

# PERBANDINGAN ANTARA METODE HIDROTERMAL DAN METODE PENGADUKAN UNTUK PEMBUATAN *GOETHITE* DENGAN PARAMETER KEMURNIAN

## COMPARISON BETWEEN HYDROTHERMAL METHOD AND STIRRING METHOD FOR *GOETHITE* SYNTHESIS WITH IMPURITY PARAMETER

Nadya Larasati Kartika<sup>1</sup> dan A. Agung Nugroho<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Pusat Penelitian Metrologi LIPI, Kompleks Puspiptek, Gedung 420, Setu, Tangerang Selatan 15314

<sup>2</sup>Institut Teknologi Bandung, Ganesha Nomor 10, Bandung

nadya.larasati.kartika@lipi.go.id

### ABSTRAK

Struktur kristal *goethite* dapat berubah pada temperatur yang cukup rendah, seperti sedikit struktur *hematite* ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) yang terbentuk pada temperatur 140°C. Pada penelitian ini, *goethite* ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) disintesis melalui dua metode, yaitu metode hidrotermal dan metode pengadukan. Hasil pengukuran difraksi *X-ray* dari kedua metode dibandingkan satu sama lain untuk mendapatkan metode sintesis yang paling optimal. Berdasarkan hasil *fitting* antara hasil pengukuran dan literatur melalui metode rietveld, metode pengadukan memiliki parameter kecocokan pola difraksi yang lebih baik dibandingkan metode hidrotermal. Metode pengadukan menghasilkan parameter GOF sebesar 3,8, sedangkan metode hidrotermal sebesar 122 akibat munculnya fase baru yang tumbuh, yaitu *hematite* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

**Kata kunci:** *Goethite*, metode hidrotermal, metode pengadukan, metode rietveld, difraksi *X-ray*.

### ABSTRACT

*Goethite crystal structure can change at sufficiently low temperature; due to small amount of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) that will appear around 140°C. In this research, goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) were synthesized by two methods, which were hydrothermal method and stirring method. Those methods were compared to find optimum result. X-ray diffraction between these two methods shows that stirring method has higher purity than hydrothermal method. Stirring method obtained 3.8 of GOF parameter and hydrothermal method obtained 122 because a new phase of iron oxyde was formed. These new phase is hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).*

**Keywords:** *Goethite*, hydrothermal methods, stirring methods, rietveld method, X-ray diffraction.

## 1. PENDAHULUAN

Salah satu kelompok oksida logam transisi yang sangat umum, tersedia melimpah di alam, dan mudah disintesis adalah kelompok besi oksida. Beberapa jenis material dari kelompok besi oksida telah dimanfaatkan sebagai aplikasi baterai ion lithium, baik sebagai elektroda positif maupun negatif.<sup>[1]</sup> Hampir seluruh jenis besi oksida dapat bertransformasi dengan membentuk jenis besi oksida lain dan juga dapat membentuk jenis *iron sulfida*. *Goethite* merupakan salah satu jenis dari kelompok besi oksida yang dapat digunakan sebagai prekursor untuk memproduksi jenis besi oksida lainnya.<sup>[2,3]</sup> Selain bertransformasi, *goethite* juga dapat diaplikasikan sebagai katalis<sup>[4]</sup> dan material penyerap elektromagnetik.

