

## **Pembuatan Nanopartikel Emas Melalui Proses Desorpsi-Reduktif $[\text{AuCl}_4]^-$ Teradsorpsi Pada Magnetit Mg/Al- $\text{NO}_3$ Hidrotalsit dengan Asam Glutamat**

*Synthesis of Gold Nanoparticles Through Desorption-Reduction Process of  $[\text{AuCl}_4]^-$  Adsorbed on Magnetite Mg/Al- $\text{NO}_3$  Hydrotalcite with Glutamic Acid*

**Eka Nurina Hidayati\*, Suyanta, Sri Juari Santosa**

Departemen Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada,  
Sekip Utara Yogyakarta 55281

### **Abstrak**

Telah dilakukan pembuatan nanopartikel emas (AuNP) melalui proses desorpsi-reduktif  $[\text{AuCl}_4]^-$  yang teradsorpsi pada magnetit Mg/Al- $\text{NO}_3$  hidrotalsit (M-Mg/Al-HT) dengan asam glutamat. Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) disintesis dengan metode kopresipitasi larutan equimolar  $\text{Fe}^{3+}$  dan  $\text{Fe}^{2+}$  pada pH 11. Sintesis M-Mg/Al-HT dilakukan dengan menitrasi dispersi magnetit dalam air dengan larutan yang berisi  $\text{Mg}^{2+}$  dan  $\text{Al}^{3+}$ , serta NaOH 1 M hingga mencapai pH 10, CM-Mg/Al-HT dengan cara kalsinasi M-Mg/Al-HT pada temperatur 450 °C selama 3 jam. Karakterisasi magnetit, M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT dilakukan dengan menggunakan FTIR untuk mengetahui gugus-gugus fungsi pada material, karakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui kristalinitas material, SEM mapping dan EDS untuk mengetahui morfologi permukaan. Adsorben M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT hasil preparasi diuji untuk adsorpsi  $[\text{AuCl}_4]^-$  dengan konsentrasi awal 25  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pada pH 3 dan digojok selama 150 dan 180 menit. Ion  $[\text{AuCl}_4]^-$  teradsorpsi selanjutnya didesorpsi dengan asam glutamat pada berbagai keasaman medium dan konsentrasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa M-Mg/Al-HT mempunyai kemampuan adsorpsi  $[\text{AuCl}_4]^-$  yang lebih baik daripada CM-Mg/Al-HT, yakni mampu mengadsorpsi 22  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 30 menit lebih cepat daripada CM-Mg/Al-HT. Desorpsi emas dengan asam glutamat dari M-Mg/Al-HT-Au dan CM-Mg/Al-HT-Au berturut-turut optimum pada pH 3,22 konsentrasi 250 mM dan pH 5 konsentrasi 300 mM. Terbentuk nanopartikel emas dari desorpsi M-Mg/Al-HT-Au ditunjukkan dengan SPR yang muncul pada 523-533 nm, sedangkan dari CM-Mg/Al-HT-Au emas yang terdesorp berada pada spesies  $[\text{AuCl}_4]^-$  yang dibuktikan dengan SPR pada panjang gelombang 358 nm.

**Kata kunci :** Magnetit hidrotalsit, Nanopartikel emas asam glutamat, Adsorben

### **Abstract**

Gold nanoparticles (AuNP) have been synthesized through desorption-reduction process of  $[\text{AuCl}_4]^-$  adsorbed on magnetite Mg/Al- $\text{NO}_3$  hydrotalcite with glutamic acid (M-Mg/Al-HT). Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) is synthesized by coprecipitation of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  equimolar solutions at pH 11. The M-Mg/Al-HT synthesis was carried out by titration of the magnetite dispersion in water with a solution containing  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ , and 1 M NaOH up to pH 10, CM-Mg/Al-HT by calcining M-Mg/Al-HT at 450 °C for 3 hours. Characterizations of the magnetite, M-Mg / Al-HT and CM-Mg / Al-HT were performed using FTIR to determine functional groups in the material, by XRD to determine the crystallinity of the material, SEM and EDS for surface morphology. Adsorbents of M-Mg/Al-HT and CM-Mg/Al-HT were evaluated for adsorption  $[\text{AuCl}_4]^-$  with initial concentrations of 25  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  at pH 3 and shaken for 150 and 180 min. The adsorbed ions ( $\text{AuCl}_4^-$ ) are further subsequently dissolved with glutamic acid at various acidity mediums and concentrations. The results showed that M-Mg/Al-HT had an adsorption capacity  $[\text{AuCl}_4]^-$  better than CM-Mg/Al-HT, capable of adsorbing 22  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 30 minutes faster than CM-Mg/Al-HT. The gold desorption with glutamic acid from M-Mg/Al-HT-Au

and CM-Mg/Al-HT-Au was optimum at pH 3.22 at 250 mM concentration and pH 5 of 300 mM concentration. The formation of gold nanoparticles from M-Mg/Al-HT-Au desorption is indicated by the SPR occurring at 523-533 nm, whereas from CM-Mg/Al-HT-Au the resorbed gold resides in species  $[\text{AuCl}_4]^-$  as evidenced by SPR at a wavelength of 358 nm.

