

## Sintesis dan Karakterisasi Material Komposit Kaolin-ZVI (*Zero Valent Iron*) serta Uji Aplikasinya sebagai Adsorben Kation Cr (VI)

Irwan Nugraha, Umi Kulsum

Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Sunan Kalidjaga

Email: [irwan.nugraha@uin-suka.ac.id](mailto:irwan.nugraha@uin-suka.ac.id)

Received: Februari 2017; Revised: Februari 2017; Accepted: Maret 2017; Available Online: Mei 2017

### Abstrak

Komposit Kaolin-ZVI (*Zero Valent Iron*) telah disintesis melalui metode reduksi. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis dan mengetahui karakteristik komposit kaolin-ZVI melalui difraksi sinar-X, serapan Infra Merah dan adsorpsi gas pada permukaan material tersebut; serta uji kinerja dari material komposit kaolin-ZVI tersebut dalam mengadsorpsi Cr(VI). Kaolin yang digunakan dalam penelitian ini merupakan kaolin alam Indonesia. Komposit kaolin-ZVI disintesis menggunakan perbandingan Fe(III):BH<sub>4</sub><sup>-</sup> sebesar 1:9 dan ZVI disintesis dengan perbandingan Fe(III):BH<sub>4</sub><sup>-</sup> sebesar 1:2. Hasil penelitian menunjukkan bahwa fraksi kaolin yang dimodifikasi dengan ZVI mengalami destruksi. Berdasarkan hasil analisis menggunakan XRD diketahui bahwa Fe<sup>0</sup> terbentuk pada kaolin-ZVI dan ZVI; senyawa besi-besi oksida seperti maghemit dan magnetit lebih mendominasi pada kedua sampel tersebut. Hasil analisis menggunakan GSA menunjukkan luas permukaan spesifik kaolin, kaolinit-ZVI, dan ZVI berturut-turut sebesar 13.29; 58.37; dan 40.99 m<sup>2</sup>/g. Hasil uji adsorpsi Cr(VI) menunjukkan bahwa kaolin, kaolinit-ZVI, dan ZVI dapat mengadsorpsi logam berat Cr(VI) berturut-turut sebesar sebesar 39.87; 70.65; dan 132.90 mg/L.

**Kata kunci:** Adsorpsi, kaolin, ZVI.

### Abstract

Kaolin-ZVI (*Zero Valent Iron*) composite has been synthesized through reduction method. This study aims to synthesize and investigate the characteristics of kaolin-ZVI composite using X-ray diffraction, infrared absorption and gas adsorption on the surface of these material; the adsorption performance of Kaolin-ZVI composite investigated on adsorbed of Cr (VI). In this study, the Kaolin used is using Indonesian Natural. Kaolin-ZVI Composite synthesized from Fe (III): BH<sub>4</sub><sup>-</sup> ratio was 1: 9 and ZVI the synthesized from Fe (III): BH<sub>4</sub><sup>-</sup> ratio was 1: 2. The results showed that the fraction of kaolin modified with ZVI suffered destruction. Based on the analysis using XRD known that Fe<sup>0</sup> formed on kaolin-ZVI, and ZVI; iron compounds such as iron oxide and magnetite maghemit are dominating in the two samples. The results of the analysis using the GSA shows the specific surface area of kaolin, kaolinite-ZVI, and ZVI respectively for 13.29; 58.37; and 40.99 m<sup>2</sup>/g. The adsorption of Cr (VI) indicate that the kaolin, kaolinite-Zvi, and Zvi can adsorb Cr (VI), respectively 39.87; 70.65; and 132.90 mg/L.

**Keywords :** Adsorption, kaolin, ZVI.

**DOI:** <http://dx.doi.org/10.15408/jkv.v0i0.4650>

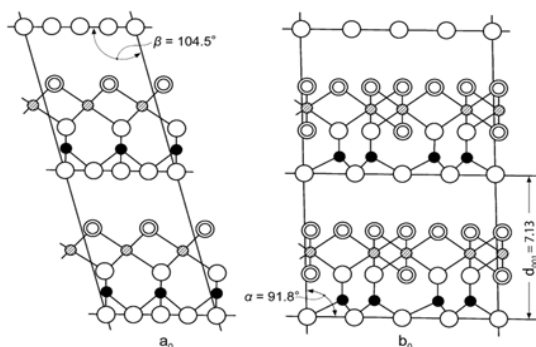
## 1. PENDAHULUAN

Kaolin merupakan suatu mineral lempung berwarna putih yang memiliki komposisi terbesar berupa kaolinit

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O). Komposisi kaolin berupa 46.54% SiO<sub>2</sub>, 39.50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dan 13.96% H<sub>2</sub>O. Partikel kaolin biasanya berupa lembaran heksagonal dengan diameter sekitar 0.05-10 μm (rata-rata 0.5 μm). Mineral kaolin dapat terjadi

melalui proses pelapukan dan proses hidrotermal alterasi pada batuan beku felspartik dan mika. Kaolin biasanya berada sebagai mineral kaolinit murni, atau mineral yang berhubungan misalnya, haloisit, nakrit, dan dikrit yang bergabung dengan mineral lain seperti smektit, mika, kuarsa, dan feldspar sebagai pengotor (Murray, 2004).

Struktur kristal kaolin terdiri dari pasangan lapisan lembaran silika tetrahedral dan lembaran alumina oktahedral. Masing-masing pasangan dari lembaran tersebut bergabung melalui atom oksigen secara selang-seling menjadi satu kesatuan melalui ikatan hidrogen antara oksigen dari silika dan oksigen hidroksil dari alumina dengan ketebalan tiap lapisan sekitar 0.72 nm (Gambar 1). Ikatan hidrogen tersebut cukup kuat sehingga kaolin tidak mengembang ketika terhidrat dan kaolin hanya mempunyai luas permukaan luar. Kaolin merupakan salah satu mineral lempung dengan nilai Kapasitas Tukar Kation (KTK) yang relatif rendah (3-15 meq/100g) serta luas permukaan spesifik yang relatif kecil, yaitu tidak lebih dari 20 m<sup>2</sup>/g (Konta, 1995).



**Gambar 1.** Struktur kaolinit (Murray, 2007).

Jiang *et al.*, (2010) menyebutkan bahwa Karena struktur yang dimilikinya, kaolin dapat dijadikan adsorben logam berat. Akan tetapi metode ini mempunyai kelemahan yaitu logam yang teradsorpsi hanya terikat pada adsorben tanpa berkurang sifat toksisitasnya dan karsinogeniknya.

Salah satu metode yang dapat digunakan untuk mengatasi kelemahan adsorpsi logam dengan adsorben kaolin adalah dengan

memodifikasi struktur kaolin dengan menambahkan ZVI (*Zero Valent Iron*) sehingga membentuk komposit kaolin-ZVI (Xin *et al.*, 2011).