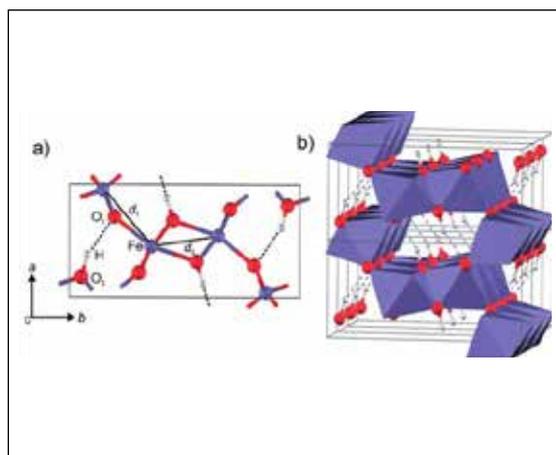
Aplikasi *goethite* di beberapa bidang teknologi sangat bergantung pada ukuran partikel, bentuk partikel, dan kemurnian *goethite* itu sendiri. Metode sintesis yang digunakan tentunya akan memengaruhi ketiga hal tersebut. Beberapa metode sintesis telah ditemukan untuk memproduksi *goethite*, di antaranya presipitasi kimia<sup>[5]</sup>, elektrokimia<sup>[6]</sup>, *stirred reactor*<sup>[7]</sup>, *sol-gel*<sup>[8]</sup>, hidrotermal<sup>[9]</sup>, dan metode reaksi antara Fe dan potasium ataupun sodium dalam larutan akuades<sup>[10]</sup>. Morfologi *goethite* telah dipelajari melalui *scanning electron microscope* (SEM) dan *transmission electron microscope* (TEM) oleh Ou dkk.<sup>[11]</sup>

Metode hidrotermal dan metode pengadukan yang telah dipublikasikan oleh peneliti

sebelumnya<sup>[12, 13]</sup> menggunakan material awal yang sama. Perbedaannya terletak pada parameter dan konsentrasi tiap-tiap material. Selain itu, keduanya merupakan metode yang paling sederhana dibandingkan beberapa metode sintesis yang pernah dipublikasikan sebelumnya. Oleh karena itu, penelitian ini melakukan perbandingan dua metode sintesis *goethite*, yaitu metode hidrotermal<sup>[13]</sup> dan metode pengadukan<sup>[11]</sup>. Hasil perbandingan memperlihatkan metode yang memberikan kemurnian yang lebih baik yang akan berimplikasi pada morfologi dan ukuran partikel *goethite* yang dihasilkan.

## 2. TEORI DASAR

Oktahedral  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$  (Gambar 1a) terbentuk atas setiap atom Fe yang dikelilingi oleh tiga buah ion  $\text{O}^{2-}$  dan tiga buah ion  $\text{OH}^-$  dan oktahedral yang terbentuk mengalami konfigurasi yang terdistorsi. Perubahan konfigurasi tersebut berasal dari efek Jahn-Teller dan peningkatan formasi struktur ikatan hydrogen ( $\text{O}_2\text{-H}\cdots\text{O}_1$ ). Ikatan ganda pada struktur oktahedra membentuk sudut bersama yang paralel sepanjang arah (100). Susunan ikatan ganda tersebut menjadi cikal bakal struktur simetri ortorombik yang terdiri atas ikatan ganda dari struktur oktahedra yang berseling dengan ikatan ganda dari posisi yang kosong lalu membentuk sebuah terowongan seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 1b.



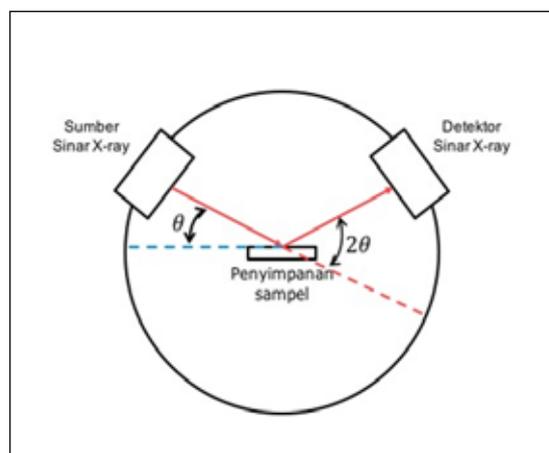
**Gambar 1.** a) Sel Unit Struktur Goethite; b) Susunan Ikatan Ganda Oktahedral yang Membentuk Suatu Terowongan (Tunnel)<sup>[3]</sup>

Ukuran partikel akan memengaruhi susunan kristal, sedangkan susunan kristal akan memengaruhi penempatan anion dan kation yang kemudian akan menentukan susunan *spin* pada material tersebut. Perubahan susunan *spin* berakibat pada perubahan sifat magnetik pada suatu material. Selain memengaruhi sifat magnetik, ukuran juga akan memengaruhi sifat suatu material sehingga material yang sama, tetapi berbeda ukuran partikelnya akan memiliki sifat yang berbeda.

