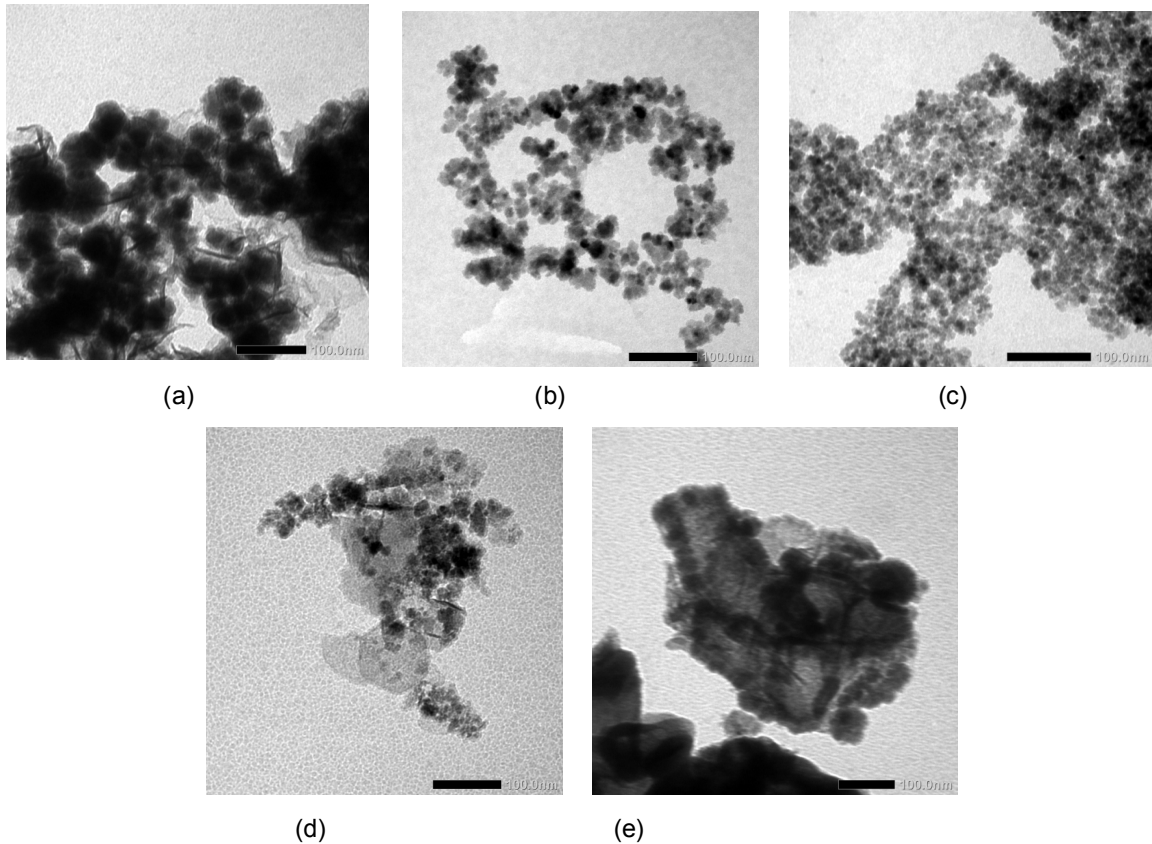


Gambar 7. Kurva histeresis  $\text{Fe}^0$  (a) dan  $\text{Fe}^0$ -CTAB (b)





Gambar 8. VSM nanopartikel Fe atau Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dilapisi oleh CTAB, HMDS, and TMAH



Gambar 9. Struktur mikro NZVI hasil sintesis dengan variasi jumlah CTAB dengan menggunakan TEM (a) tanpa CTAB; (b) 0,7 g CTAB; (c) 1,4 g CTAB; (d) 2,8 g CTAB; dan (e) 4,7 g CTAB (--- = 100 nm)

