BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis Fe₃O₄

Fe₃O₄ disintesis dengan perbandingan mol FeCl₃.6H₂O dan FeCl₂.4H₂O 2:1. Digunakan metode kopresipitasi untuk mesintesis Fe₃O₄, dengan menambahkan NaOH sebagai pemberi suasana basa yang berfungsi sebagai pengendap diberikan sampai mencapai pH 10. pH larutan pada sintesis Fe₃O₄ dengan metode kopresipitasi mempunyai peranan penting dalam pertumbuhan partikel Fe₃O₄ dan sebagai medium basa yang sesuai untuk menghasilkan Fe₃O₄ dengan ukuran dan morfologi tertentu. Fe₃O₄ yang terbentuk dari metode kopresipitasi memiliki morfologi berbentuk bulat (Permana dkk, 2017).



Gambar 8. Hasil Sintesis Fe₃O₄

Apabila dilihat dari Gambar 8 diketahui bahwa Fe₃O₄ yang didapatkan berwarna hitam dan bila diberikan magnet eksternal, dapat tertarik menuju magnet eksternal. Hal ini dikarenakan Fe₃O₄ bersifat superparamagnetik, dimana akan menunjukkan sifat magnetiknya ketika diberi medan magnet luar.

4.2 Sintesis komposit CaO/Fe₃O₄

Sintesis komposit CaO/Fe₃O₄ didapatkan dengan mencampurkan FeCl₃.6H₂O, FeCl₂.4H₂O dan CaO dengan perbandingan berat antara CaO dan Fe₃O₄ 1:1. Sintesis komposit CaO/Fe₃O₄ bertujuan untuk mendapatkan material baru dengan karakteristik memiliki sifat kemagnetan. Komposit CaO/Fe₃O₄ dibuat dengan menggunakan metode kopresipitasi, yang didasarkan pada pengendapan lebih dari satu senyawa secara bersama-sama. Penambahan NaOH sampai pH 10 bertujuan untuk membentuk endapan, karena pada suasana basa Fe₃O₄ terbentuk (Muflihatun dkk, 2015).



Gambar 9. Komposit CaO/Fe₃O₄

Komposit CaO/Fe₃O₄ yang didapatkan berwarna coklat kehitaman dan bersifat magnetik yang dapat dilihat pada Gambar 9. Komposit CaO/Fe₃O₄ berwarna coklat kehitaman, karena CaO yang berwarna putih dan Fe₃O₄ yang berwarna hitam berubah menjadi coklat kehitaman. Komposit CaO/Fe₃O₄ secara kasat mata dikatakan berhasil disintesis bila dapat ditarik oleh magnet eksternal. Hal ini dikarenakan CaO/Fe₃O₄ mempunyai sifat superparamagnetik, yang mana sifat ini berasal dari Fe₃O₄ yang terbentuk.

4.3 Penentuan Point Zero of Charge (pHpzc)

Point zero of charge (pHpzc) merupakan ukuran dari pergerakan ion H⁺ dari dan menuju permukaan adsorben. Titik potong dari pH awal dan pH akhir mengindikasikan tidak ada pergerakan dari ion H⁺ dan adsorben berada pada kondisi netral, sehingga adsorben tidak akan memberikan pengaruh pada perubahan pH lagi. Keadaan pH dimana ion H⁺ tidak bergerak diantara adsorben dinamakan pHpzc (Krisbiantoro dkk, 2017). Gambar 10 menunjukkan pHpzc komposit CaO/Fe₃O₄ berada pada pH 8,6.



Gambar 10. Kurva pHpzc CaO/Fe₃O₄

Menurut Wardiyati dkk, (2011) apabila pH larutan berada dibawah pHpzc maka permukaan adsorben bermuatan positif, sedangkan bila pH larutan berada diatas pHpzc maka permukaan adsorben bermuatan negatif. Zat warna *congo red* merupakan zat warna anionik, dan didapatkan pH dari *congo red* yaitu pH 6,1. Sehingga, pH *congo red* tidak perlu diatur lagi, karena pH larutan telah berada di bawah pHpzc komposit CaO/Fe₃O₄.