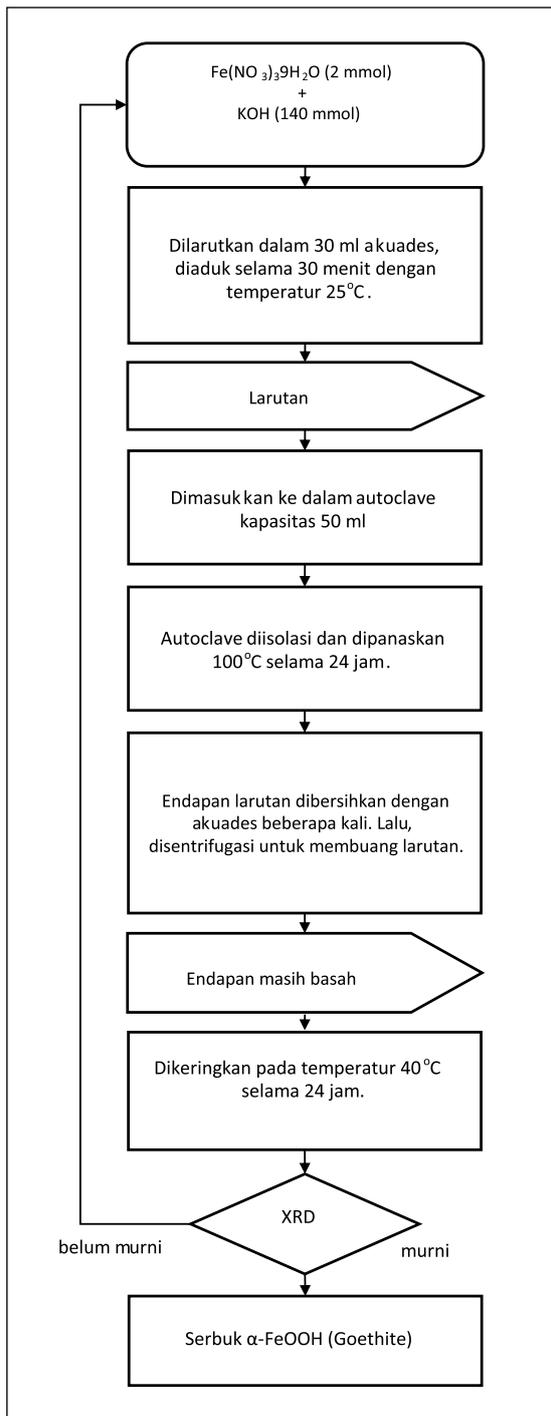
Proses terpenting dalam pertumbuhan kristal *goethite* adalah hidrolisis. Semakin lambat proses hidrolisis, semakin baik susunan kristal yang terbentuk. Pada proses tersebut, terdapat parameter yang memengaruhi pertumbuhan kristal, antara lain derajat keasaman (pH), material awal, temperatur, dan lamanya reaksi.

Terdapat banyak sekali teknik untuk mengarakterisasi material polikristalin. Teknik tersebut, antara lain difraksi *X-ray*, analisis termogravimetrik, spektroskopi inframerah, SEM, TEM, NMR, dan spektroskopi UV-Vis. Difraksi *X-ray* merupakan teknik yang paling cocok untuk analisis kuantitatif fase dari sebuah material.<sup>[14]</sup>

Sistem alat difraksi sinar X diperlihatkan oleh Gambar 2. Sinar X dipantulkan ke arah sampel, kemudian hasil pantulan akan dideteksi oleh detektor. Selama proses pengukuran, sampel akan terus berputar dan dipindai setiap  $0,02^\circ$  dari sudut  $10^\circ$  hingga  $90^\circ$ .