ZVI dengan skala nanometer banyak dicoba untuk meremediasi tanah dan perairan. Material ini mendapatkan banyak perhatian berkaitan dengan kemampuannya dalam mendegradasi polutan lingkungan secara efisien (Chang *et al.*, 2009). Nano partikel ZVI dipresentasikan menjadi generasi baru dalam strategi remediasi lingkungan. Material tersebut dianggap merupakan pilihan baru untuk mengatasi kontaminasi tanah dan perairan yang target utamanya berupa kolorinasi, kontaminan organik, dan ion anorganik atau logam (Fajardo *et al.*, 2012; Mueller *et al.*, 2012).

Menurut Zhu *et al.*, (2009), nanopartikel *Zero Valent Iron* (nZVI) dilaporkan menjadi calon yang ideal sebagai remediasi in-situ karena mempunyai luas area yang besar dan kapasitas adsorpsi logam yang tinggi. Nanopartikel *Zero Valent Iron* (nZVI) mampu mengubah senyawa toksik menjadi senyawa non-toksik. Selain itu, nZVI juga dapat digunakan sebagai pereduksi dan sebagai agen untuk mengendapkan dari logam toksik dan karsinogenik seperti Cr(VI) direduksi menjadi Cr(III) (Blowes *et al.*, 2000).

Sintesis nZVI biasanya dilakukan dengan dua cara yaitu (1) Proses pemanasan campuran besi oksida dengan karbon dan bubuk kapur (Uenosono *et al.*, 2005) dan (2) Mereduksi besi terlarut menggunakan pereduksi untuk mengubah besi terlarut menjadi *Zero Valent Iron* (Panturu *et al.*, 2010; Dickinson *et al.*, 2010). Pada penelitian ini dilakukan melalui metode reduksi.

## 2. METODE PENELITIAN

### Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat gelas, labu leher tiga, pengaduk magnet, penyaring buchner, *vakum dessicator*, lumpang porselen, ayakan ukuran 106 mikron, neraca analitik BP 110 Sartorius, Oven listrik merk Heraeus UT 6120, sentrifuge, *shaker*, difraktometer sinar-X (XRD Shimadzu XRD-6000), *Fourier Transform Infra*

Red (Shimadzu Prestige 21), dan *Gas Sorption Analyzer* (Quantachrome Nova Win2), *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS Perkin Elmer), dan Spektrofotometer UV-Vis (Hitachi U2010).

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kaolin,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , akubides, akuades, etanol, aseton,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , dan  $\text{Cr}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

### Preparasi Kaolin

Kaolin sebanyak 1 kg dihaluskan dengan lumpang porselen. Setelah itu kaolin yang sudah dihaluskan, diayak dengan ayakan dengan ukuran 150 mikron. Kaolin sebanyak 50 gram ditambahkan akuades sebanyak 500 mL. Kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 4 jam. Setelah itu, suspensi kaolin diendapkan selama 1 jam. Atau hingga terbentuk endapan putih keabu-abuan. Endapan dibuang kemudian filtrat diambil dan diendapkan selama 24 jam. Setelah 24 jam lapisan air dibuang kemudian dikeringkan pada suhu  $100^\circ\text{C}$  selama 12 jam. Kaolin yang sudah dikeringkan kemudian dihaluskan dengan lumpang porselen kemudian diayak dengan ayakan ukuran 106 mikron.

### Sintesis Zero Valent Iron (ZVI)

ZVI di sintesis dengan cara  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sebanyak 4.83 g dilarutkan dalam larutan dalam 50 mL 30% (v/v air) larutan etanol absolut dan diaduk hingga diperoleh larutan homogen. Sebanyak 50 mL larutan  $\text{NaBH}_4$  ditambahkan kedalam larutan  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dengan cara diteteskan. Selanjutnya endapan hitam yang terbentuk disaring kemudian dicuci dengan etanol hingga pH filtrat menjadi 6, setelah itu dicuci dengan aseton sebanyak 5 mL. Endapan yang diperoleh kemudian dianalisis dengan menggunakan XRD, FTIR dan GSA. Berdasarkan penelitian Grace *et al.*, (2012) sintesis ZVI dilakukan pada perbandingan molar  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{NaBH}_4$  yaitu pada 1:2, oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan dengan perbandingan 1:2 antara  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{NaBH}_4$ .

### Sintesis Kaolin-ZVI

Kaolin-ZVI disintesis dengan menggunakan metode reduksi (Sun *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2010). 4.83 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

dilarutkan dalam 50 mL 30% (v/v air) larutan etanol. Kemudian larutan tersebut dimasukkan kedalam labu leher tiga yang sudah berisi kaolin sebanyak 4 gram lalu diaduk. Selanjutnya, larutan  $\text{NaBH}_4$  3.22 M sebanyak 50 mL ditambahkan kedalam kaolin- $\text{Fe}^{3+}$  dengan laju 20-30 tetes per menit sambil diaduk. Kemudian kaolin-ZVI yang sudah terbentuk dipisahkan dengan cara disaring dengan penyaring buchner dan dicuci dengan etanol sampai pH filtrat menjadi 6; dan setelah itu komposit dicuci dengan aseton sebanyak 5 mL. Komposit kaolin-nZVI yang sudah disaring d simpan dalam vakum desikator. Kaolin-ZVI yang diperoleh di analisis dengan menggunakan XRD, FTIR dan GSA.

### Adsorpsi Cr(VI)

Kaolinit, ZVI, dan kaolinit-ZVI masing-masing dengan massa 1 gram digunakan untuk mengadsorpsi Cr(VI) pada larutan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  950 ppm. Metode adsorpsi yang digunakan adalah metode adisi standar tunggal. Masing-masing kaolinit, ZVI dan kaolinit-ZVI dimasukkan dalam 15 mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  950 ppm. Campuran Kemudian aduk dengan menggunakan *shaker* dengan kecepatan 125 rpm selama 30 menit, lalu di saring. Filtrat dari hasil adsorpsi diambil 5 mL kemudian ditambahkan 2 mL larutan standar Cr 950 ppm.

Zero Valent Iron (ZVI) sebanyak 1 gram digunakan untuk mereduksi larutan Cr(VI) sebanyak 15 mL, dengan konsentrasi awal Cr(VI) 950 ppm. Kemudian campuran antara ZVI dan larutan Cr(VI) diaduk menggunakan *shaker* dengan kecepatan 125 rpm selama 30 menit. Kemudian ZVI disaring dan filtrat yang didapatkan dianalisis dengan spektrofotometer UV-Visibel pada panjang gelombang 600 nm.

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

### Preparasi Kaolin

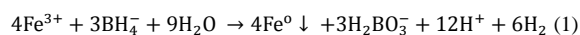
Purifikasi kaolin pada penelitian ini menggunakan metode sedimentasi dan *siphoning*. Perbedaan ukuran dan sifat fisis dari kaolin dan fraksi-fraksi pengotor dapat menyebabkan perbedaan kecepatan sedimentasi dari kedua fraksi tersebut, dimana fraksi-fraksi pengotor mengalami sedimentasi terlebih dahulu karena ukurannya lebih besar ( $\geq 20 \mu\text{m}$ )

sedangkan fraksi kaolin mempunyai ukuran yang lebih kecil ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ) sehingga dapat dipisahkan dengan fraksi kaolin (Lagaly *et al.*, 2006). Sedangkan metode siphoning adalah metode fraksinasi yang didasarkan pada perbedaan berat jenis dari material-material yang terdapat pada kaolin.

