



SINTESIS DAN KARAKTERISASI KOMPOSIT ZERO VALENCE IRON (ZVI) TEREMBANKAN PADA CARBOXYMETHYL CELLULOSE (CMC) SEBAGAI PEREDUKSI ION TEMBAGA (Cu^{2+})

Anita Sari, Endaruji Sedyadi*

Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta
Jl. Marsda Adisucipto Yogyakarta 55281 Telp. +62-274-540971
Email: endaruji@yahoo.com*

Abstrak. Telah disintesis komposit zero valent iron (ZVI)-carboxymethyl cellulose (CMC) yang digunakan untuk reduksi dan adsorpsi pada logam berat Cu^{2+} . Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakterisasi komposit yang terbentuk antara CMC dengan partikel besi dan karakter proses remediasi logam Cu^{2+} . Sintesis komposit ZVI-CMC tanpa menggunakan atmosfer N_2 dengan perbandingan konsentrasi $\text{Fe}^{2+}/\text{BH}_4^-$ sebesar 1:3, variasi konsentrasi CMC sebesar 0,1, 0,2 dan 0,3w/v%, pH 6 dan suhu sintesis dan 220C. Karakterisasi FT-IR menunjukkan kestabilan ikatan antara CMC dengan partikel besi pada variasi CMC sebesar 0,2w/v% dengan pergeseran bilangan gelombang dari gugus -OH CMC sebesar 3425,58 cm^{-1} menjadi 3302,13 cm^{-1} untuk sampel tanpa pengeringan, kemudian karakterisasi XRD menunjukkan bahwa partikel ZVI (Fe^0) yang terbentuk dari proses sampel tanpa pengeringan dan sampel kering memiliki karakter kristalinitas yang rendah pada puncak secara berurutan sebesar 2θ : 65,10 dan 44,90 serta terbentuknya senyawa oksida besi dan senyawa lain. TEM menginformasikan bahwa ukuran dari ZVI serta senyawa magnetik (atau oksida besi) serta pengukuran kristalisasi ZVI maupun senyawa magnetik (atau oksida besi) berada dalam ukuran < 2 nanometer. Aplikasi komposit ZVI-CMC ini dilakukan pada titik optimum pH 4, waktu kontak sebesar 6 jam dan massa komposit ZVI-CMC sebesar 0,35 gram. Hasil reduksi dan adsorpsi larutan Cu^{2+} mengalami deaktivasi yang ditunjukkan oleh dua puncak pada 2θ : 44,70 dan 65,10 disertai dengan penurunan kristalinitas senyawa magnetik atau senyawa oksida besi.

Kata kunci: CMC, ZVI, reduksi, adsorpsi, remediasi, dan deaktivasi.

This publication is licensed under a



Pendahuluan

Perkembangan dunia industri tentu tidak lepas dari proses produksi. Disisi lain limbah yang dihasilkan dapat menimbulkan masalah pencemaran lingkungan air yang berkelanjutan apabila tidak segera ditangani. Limbah industri pada umumnya terdiri dari bahan organik maupun anorganik. Limbah organik merupakan limbah yang dapat membusuk disebabkan oleh bakteri patogen yang berkembang dengan sangat baik dalam lingkungan air. Limbah anorganik merupakan limbah yang sukar membusuk dan sulit didegradasi oleh mikroorganisme yang dapat menyebabkan jumlah ion logam bertambah dalam lingkungan air. Buangan limbah anorganik dari industri pada umumnya berupa unsur-unsur logam berat (Hg, Pb, Co, Cu, Zn) (Wisnu, 1994).

Adapun jenis industri penghasil limbah anorganik diantaranya industri tekstil berupa buangan limbah cair yang mengandung tembaga (Cu), krom (Cr) dan seng (Zn) yang digunakan dalam proses pewarnaan atau percetakan (Smith, 1988), industri pertambangan Cu, industri galangan kapal dan lain-lain (Palar, 1994). Menurut Palar (1994) bahwa air yang mengandung ion-ion tembaga (Cu), krom (Cr) dan perak (Ag) tersebut sangat berbahaya bagi tubuh manusia, disebabkan adanya kecenderungan logam yang dapat berakumulasi dalam jaringan tubuh dan menimbulkan berbagai jenis keracunan seperti sirosis hati, kerusakan ginjal, hemolisis, muntah, dan kram.

Limbah tersebut dapat diatasi menggunakan teknologi remediasi yang telah banyak ditawarkan dan dikembangkan

diantaranya berupa: adsorpsi dengan menggunakan zeolit, bentonit, dan kitosan. Reduksi logam pencemar dengan menggunakan Zero Valence Iron (ZVI) dan masih banyak yang lainnya. Dewasa ini, para peneliti banyak mengembangkan pengolahan logam besi berupa sintesis ZVI sebagai salah satu alternatif untuk mengurangi limbah logam berat di perairan.

ZVI menawarkan beberapa keuntungan yaitu memiliki luas permukaan tinggi dengan reaktivitas yang besar pada permukaannya dibandingkan besi massal pada umumnya (Lien, 1999). Sintesis Fe^0 juga menghasilkan senyawa magnetik terdiri dari oksidasi $\text{Fe}(\text{II})$ atau $\text{Fe}(\text{III})$ yang mengendap dipermukaan besi oksida, hidroksida dan oksihidroksida yang dekat dengan permukaan ZVI (Klimkova et al., 2011) membantu adsorpsi pada Fe^0 , sehingga ZVI dapat berfungsi sebagai reduksi dan adsorpsi. Akan tetapi, Fe^0 mudah teroksidasi di udara, mudah aglomerasi dan agregasi sehingga menurunkan reaktivitas Fe^0 (Ponder et al., 2000). Berbagai upaya peningkatan reaktivitas pada permukaan Fe^0 telah banyak dilakukan menggunakan bahan pendukung, yang secara efektif membantu meningkatkan remediasi logam berat di perairan (Wang et al., 2010).

Beberapa bahan pendukung yang digunakan antara lain seperti polimer CMC, Guar gum, Kitosan dan PA yang menyediakan stabilitas sterik atau tolakan kuat yang lebih besar dari tolakan elektrostatik (Geng et al., 2009) sehingga meningkatkan sifat fisik yang lebih stabil dan sifat kimia yang reaktif pada Fe^0 (Ponder et al., 2000). Menurut Alowitz and Scherer (2002) upaya melakukan reduksi logam Cr (VI) oleh Fe^0 tersebut dipengaruhi oleh jenis logam besi, konsentrasi Fe^0

termasuk besi oksida dan nilai pH, begitupun dengan reduksi logam Cu (II).

Berdasarkan identifikasi masalah yang ada maka pada penelitian ini dapat dilakukan penelitian tentang sintesis dan pengaruh variabel-variabel terkait untuk meningkatkan kinerja ZVI dengan CMC dalam reduksi Cu (II).

Bahan dan Metode

Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan antara lain: Metanol absolut, NaOH pa, H₂SO₄ absolut, FeSO₄. 5H₂O, CuSO₄. 5H₂O, NaBH₄ (bahan-bahan berasal dari Sigma-Aldrich Pte Ltd), CMC tidak murni dan aqua bidestilat.

Peralatan Penelitian

Alat-alat yang digunakan terdiri dari alat-alat listrik berupa: TEM, FTIR, XRD, spektrometri 20 D+, oven, neraca analitik, hotplate, sheker, corong buchner, sentrifuge, pH meter. Adapun alat-alat non listrik berupa: Whatman 1, magnetik stirer, termometer, tabung sentrifuge, tabung vial, desiccator rotate sleeve, seperangkat alat gelas, statif + klem, dan lumpang porselin.