**Gambar 2.** Sistem Alat Difraksi *X-ray*



**Gambar 3.** Bagan Alir untuk Proses Sintesis *Goethite* Menggunakan Metode Hidrotermal

Proses analisis struktur kristal hasil pengukuran difraksi *X-ray* didapatkan melalui metode rietveld. Metode rietveld merupakan metode yang paling akurat dibandingkan metode lainnya karena merupakan proses pencocokan antara parameter model yang digunakan dalam perhitungan pola difraksi literatur dan hasil

observasi.<sup>[14]</sup> Analisis struktur kristal dengan menggunakan metode rietveld dapat ditentukan melalui beberapa parameter. Parameter tersebut, antara lain  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $\chi^2$ , dan  $GoF$ . Parameter tersebut akan menentukan sejauh mana kecocokan antara hasil literatur dan hasil pengukuran.

Fase dan struktur hasil analisis digunakan untuk menentukan parameter kisi, *space group*, posisi atom, dan arah orientasi kristal.

### 3. METODOLOGI

Metode hidrotermal dan metode pengadukan dibandingkan untuk menentukan cara optimum menghasilkan *goethite* yang memiliki tingkat kemurnian yang tinggi, morfologi nanopartikel, dan jumlah zat yang diproduksi oleh tiap-tiap metode.

Proses sintesis *goethite* menggunakan metode hidrotermal ditunjukkan oleh bagan alir pada Gambar 3.  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  dan  $KOH$  (Merck, pro analysis, Jerman) merupakan material awal yang digunakan pada metode sintesis hidrotermal.

Larutan diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik, lalu dimasukkan ke dalam *autoclave* yang diisi selama reaksi kimia berlangsung. *Autoclave* yang telah diisi oleh larutan ditempatkan pada *furnace* dengan temperatur 100°C selama 24 jam.<sup>[11]</sup>

Setelah proses reaksi selesai, larutan dikeluarkan dari *autoclave*, lalu disaring dan dibersihkan menggunakan akuades sebanyak minimal dua kali pembilasan. Endapan larutan dikeringkan selama 24 jam dalam keadaan temperatur 40°C. Pemberian temperatur di atas 40°C untuk proses pengeringan, fase kristal *hematite* ( $Fe_2O_3$ ) mulai tumbuh akibat penguapan  $H_2O$  yang berlebihan. Melalui metode ini, dihasilkan sebanyak 0,6 mg serbuk *goethite* berwarna kuning kecokelatan.

Gambar 4 menunjukkan bagan alir proses pembuatan *goethite* melalui metode pengadukan. Untuk sintesis melalui metode pengadukan, *goethite* dibuat melalui proses reaksi antara *ferric nitrate* dan *pottasium/sodium* dalam larutan akuades.<sup>[15]</sup> Material awal untuk pembuatan *goethite* dengan metode pengadukan memiliki kesamaan dengan proses sintesis menggunakan

metode hidrotermal, yaitu  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  di-reaksikan dengan larutan KOH sebanyak 20 ml.

Larutan dipanaskan dan diaduk pada tekanan atmosfer pada temperatur  $40^\circ\text{C}$  selama 72 jam,<sup>[15]</sup> selanjutnya didapatkan larutan berwarna kuning pucat. Endapan larutan dicuci menggunakan larutan pembilas, yaitu akuades sebanyak minimal dua kali untuk menghilangkan kandungan garam pada material. Endapan dikeringkan pada temperatur  $40^\circ\text{C}$ . Terdapat dua jenis *goethite* yang dihasilkan berdasarkan larutan pembilas endapannya yang selanjutnya dibilas menggunakan akuades.