### Sintesis Zero Valent Iron (ZVI) dan Kaolinit-ZVI

Mineral kaolin merupakan mineral alumina silikat yang berbentuk kristal dengan struktur berlapis dan mempunyai ukuran partikel kurang dari  $2 \mu\text{m}$ . Lapisan-lapisan tersebut tersusun dari lapisan tetrahedral  $\text{SiO}_4^{4-}$  (T) dan oktahedral  $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$  (O) dengan perbandingan T:O = 1:1, sehingga tidak ada kelebihan muatan baik logam terhidrat maupun hidroksil yang dapat dipertukarkan. Akibatnya mineral kaolin tidak mengembang dan memiliki luas permukaan yang kecil (Rodiansono, 2008); dan untuk mengatasi sifat tersebut perlu dilakukan modifikasi.

Modifikasi yang dilakukan pada penelitian ini yaitu dengan mengimpregnasikan ZVI kedalam pori-pori kaolin. Sintesis ZVI dan kaolin-ZVI yang dilakukan pada penelitian ini didasarkan pada reduksi  $\text{Fe}^{3+}$  dengan borohidrida seperti pada persamaan (1). Reaksi pada persamaan (1) dapat terjadi karena energi reduksi totalnya bernilai positif.



Berdasarkan Mujamilah *et al.*, (2012) menunjukkan bahwa perbedaan kecepatan proses penetasan reduktor  $\text{NaBH}_4$  akan menghasilkan nanopartikel dengan sifat yang berbeda. Semakin cepat penetasan reduktor akan diperoleh inti ZVI yang lebih banyak dan interaksi antar inti akan menghambat pertumbuhan nanopartikel dan terbentuk nanopartikel dengan derajat kristalisasi rendah. Sebaliknya semakin lambat penetasan reduktor, inti yang terbentuk akan lebih sedikit dan partikel yang terbentuk berukuran besar. Jadi pada sintesis ZVI dan kaolin-ZVI, reduktor  $\text{NaBH}_4$  ditambahkan secara tetes pertetes.

Pada sintesis ZVI perbandingan  $\text{Fe}^{3+}$  dengan  $\text{BH}_4^-$  yang digunakan adalah 1:2, sedangkan sintesis kaolin-ZVI menggunakan perbandingan  $\text{Fe}^{3+}$  dan  $\text{BH}_4^-$  sebesar 1:9.

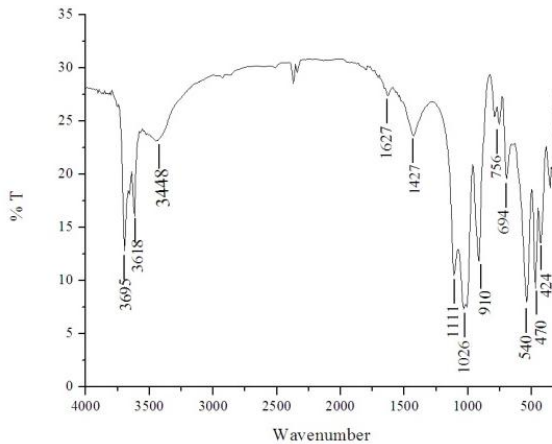
Menurut penelitian yang dilakukan oleh Grace *et al.*, (2012) sintesis ZVI dengan rasio 1:2 pada perbandingan  $\text{Fe}^{3+}$  dan  $\text{BH}_4^-$  menghasilkan ZVI dengan karakteristik yang paling baik. Borohidrida dibuat berlebih agar tidak ada ion  $\text{Fe}^{3+}$  yang tersisa. Pada sintesis ZVI dan kaolin-ZVI digunakan pereduktor yang berlebih agar dapat menyempurnakan proses reduksi dan meningkatkan sifat magnetik nanopartikel (Grace *et al.*, 2012). Apabila sintesis ZVI dan kaolin-ZVI menggunakan  $\text{Fe}^{3+}$  berlebih cenderung menghasilkan fasa FeB sebagai hasil antara karena adanya sisa  $\text{Fe}^{3+}$  yang tidak tereduksi oleh  $\text{NaBH}_4$ . Kaolin-ZVI ini disintesis dengan cara mencampurkan kaolin dengan larutan  $\text{Fe}^{3+}$  kemudian ditambahkan pereduktor borohidrida sehingga larutan  $\text{Fe}^{3+}$  tereduksi menjadi ZVI. Molaritas pereduktor borohidrida yang digunakan pada sintesis kaolinit-ZVI lebih besar bila dibandingkan pada sintesis ZVI, karena menurut Zhang *et al.*, (2011) ion  $\text{Fe}^{3+}$  yang menempel pada pori-pori kaolinit, membutuhkan  $\text{NaBH}_4$  yang lebih banyak dari pada sintesis ZVI tanpa pengemban.

Partikel ZVI terdiri dari inti besi bervalensi nol dan lapisan oksida (struktur *core-shell*). Lapisan oksida yang terbentuk dengan ketebalan sekitar 5 nm terbentuk dari  $\text{FeOOH}$  (Li *et al.*, 2007). Disisi lain permukaan ZVI tersusun atas nanokristalin paduan besi-boron (Wang *et al.*, 2006). Pada penelitian lain, adanya boron pada lapisan partikel besi dapat dihilangkan dengan pencucian sederhana dengan menggunakan etanol. Selain itu, pencucian dengan menggunakan etanol dapat mencegah proses oksidasi. Selain menggunakan etanol, pencucian ZVI dilakukan menggunakan aseton. Pencucian ZVI dengan aseton ini dapat melindungi permukaan ZVI dari deposisi dengan garam.

ZVI dan komposit kaolin-ZVI yang sudah disintesis dicuci sampai pH 6 dengan menggunakan etanol sebagai larutan pencuci. Pencucian komposit ini dilakukan sampai pH 6 karena menurut Grace *et al.*, (2012) pada pH 3-5 akan menyisakan fasa asam ( $\text{HCl}$ ) dan ion Fe. Ion Fe ini akan bereaksi kembali dengan  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  dan menghasilkan fasa FeB atau fasa  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Fasa ini menjadi fasa pengganggu dalam keseluruhan sintesis nanopartikel magnetik karena akan mengurangi nilai magnetisasi yang tinggi dari

ZVI. Untuk menghilangkan fasa FeB, Fe<sub>2</sub>B, dan NaBH<sub>4</sub> sisa.

Kaolin yang sudah dipurifikasi kemudian dianalisis dengan FTIR untuk mengetahui gugus-gugus fungsional dan jenis-jenis vibrasinya. Menurut Sunardi (2010) bentuk serapan pada kaolin yang sudah dipurifikasi (*Pure Kaolin*) lebih ramping dan tajam dibandingkan dengan kaolin yang belum dipurifikasi (*Raw Kaolin*).