4.4 Hasil Karakterisasi CaO Murni, Fe3O4 dan CaO/Fe3O4 menggunakan XRD

Melalui karakterisasi XRD maka akan didapatkan sudut difraksi dan intensitas puncak yang akan dibandingkan dengan JCPDS serta ukuran kristal melalui perhitungan dengan rumus *Debye-Scherer* pada persamaan (1). Berdasarkan Gambar 11 dan Tabel pola difraksi pada CaO murni menunjukkan adanya puncak dari Ca(OH)₂ pada 2θ = 28,65; 34,06; 47,09 dan 50,77. Hal ini dapat terjadi karena CaO sangat reaktif sehingga, ketika CaO berinteraksi dengan uap air (H₂O) dalam udara akan menghasilkan Ca(OH)₂.



Gambar 11. Pola difraksi CaO, Fe₃O₄ dan CaO/Fe₃O₄

JCPDS	Material	20					
82-1690	CaO	32,59	37,75	53,54	64,1	67,76	
65-3107	Fe ₃ O ₄	30,50	35,51	43,32	53,71	57,21	62,94
Hasil Penelitian	CaO	28,65	34,06	47,09	50,77	64,28	
	Fe ₃ O ₄	30,19	35,58	43,21	53,73	-	62,81
	CaO/ Fe ₃ O ₄	29,37	30,19	35,62	43,19	53,72	57,18

Tabel 2. Sudut difraksi hasil penelitian dibandingkan dengan JCPDS

Pola difraksi Fe₃O₄ dapat dilihat pada Gambar 11 dan Tabel 2 dimana puncakpuncak tersebut sesuai dengan JCPDS No.65-3107, yang menandakan Fe₃O₄ berhasil disintesis. Berdasarkan JCPDS No.65-3107 Fe₃O₄ memiliki struktur kristal kubik spinel. CaO memiliki struktur kubik berdasarkan JCPDS No.82-1690. Apabila dilihat dari Gambar 12 dan Tabel 2 komposit CaO/Fe₃O₄ menunjukkan pola difraksi Fe₃O₄, dimana terdapat puncak $2\theta = 35,62$ yang sangat khas untuk Fe₃O₄. Tetapi pada hasil karakterisasi XRD dari komposit CaO/Fe₃O₄ tidak menunjukkan adanya pola difraksi dari CaO.

Hal ini disebabkan karena pada komposit CaO/Fe₃O₄ lebih didominasi oleh Fe₃O₄ daripada CaO, sehingga pola difraksi dari komposit CaO/Fe₃O₄ tidak menunjukkan sudut 2θ dari CaO dan hanya menunjukkan sudut 2θ dari Fe₃O₄ saja. Ukuran kristal Fe₃O₄ dari komposit CaO/Fe₃O₄ dapat dilihat pada Tabel 3 dimana Fe₃O₄ memiliki ukuran kristal sebesar 28,23 nm.

Tabel 3. Ukuran kristal Fe₃O₄ dari komposit CaO/Fe₃O₄ dan CaO murni

Material	Ukuran kristal		
	Rata-rata (nm)		
CaO	9,39		
Fe ₃ O ₄	28,23		

4.5 Hasil Karakterisasi CaO/Fe3O4 Menggunakan BET

Karakterisasi BET digunakan untuk melihat karakteristik dari permukaan komposit CaO/Fe₃O₄, yaitu luas permukaan. Luas permukaan dapat mempengaruhi proses adsorpsi. Semakin luas permukaan adsorben, maka makin banyak adsorbat yang teradsorpsi. Berdasarkan hasil karakterisasi BET didapatkan luas permukaan komposit CaO/Fe₃O₄ sebesar 110,546 m²/g.

Khoo dan Esmaeili (2018) juga telah melakukan karakterisasi BET pada CaO/Fe₃O₄ dimana CaO yang digunakan berasal dari cangkang telur ayam. Luas permukaan yang didapatkan sebesar 71,23 m²/g. Penelitian Tamjidi dan Esmaeili (2019) didapatkan luas permukaan CaO/Fe₃O₄/SDS sebesar 36,47 m²/g. Apabila dibandingkan dengan dua penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa komposit CaO/Fe₃O₄ yang berasal dari CaO murni mempunyai luas permukaan yang lebih besar.