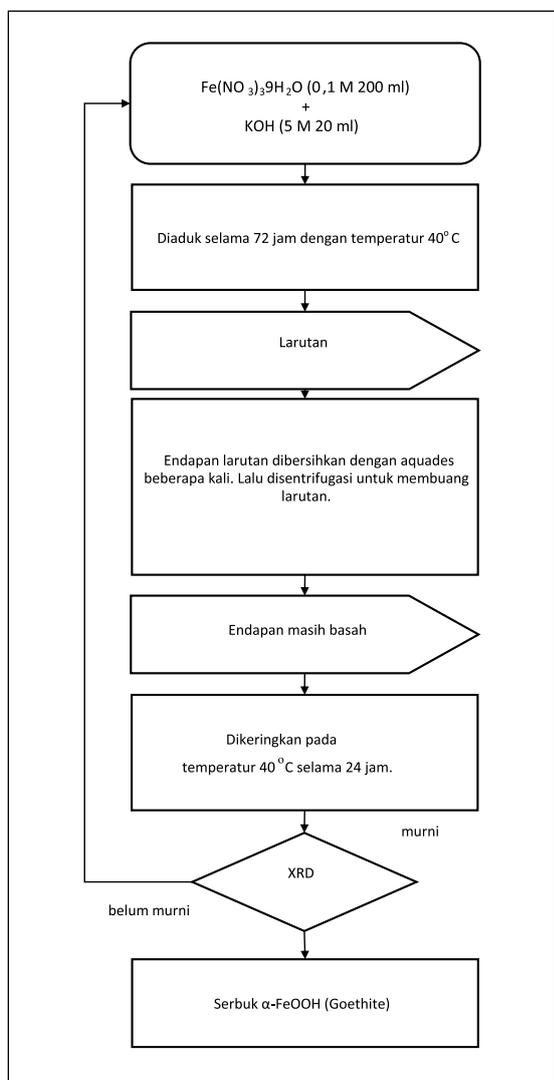
Struktur kristal *goethite* diukur menggunakan *D8 advanced Bruker diffractometer* yang ditunjukkan oleh Gambar 5 dan dioperasikan dengan radiasi  $\text{Cu-}\alpha$ . Sampel dipindai mulai

dari  $10^\circ$  sampai  $90^\circ$  dengan metode pindaian bertahap, dengan tahapan  $0,02^\circ$  setiap 2 sekon.

#### 4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengukuran difraksi *X-ray* ditunjukkan oleh Gambar 6. Gambar 6a menunjukkan hasil difraksi *X-ray* untuk *goethite* yang dibuat melalui metode hidrotermal, sedangkan Gambar 6b merupakan hasil pengukuran difraksi *X-ray* untuk *goethite* yang dibuat melalui metode pengadukan. Kedua hasil pengukuran memiliki puncak-puncak yang sama, kecuali pada puncak di sekitar  $25^\circ$  dan  $35^\circ$  pada hasil pengukuran *goethite* (ditandai dengan segitiga hitam) yang diproduksi melalui metode hidrotermal.

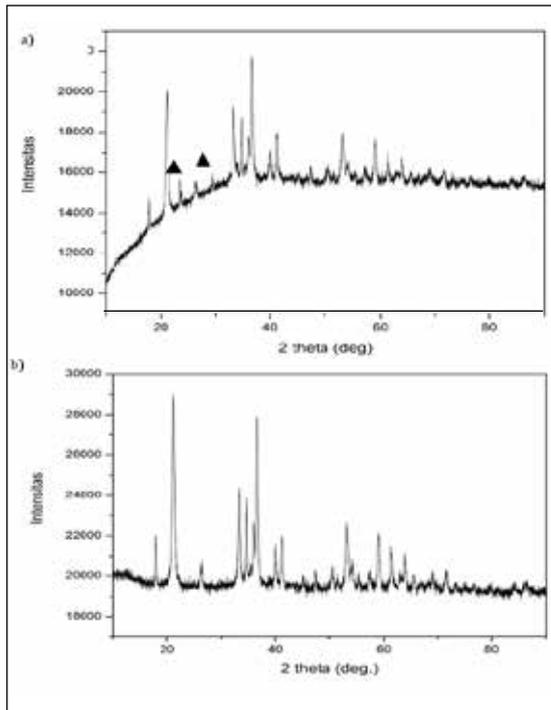
Pada Gambar 7, metode hidrotermal memperlihatkan bahwa tidak semua puncak yang terukur mengindikasikan struktur *goethite*, pada posisi  $25^\circ$  dan  $35^\circ$  yang diberi tanda bulat, terdapat puncak yang mengindikasikan tumbuhnya kristal lain, yakni *hematite* ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Kristal *hematite* terbentuk akibat proses dehi-