Metode Penelitian

Sintesis komposit ZVI - CMC

Langkah pertama persiapan sampel tanpa pengeringan yaitu CMC dengan variasi 0,1; 0,2 dan 0,3w/v % dan FeSO₄.5H₂O dengan konsentrasi 0.065 M. Selanjutnya CMC dengan variasi 0,01; 0,02 dan 0,03 g dilarutkan terlebih dahulu ke dalam 10 mL pada gelas beker 50 mL dengan dipasang termometer dengan suhu 22 OC. kemudian disiapkan FeSO₄.5H₂O sebanyak 0,1807 g yang telah dilarutkan dengan metanol 10 mL (30v/v% MeOH). CMC yang telah larut sebelumnya dicampur dengan larutan Fe ke dalam gelas beker selama 15 menit. Selanjutnya campuran Fe-CMC ditetesi BH₄⁻ 1 mL/ menit secara perlahan dengan perbandingan BH₄⁻/Fe²⁺ : 1: 3 (2 mL untuk 1 M), reaksi ini dimasuk selama 15 menit menggunakan magnetik stirer. Kemudian komposit ZVI-CMC disaring menggunakan corong Buchner dengan methanol sampai pH 6. Kemudian sampel yang tidak dikeringkan ini langsung dikarakterisasi dengan FT-IR dan XRD, sedangkan sampel basah tanpa pencucian dikarakterisasi dengan TEM.

Langkah kedua pembuatan sampel kering yaitu CMC 0.2 w/v% seberat 0,221 gram dilarutkan dalam 20 mL akuades pada gelas beker 50 mL dengan suhu 220C. Disiapkan FeSO₄.7H₂O sebesar 0,179 M, dengan cara pelarutan 4 gram FeSO₄.7H₂O dalam 20 mL (30v/v% MeOH). Digunakan perbandingan Fe²⁺/BH₄⁻ : 1:3, sehingga disiapkan NaBH₄ dengan konsentrasi 2,157 M yang dapat ditimbang sebesar 0,326 gram, selanjutnya NaBH₄ dilarutkan dalam 4 mL akuades. Bahan CMC yang telah larut kemudian dicampur dengan FeSO₄.5H₂O selama 15 menit dengan suhu 220C. Setelah itu, campuran Fe-CMC ditetesi BH₄⁻ 1 mL/ menit diaduk selama 30 menit menggunakan magnetik stirer. Selanjutnya dilakukan pengaturan pH 8 dengan larutan NaOH 1 M. Tahap terakhir sampel dipisahkan dengan magnetik stirrer dan dicuci dengan sentrifus sebanyak 3 kali dengan

metanol. Kemudian sampel diletakkan dalam gelas beker untuk dikeringkan dalam desiccator untuk melakukan vakum (bebas O₂) dengan buchner selama 5 menit, agar O₂ benar-benar hilang dalam desiccator. Pengeringan dilakukan selama 2 hari, setelah itu komposit ZVI-CMC yang telah kering ditumbuk dengan lumpang porselin. Sampel yang selesai ditumbuk disimpan kembali dengan vakum desiccator yang telah bebas O₂ selama 5 menit. Kemudian sampel kering dikarakterisasi dengan FTIR dan XRD.

Uji aktivitas komposit ZVI-CMC terhadap konsentrasi Cu (II)

Langkah pertama disiapkan sampel komposit ZVI-CMC kering dengan konsentrasi CMC dan Fe²⁺ secara berurutan sebesar 0,2%w/v dan 0,179M. Sampel komposit ZVI-CMC kering kemudian ditimbang sebanyak 0,075 g dan dimasukkan dalam larutan CuSO₄. 5H₂O sebesar 0.013M (3333 mg/L) sebanyak 15 mL dengan variasi pH: 1-5 kemudian dilakukan penyaringan untuk pH 5 menggunakan whatman 1. Setelah variasi pH, konsentrasi larutan Cu²⁺ diukur dengan spektrometri 20D+. Langkah kedua dilakukan variasi waktu kontak: 30; 60; 90; 150; 210; 240; 300; 360; 420; 480 dan 540 menit dengan sampel komposit CMC-ZVI kering yang sama sebanyak 0,075 g dan dimasukkan dalam larutan CuSO₄. 5H₂O sebesar 0.013M sebanyak 15 mL, kemudian konsentrasi larutan Cu²⁺ diukur dengan spektrometri 20D+. Langkah ketiga dilakukan variasi konsentrasi komposit ZVI-CMC sebesar 0,055; 0,075; 0,150; 0,175; 0,190; 0,200; 0,300 dan 0,350 g, kemudian reaksi reduksi dan adsorpsi menggunakan suhu ruangan dengan konsentrasi tetap CuSO₄. 5H₂O sebesar 0.013M sebanyak 15 mL, selanjutnya konsentrasi larutan Cu²⁺ diukur dengan spektrometri 20D+. Campuran disaring dengan kertas saring whatman 1 untuk memisahkan komposit ZVI-CMC dengan larutan Cu²⁺ dan ditunggu satu hari untuk memisahkan endapan berupa koloid turunan Cu²⁺ dan Fe(OH)₃ yang berwarna coklat dengan Cu²⁺ dalam larutan. Filtrat yang diperoleh diukur dengan spektrometri 20 D+ menggunakan panjang gelombang 816 nm. Dari variasi konsentrasi komposit ZVI-CMC dapat dilakukan penghitungan adsorpsi isotherm Langmuir dan Freundlich. Selanjutnya, Komposit ZVI-CMC hasil reduksi dan adsorpsi dikarakterisasi menggunakan FTIR dan XRD.

Hasil dan Pembahasan

Berdasarkan prosedur kerja ada dua langkah yang dilakukan antara lain: 1) Sintesis komposit ZVI-CMC dengan konsentrasi 0.065M (sampel tanpa pengeringan) dan konsentrasi 0.179M (sampel kering), 2) Uji aktivitas komposit ZVI-CMC terhadap konsentrasi Cu (II).

Sintesis komposit ZVI-CMC

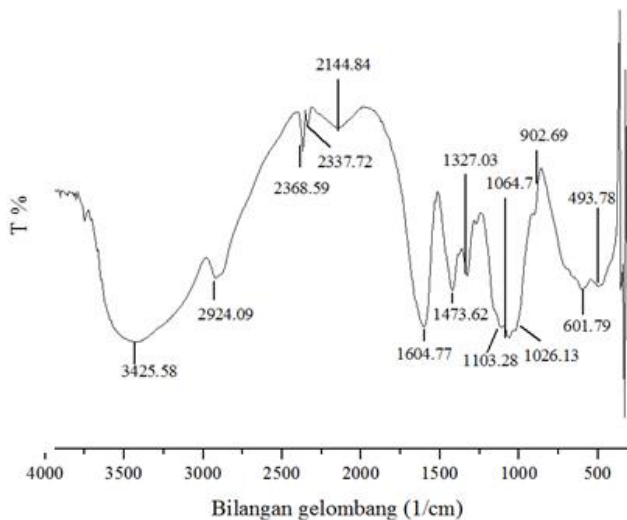
Sintesis komposit ZVI-CMC menggunakan beberapa variabel seperti pH, suhu, perbandingan konsentrasi Fe²⁺/CMC, konsentrasi Fe²⁺/BH₄⁻ dan lamanya waktu kontak sintesis. Hasil sintesis komposit ZVI-CMC dijelaskan dengan karakterisasi FT-IR berupa sampel CMC dan sampel komposit ZVI-CMC, karakterisasi XRD sampel komposit ZVI-CMC dan karakterisasi TEM sampel komposit ZVI-CMC. Adapun

penjelasan variabel untuk sintesis komposit ZVI-CMC sebagai berikut.