4.6 Hasil Karakterisasi CaO/Fe₃O₄ Menggunakan FTIR

Komposit CaO/Fe₃O₄ sebelum adsorpsi dan CaO/Fe₃O₄ setelah adsorpsi dikarakterisasi menggunakan FTIR yang bertujuan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat pada komposit. Hasil karakterisasi komposit CaO/Fe₃O₄ sebelum adsorpsi pada Gambar 13 menunjukkan gugus fungsi –OH pada bilangan gelombang 3408,22 cm⁻¹ yang diduga berasal dari dan air. Gugus O-C-O berada pada bilangan gelombang 1625,99; 1444,68 dan 1409,96 cm⁻¹, gugus O-C-O berasal dari karbonat yang merupakan pengotor dari CaO. Gugus Fe-O berada pada bilangan gelombang 561,29 dan 584,43 cm⁻¹.

Terdapat serapan tajam pada bilangan gelombang 873,75 cm⁻¹ yang merupakan gugus fungsi dari Ca-O. Hal ini menandakan bahwa komposit CaO/Fe₃O₄ telah terbentuk. Dapat dilihat pada Gambar 12 bahwa komposit CaO/Fe₃O₄ setelah adsorpsi menunjukkan puncak serapan baru, yaitu pada bilangan gelombang 1174,65 cm⁻¹ yang merupakan gugus fungsi dari S-O yang berasal dari senyawa sulfonat pada zat warna *congo red*. Kemudian pada bilangan gelombang 1226,73 cm⁻¹ menunjukkan gugus fungsi C-N yang berasal dari amina primer pada zat warna *congo red*.



Gambar 12. Hasil karakterisasi FTIR sebelum dan sesudah adsorpsi

Berdasarkan hasil karakterisasi FTIR yang didapatkan maka dapat disimpulkan bahwa proses adsorpsi zat warna *congo red* menggunakan komposit CaO/Fe₃O₄ telah berhasil dilakukan. Hal ini dapat dilihat dari munculnya gugus fungsi S-O dan C-N pada hasil karakterisasi FTIR setelah terjadinya adsorpsi yang menandakan *congo red* telah teradsorpsi dan berikatan dengan komposit CaO/Fe₃O₄.

4.7 Karakterisasi Komposit CaO/Fe3O4 dan Fe3O4 Menggunakan VSM

Komposit CaO/Fe₃O₄ dan Fe₃O₄ dikarakterisasi menggunakan VSM untuk mengetahui sifat magnetiknya. Kurva histerisis VSM dari komposit CaO/Fe₃O₄ dan Fe₃O₄ dapat dilihat pada Gambar 13. Berdasarkan kurva histerisis VSM, nilai magnetisasi saturasi dari komposit CaO/Fe₃O₄ lebih kecil daripada Fe₃O₄, dimana nilai magnetisasi komposit CaO/Fe₃O₄ sebesar 65 emu/g. Dibandingkan dengan nilai magnetisasi saturasi dari Fe₃O₄ sebesar 91 emu/g. Penurunan sifat magnet dari komposit CaO/Fe₃O₄ terjadi, karena CaO merupakan bahan yang tidak memiliki sifat magnetik.

Ketika CaO disintesis bersamaan dengan precursor FeCl₃.6H₂O dan FeCl₂.4H₂O untuk membentuk Fe₃O₄ yang memiliki sifat magnetik, akan terjadi penurunan nilai magnetisasi saturasi ketika komposit terbentuk. Gambar 14 merupakan kurva histerisis untuk bahan superparamagnetik (Tebriani, 2019).

Superparamagnetik adalah keteraturan sifat magnetik bahan yang terjadi ketika ada medan magnet luar. Sifat ini timbul pada bahan magnetik yang mempunyai ukuran partikel kecil sampai nano.