*Keywords* : Magnetite, Hydrotalcite, Gold nanoparticles, Glutamic acid, Adsorbents

## 1. Pendahuluan

Perkembangan teknologi industri di segala sektor semakin menuntut lahirnya perangkat-perangkat yang lebih sederhana, berukuran kecil, dengan bahan murah, tetapi memiliki kemampuan yang sama atau lebih canggih daripada perangkat-perangkat sebelumnya (Verma dkk., 2014). Tuntutan ini dapat dijawab dengan adanya nanoteknologi. Bagian penyusun peralatan berbasis nanoteknologi yang penting adalah nanopartikel. Nanopartikel emas (AuNP) merupakan material berukuran kecil, tetapi ketersediannya dalam jumlah besar menjadi penting karena banyak diperlukan untuk aplikasi komersial dan industri (Boisselier dan Astruc, 2009). Karakter *Surface Plasmon Resonance* (SPR) dari AuNP menjadi alasan nanomaterial penting dipelajari dan direkayasa karena fungsinya sebagai komponen alat penginderaan organ, terapi biomedis dan alat pemeriksa kesehatan lain (Jain dkk., 2006).

AuNP umumnya diperoleh dengan cara sintesis *in-situ* yaitu mereduksi  $\text{HAuCl}_4$  dengan asam sitrat. Molekul sitrat digunakan sebagai agen pengkaping dan agen penstabil. Menurut Zang dkk. (2013) syarat suatu material dapat digunakan sebagai agen pengkaping adalah memiliki gugus karboksil dan gugus amina. Maruyama dkk (2014) melaporkan bahwa asam amino dapat digunakan sebagai agen pengkaping untuk memproduksi AuNP. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan asam glutamat sebagai salah satu turunan asam amino yang berperan sebagai agen pengkaping. Asam glutamat memiliki dua gugus asam ( $-\text{COOH}$ ) dan satu gugus amina ( $-\text{NH}_2$ ) (Kibet dkk., 2013), kedua gugus tersebut memainkan peran penting sebagai agen pengkaping untuk sintesis AuNP. Sintesis AuNP dapat pula dilakukan dari spesies emas yang terserap pada adsorben. Andreani (2014) telah berhasil mensintesis AuNP dengan pelepasan  $\text{Au}^0$  dari adsorben hidrotalsit terimobilisasi asam askorbat dengan agen pengkaping sitrat.

Metode adsorpsi emas umumnya dilakukan untuk memungut ulang emas dari sumber sekunder. Untuk dapat mengadsorpsi emas dari sumber sekunder secara efisien diperlukan adsorben yang tepat, salah satunya adalah hidrotalsit. Penggunaan hidrotalsit sebagai adsorben emas karena hidrotalsit memiliki luas permukaan yang besar dan anion pada daerah antar lapisnya dapat dipertukarkan (Pavlovic dkk., 2005). Sifat hidrotalsit yang dapat mempertukarkan anion menjadikan hidrotalsit mampu secara selektif mengadsorpsi ion-ion negatif. Namun kelemahan adsorben ini sulit dipisahkan dari larutan setelah adsorpsi terjadi karena ukurannya yang sangat kecil (Shou dkk., 2015). Oleh karena itu perlu modifikasi adsorben hidrotalsit dengan penambahan magnetit menjadi magnetit Mg/Al- $\text{NO}_3$  hidrotalsit (M-Mg/Al-HT). M-Mg/Al-HT dan M-Mg/Al-HT terkalsinasi (CM-Mg/Al-HT) telah digunakan untuk mengadsorpsi zat warna dan  $[\text{AuCl}_4]^-$  dari larutan emas murni (Silalahi, 2013) tetapi M-Mg/Al-HT maupun CM-Mg/Al-HT belum mampu mereduksi  $\text{Au}^{3+}$  menjadi  $\text{Au}^0$ . Diperlukan suatu agen pendesorpsi yang juga mampu sebagai pereduksi dan pengkaping sehingga emas yang terserap oleh adsorben dapat dilepaskan dalam bentuk AuNP.

Oleh karena itu pada penelitian ini adsorben M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT disintesis dengan metode kopresipitasi selanjutnya digunakan untuk mengadsorpsi  $[\text{AuCl}_4]^-$  dari larutan emas murni dan larutan emas hasil *leaching* PCB. Emas yang terserap dilepaskan dari adsorben dengan asam glutamat yang bertindak sebagai agen pendesorpsi sekaligus pereduksi dan pengkaping sehingga dihasilkan emas dalam bentuk AuNP.