Karakterisasi

FT-IR CMC dan sampel komposit ZVI-CMC

Berdasarkan hasil data FT-IR sampel CMC dapat dijelaskan beberapa karakterisasi transmitan yaitu pada serapan 3425,58 cm⁻¹ yang menunjukkan serapan stretching -OH. Ikatan stretching C-H yang terlihat pada pita 2924,09 cm⁻¹. Serapan gugus COO- asimetrik ditunjukkan pada pita 1604,7 cm⁻¹. Pada pita 1473,62 dan 1327,03 cm⁻¹ menunjukkan adanya stretching COO- simetrik dari polimer atau menunjukkan adanya strecing O-H dan strecing C-H yang simetri. Spektrum IR dari polimer ditunjukkan pada pita 1103,28; 1064,7 dan 1026,13 cm⁻¹ yang merupakan karakterisasi dari stretching C-O dalam rangka polisakarida. Sedangkan pita 902,62 menunjukkan serapan 1,4-β glukosida. Gugus-gugus yang terdeteksi sebagai gugus -OH, CH, -CH₂ dan 1,4-β ini yang menunjukkan bahwa sampel yang dikarakterisasi termasuk keluarga selulosa. Spektrum IR sampel ditunjukkan pada gambar 1.

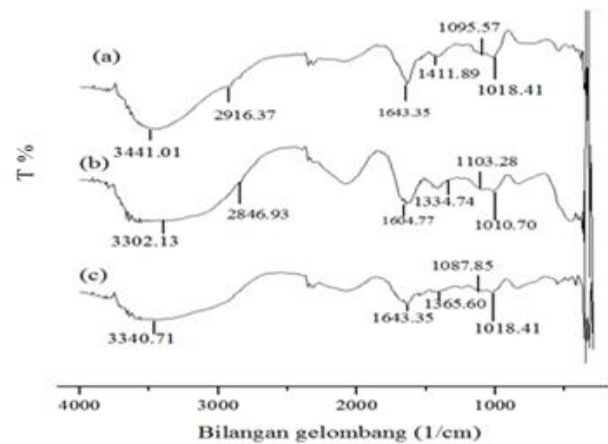


Gambar 1 Spektrum FT-IR sampel CMC

Pola serapan FT-IR sampel yang dikarakterisasi ini kemudian dibandingkan dengan pola serapan CMC pada gambar 2.6 yang menunjukkan bahwa sampel ini merupakan CMC yang dapat dilihat dari adanya produk samping hasil pemurnian sintesis CMC dari selulosa pada serapan bilangan gelombang 2144,84; 2337,72; 2368,59 cm⁻¹ dan gugus lainnya seperti COO-, stretching C-H dari CH₂, C=O dari COO-, C-O-C, dan C-O. Kemudian CMC ini yang selanjutnya digunakan sebagai pengembangan ZVI.

Data FTIR dari sampel besi dalam berbagai variasi konsentrasi CMC sebesar 0,1; 0,2 dan 0,3w/v% disajikan pada gambar 4.2. Pergeseran bilangan gelombang ke arah lebih kecil terlihat lebih besar pada konsentrasi 0,2w/v% CMC dibandingkan konsentrasi 0,1 dan 0,3w/v% CMC. Serapan pita -OH stretching CMC bergeser dari 3425 cm⁻¹ ke 3302 cm⁻¹ untuk konsentrasi 0,2w/v% CMC yang menunjukkan adanya interaksi antara gugus -OH dengan partikel besi. Hal ini diperkuat dengan

serapan pada bilangan gelombang 1604,77 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus C=O ulur. Gugus ini kemudian membentuk kesetimbangan menjadi gugus C-O- ulur yang ditunjukkan pada bilangan gelombang 1103,28 cm⁻¹ untuk dapat menyerap Fe²⁺. Pergeseran bilangan gelombang yang lebih kecil terlihat pada COO- simetrik sebesar 1334,74 cm⁻¹ dibandingkan pada variasi 0,1 dan 0,3w/v. Hal ini juga dipengaruhi oleh pH 6 yang menyebabkan diasosiasi penuh gugus COO- serta terjadi interaksi kuat dengan kation Fe²⁺ (asam lewis) (He et al., 2007).



Gambar 2. Data FT-IR sampel tanpa pengeringan dalam penentuan kestabilan ikatan antara CMC dengan partikel besi (konsentrasi 0,065M). a) konsentrasi CMC sebesar 0,1w/v; b) konsentrasi CMC sebesar 0,2w/v dan c) konsentrasi CMC sebesar 0,3w/v.

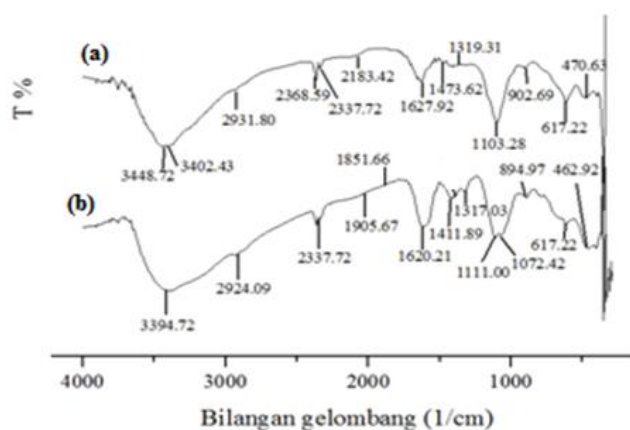
Berdasarkan gambar 2 terlihat beberapa gugus yang muncul dari CMC dengan partikel. Hasil karakterisasi FT-IR pada ketiga perbandingan CMC dengan partikel besi tersebut diperoleh puncak pada bilangan gelombang 3441,01 cm⁻¹ menunjukkan adanya serapan stretching -OH. Selain itu terdapat pula serapan pada bilangan gelombang 1095,57; 1018,41 cm⁻¹; 1010,70 cm⁻¹ dan 1087,41cm⁻¹ yang menunjukkan serapan dari gugus C-O. Serapan pada bilangan gelombang 2921,37 dan 2846,93 cm⁻¹ menunjukkan adanya rantai gugus CH₂ dari CMC.

Selain pengaruh konsentrasi dan pencucian, faktor lain yang mempengaruhi pembentukan ikatan CMC dengan partikel besi adalah temperatur saat sintesis. Temperatur sangat mempengaruhi pertumbuhan inti dan pertumbuhan partikel di setiap tahapan. Salah satu pertumbuhan yang sangat pelan ada pada suhu rendah. Disisi lain, temperatur rendah lebih baik dalam kestabilan kinetika selama proses kenaikan pertumbuhan inti yang tidak stabil untuk menjadi struktur yang lebih kecil agar stabil (He et al., 2007). Oleh karena itu, penelitian ini menggunakan suhu 22 0C, hal ini dikarenakan pada suhu ini sudah terbentuk partikel besi dan oksida besi atau senyawa magnetik dengan ukuran kecil.

Berdasarkan karakterisasi dalam penentuan ikatan antara CMC dengan partikel besi diperoleh ikatan terbaik pada variasi CMC sebesar 0,2w/v yang dapat ditinjau dari interaksi permukaan besi dengan gugus fungsi (O-H, C-O-C

(RCH₂OCH₂R), C-O-, C=O) dari CMC. Diperoleh ikatan CMC dengan partikel besi yang terjadi dapat dilihat dari gugus -OH, menyatakan ikatan hidrogen antara CMC dengan Fe-OH pada bilangan gelombang 3302,13 cm⁻¹, disertai dengan pergeseran serapan bilangan gelombang yang lebih kecil sebesar 1334,74 cm⁻¹ pada gugus karboksilat. Gugus C-O- pada COO- ini merupakan gugus donor yang mempengaruhi ikatan kuat antara besi dengan CMC.