Gambar 13. Kurva histerisis VSM Komposit CaO/Fe₃O₄ dan Fe₃O₄

4.8 Penentuan Variasi Waktu Kontak Pada Kondisi Optimum

Variasi waktu dilakukan untuk mengetahui waktu optimum dari komposit CaO/Fe₃O₄ untuk menyerap zat warna *congo red* secara optimum. Komposit CaO/Fe₃O₄ sebanyak 0,1 g dimasukkan ke dalam zat warna *congo red* 50 mg/L sebanyak 25 mL dengan dengan variasi waktu kontak 10, 20, 30, 40, 50 dan 60 menit.. Data adsorpsi terhadap pengaruh waktu kontak dapat dilihat pada Lampiran 12.



Gambar 14. Kurva pengaruh variasi waktu kontak

Waktu kontak optimum untuk adsorpsi *congo red* berada pada menit ke 50 dengan daya serap sebesar 12,24 mg/g dan %efisiensi penyerapan 98%. Bila dilihat dari Gambar 14 dapat dilihat bahwa, semakin lama waktu kontak semakin besar pula daya serap. Hal ini dikarenakan, pada waktu kontak awal, permukaan adsorben masih memiliki pori-pori yang kosong, sehingga semakin tinggi kecenderungan larutan zat warna untuk terserap ke adsorben. Jumlah zat warna yang terserap ke adsorben semakin meningkat, seiring bertambahnya waktu kontak hingga mencapai titik kesetimbangan. Ketika telah mencapai waktu kontak optimum, terjadi penurunan daya serap. Daya serap menurun, disebabkan pada saat mencapai titik kesetimbangan, permukaan adsorben telah terpenuhi oleh zat warna, sehingga adsorben mengalami kejenuhan dan tidak dapat lagi menyerap zat warna (Herawati dkk, 2018).

4.9 Kinetika Adsorpsi Komposit CaO/Fe₃O₄

red

Untuk mengetahui laju adsorpsi yang terjadi pada adsorben terhadap adsorbat yang dipengaruhi oleh waktu digunakan lah kinetika adsorpsi. Kinetika adsorpsi diperoleh dengan menggunakan persamaan pseudo orde satu dan pseudo orde dua dari persamaan 5 dan 6. Berdasarkan nilai koefisien koorelasi (R²) dari persamaan empiris yang diperoleh, maka dapat ditentukan kinetika adsorpsi yang sesuai untuk komposit CaO/Fe₃O₄ terhadap *congo red* (perhitungan dapat dilihat pada lampiran 13).

Model Kinetika	Parameter	Komposit CaO/Fe ₃ O ₄
Pseudo first order	Qe eksperimen (mg/g)	12,24
	Qe perhitungan (mg/g)	1,07
	K_1 (min ⁻¹)	0,02
	\mathbb{R}^2	0,661
Pseudo second order	Qe eksperimen (mg/g)	12,24
	Qe perhitungan (mg/g)	12,24
	K ₂ (g/mg.menit)	0,12
	\mathbb{R}^2	0,9992

Tabel 4.	Data	parameter	kinetika	adsorpsi	komposit	CaO/Fe_3O_4	terhadap	congo

Melalui Tabel 4 dapat dilihat bahwa Pseudo orde dua lebih cocok digunakan sebagai kinetika adsorpsi komposit CaO/Fe₃O₄ terhadap *congo red*. Hal ini karena nilai koefisien koorelasi (R²) pseudo orde dua bernilai 0,9992 yang mana mendekati nilai 1. Laju reaksi dari kinetika adsorpsi komposit CaO/Fe₃O₄ terhadap *congo red* dilihat dari parameter K₂ yang bernilai 0,12 g/mg.menit, nilai Q_e eksperimen sebesar 12,24 mg/g dan Q_e perhitungan sebesar 12,24 mg/g.

4.10 Penentuan Konsentrasi Pada Kondisi Optimum

Penelitian ini menggunakan variasi konsentrasi untuk mengetahui konsentrasi optimum dari zat warna yang akan diadsorpsi oleh komposit CaO/Fe₃O₄. Dengan menambahkan 0,1 g CaO/Fe₃O₄ kedalam larutan *congo red* sebanyak 25 mL dengan variasi konsentrasi 25, 50, 75, 100, 110, 125, 150, 175, 200, 225, 250, dan 300 ppm pada waktu kontak 50 menit. Data variasi konsentrasi akan digunakan untuk menentukan isoterm adsorpsi dan data adsorpsi terhadap pengaruh konsentrasi dapat dilihat pada Lampiran 14. Grafik pengaruh konsentrasi terhadap adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 15.