**Gambar 2.** Spektra FTIR kaolin

Menurut Ekosse (2005), pada *raw* kaolin muncul puncak serapan pada 1002 cm<sup>-1</sup> dan 785-820 cm<sup>-1</sup> yang merupakan serapan khas dari kuarsa; smektit pada 797 cm<sup>-1</sup> dan muscovit pada 799 cm<sup>-1</sup>; akan tetapi, setelah dipurifikasi puncak pada bilangan gelombang tersebut tidak muncul dan puncaknya bergeser kebilangan gelombang 912, 1010 dan 1033 cm<sup>-1</sup> yang merupakan serapan khas dari mineral kaolinit. Pada Gambar 2 tidak terlihat puncak pada bilangan gelombang 1002, 785-820, 910 dan 1026 cm<sup>-1</sup>. Hal tersebut mengindikasikan bahwa kaolin yang diperoleh dari hasil purifikasi pada penelitian ini tidak mengandung kuarsa, smektit, dan muscovit.

Berdasarkan spektra FTIR pada Gambar 2 dapat diketahui gugus fungsi khas dari senyawa yang terdapat dalam kaolin. Pada spektrum tersebut menunjukkan adanya puncak serapan yang tajam pada bilangan gelombang sekitar 3695 dan 3448 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan adanya vibrasi ulur O-H yang memiliki perbedaan lingkungan, pada bilangan gelombang 3695 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya

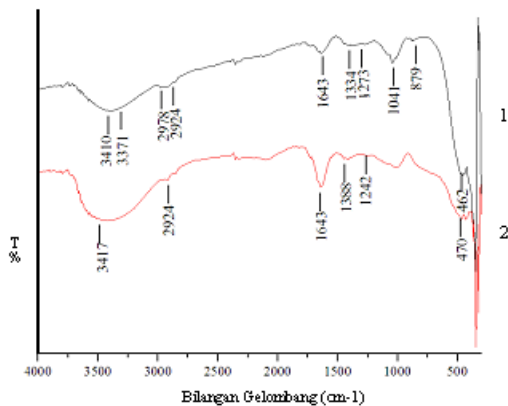
vibrasi ulur O-H yang terikat atom Al oktahedral (Al-O-H), pada permukaan silikat atau pada antar lapis silikat (Sunardi, 2010). Puncak serapan pada bilangan gelombang 3618 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya vibrasi ulur gugus hidroksil hidroksil O-H dalam kerangka alumina silika. Puncak serapan pada bilangan gelombang 3448 dan 1627 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus fungsi OH vibrasi ulur dan vibrasi tekuk dari air yang terkandung dalam kaolin. Puncak serapan pada bilangan gelombang 1427 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya mineral kalsit pada kaolin.

Puncak serapan pada bilangan gelombang 1111 dan 1026 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya vibrasi ulur Si-O dalam lapisan tetrahedral silika. Puncak serapan pada bilangan gelombang 910 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya vibrasi uluran gugus fungsi Al-O dari Al-O-H. Pada bilangan gelombang 756 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya vibrasi uluran dari Al-O dari Al-O. Sedangkan bilangan gelombang 694; 540; 470 dan 424 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya gugus fungsi Si-O tetapi pada lingkungan yang berbeda. Spektra pada bilangan gelombang 694 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya vibrasi uluran pada Si-O yang terdapat pada O-Si-O. Spektra pada bilangan gelombang 540 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya Si-O yang berikatan dengan atom Al (Si-O-Al), sedangkan pada bilangan gelombang 470 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya serapan tekuk Si-O pada lapisan silika.

Karakterisasi gugus fungsi ZVI dan komposit kaolin-ZVI dilakukan untuk mengetahui pengaruh ZVI terhadap gugus-gugus fungsi pada kaolin dan untuk mengetahui spektra ZVI tanpa adanya kaolinit dan untuk mengetahui perubahan gugus fungsi kaolinit setelah dimodifikasi dengan ZVI. Berdasarkan pada Gambar 3, bentuk spektra FTIR ZVI tidak berbeda secara signifikan dengan spektra FTIR dari kaolin-ZVI.

Pada spektra ZVI diketahui adanya puncak yang muncul pada bilangan gelombang 470 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan adanya Fe-O dari senyawa Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bila dibandingkan dengan spektra kaolin-ZVI, puncak yang mengindikasikan vibrasi uluran Fe-O dari senyawa Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berada pada bilangan gelombang 462 cm<sup>-1</sup>. Dengan tidak adanya kaolin sebagai material pengemban, menyebabkan puncak yang

mengindikasikan ZVI bergeser kearah panjang gelombang yang lebih besar. Adanya bilangan gelombang Fe-O dari senyawa Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada spektra FTIR ZVI dan kaolin-ZVI disebabkan oleh proses oksidasi dari Fe yang terbentuk.



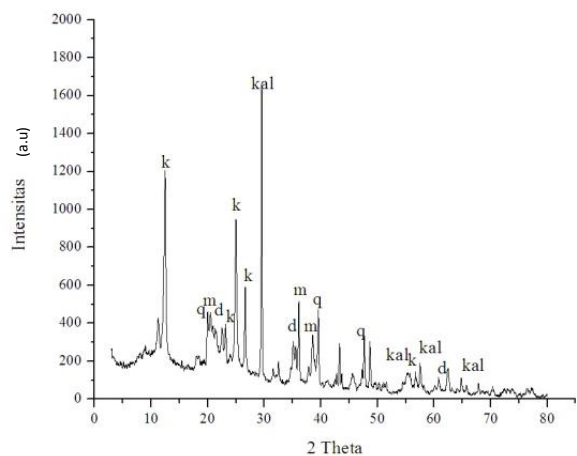
**Gambar 3.** Spektra FTIR ZVI (1) dan kaolinit-ZVI (2)

Berdasarkan spektra FTIR kaolinit-ZVI pada Gambar 3 diketahui serapan kuat pada bilangan gelombang 3618 dan 3695 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan vibrasi uluran O-H pada lapisan alumina silika pada kaolinit dan vibrasi O-H pada oktahedron tereduksi secara signifikan. Serapan pada 756-540 cm<sup>-1</sup> juga tidak muncul, hal ini terjadi karena destruksi pada ikatan Si-O dan Al-O dengan alkali, yang mana dihasilkan pada reaksi NaBH<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>O selama preparasi ZVI (Xin, 2011). Alkali tersebut juga mempengaruhi serapan pada bilangan gelombang 1026 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan vibrasi Si-O pada lapisan tetrahedral silika bergeser kearah bilangan gelombang 1041 cm<sup>-1</sup>. Alumina silikat akan larut dengan larutan alkali dengan konsentrasi yang sangat tinggi yaitu diatas pH 12. Pada penelitian ini, pH awal kaolin-ZVI sebelum dilakukan pencucian mencapai 13, sehingga terjadi destruksi pada ikatan Si-O dan Al-O. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Holmberg (2004), proses dealuminasi menyebabkan pergeseran bilangan gelombang ke arah yang lebih besar.