Sampel dengan penambahan CMC 0,2w/v% ini (gambar 3b) dikeringkan, agar dapat menghilangkan pelarut yang ada dan dikarakterisasi kembali. Sampel tersebut kemudian digunakan dalam aplikasi remediasi logam Cu²⁺. Spektrum menunjukkan adanya pergeseran serapan gugus -OH dari 3302,13 cm⁻¹ menjadi 3402,43 cm⁻¹. Spektrum sampel kering CMC dengan partikel besi juga menunjukkan adanya serapan pada bilangan gelombang 3448,72 cm⁻¹ yang berhubungan dengan stretching -OH. Hal ini dipengaruhi oleh faktor pencucian yang berbeda maupun faktor pengeringan sehingga menyebabkan terjadinya pergeseran khususnya ikatan besi oksida dengan CMC. Sampel kering CMC-Besi kemudian digunakan untuk remediasi logam Cu²⁺. Spektrum FT-IR sampel CMC-Besi yang sudah digunakan disajikan pada gambar 3b.

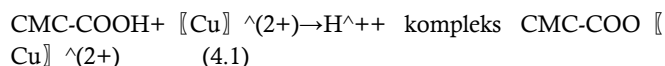


Gambar 3. Data FT-IR yaitu a) sampel kering CMC dengan partikel besi (konsentrasi 0,179M) dan b) sampel kering CMC dengan partikel besi (konsentrasi 0,179M) hasil reduksi dan adsorpsi Cu²⁺.

Berdasarkan karakterisasi FT-IR pada gambar 3 (a dan b) terlihat adanya beberapa pergeseran serapan ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil. Hukum Hooke menyatakan bahwa besar massa atom yang berinteraksi maka frekuensi vibrasi akan menurun ke bilangan gelombang yang lebih kecil begitupun sebaliknya. Pergeseran yang terjadi tampak pada serapan gugus -OH sebesar 3420,43 cm⁻¹ ke 3394,74 cm⁻¹. Serapan gugus -FeO (Fe₂O₃) oksida besi secara berurutan pada bilangan gelombang 470,63 cm⁻¹ ke 462,92 cm⁻¹. Serapan pada bilangan gelombang 1627,92 cm⁻¹ yang bergeser ke bilangan gelombang 1620,21 cm⁻¹, serapan pada bilangan gelombang 1473,62 cm⁻¹ yang bergeser ke 1411,89 cm⁻¹ dan serapan 1319,31 cm⁻¹ yang bergeser ke 1317,03 cm⁻¹. Pergeseran tersebut menunjukkan adanya adsorpsi komposit CMC-besi terhadap ion logam Cu²⁺. Berdasarkan

hasil karakterisasi FT-IR tersebut dapat dijelaskan pula bahwa sampel hasil reduksi dan adsorpsi CMC dengan partikel besi mengalami penambahan senyawa larutan Cu²⁺ baik di permukaan partikel besi maupun pada ikatan CMC sehingga terjadi pergeseran bilangan gelombang yang lebih kecil.

Adapun mekanisme adsorpsi ion logam Cu²⁺ dengan gugus karboksil bebas dari CMC yang tidak mengikat Fe, dengan persamaan sebagai berikut.



Hasil reduksi maupun absorpsi memungkinkan ion Cu²⁺ masih berada dipermukaan besi dalam bentuk oksida atau kompleks dengan gugus karboksil dalam CMC (Shili et al., 2011).

Berdasarkan keseluruhan hasil karakterisasi FT-IR ini dapat disimpulkan bahwa pembentukan ikatan antara CMC dengan partikel besi yang terbaik terdapat pada variasi CMC sebesar 0,2w/v% yang dapat ditinjau melalui pergeseran gugus -OH, gugus COO- asimetrik, C-O- ulur, dan COO- simetrik. Dari data juga diperoleh gugus -FeO (Fe₂O₃) dari oksida besi secara berurutan pada bilangan gelombang 617,22; 470,63 cm⁻¹ dan 617,22; 462,92 cm⁻¹ dari gambar 4.3a dan 3b dan penggunaan variabel sintesis CMC dengan partikel besi yaitu suhu sebesar 220C dan pH pencucian sebesar 6. Karakterisasi XRD dilakukan lebih lanjut untuk menjelaskan jenis-jenis mineral yang terdapat dalam sampel.

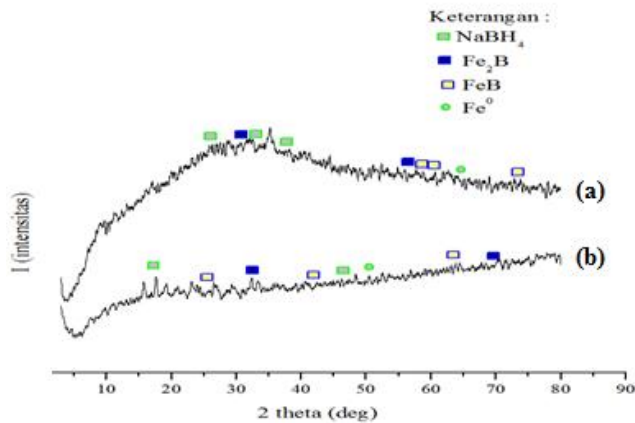
FT-IR CMC dan sampel komposit ZVI-CMC

Karakterisasi XRD dilakukan pada sampel komposit CMC-Besi tanpa pengeringan dan dengan pengeringan. Difraktogram XRD sampel disajikan pada gambar 4a dan 4b. Berdasarkan difraktogram XRD pada gambar 4 tampak bahwa pada kedua sampel hasil samping berupa senyawa magnetik terbentuk lebih banyak dibandingkan Zero Valent Iron yang diharapkan. Senyawa magnetik tersebut berasal dari oksida besi baik sampel tanpa pengeringan maupun sampel kering berupa magnetit (Fe₃O₄), hematite (α-Fe₂O₃), maghemit (γ-Fe₂O₃), geotit (γ-FeO(OH)) dan oksida besi lainnya. Puncak ZVI ditunjukkan pada sudut difraksi 2θ sebesar 44,90 dan 65,10.

Puncak tertinggi yang dihasilkan dari proses sintesis partikel besi dengan CMC pada sampel tanpa pengeringan adalah senyawa magnetit sebesar 19,435% sedangkan untuk sampel kering menghasilkan senyawa maghemit yang paling tinggi dengan persentase sebesar 16,948%.

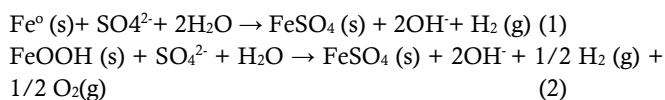
Sintesis sampel tanpa pengeringan maupun sampel kering pada penelitian ini dilakukan dengan dua perlakuan yang berbeda. Sintesis sampel tanpa pengeringan dilakukan dengan menggunakan konsentrasi FeSO₄ sebesar 0,065 M diikuti dengan pencucian dengan metanol menggunakan corong buchner sampai pH 6. Sampel dengan pengeringan disintesis dengan menggunakan konsentrasi FeSO₄ sebesar 0,719 M diikuti dengan pencucian menggunakan metanol dalam sentrifuge sebanyak 3 kali dan dikeringkan dalam dessicator.

Tujuan perlakuan ini dimaksudkan untuk mengurangi munculnya hasil samping NaBH_4 , FeB dan Fe2B. Produk samping berupa FeB maupun Fe2B ini dapat mengganggu sifat superparamagnetik dari Fe0. Oleh karena itu, dilakukan metode pencucian untuk menghilangkan NaBH_4 maupun pengeringan dengan panas untuk mengurangi fasa FeB maupun Fe2B (Grace et al., 2012). Namun demikian, hasil karakterisasi sampel pencucian dan pengeringan tetap menunjukkan adanya NaBH_4 , FeB dan Fe2B yang sangat tinggi setelah dicuci (ditunjukkan pada gambar 4 (a dan b)).