Konsentrasi optimum dari *congo red* adalah 225 mg/L dengan daya serap sebesar 45,16 mg/g dan %efisiensi penyerapan sebesar 80,25%. Terlihat dari Gambar 15 bahwa semakin tinggi konsentrasi maka semakin besar pula daya serap dari CaO/Fe₃O₄, hal ini dapat terjadi karena permukaan adsorben yang pada awalnya kosong mulai terisi dengan zat warna yang terserap.



Gambar 15. Kurva pengaruh variasi konsentrasi

Seiring dengan meningkatnya zat warna yang terserap, maka semakin sedikit pula sisi permukaan adsorben yang kosong sampai permukaan adsorben tidak dapat lagi menyerap zat warna lalu mencapai titik optimum dan terjadi kesetimbangan. Kesetimbangan terjadi karena adsorben telah terpenuhi oleh adsorbat dan tidak dapat lagi mengadsorpsi.

4.11 Isoterm Adsorpsi

Berdasarkan variasi konsentrasi maka dapat ditentukan isotherm adsorpsi yang digunakan pada komposit CaO/Fe₃O₄. Isoterm adsorpsi dengan model persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dan Langmuir digunakan untuk menjelaskan proses adsorpsi yang terjadi. Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dapat menentukan nilai konstanta isoterm Freundlich (K_r) dan nilai derajat kebebasan adsorpsi (n), sedangkan persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat menetukan nilai konstanta isoterm Langmuir (K_L) dan nilai kapasitas adsorpsi maksimum adsorben (Q_m) yang mana persamaan ini dapat dilihat pada Lampiran 15.

Melalui Tabel 5 dapat dilihat bahwa nilai koefisien koorelasi (\mathbb{R}^2) yang mendekati angka 1 adalah persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dimana mempunyai nilai $\mathbb{R}^2 = 0,9942$. Kapasitas adsorpsi larutan zat warna *congo red* sebesar 46,948 mg/g. Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir yang lebih sesuai digunakan untuk isoterm adsorpsi komposit CaO/Fe₃O₄ terhadap *congo red*. Langmuir menggambarkan bahwa adsorpsi terjadi pada lapisan monolayer yang homogen (Nafsiyah dkk, 2017).

Model Isoterm	Parameter	Komposit CaO/Fe ₃ O ₄
Langmuir	$Q_m (mg/g)$	46,95
	$K_L(L/mg)$	0,16
	\mathbb{R}^2	0,9942
Freundlich	n	3,43
	1/n	0,29
	$K_r(mg/g)$	13,36
	\mathbb{R}^2	0,9443

Tabel 5. Data parameter isoterm adsorpsi komposit CaO/Fe₃O₄ terhadap congo red

Untuk menentukan isoterm Langmuir atau Freundluich yang digunakan dalam suatu penelitian, dilihat juga dari nilai 1/n. Nilai 1/n sama dengan 0 menunjukkan adsorben memiliki nilai heterogenitas yang tinggi. Nilai 1/n lebih rendah dari satu menunjukkan model isoterm Langmuir normal. Nilai 1/n lebih tinggi dari satu menunjukkan model isoterm kooperatif (mengikuti isoterm Langmuir dan Freundlich). Tabel 5 menunjukkan nilai 1/n untuk komposit CaO/Fe₃O₄ sebesar 0,29 yang menyatakan nilai 1/n yang didapat kurang dari 1. Dapat disimpulkan bahwa penelitian ini mengikuti model isoterm Langmuir (Lazim dkk, 2018).