Pada Gambar 9(a) terlihat bahwa dengan tidak adanya penambahan CTAB pada proses

sintesis, NZVI yang terbentuk bersifat aglomerasi atau bergabung antara partikel yang

satu dengan lainnya, ukuran partikel berkisar 45 nm. Pada Gambar 9(b) terlihat dengan penambahan 0,7 g CTAB per 4,1703 g  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , sifat aglomerasi mulai berkurang dan ukuran partikel menjadi lebih kecil yaitu berkisar 22 nm sampai 25 nm. Untuk penambahan CTAB 1,4 g (Gambar 9(c)) terlihat hasilnya lebih bagus, karena aglomerasi tidak begitu tampak dan ukuran partikel semakin kecil yaitu berkisar 7 nm sampai 8 nm. Berkurangnya ukuran partikel ini disebabkan karena dengan adanya CTAB akan memperlambat pertumbuhan partikel, sehingga ukuran partikel yang terbentuk menjadi lebih kecil. Penambahan CTAB diatas 1,4 g per 4,1703 g  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , memberikan hasil kurang baik, ini ditunjukkan pada Gambar 9(d) dan 9(e). Penambahan CTAB diatas 1,4 g terlihat bahwa NZVI yang terbentuk tidak sempurna karena pemakaian CTAB yang berlebih akan menghasilkan busa yang berlebih pula sehingga akan menghalangi pertemuan antara  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  dengan  $\text{NaBH}_4$  yang mengakibatkan reaksi tidak berjalan dengan sempurna. Hasil optimum pada percobaan ini dicapai pada penambahan CTAB 1,4 g per 4,1703 g  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  karena nanopartikel  $\text{Fe}^0$  yang dihasilkan mempunyai sifat stabil terhadap udara, ukuran berkisar 8 nm, dan tidak teraglomerasi.

## KESIMPULAN

Telah berhasil disintesis NZVI dengan menggunakan prekursor  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , reduktor *natrium borohidrate* ( $\text{NaBH}_4$ ) dan *surfactant Cethyl Methyl Ammonium Bromide* (CTAB). Sintesis NZVI tanpa penambahan *surfactant* (CTAB) memberikan hasil NZVI yang mudah teroksidasi, teraglomerasi, dan ukuran partikel yang dihasilkan berkisar 40 nm sampai 50 nm. Sedangkan sintesis NZVI dengan penambahan *surfactant* CTAB memberikan hasil NZVI yang tidak mudah teroksidasi, tidak teraglomerasi, dan ukuran partikel mencapai kisaran 8 nm. Penambahan CTAB optimum pada percobaan ini terjadi pada penambahan CTAB 1,4 g per 4,1703 g  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , akan tetapi penelitian ini masih perlu dikaji lagi untuk meningkatkan nilai magnetisasi NZVI yang dihasilkan.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada semua pihak yang terkait pada kegiatan penelitian ini. Penelitian ini dibiayai dari dana DIPA Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir-BATAN Serpong tahun Anggaran 2011.

## DAFTAR PUSTAKA

- Allabaksh, M.B., B.K. Mandal, M.K. Kersala, K.S. Kumar, and P.S. Reddy. 2010. Preparation of stable zero valent iron nanoparticles using different chelating agents. *J. Chem. Pharm. Res.* 2(5): 67-74.
- Mueller, N.C., J. Braun, J. Bruns, M. Cernik, P. Rissing, D. Rickerby, and B. Nowack. 2012. Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environ. Sci. Pollut. Res* 19: 550–558.
- Muller, N.C. and B. Nowack. Nano zero valent iron-the solution for water and soil remediation. Observatory nano focus report 2010.
- Panturu, R. L., G. Jinescu, E. Panturu, A. F. Olteanu, and R. Radulescu. 2010. Synthesis and characterization of zero valent iron intended to be used for decontamination of radioactive water. *U.P.B. Sci. Bull series C* 72 (4): 208-218.
- Giasuddin, A. M., S. R. Kanel, and H. Choi. 2007. Nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal. *Environ. Sci. Technol.* 41: 2022-2027.
- Kanel, S.R., B. Manning, L. Charlet, and H. Choi. 2005. Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 39: 1291-1298.
- Efecan, N. 2008. Characterization of the adsorption behaviour of aqueous Cd (II) and Ni ions on nanoparticle of zero valent iron. *Thesis*. Engineering and Science of İzmir Institute of Technology. İZMİR.
- Huey, A., G. Zhang, D. Cullen, and I. Baker. 2008. Synthesis and characterization of iron composite nanoparticle for cancer therapy. *Research Experience for Undergraduates Program*.