Serapan yang tajam pada bilangan gelombang 910 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan adanya vibrasi uluran Al-O pada Al-O-H, bergeser kearah panjang gelombang yang lebih

kecil yaitu 879 cm<sup>-1</sup>, hal ini terjadi karena penambahan ZVI. Pengaruh massa atom ZVI dan besi oksida pada ikatan Al-O-H dapat dijelaskan dengan menggunakan Hukum Hooke, semakin besar massa atom yang berinteraksi dapat menurunkan frekuensi vibrasi kebilangan gelombang yang lebih kecil.

Berdasarkan penjelasan mengenai karakterisasi kaolinit-ZVI dengan FTIR dan dibandingkan dengan karakterisasi FTIR pada kaolinit dapat disimpulkan bahwa, terjadi destruksi parsial pada gugus fungsi kaolinit. Gugus fungsi yang tidak mengalami destruksi yaitu gugus fungsi Si-O pada lapisan tetrahedral pada bilangan gelombang 1041 cm<sup>-1</sup>. Modifikasi kaolinit dengan ZVI juga menyebabkan bergesernya bilangan gelombang yang mengindikasikan adanya Al-O pada bilangan gelombang 879 cm<sup>-1</sup>.



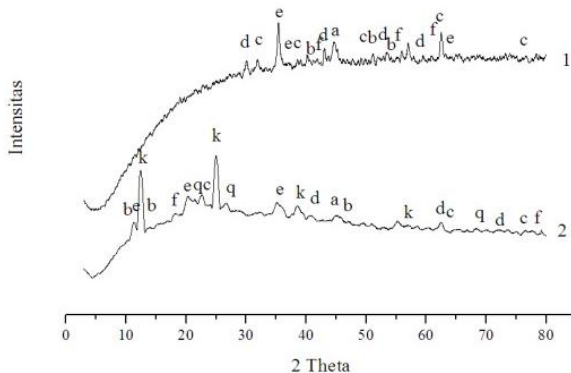
**Gambar 4.** Pola difraksi XRD kaolin

Keterangan:

k (kaolin), m (muscovit), d (dolomit), kal (kalsit), dan q (kuarsa).

Gambar 4 merupakan pola difraksi XRD kaolin. Dari spektra tersebut menunjukkan adanya fraksi utama kaolinit (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) yang ditunjukkan pada 2θ = 12.42; 24.97 dan 55.02. Selain itu terdapat fraksi pengotor seperti muscovit (KAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) yang ditunjukkan pada 2θ = 20.48; 36.07; dan 37.80, kalsit (CaCO<sub>3</sub>) yang ditunjukkan pada 2θ = 29.51; 57.52; dan 65.71, dolomit (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) yang ditunjukkan pada 2θ: 22.54; 35.10; dan 35.28; dan kuarsa (SiO<sub>2</sub>) yang ditunjukkan pada 2θ = 20.92; 39.51; dan 55.26.

Gambar 5 merupakan spektra XRD ZVI (1) dan Kaolinit-ZVI (2). Berdasarkan spektra XRD ZVI yang terlihat pada gambar 5 dapat diketahui beberapa senyawa yang terbentuk. Senyawa yang terbentuk pada spektra XRD ZVI adalah ZVI (Fe), FeO, FeO(OH),  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Sedangkan pada spektra XRD kaolin-ZVI terdapat senyawa kaolinit, kuarsa, ZVI (Fe), FeO, FeO(OH),  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**Gambar 5.** Pola difraksi XRD ZVI (1) dan kaolinit-ZVI (2)

Keterangan:

k (kaolinit), q (kuarsa), a (Fe), b (FeO), c (FeO(OH)), d ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), e ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), dan f ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Berdasarkan spektra XRD kaolinit-ZVI yang ditunjukkan pada gambar 5 dapat disimpulkan mineral utama penyusun senyawa kaolin yaitu kaolinit pada  $2\theta = 12.42$ ;  $24.99$ ;  $55.18$ ; dan kuarsa pada  $2\theta = 22.57$ ;  $26.67$ ;  $68.28$ . Sedangkan fraksi-fraksi pengotor yang lain seperti muscovit, dolomit, dan kalsit sudah tidak muncul lagi pada spektra XRD kaolin-ZVI.

Pada pola difraksi XRD ZVI terbentuk unsur ZVI(Fe), terbukti pada spektra tersebut muncul peak pada  $2\theta = 44.65$  dengan bentuk geometri kubus. Selain itu juga muncul senyawa besi oksida seperti seperti FeO pada  $2\theta = 40.15$ ;  $51.07$ ;  $53.58$  dengan bentuk struktur kubus, senyawa FeO(OH) pada  $2\theta = 38.38$ ;  $49.12$ ;  $78.42$  dengan bentuk struktur tetragonal, senyawa hematit pada  $2\theta = 43.67$ ;  $49.78$ ;  $57.85$  dengan bentuk struktur rhombohedral, senyawa maghemit pada  $2\theta = 35.38$ ;  $35.98$ ;  $64.94$  dengan bentuk struktur tetragonal, dan magnetit pada  $2\theta$

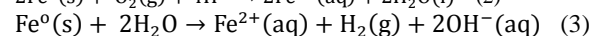
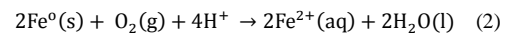
=  $43.05$ ;  $56.96$ ;  $62.49$  dengan bentuk struktur kubus.

Pada spektra XRD kaolin-ZVI juga terdapat puncak yang mengindikasikan adanya unsur ZVI, terbukti pada spektra tersebut muncul puncak pada  $2\theta = 45.03$  yang mengindikasikan adanya unsur ZVI dengan bentuk struktur kubus. Selain itu terbentuk senyawa besi lain yang terbentuk seperti FeO yang terbukti muncul puncak pada  $2\theta = 9.05$ ;  $13.57$ ; dan  $66.80$  dengan bentuk struktur kubus, FeO(OH) pada  $2\theta = 23.97$ ;  $64.76$ ;  $77.23$  dengan bentuk struktur tetragonal, hematit pada  $2\theta = 40.86$ ;  $62.42$ ;  $72.19$  dengan bentuk struktur rhombohedral, maghemit pada  $2\theta = 11.28$ ;  $21.44$ ;  $35.86$  dengan bentuk struktur tetragonal, magnetit pada  $2\theta = 18.11$ ;  $47.26$ ;  $79.26$  dengan bentuk struktur kubus.

Difraksi Fe pada sampel ZVI terdeteksi pada  $2\theta = 44.65$ ; sedangkan difraksi Fe pada sampel kaolin-ZVI terdeteksi pada  $2\theta = 45.03$ . Posisi puncak yang mengindikasikan Fe yaitu pada  $2\theta = 44.67$ . Selain itu, intensitas Fe pada ZVI lebih tinggi bila dibandingkan intensitas Fe pada kaolinit-ZVI. Hal tersebut mengindikasikan bahwa keteraturan Fe pada ZVI lebih tinggi dibandingkan keteraturan Fe pada kaolin-ZVI.