4.12 Penentuan Suhu Pada Kondisi Optimum

Variasi suhu dilakukan dalam penelitian ini untuk mengetahui suhu optimum dari komposit CaO/Fe₃O₄ dalam menyerap *congo red*. Sebanyak 0,1 g CaO/Fe₃O₄ dimasukkan kedalam larutan *congo red* 25 mL dengan konsentrasi 225 ppm dan waktu kontak 50 menit, serta variasi suhu 30, 40, 50, 60 dan 70 °C. Data variasi suhu akan digunakan untuk menentukan termodinamika dan data adsorpsi terhadap pengaruh suhu dapat dilihat pada (Lampiran 16). Grafik pengaruh suhu terhadap adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 16.



Gambar 16. Kurva pengaruh variasi suhu

Berdasarkan Gambar 16 dapat dilihat bahwa terjadi kenaikan daya serap sampai pada kondisi optimum, lalu terjadi penurunan daya serap. Suhu optimum

dari CaO/Fe₃O₄ dalam mengadsorpsi *congo red* adalah 50 °C dengan daya serap sebesar 55,53 mg/g dan %efisiensi penyerapan 98,59%. Suhu yang tinggi dapat menyebabkan energi kinetik partikel zat meningkat dan mengakibatkan semakin banyak terjadinya tumbukan efektif, sehingga mempercepat proses adsorpsi zat warna. Dapat dilihat pada Gambar 16 semakin meningkatnya suhu maka semakin banyak pula *congo red* yang terserap oleh CaO/Fe₃O₄. Semakin tinggi suhu maka akan semakin besar pula energi kinetiknya sehingga partikel-partikel zat didalam larutan bergerak lebih cepat. Mengakibatkan, kemampuan interaksi anatar adsorben dan adsorbat berkurang, sehingga terjadi penurunan daya serap (Widiastuti dkk, 2019)

4.13 Studi Termodinamika

Berdasarkan variasi suhu, maka dapat ditentukan isotherm adsorpsi yang terjadi. Penentuan parameter termodinamika, seperti entalpi (Δ H°), entropi (Δ S°) dan energi bebas Gibbs (Δ G°) penting untuk memperkirakan dari sudut pandang termodinamika, apakah prosesnya menguntungkan atau tidak, menilai spontanitas sistem dan memastikan apakah proses adsorpsi yang terjadi bersifat eksotermik atau endotermik. Persamaan entalpi (Δ H°), entropi (Δ S°) dan energi bebas Gibbs (Δ G°) dapat dilihat pada Lampiran 17.

T (K)	$\Delta H (kJ/mol)$	ΔS (J/K.mol)	ΔG (kJ/mol)
303			-4,72
313			-6,19
323	39,77	0,15	-7,65
333			-9,12
343			-10,59

 Tabel 6. Data persamaan termodinamika adsorpsi komposit CaO/Fe₃O₄ terhadap

 congo red

Tabel 6 menunjukkan hasil termodinamika adsorpsi komposit CaO/Fe₃O₄ terhadap *congo red*, dimana didapatkan nilai entalpi sebesar 39,77 kJ/mol. Nilai entalpi yang bernilai positif menunjukkan bahwa adsorpsi berlangsung secara endotermik. Entropi bernilai sebesar 0,15 J/K.mol, nilai positif dari entropi mengindikasikan terjadinya peningkatan ketidakteraturan selama proses adsorpsi

(Widiastuti dkk, 2019). Energi bebas gibbs bernilai negatif menandakan bahwa adsoprsi terjadi secara spontan, serta energi bebas gibbs semakin meningkat seiring dengan meningkatnya suhu.

Jenis adsorpsi dapat dibedakan berdasarkan nilai energi bebas Gibbs dan nilai entalpi. Nilai ΔG° pada rentang -20 sampai 0 kJ/mol menandakan adsorpsi fisika dan nilai ΔG° pada rentang -80 sampai -400 kJ/mol menandakan adsorpsi kimia (Neolaka *et al.*, 2019). Nilai perubahan entalpi antara 84 – 420 kJ/mol untuk adsorpsi kimia. Adsorpsi fisika memiliki nilai perubahan entalpi kurang dari 84 kJ/mol (Yaneva *et al.*, 2012). Sehingga, dilihat dari nilai entalpi dan energi bebas Gibbs, adsorpsi terjadi secara fisika.