**Gambar 4.** Bagan Alir untuk Proses Sintesis *Goethite* Menggunakan Metode Pengadukan



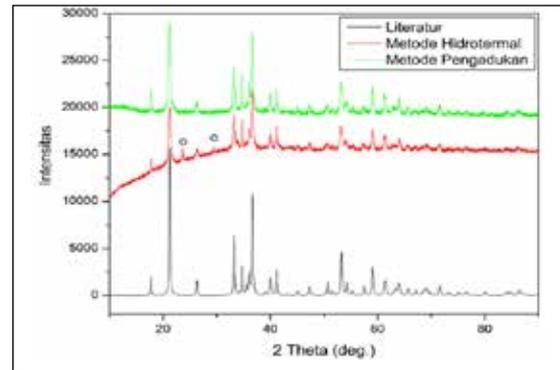
**Gambar 5.** *D8 Advanced Bruker Diffractometer*



**Gambar 6.** Hasil Pengukuran Difraksi X-ray  $\alpha$ -FeOOH yang Diproduksi Melalui (a) Metode Hidrotermal dan (b) Metode Pengadukan

drasi yang berasal dari temperatur reaksi yang terlalu tinggi. Pada pengukuran *goethite* yang diproduksi melalui metode pengadukan, seluruh puncaknya mengindikasikan bahwa *goethite* yang terbentuk memiliki kemurnian yang lebih tinggi dibandingkan metode hidrotermal.

Gambar 8 memperlihatkan hasil *refinement* pola difraksi X-ray untuk material yang disin-



**Gambar 7.** Perbandingan Hasil Difraksi X-ray *Goethite* yang Diproduksi Melalui Metode Hidrotermal dan Metode Pengadukan dengan *Goethite* JCPDS Nomor 29-0713.

tesis dengan metode hidrotermal. *Refinement* dilakukan melalui *software* FullProf dengan metode rietveld, hasil *refinement* diperlihatkan pada Tabel 1.

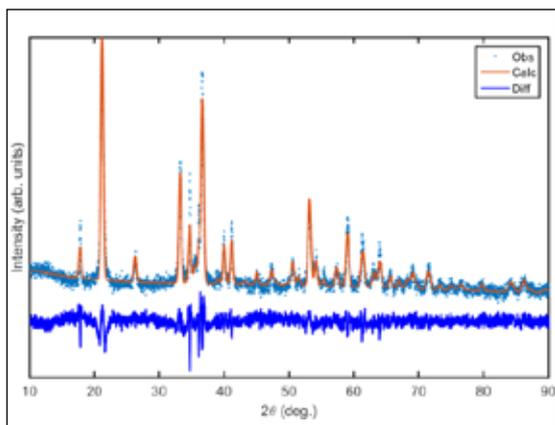
Hasil *refinement* material *goethite* yang disintesis melalui metode pengadukan menunjukkan kesesuaian dengan literatur JCPDS Nomor 29-0713; semua puncak mengindikasikan bahwa *goethite* memiliki struktur kristal *orthorombic* dengan *space group* *Pnma*. Puncak dengan intensitas tertinggi terletak pada sudut 21.179 (101) yang menunjukkan bahwa kristalinitas terorientasi pada arah (101). Parameter hasil *refinement* untuk kedua metode ditunjukkan pada Tabel 2.

**Tabel 1.** Hasil *Refinement* Data Difraksi X-ray  $\alpha$ -FeOOH Melalui Metode Pengadukan

Parameter				
$a = 9,951003 \text{ \AA}$	$b = 3,023039 \text{ \AA}$	$c = 4,621575 \text{ \AA}$		
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$		
Posisi Atom				
Atom	Wyckoff	x	y	z
Fe (x,y,z)	8 d	0,14950	0,25000	0,00321
O (x,y,z)	4 c	-0,19900	0,25000	-0,39900
O (x,y,z)	4 b	-0,05939	0,25000	0,28500
H (x,y,z)	4 a	-0,10100	0,25000	-0,09786

**Tabel 2.** Parameter Hasil *Refinement* untuk Kedua Metode

Metode	Parameter		
	Rwp	Rexp	GOF
Hidrotermal	99,1	0,809	122
Pengadukan	63,7	0,710	3,8

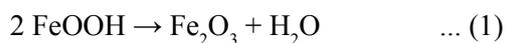


Ket.: Pola titik menunjukkan data hasil eksperimen, pola merah menunjukkan data hasil perhitungan, sedangkan pola biru menunjukkan diferensiasi antara hasil perhitungan dan hasil eksperimen.