Pada ZVI dan komposit kaolin-ZVI terbentuk senyawa-senyawa oksida besi seperti wustit (FeO), lepidokrosit (FeO(OH)), hematit ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), maghemit ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), dan magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Senyawa-senyawa tersebut terbentuk karena proses oksidasi Fe.

Proses oksidasi Fe terjadi karena Fe bereaksi dengan oksigen yang terlarut dalam pelarut, selain itu proses oksidasi juga terjadi karena pelarut air yang masih menempel pada pori-pori kaolin kemudian bereaksi dengan ZVI (Zhang *et al.*, 2010), seperti yang terlihat pada persamaan 2 dan 3.



Berdasarkan pola difraksi pada sampel ZVI dan kaolin-ZVI tidak ada pola difraksi yang menunjukkan adanya pola Fe-B. Selain itu tidak ada lagi pola difraksi dari yang pereduksi  $\text{NaBH}_4$  pada hasil sintesis. Tidak adanya pola difraksi senyawa FeB,  $\text{Fe}_2\text{B}$  dan  $\text{NaBH}_4$  menunjukkan proses pencucian ZVI dan kaolin-ZVI dengan ethanol absolut berhasil dilakukan.

Fasa-fasa tersebut merupakan fasa pengotor yang dapat menurunkan nilai magnetisasi dari ZVI.

### Karakterisasi Kaolinit, ZVI, dan Kaolinit-ZVI dengan GSA

Kaolinit, ZVI, dan kaolinit-ZVI kemudian dianalisis dengan menggunakan instrumen GSA (*Gas Sorption Analysis*). Sebelum dianalisis kaolinit, ZVI, dan kaolin-ZVI di-*degassing* terlebih dahulu selama 3 jam dengan suhu 300 °C. Proses ini bertujuan agar pori-pori pada kaolin, ZVI, dan kaolin-ZVI terbebas dari molekul air maupun pengotor-pengotor lainnya yang dapat menyumbat pori. Hasil uji porositas kaolin dan kaolin-ZVI dapat dilihat pada tabel 1.

**Tabel 1.** Luas permukaan spesifik, volume total pori, dan rerata jari pori dari Kaolinit dan kaolinit-ZVI

No	Senyawa	Luas Permukaan Spesifik (m <sup>2</sup> /g)	Volume Total Pori (x10 <sup>-2</sup> cc/g)	Rerata jari pori (Å)
1	Kaolinit	13.292	6.76	101.824
2	Kaolinit-ZVI	58.373	21.63	74.112

Proses adsorpsi tergantung pada luas spesifik padatan atau luas permukaan adsorben, konsentrasi keseimbangan zat terlarut, temperatur pada saat proses berlangsung dan sifat dari adsorbat serta adsorbanya. Daya adsorpsi merupakan ukuran kemampuan adsorben menarik sejumlah adsorbat.

Berdasarkan tabel 1 dapat dilihat bahwa ZVI yang diimpregnasikan kedalam kaolin mampu meningkatkan luas permukaan. Kaolin sebelum dimodifikasi mempunyai luas permukaan sebesar 13.292 m<sup>2</sup>/g, setelah dimodifikasi dengan ZVI menjadi 58.373 m<sup>2</sup>/g. Peningkatan luas permukaan spesifik tersebut diakibatkan karena partikel ZVI terdispersi pada permukaan kaolin dan menyebabkan luas permukaan spesifik dari kaolin menjadi besar. Modifikasi ZVI kedalam kaolinit meningkatkan volume total pori dari 6.76 x 10<sup>-2</sup> menjadi 21.63 x 10<sup>-2</sup> cc/g. Akan tetapi pada rerata jari pori mengalami penurunan dari 101.824 menjadi 74.112 Å. Penurunan rerata jari pori ini diakibatkan karena sebagian partikel ZVI masuk

kedalam pori-pori kaolinit, sehingga partikel ZVI mengurangi jari-jari dari pori-pori pada kaolin atau jari-jari dari partikel ZVI mempunyai ukuran yang lebih kecil bila dibandingkan dengan jari-jari pori kaolin.

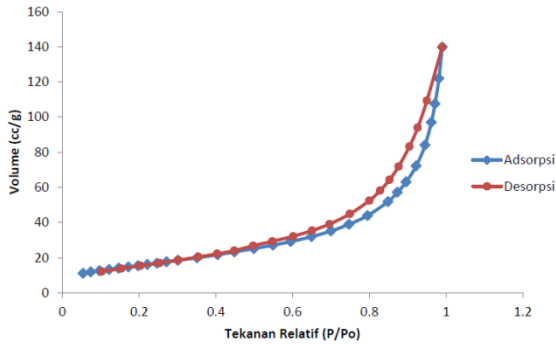
Berdasarkan hasil karakterisasi ZVI menggunakan instrumen GSA dengan menggunakan metode *single point* BET dan *multiple point* BET diketahui bahwa ZVI mempunyai luas permukaan spesifik sebesar 40.99 m<sup>2</sup>/g. Luas permukaan ini lebih besar dari kaolin dan lebih kecil dari kaolin-ZVI. Pada penelitian yang dilakukan oleh Zhang *et al.*, (2012) luas permukaan spesifik ZVI sebesar 56.50 m<sup>2</sup>/g. Perbedaan luas permukaan ZVI yang dihasilkan dipengaruhi penetesan reduktor dan pH pencucian filtrat. Semakin cepat penetesan reduktor akan diperoleh ZVI dengan luas permukaan spesifik yang besar. Sebaliknya semakin lambat penetesan reduktor akan dihasilkan ZVI dengan luas permukaan spesifik yang kecil. Selain itu ZVI yang dicuci filtratnya sampai pH 6 menghasilkan luas permukaan yang lebih besar apabila dibandingkan dengan ZVI yang dicuci sampai pH 7 (Mujamilah *et al.*, 2012).

Sampel kaolin dan kaolin-ZVI mempunyai rerata ukuran pori sebesar 101.824 dan 74.112 Å sehingga pori-pori sampel kaolin dan kaolin-ZVI digolongkan pada wilayah mesopori. Menurut definisi IUPAC apabila material mempunyai diameter pori pada rentang 20-25 Å sampai 500 Å, maka material tersebut dikategorikan dalam mesopori (Fatimah, 2014). Selain itu, karakterisasi kaolin dan kaolin-ZVI dengan GSA juga diketahui volume total pori sebesar 6.767 10<sup>-2</sup> dan 21.63 10<sup>-2</sup> cc/g dan luas permukaan spesifik dari mineral kaolin dan kaolin-ZVI sebesar 13.292 dan 58.373 m<sup>2</sup>/g. Luas permukaan spesifik dari kaolin sangat rendah bila dibandingkan dengan mineral lempung lainnya, karena kaolin hanya mempunyai luas permukaan eksternal.