Gambar 4. Data XRD berdasarkan perlakuan yang berbeda antara a) sampel tanpa pengeringan komposit ZVI-CMC (0,065M) b) sampel kering komposit ZVI-CMC (0,175M).

Adapun mekanisme deaktivasi permukaan ZVI dari ZVI (secara langsung) atau dari FeOOH (tidak secara langsung) yang didasari pada penyerapan anion sulfat (SO_4^{2-}) yang membentuk ferrosulfat (FeSO_4) pada permukaan partikel besi, dengan reaksi sebagai berikut:

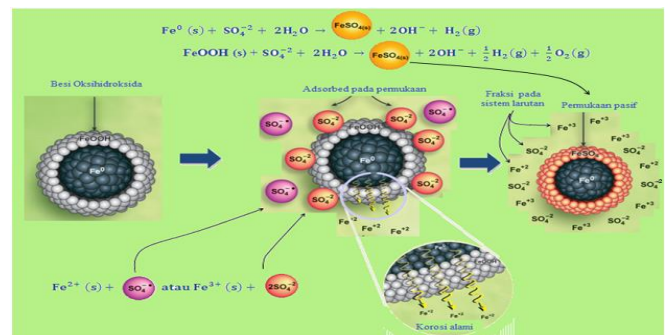


anion sulfat (SO_4^{2-}) ada pada permukaan besi oksida seperti FeOOH yang menggantikan dua gugus hidroksil pada permukaan (OH^-) oleh satu ion sulfat (SO_4^{2-}) untuk membuat kompleks binuclear bridging Fe-O-S(O₂)-O-Fe. Selain itu, terbentuk juga kompleks mononuclear bridging yang dapat terbentuk dipermukaan besi oksida (dengan kata lain FeOOH) seperti Fe-O-S(O₂)-O-H seperti yang telah dilaporkan (ditunjukkan gambar 5) (Mohammad, 2014).

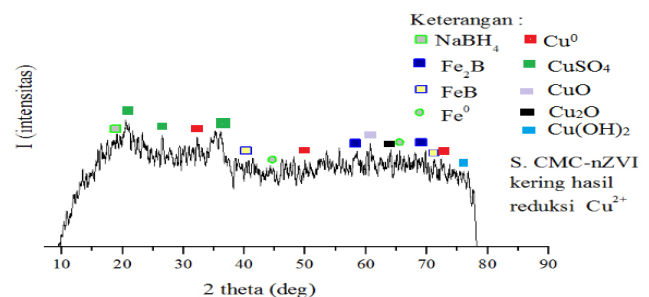
Hasil remediasi logam Cu^{2+} juga menghasilkan beberapa perubahan senyawa Cu^{2+} menjadi Cu, Cu_2O , CuO dan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ yang berhasil direduksi partikel besi (Fe0) maupun NaBH_4 dan bentuk CuSO_4 yang teradsorpsi pada carboxymethyl cellulose (sesuai dengan persamaan 1) maupun senyawa oksida besi (terdiri dari senyawa magnetik) (pada persamaan 2).

Berdasarkan gambar 4, puncak Fe^0 ditunjukkan oleh dua puncak pada 2θ : 44,70 dan 65,10. Keseluruhan pembahasan XRD ini dapat disimpulkan bahwa pada sampel tanpa

pengeringan (0,065M) maupun sampel pengeringan (0,179M) menghasilkan Fe0 dalam jumlah kecil karena adanya pengaruh oksidasi pada sampel yang muncul pada puncak XDR secara berurutan sebesar 2θ : 65,10 dan 44,90, sedangkan sampel Fe0 hasil remediasi logam Cu^{2+} muncul pada puncak 2θ : 44,70 dan 65,10 karena pengaruh deaktivasi. Kemudian dengan pembesaran konsentrasi dari 0,065M ke 0,179M terjadi perbesaran pembentukan senyawa magnetik atau oksida besi maupun produk samping berupa NaBH_4 , Fe2B dan FeB. Sedangkan pada sampel ZVI-CMC hasil remediasi terlihat beberapa hasil reduksi logam Cu^{2+} maupun adsorpsi logam Cu^{2+} .



Gambar 5. Konsep model ilustrasi susunan sebuah kompleks besi sulfat pada permukaan partikel ZVI (Mohammad, 2014).



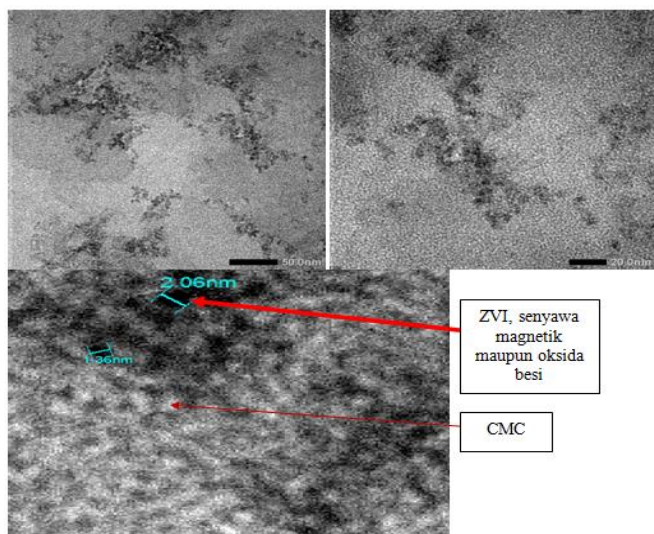
Gambar 6. Sampel kering ZVI-CMC (0,179M) hasil reduksi dan adsorpsi dengan larutan Cu^{2+} .

TEM Sampel Komposit ZVI-CMC

Karakterisasi TEM dilakukan pula pada sampel tanpa pengeringan (0,065M) untuk mengetahui karakter distribusi logam besi yang terembankan pada CMC. Senyawa besi ditunjukkan oleh titik-titik berwarna hitam sedangkan pengemban CMC ditunjukkan oleh daerah yang berwarna putih.

Data TEM menunjukkan bahwa senyawa besi yang terbentuk berukuran < 2 nm. Namun demikian, karena hasil XRD menunjukkan bahwa ZVI yang terbentuk hanya sedikit, maka kemungkinan besar titik-titik hitam tersebut bukanlah ZVI.

Hal ini disebabkan penggunaan konsentrasi kecil Fe^{2+} saat sintesis Fe0, disertai peningkatan jumlah besi oksida atau senyawa magnetik pada permukaan partikel ZVI (He and Zao, 2007) yang ditunjukkan pada gambar 7 a dan b.



Gambar 7. Data TEM dengan konsentrasi Fe^{2+} sebesar 0,065M a) perbesaran 50 nm, b) perbesaran 20 nm, c) ukuran ZVI dan senyawa magnetik atau oksida besi < 2 nm.

Uji aktifitas komposit ZVI-CMC

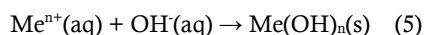
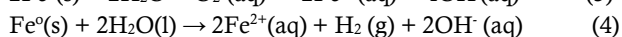
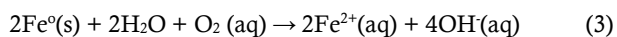
Uji aktifitas komposit CMC-Besi tetap dilakukan pada penelitian ini untuk mengetahui kemampuan komposit dalam meremidiasi ion logam Cu dalam larutan. Uji aktivitas dilakukan dengan variasi pH Cu^{2+} , variasi waktu kontak, variasi massa komposit ZVI-CMC kemudian reaksi dilakukan dengan temperatur ruangan.