**Gambar 8.** Pola Difraksi *X-ray*  $\alpha$ -FeOOH.

Indikator statistik yang mendefinisikan kesalahan yang terkait dengan tiap-tiap intensitas hasil pengukuran diperlihatkan oleh parameter Rwp. Parameter Rwp pada metode pengadukan lebih sedikit jika dibandingkan metode hidrotermal. Selain itu, nilai error pada proses pencocokan kurva atau parameter Rexp menunjukkan bahwa hasil metode pengadukan memiliki nilai *error* yang lebih kecil dibandingkan metode hidrotermal. Lalu, parameter lainnya pada metode rietveld adalah *goodness of fit* (GOF) yang menunjukkan bahwa hasil pengukuran metode pengadukan memiliki kecocokan kurva dengan kurva literatur.

Temperatur selama proses reaksi menentukan kemurnian *goethite*, karena *goethite* cukup mudah bertransformasi menjadi jenis iron oksida lainnya yang menyebabkan *goethite* dapat diaplikasikan sebagai prekursor. Pada metode hidrotermal, terdapat beberapa puncak *hematite* yang merupakan akibat dari temperatur reaksi yang cukup tinggi dibandingkan dengan metode pengadukan. *Hematite* didapatkan melalui proses dehidrasi pada material  $\alpha$ -FeOOH melalui pemanasan dengan skema (1) berikut.



Selain memengaruhi kemurnian *goethite*, ukuran partikel pun dipengaruhi oleh metode yang digunakan untuk memproduksi *goethite*.

Ukuran partikel akan berpengaruh pada sifat magnetik dari material yang dihasilkan. Semakin kecil ukuran partikel, semakin kecil pula Temperatur Neel ( $T_N$ ). Ukuran partikel sebesar 15–20 nm memperlihatkan adanya sifat superparamagnetik pada temperatur ruang, sedangkan ukuran partikel di bawah 8 nm, sifat superparamagnetik terlihat pada temperatur 77K.<sup>[3]</sup>

Morfologi *goethite* dipelajari sebagai kontribusi untuk pengaplikasian *goethite* dalam berbagai bidang. Kedua metode memperlihatkan morfologi yang berbeda satu sama lain. Penelitian mengenai morfologi *goethite* yang diproduksi melalui metode hidrotermal memperlihatkan bentuk jarum dengan lebar sekitar 55 nm dan panjang sekitar 200 nm.<sup>[11]</sup> Pada metode pengadukan, morfologi yang dihasilkan adalah partikel yang berbentuk bundar dengan rata-rata diameter sekitar 30 nm.<sup>[15]</sup>

## 5. KESIMPULAN

*Goethite* yang diproduksi melalui metode pengadukan lebih efektif untuk menghasilkan nanopartikel *goethite* dengan kemurnian yang cukup tinggi dibandingkan metode hidrotermal. Hal ini didasarkan pada hasil proses *refinement* menggunakan metode rietveld yang menunjukkan nilai *goodness of fit* (GOF) pada metode pengadukan lebih kecil dibandingkan metode hidrotermal.

Nanopartikel lebih banyak diaplikasikan karena luas permukaan kontak yang lebih besar serta morfologinya yang dapat mengoptimalkan penggunaan *goethite* dalam berbagai aplikasi.

## 6. UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dr. Veinardi Suendo dan Dr. Rahmat Hidayat atas ijin penggunaan fasilitas Laboratorium Kimia Fisik Material Jurusan Kimia dan Laboratorium Fotonik Jurusan Fisika Institut Teknologi Bandung.