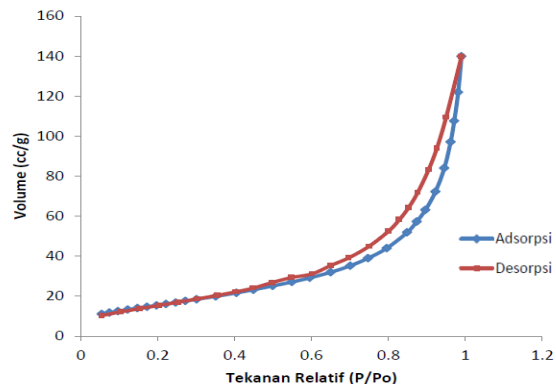
Grafik adsorpsi-desorpsi gas N<sub>2</sub> terhadap kaolin dan kaolin-ZVI disajikan pada gambar 6 dan gambar 7. Berdasarkan gambar 6 dan Gambar 7 menunjukkan bahwa sampel kaolin dan kaolin-ZVI mengikuti model isotherm tipe III menurut klasifikasi dari Brauneur, Deming Deming, dan Teller (BDDT) yang karakteristik



dengan sistem yang memiliki ukuran mesopori dengan sifatnya monolayer.



**Gambar 6.** Isotherm adsorpsi-desorpsi  $N_2$  pada kaolin



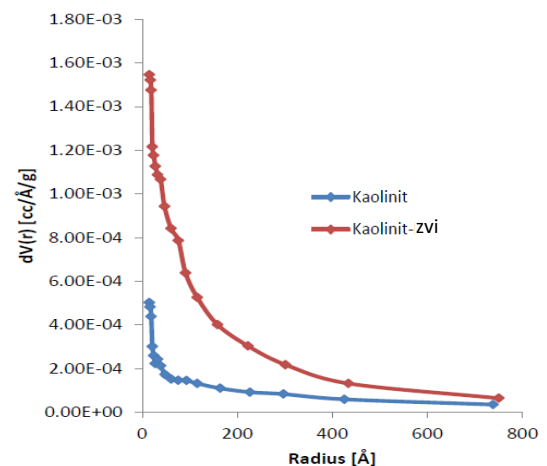
**Gambar 7.** Isotherm adsorpsi-desorpsi  $N_2$  pada kaolin-ZVI

Pembentukan kurva histerisis pada grafik isotherm adsorpsi-desorpsi gas  $N_2$  pada kaolin dan kaolin-ZVI terjadi karena adanya pembentukan mesopori. Adsorpsi pada permukaan mesopori memberikan kecenderungan yang terjadi melalui pembentukan multilayer diikuti dengan kondensasi kapilar. Pada tekanan relatif rendah, pola adsorpsi menyerupai yang terjadi pada makropori, namun pada tekanan yang relatif tinggi jumlah gas teradsorpsi meningkat tajam oleh adanya kondensasi kapiler dalam mesopori. Kondensasi dan evaporasi kapiler terjadi pada tekanan relatif yang berbeda sehingga akan menunjukkan adanya histerisis loops (Fatimah, 2014).

Berdasarkan IUPAC kurva histerisis pada kaolin dan kaolin-ZVI mengikuti tipe H3.

Berdasarkan bentuk kurva histerisis ini dapat diketahui bentuk pori-pori pada sampel kaolin berbentuk celah. Isotherm adsorpsi dengan histerisis tipe H3 menandakan tidak adanya batasan adsorpsi pada  $P/P_o$  yang tinggi. Bentuk kurva histerisis dari sampel kaolin-ZVI ini juga sama dengan sampel kaolin. Bentuk pori dari kaolin dan kaolin-ZVI yang dihasilkan pada penelitian ini berbentuk seragam, bila dilihat dari persamaan grafik isotherm adsorpsi-desorpsi gas  $N_2$  dan bentuk dari kurva histerisisnya. Bentuk kurva isotherm dan kurva histerisis dari sampel kaolin sama dengan sampel kaolin-ZVI. Hal tersebut mengindikasikan bahwa bentuk pori dari kaolin dan kaolin-ZVI yang dihasilkan pada penelitian ini berbentuk seragam.

Kaolin dan kaolin-ZVI yang mempunyai bentuk kurva adsorpsi-desorpsi tipe III menurut BDDT yang mayoritas karakteristik dengan sistem yang memiliki ukuran mesopori diperkuat dengan hasil distribusi ukuran pori yang terlihat pada tabel 2. Pada tabel 2 tersebut diketahui bahwa presentase distribusi pori yang berukuran meso mendominasi dari sampel kaolin dan kaolin-ZVI sebesar 71.74% dan 82.06%. Sedangkan distribusi pori yang berukuran mikro hanya sebesar 4.01% dan 3.95% pada kaolin dan kaolin-ZVI. Presentase distribusi ukuran makro sebesar 24.2% dan 13.83% pada kaolin dan kaolin-ZVI. Berdasarkan hasil tersebut diketahui distribusi mesopori mempunyai presentase yang paling besar, hal tersebut sesuai dengan interpretasi kurva isotherm adsorpsi-desorpsi kaolin dan kaolin-ZVI.



**Gambar 8.** Grafik distribusi ukuran pori kaolinit dan kaolinit-ZVI

Dari tabel 2 tersebut juga diketahui terjadi penurunan presentasi distribusi mikropori sebesar 0.06%, peningkatan distribusi mesopori sebesar 10.32%, dan penurunan distribusi makropori sebesar 10.4%. Peningkatan distribusi mesopori pada kaolin-ZVI mengindikasikan bahwa ZVI yang diimpregnasikan kedalam kaolinit mempunyai pori yang berukuran meso.

**Tabel 5.** Presentase distribusi ukuran pori kaolinit dan kaolinit-ZVI

No	Senyawa	Intensitas (%)		
		Mikropori	Mesopori	Makropori
1	Kaolinit	4.01	71.74	24.23
2	Kaolinit-ZVI	3.95	82.06	1383

### Adsorpsi Cr<sup>6+</sup>

Logam kromium heksavalen merupakan kontaminan yang biasa ditemukan dalam tanah dan air. Logam ini biasanya ditemukan pada limbah *electroplating*, produksi pigmen dan beberapa industri penghasil logam. Berdasarkan hasil adsorpsi dan reduksi terhadap larutan Cr<sup>6+</sup> dapat diketahui bahwa kaolin dapat mengadsorpsi sebanyak 39.87 ppm, kaolin-ZVI dapat mengadsorpsi dan sebanyak 70.65 ppm, dan ZVI dapat mengadsorpsi sebanyak 132 ppm. Dari ketiga material tersebut, ZVI dapat mengadsorpsi dan mereduksi Cr<sup>6+</sup> paling banyak. Selain itu, hal ini terjadi karena kaolin yang digunakan sebagai pengemban ZVI terdestruksi, seperti yang terlihat pada hasil FTIR yang didukung dengan hasil XRD. Selain faktor-faktor tersebut, partikel ZVI yang menutupi sebagian pori-pori pada kaolin juga mempengaruhi adsorpsi. Partikel ZVI yang menutupi sebagian pori-pori kaolin, ZVI menjadi penghalang pada proses adsorpsi logam Cr<sup>6+</sup>.