Variasi pH Cu^{2+}

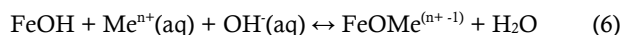
Variasi pH larutan Cu^{2+} merupakan faktor utama peningkatan keefektifan ZVI dalam melakukan reduksi maupun absorpsi Cu^{2+} , dengan variasi pH larutan Cu^{2+} yaitu 1, 2, 3, 4 dan 5. Variasi pH hanya dilakukan sampai 5 karena pada pH di atas 5 adapun hasil variasi pH, diperoleh endapan Cu^{2+} pada pH 5 Cu , sehingga konsentrasi yang tertinggal dalam larutan pH 5 tinggal sebesar 533,3 mg/L (dapat dilihat Tabel 5 dan Gambar 6) disebabkan mulai terbentuknya $\text{Cu}(\text{OH})_2$ pada larutan Cu^{2+} .

Hasil remediasi larutan Cu^{2+} dengan sampel komposit ZVI-Besi-CMC diperoleh hasil maksimal dari pH 1, 2, 3, 4 dan 5 secara berurutan sebesar 323,3; 148,3; 590; 723,3 dan 239,9 mg/L. Berdasarkan hasil tersebut dapat dijelaskan bahwa pada pH 1 terjadi peningkatan konsentrasi Cu^{2+} , hal ini disebabkan oleh Fe^0 maupun senyawa magnetik (atau oksida besi) yang mengalami kelarutan atau korosi sehingga hasil remediasi menjadi bertambah, sedangkan pada pH 5 mengalami penurunan disebabkan oleh pembentukan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dan campuran hidroksida $\text{Cu}(\text{II})/\text{Fe}(\text{II})$ yang mengendap pada permukaan besi. Endapan inilah yang mengakibatkan kurang efektifnya permukaan besi (termasuk senyawa magnetik).

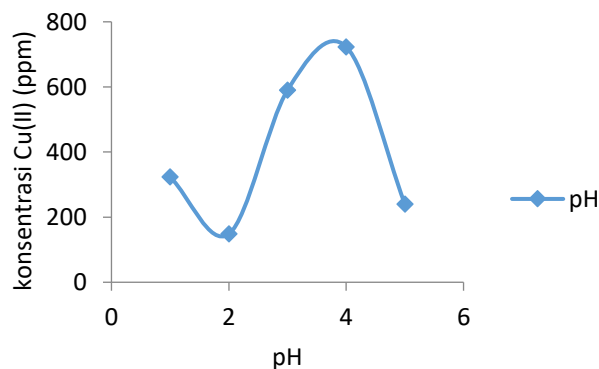
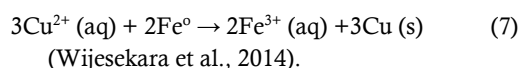
Adapun mekanisme reduksi, adsorpsi komposit ZVI-CMC pada pH tinggi sehingga menghasilkan OH^- sesuai dengan pengendapan logam hidroksida (seperti persamaan 3 dan 4).



Dimana Me^{n+} merupakan sebuah logam dengan muatan n+ dan $\text{Me}(\text{OH})_n(\text{s})$ adalah padatan hidroksida. Bertambahnya pengendapan, biasanya pada pH tinggi yang juga mengalami adsorpsi dari logam berupa hasil korosi besi oksida (senyawa magnetik) yang melalui permukaan yang kompleks sebagai berikut:



Dimana FeOH merupakan sisi permukaan adsorpsi hidroksil dan $\text{FeOMe}^{(n+-1)}$ adalah permukaan kompleks logam. Oleh karena itu, beberapa ion logam berat dapat direduksi dalam bentuk logam ketika bereaksi dengan logam besi, dengan reaksi sebagai berikut:



Gambar 8. Hasil reduksi dan adsorpsi komposit ZVI-CMC larutan Cu^{2+} berdasarkan pH 1, 2, 3, 4 dan 5.

Berdasarkan variasi pH setelah melakukan remediasi larutan Cu^{2+} diperoleh endapan orange kecoklatan yang semakin banyak. Hal ini disebabkan telah terbentuknya beberapa endapan reduksi Cu^{2+} dan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sedangkan pada pH 1 terjadi kelarutan turunan reduksi Cu^{2+} dan $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

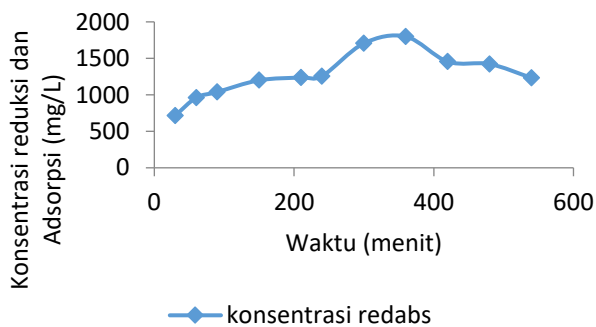
Suasana asam pada pH 4 larutan Cu^{2+} terdapat bentuk anionik seperti $\text{Cu}(\text{OH})_3$ dan $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ (Ayob et al., 2012) karena pada kondisi asam Fe^0 bermuatan positif yang sangat menyukai muatan negatif logam (Kanel et al., 2006). Oleh karena itu, kenapa pada pH 2-3 bukan merupakan pH optimum karena terjadi perebutan muatan ion H^+ dalam larutan asam dan permukaan Fe^0 yang bermuatan positif dengan anion Cu.

Berdasarkan penjelasan variasi pH ini dapat disimpulkan bahwa pH optimum dalam melakukan remediasi yaitu pada pH 4 dengan ion H^+ yang tidak terlalu banyak sehingga tidak menghalangi pertukaran ion senyawa besi dengan larutan Cu^{2+} . Selain itu, dari variasi pH diperoleh beberapa produk samping berupa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ maupun produk reduksi Cu^{2+} .

Variasi waktu kontak

Variasi waktu kontak bertujuan untuk mencari waktu optimum partikel besi dalam melakukan remediasi terhadap logam Cu^{2+} pada konsentrasi tinggi. Konsentrasi tinggi yang digunakan logam Cu^{2+} sebesar 0.013M atau 3333 mg/L berfungsi untuk membuktikan bahwa zero valen iron (ZVI) dapat melakukan remediasi dalam berbagai konsentrasi dengan waktu singkat.

Waktu kontak maksimum komposit CMC-besi diperoleh sebesar 6 jam dengan reaksi reduksi maupun adsorpsi larutan Cu^{2+} sebesar 1799 mg/L untuk massa komposit ZVI-CMC sebesar 0,075 g (dapat dilihat pada gambar 4.9). Alasan waktu kontak yang lama, hal ini dikarenakan rendahnya Fe^0 hasil sintesis sehingga memerlukan waktu lama dalam melakukan remediasi dengan konsentrasi tinggi larutan Cu^{2+} . Alasan lain, waktu kontak yang lama sebesar 6 jam, hal ini dikarenakan adanya pengaruh produk samping Fe_2B dan FeB , sehingga untuk meningkatkan sisi aktif Fe^0 maupun senyawa magnetik (atau oksida besi) diperlukan penurunan Fe_2B dan FeB (Tanbaonchuy and Liao, 2011).