## 7. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Amine, K., H. Yasuda, dan M. Yamachi. 1999. " $\beta$ -FeOOH, A New Positive Electrode Material for Lithium Ion Secondary Batteries". *Journal of Power Sources* 81: 221–223.
- [2] Gualtieri, Alessandro F., dan Paolo. Venturelli. 1999. "In Situ of Goethite- Hematite Phase Transformation by Real Time Synchrotron Powder Diffraction". *American Mineralogist* 84: 895–904.
- [3] Cornell, Rochelle M., & Udo Schwertmann. 2003. *The Iron Oxides (Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses)*. Weinheim: Wiley.
- [4] Sharrock, M. P., dan R. E. Bodnar. 1985. Magnetic Materials for Recording: An Overview with Special Emphasis on Particles (Invited). *J. Appl. Phys.* 57(8): 3919–3924.
- [5] Brown, A. C., J. S. Hargreaves, dan B. Rijniersce. 1998. "A Study of The Structural and Catalytic Effects of Sulfation on Iron Oxide Catalysts Prepared from Goethite and Ferrihydrite Precursors for Methane Oxidation". *Catalysis Letter* 53(1): 7–13.
- [6] Chen, Dhenzi., Guang Sheng Wang, He. Shuhai, Jia Liu, L.in Guo, dan Mao-ShengS. C. Cao. 2013. "Controllable Fabrication of Mono-Dispersed RGO-Hematite Nanocomposites and Their Enhanced Wave Absorption Properties". *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2019): 5996–6003.
- [7] Lee, G. H., S. H. Kim, B. J. Choi, dan S. H. Huh. 2004 "Magnetic Properties of Needle-like  $\alpha$ -FeOOH and  $\gamma$ -FeOOH Nanoparticles". *Journal of The Korean Physical Society* 45: 1019–1024.
- [8] Silva, Rodrigo de A., Carmen. D. Castro, Carlos. O. Peter, dan I.vo A. Scheinder. 2011. "Production of Iron Pigments (Goethite and Hematite) from Acid Mine Drainage". *Mine Water-Managing the Challenges: Germany: Aachen*. p. 469–473.
- [9] Llavona, A., A. Prados, V. Velasco, P. Crespo, C. Sanchez, dan L. Perez. 2013. "Electrochemical Synthesis and Magnetic Properties of Goethite Single Crystal Nanowires". *Cryst. Eng. Comm.* 15(24): 4905–4909.
- [10] Nayak, Rangadhar, dan J. Rajagopala. Rao. "Synthesis of Active Goethite and Maghemite from Scrap Ion Source". *Journal of Scientific and Industrial Research* 64: 35–40.
- [11] Ou, Ping, Gang. Xu, Zhaohui. Ren, Xiaohong. Hou, dan G.aorong Han. 2008. "Hydrothermal Synthesis and Characterization of Uniform  $\alpha$ -FeOOH Nanowires in High Yield". *Materials Letter* 62: 914–917.
- [12] Goya, G. F., M. Veith, R. Rapalavicuite, H. Shen, dan S. Mathur. 2005. "Thermal Hysteresis of Spin Reorientation at Morin Transition in Alkoxide Derived Hematite Nanoparticles". *Appl. Phys. A*, 80: 1523–1526.
- [13] Montes-Hernandez, G., P. Beck, F. Renard, E. Quirico, B. Lanson, dan R. Chiriatic, dan N. Findling. 2011. "Fast Precipitation of Acicular Goethite from Ferric Hydroxide Gel under Moderate Temperature (30° dan 70°C)". *Cryst. Growth* 11: 2264–2272.
- [14] Kniess, Claudia T., J.oao C. Dde Lima, dan Patricia B. Prates. 2012. "The Quantification of Crystalline Phases in Materials: Applications of Rietveld Method". *Sintering-Methods and Products*. Volodymyr Shatokha (Ed.). Diakses pada 12 Januari 2016.
- [15] Zhang, Hengzhong, Meredith. Bayne, Sandra Fernando, Benjamin. Legg, Mengqiang. Zhu, R. Lee Penn, dan Jillian F. Banfield. 2011. "Size-Dependent Bandgap of Nanogoethite". *The Journal of Physical Chemistry C* 115: 17704–17710.