**Tabel 6.** Penurunan konsentrasi Cr oleh kaolinit, kaolinit-ZVI, dan ZVI

No	Senyawa	Penurunan konsentrasi (ppm)
1	Kaolinit	39.872
2	Kaolinit-ZVI	70.652
3	ZVI	132.908

Selain proses adsorpsi logam Cr<sup>6+</sup>, proses reduksi Cr<sup>6+</sup> menjadi Cr<sup>3+</sup> juga terjadi pada proses aplikasi pada penelitian ini. Untuk mengetahui banyaknya logam Cr<sup>3+</sup> yang berhasil direduksi dari Cr<sup>6+</sup> digunakan instrumen UV-Vis. Pada ion Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> kuat mengabsorpsi pada panjang gelombang 400 nm dan Cr<sup>3+</sup> kuat mengabsorpsi pada gelombang 600 (Lenore, 1998). Sehingga banyaknya Cr<sup>3+</sup> yang tereduksi oleh ZVI dapat diketahui. Pada penelitian ini banyaknya logam Cr<sup>3+</sup> yang berhasil direduksi dari logam Cr<sup>6+</sup> dengan konsentrasi 950 ppm, sebanyak 3.2 ppm.

## 4. SIMPULAN

Berdasarkan hasil karakterisasi dengan FTIR, modifikasi kaolin dengan ZVI menyebabkan hampir semua gugus penciri kaolin terdestruksi. Gugus fungsi yang tidak mengalami destruksi yaitu gugus fungsi Si-O pada lapisan tetrahedral pada bilangan gelombang 1041 cm<sup>-1</sup>. Berdasarkan hasil XRD puncak difraksi utama pada mineral kaolin tidak mengalami pergeseran yang signifikan, akan tetapi intensitas kaolinit mengalami penurunan.

Modifikasi kaolin dengan ZVI menyebabkan meningkatnya luas permukaan spesifik dari 13.292 menjadi 58.373 m<sup>2</sup>/g, dan meningkatkan volume total pori dari 6.76 x 10<sup>-2</sup> menjadi 21.63 x 10<sup>-2</sup> cc/g. Selain itu juga menyebabkan menurunnya rerata jari pori dari 101.824 menjadi 74.112 Å. Sedangkan luas permukaan spesifik dari ZVI sebesar 40.99 m<sup>2</sup>/g.

Kaolin, kaolin-ZVI dan ZVI dapat mengadsorpsi Cr(VI) berturut-turut sebesar 39.872, 70.652, dan 132.908 ppm. Selain itu ZVI mampu mereduksi logam Cr(VI) menjadi Cr(III), banyaknya logam Cr(VI) yang tereduksi adalah sebesar 3.2 ppm.

## DAFTAR PUSTAKA

Blowes DW, Ptacek CJ, Benner SG, Mcrae CWT, Bennett TA, Puls RW. 2000. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *Journal of Contamination Hydrology*. 45: 123–37.

- Chang MC, Kang HY. 2009. Remediation of Pyrene-Contaminated soil by synthesized nanoscale zero-valent iron particles. *J. Environ. Sci. Health*. 44: 576–582.
- Dickinson M, Scott TB. 2010. The application of zero valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent. *Journal of Hazardous Materials*. 178: 171-179.
- Ekosse E, George. 2005. Fourier transform infrared spectrophotometry and X-Ray powder diffractometry as complementary techniques in characterizing clay size fraction of kaolin. *J. Appl. Sci. Environ*. 9(2):43-48.
- Fajardo C, Ortíz LT, Rodríguez M, Nande M, Lobo MC, Martin M. 2012. Assessing the impact of zero-valent iron (ZVI) nanotechnology on soil microbial structure and functionality: a molecular approach. *Chemosphere*. 86: 802–808.
- Fatimah I. 2014. Adsorpsi dan Katalis Menggunakan Material Berbasis Clay. Graha Ilmu: Yogyakarta.
- Grace TJ, Sulungbudi M, Handayani A. 2012. Sintesis Nanopartikel Magnetik Core/Shell Fe/Oksida Fe dengan Metode Reduksi Kimia. Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN-BATAN).
- Jiang MQ, Jin XY, Lu XQ, Chen ZL. 2010. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*. 252: 33-39.
- Konta J, Clay, Man. 1995. Clay Row Materials in The Service of Man. *Appl. Clay Sci*. 10(4): 275-335.
- Lagaly G. 2006. Colloid Clay Science. dalam: Handbook of Clay Science, Development in Clay Science. vol.1. Eds. Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G. Netherland (NL): Elsevier.
- Li X, Zhang W. 2007. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticless a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *Journal of Physical Chemistry*. 111(19):6939-6946.
- Mueller N, Braun J, Bruns J, Černík M, Rissing P, Rickerby D, Nowack B. 2012. Application of nanoscale zero valent iron (nZVI) for groundwater Remediation in Europe. *Environ. Sci. Pollut. Res*. 19: 550–558.
- Mujamilah, Grace TJ, Widan ZL, Salim AA. 2012. Modifikasi Sintesis dan Peningkatan Karakteristik Magnetik Nanopartikel Core/Shell Fe/Oksid Fe Hasil Reaksi Reduksi Borohidrida. Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN.
- Murray HH. 2007. Applied Clay Mineralogy. Durham (UK): *Duke University Press*.
- Murray HH. 2004. Structural variations in some kaolinites in relation to dehydrated halloysite. *American Mineralogist*. 39: 97–108
- Panturu RL, Jinescu G, Panturu E, Filcenco-Olteanu A, Radulescu R. 2010. Synthesis and characterization of zero valent iron intended to be used for decontamination Of radioactive water. *U.P.B.Sci. Bull*. 72: 1454-2331.
- Rodiansono, Reda A, Abdullah. 2008. Intercalation of Olygomer of Hidroxyl-Chromium Into Natural Kaolinite. [Skripsi]. Jakarta (ID): University of Lambung Mangkurat.
- Sun YP, Li XQ, Cao JS, Zhang WX Wang, HP. 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci*. 120(1-3): 47-56.
- Sunardi. 2010. The Study of FTIR, XRD and SEM of Natural Kaolin From Tatakan, South Kalimantan After Purification

- Process by Sedimentation Methods. [Skripsi]. Jakarta (ID): Universitas Lambung Mangkurat.
- Uenosono S, Sonobe A, Sugihara H. 2005. Method for Producing Sponge Iron, and Reduced Iron Powder and Method for Production Thereof. *United States Patent*. US6918945B2.
- Wang J, Liu G, Zhou C, Li T, Liu J. 2014. Synthesis, characterization and aging study of kaolinite-supported zero valent iron nanoparticles and its application for Ni(II) adsorption. *Material Research Buletin*. 60: 421-431.
- Xin Z, Shen L, Zuliang C, Mallavarapu M, Ravendra Naidu. 2011. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism. *Water research*. 45: 3481-3488.
- Zhang X, Lin S, Lu XQ, Chen ZL. 2010. Removal of Pb(II) from water using natural kaolin loaded with synthesized nanoscale zero-valent iron. *Chem. Eng. J*. 163: 243-248.
- Zhu H, Jia Y, Wu X, Wang H. 2009. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 172: 1591-1596.