Gambar 9. Grafik variasi waktu dengan konsentrasi tetap larutan Cu^{2+} 0.013M atau 3333 mg/L

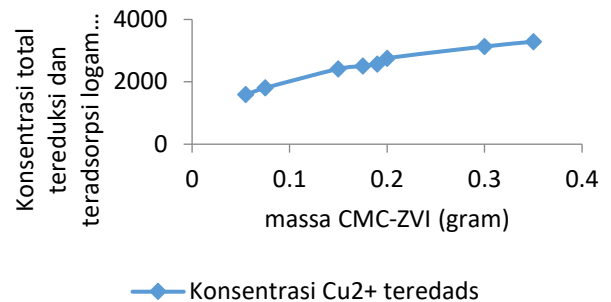
Data waktu kontak juga menyebutkan adanya peningkatan kadar larutan Cu^{2+} pada waktu kontak 7, 8 dan 9 jam. Hal ini disebabkan telah terjadinya penurunan keefektifan komposit ZVI-CMC disertai dengan kelarutan partikel ZVI maupun senyawa magnetik (atau oksida besi) dalam pH 4. Hal tersebut yang menyebabkan terjadinya peningkatan kadar logam Cu^{2+} dan bukan penurunan kadar logam Cu^{2+} dalam larutan (Caroll et al., 2013).

Variasi massa komposit ZVI-CMC

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan remediasi secara efektif pada larutan Cu^{2+} sebesar 3333 mg/L dengan massa komposit ZVI-CMC sebesar 0,35 gram dengan penurunan konsentrasi larutan Cu^{2+} sebesar 3288 mg/L (dapat dilihat pada gambar 10). Alasan bertambahnya konsentrasi ZVI-CMC, menambah jumlah reduksi dan adsorpsi larutan Cu^{2+} sehingga hanya dapat menemukan titik optimum pada konsentrasi tertinggi komposit ZVI-CMC. Hal tersebut dikarenakan partikel ZVI berkemampuan menyediakan lebih banyak sisi aktif pada permukaan besi. (Rahmani et al., 2011).

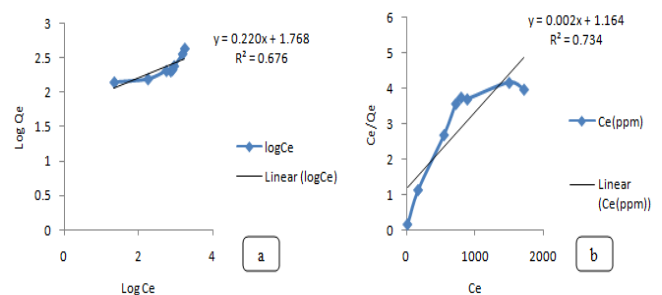
Berdasarkan data pada gambar 10, diperoleh massa adsorben dan nilai Cu^{2+} yang tereduksi dan teradsorpsi sehingga dapat

dilanjutkan dalam penentuan adsorpsi langmuir atau Freundlich. Data dapat disajikan pada gambar 11a dan 11b.



Gambar 10. Grafik variasi konsentrasi massa komposit ZVI-CMC dengan konsentrasi tetap larutan Cu^{2+} sebesar 0.013M atau 3333 mg/L.

Data pada Gambar 11 dapat menyatakan bahwa metode remediasi baik reduksi maupun absorpsi komposit partikel besi dengan pengemban CMC termasuk dalam metode Langmuir dengan nilai $R^2=0,734$, karena adanya pengaruh reduksi oleh Fe^0 serta NaBH_4 , kemudian pengaruh adsorpsi oleh oksida besi (terdiri dari senyawa magnetik) dan CMC. Dari nilai $R^2=0,734$ ini juga menjelaskan adanya susunan monolayer dengan permukaan yang seragam.



Gambar 11. a) Grafik Freundlich dengan $R^2=0,676$ dan b) Grafik Langmuir dengan $R^2=0,734$

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, maka dapat diambil kesimpulan bahwa Metode sintesis komposit ZVI-CMC dilakukan tanpa menggunakan N_2 baik pada waktu sintesis maupun karakterisasi menghasilkan jumlah Fe^0 dalam skala kecil dengan peningkatan jumlah oksida besi atau senyawa magnetik yang dipengaruhi konsentrasi Fe^{2+} sebesar 0.065M dan 0.179M menggunakan perbandingan $\text{Fe}^{2+}/\text{BH}_4^-$ sebesar 1:3; konsentrasi CMC sebesar 0,2 w/v%; suhu sintesis sebesar 220C dan pH sintesis sebesar 6. Karakterisasi FT-IR menunjukkan ikatan CMC dengan partikel besi pada variasi CMC 0,2 w/v%, dengan data XRD menunjukkan penurunan pembentukan Fe^0 baik pada sampel tanpa pengeringan (20: 44,90) maupun sampel kering (20: 65,10) serta terjadi peningkatan senyawa magnetik atau senyawa oksida besi sebesar 4,498% dengan bertambahnya konsentrasi Fe^{2+} , sedangkan

sampel komposit ZVI-CMC hasil reduksi mengalami deaktivasi (20: 44,7 dan 65,1) dengan berkurangnya senyawa magnetik atau oksida besi. Pada karakterisasi TEM terbentuknya Fe₀ serta oksida besi atau senyawa magnetik dalam skala kecil <2 nm. Berdasarkan uji aktivitas komposit ZVI-CMC diperoleh optimum pada pH 4, waktu 6 jam dan konsentrasi sebesar 0.35 gram. Kemudian reaksi reduksi maupun adsorpsi komposit ZVI-CMC ini masuk metode Langmuir dengan susunan permukaan monolayer yang seragam.

Daftar Pustaka

- Adel, A. M.; Youssef, H. A.; El-Gendy, A. A.; Nada, A. M. Carboxymethylated Cellulose Hydrogel; Sorption Behavior and Characterization. *Natural and Science*. 2010, 8, 8.
- Akbari, A.; Mohamadzadeh, F. New Method of Synthesis of Stable Zero Valent Iron Nanoparticles (Nzvi) by Chelating Agent Diethylene Triamine Penta Acetic Acid (DTPA) and Removal of Radioactive Uranium From Ground Water by using Iron Nanoparticle. *Journal of Nanostructures*. 2012, 2, 175-181.
- Alowitz, M. J.; Scherer, M. M. Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr (VI) Reduction by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 299-306.
- Anita, W. F.; Yudhi, U.; Irma, K. K. Analisis kandungan Tembaga (Cu) dalam Air dan Sedimen di Sungai Surabaya. *Analytical Sciences*. 2008, Vol.20, 1-8.
- Chai, M. N.; Isa, M. I. N. The Oleic Acid Composition Effect on the Carboxymethyl Cellulose Based Biopolymer Electrolyte. *Journal of Crystallization Process and Technology*. 2013, 3, 1-4.
- Chan, S. Application of Metallic Nanoparticles for Groundwater Remediation. M.S. Thesis, the School of Arts and Science Tunku Abdul Rahman State University, State College, Kuala Lumpur, January 2011.
- Carroll, O. D.; Sleep, B.; Krol, M.; Boparai, H.; Kocur, C. Nanoscale Zero Valent Iron and Bimetallic Particles for Contaminated Site Remediation. *Advance in Water Resource*. 2013, 51, 104-122.
- Celebi, O.; Uzum, C.; Shahwan, T.; Erten, H. N. A Radiotracer Study of the Adsorption Behavior of Aqueous Ba²⁺ Ions on Nanoparticles of Zero-Valent Iron. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 148, 761-767.
- Chai, M. N.; Isa, M. I. N. The Oleic Acid Composition Effect on the Carboxymethyl Cellulose Based Biopolymer Electrolyte. *Journal of Crystallization Process and Technology*. 2013, 3, 1-4.
- Cirtiu, C. M.; Raychoudhury, T.; Ghoshal, S.; Moores, A. Systematic Comparison of the Size, Surface Characteristic and Colloidal Stability of Zero Valent Iron Nanoparticles Pre and Post-Grafted with Common polymers. *Colloid Surface A*. 2011, 390, 95-104.
- Efecan, N.; Shahwan, T.; Eroglu, A. E.; Lieberwirth, I. Characterization of the Uptake of Aqueous Ni²⁺ Ions on Nanoparticles of Zero-Valent Iron (nZVI). *Desalination*. 2009, 249, 1048-1054.
- Eva, F. K.; Syafrizal; Adinda, N. S. Pengolahan Limbah Campuran Logam Fe, Cu, Ni dan Amonia Menggunakan Metode Flotasi-Filtrasi dengan Zeolit Alam Lampung Sebagai Bahan Pengikat. *Prosiding Seminar nasional Teknik kimia "Kejuangan"*. 2010, B04-1-B04-5. ISSN 1693-4393.
- Fritriyah, A. W.; Utomo, Y.; Kusumaningrum, I. K. Analisis Kandungan Tembaga (Cu) Dalam Air dan Sedimen di Sungai Surabaya. *Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Malang*, 2013.
- Geng, B.; Jin, Z. H.; Li, T. L.; Qi, X. H. Preparation of Chitosan-Stabilized Fe₀ Nanoparticles for Removal of Hexavalent Chromium in Water. *Sci. Total Environ.* 2009, 407, 4994-5000.
- Grace, T. J.; Sulungbudi; Mujamilah; Ari, H. Sintesis nanopartikel Magnetik Core/Shell Fe/Oksida Fe dengan Metode Reduksi Kimia. *Juni 2012, Vol. 13, No.3, 182-187. ISSN : 1411-1098.*
- Hanna, F. growth and Characterization of Amorphous Tialsin and Hfalsin Thin Films. M.S. Thesis, The state Linkopings university, state college, IT. 2012.
- He, F.; Zhao, D. Manipulating the Size and Dispersibility of Zero Valent Iron Nanoparticles by Use of Carboxymethyl Cellulose Stabilizers. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 6216-6221.
- Kanel, S. R.; Greneche, J. M.; Choi, H. Arsenic (V) Removal from Groundwater Using Nanoscale Zero Valent Iron as A Colloidal Reaction Barrier Material. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 50-2046.
- Lien, H. L.; Zhang, W. X. Transformation of Chlorinated Methanes by Nanoscale Iron Particles. *Journal of Environ. Eng- ASCE*. 1999, 125, 7-1042.
- Li, X. Q.; Elliot, D.W.; Zhang, W. X. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: materials and engineering aspects. *Crit Rev Solid State*. 2006, 31, 22-111.
- McMurry, J.; Fay, R. C. *Chemistry*. Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1995.
- Mery, M. Hubungan Antara Keasaman, Lumpur, dan bahan Penetrasi yang Dibutuhkan dalam Satuan Volume Air Asam Tambang. *PT. Trubaindo Coal Mining: Bandung*, 2014; pp 1-19.
- Mohammad, M.; Sepideh, N.; Alireza, K.; Simin, N.; Ahmad, A. H. Removal of Arsenic (III, V) from Aqueous Solution by Nanoscale Zero-Valent Iron Stabilized with Starch and Carboxymethyl Cellulose. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2014, 12-74.
- Mohd, R. J.; Mohd, S. M. S.; Nor, L. H.; Hee, A. C. Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011, 6, 6094-6104.
- Mondal, K.; Jegadeesan, G.; Lalvani, S. B. Removal of Selenate by Fe and NiFe Nanosized Particle. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 34-4922.
- Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Application in*

- Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. A John Wiley & Sons, Inc., Canada, 2009.
- Olalekan, A. P.; Olatunya, A. M.; Dada, A. O.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, ISSN: 2278-5736. Volume 3, Issue 1 (Nov. – Dec. 2012), 38-45.
- Palar, H. Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat. PT Rineka Cipta, Jakarta, 1994.
- Palar, H. Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat. PT. Rineka Cipta, Jakarta, 2004.
- Petela, E.; Dimos, K.; Douvalis, A.; Bakas, T.; Tucek, J.; Zbofil, R.; Karakassides, M.A. Nanoparticle Zero-Valent Iron Supported on Mesoporous Silica: Characterization and Reactivity for Cr (VI) Removal from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2013, 261, 295-306.
- Pijit, J.; Wei, X. Z.; Hsing, L. L. Enhanced Transport of Polyelectrolyte Stabilized Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) in Porous Media. *Chemical Engineering Journal*. 2011, 170, 482-491.
- Ponder, S. M.; Darab, J. G.; Mallouk, T.E. Remediation of Cr (VI) and Pb (II) Aqueous Solutions Using Supported Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 2564-2568.
- Rahmani, A. R.; Ghaffari, H. R.; Samadi, M. T. A Comparative Study on Arsenic (III) Removal from Aqueous Solution Using Nano and Micro Sized Zero-Valent Iron. *Jurnal Environ. Health. Sci. Eng.* 2011, Vol. 8 & No. 2, pp. 175-180.
- Rochayatun, E.; Edward.; Rozak, A. Kandungan Logam Berat Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr, Mn & Fe Dalam Air Laut Dan Sedimen Di Perairan Kalimantan Timur. *Jurnal Oseanologi dan Limnologi*. 2003, 35(1), 51-71.
- Savage, N.; Diallo, M.; Duncan, J.; Street, A.; Sustich, R. Nanotechnology Application for Clean Water. William Andrew .Inc, Norwich, NY. USA, 2009.
- Shili, X.; Hui, M.; Miangu, S.; Shanyun, W.; Qingguo, H.; Xiangyang, S. Excellent Copper (II) Removal Using Zero-Valent Iron nanoparticle-Immobilized Hybrid Electrospun Polymer Nanofibrous Mats. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2011, 381, 48-54.
- Smith, B. A. Workbook for Pollution Prevention by Source Reduction in Textile Wet Processing Pollution. Prevention Pays Program of the North Carolina Division of Environmental Management, 1998.
- Suprihatin; Erriek. Biosorpsi Logam Cu(Ii) Dan Cr (Vi) Pada Limbah Elektroplating Dengan Menggunakan Biomasa *Phanerochaete Chrysosporium*. *Jurnal Teknik Kimia* Vol.4, No.1, September 2009.
- Sushil, R. K.; Bruce, M.; Laurent, C.; Heechul, C. Removal of Arsenic (III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 1291-1298.
- Teguh, K. B.; Rachman, F.; Purbo, C. X-Ray Diffraktometer (XRD). Universitas Sebelas Maret, Surakarta, 2009.
- Trishikhi, R.; Nathalie, T.; Subhasis. G. Aggregation and Deposition Kinetics of Carboxymethyl Cellulose-Modified Zero-Valent Iron nanopartikelin Porous Media. *Water Research*. 2012, 46, 1735-1744.
- Wang, Q.; Qian, H.; Yang, Y.; Zhang, Z.; Naman, C.; Xu, X. Reduction of Hexavalent Chromium by Carboxymethyl Cellulose-Stabilized Zero Valent Iron Nanoparticles. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2010, 114, 35-42.
- Wijesekara, S. S. R. M. D. H. R.; Basnayake, B. F. A.; Vithanage, M. Organoc-Coated Nanoparticulate Zero Valent Iron for Remediation of Chemical Oxygen Demand (COD) and Dissolved Metals from Tropical landfill Leachate. *Environmental Science and Pollution Reserch*. 2014, Doi 10.1007-11356-014-2625-1. ISSN 0944-1344.
- Wisnu, A. U. Dampak Pencemaran Lingkungan. Andi Offset, Yogyakarta, 1994.
- Xiong, Z.; Zhao, D.; Pan, G. Rapid and Complete Destruction of Perchlorate in Water and ion-exchange Brine Using Stabilized Zero-Valent Iron Nanoparticles. *Water Research*. 2007, 41, 3497-3505.
- Ying, J. Ions Removal by Iron nanoparticles: A Study on Solid-Water Interface with Zeta Potential. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2014, 444, 1-8..