## 2. Metode Penelitian

### 2.1 Alat penelitian

Peralatan yang digunakan meliputi peralatan gelas laboratorium, lumpang dan mortal porselen, neraca analitik (Metler Toleda Al 204), pH-meter (Horiba pH meter F-52), buret 50 mL, ayakan Fischer 200 mesh, oven (Fischer Scientific), penyaring *Buchner*, *microwave* (Machovka), dan *shaker* (VRN-200), *Fourier Transform Infrared* (FTIR Shimadzu Prestige 21) *X-Ray Diffraction* (XRD, Shimadzu XRD-6000, spektrofotometer *Ultraviolet-visible* (UV-Vis Shimadzu UV-1700 pharmaspec), *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS, Analitic Jena contra 300) dan *Scanning Electron Microscope* (SEM, JEOL JSM-6510LA).

### 2.2 Bahan penelitian

Bahan-bahan kimia dalam penelitian ini adalah bahan-bahan berkualitas p.a seperti  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  32 %,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$  50 %,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  dan  $\text{HCl}$  semua bahan tersebut produksi Merck dan asam glutamat ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ ) diproduksi oleh Sigma-Aldrich. Larutan  $\text{HAuCl}_4$  1000 ppm, akuades, kertas saring Whatman 42 dan gas  $\text{N}_2$  (CV. Perkasa).

### 2.3 Prosedur Kerja

#### Sintesis magnetit

Sintesis magnetit menggunakan metode kopresipitasi. Sebanyak 0,01 mol  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dicampurkan dengan 0,01 mol  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Larutan dipanaskan pada temperatur 50 °C sambil diaduk dengan pengaduk dan dialiri gas  $\text{N}_2$ . Ditambahkan  $\text{NH}_4\text{OH}$  3,5 M secara bertetes-tetes sambil terus diaduk hingga mencapai pH 11 dan terbentuk endapan berwarna hitam dalam larutan. Endapan dalam larutan diaduk lagi selama 90 menit kemudian disaring dengan penyaring *Buchner* dan dicuci dengan akuades hingga pH netral. Serbuk hitam yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada temperature 60 °C selama 2 jam. Endapan selanjutnya dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer inframerah dan difraktometer sinar-X.

#### Sintesis dan karakteristik M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT

Sebanyak 0,025 mol  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  sebanyak 0,0125 mol dilarutkan dalam 50 mL akuades bebas  $\text{CO}_2$  sehingga dihasilkan larutan yang mengandung  $\text{Mg}^{2+}$  dan  $\text{Al}^{3+}$  dengan perbandingan mol 2 : 1. Magnetit hasil sintesis sebanyak 0,325 g dilarutkan ke dalam 25 mL akuades bebas  $\text{CO}_2$  kemudian dititrasi dengan larutan yang mengandung  $\text{Mg}^{2+}$  dan  $\text{Al}^{3+}$  serta larutan  $\text{NaOH}$  1 M dengan dua buret berbeda. Pengadukan dilakukan selama proses titrasi sambil dialirkan gas  $\text{N}_2$  hingga dicapai pH 10 dan selanjutnya dilakukan hidrotermal pada temperatur 120 °C selama 5 jam. Endapan kemudian disaring, dicuci dan dikeringkan serta dihaluskan hingga 200 mesh. Serbuk yang diperoleh merupakan material M-Mg/Al-HT. Kalsinasi M-Mg/Al-HT dilakukan dengan pemanasan 3 g M-Mg/Al-HT dalam *furnace* pada suhu 450 °C selama 3 jam. Serbuk yang diperoleh merupakan CM-Mg/Al-HT. Karakterisasi M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT hasil sintesis dilakukan menggunakan FTIR dan XRD.

#### Adsorpsi $[\text{AuCl}_4]^-$ pada adsorben M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT

Sebanyak 10 mg M-Mg/Al-HT dimasukkan ke dalam 10 mL larutan  $[\text{AuCl}_4]^-$  25  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  pada kondisi pH 3, kemudian digojok selama 2,5 jam untuk M-Mg/Al-HT dan 3 jam untuk CM-Mg/Al-HT. Endapan yang terbentuk selanjutnya dipisahkan dari larutannya dengan menggunakan magnet eksternal. Larutan dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis. Endapan dikeringkan dan dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer inframerah dan difraktogram sinar-X. Kajian adsorpsi dipelajari dengan variasi massa biosorben, pH, waktu kontak dan konsentrasi awal adsorbat. Proses adsorpsi dilakukan dengan metode *batch*.

## Desorpsi-reduktif dari M-Mg/Al-HT-Au dan CM-Mg/Al-HT-Au dengan reduktor asam glutamat

### a. Variasi pH larutan asam glutamat

Sebanyak 10 mL larutan asam glutamat 200 mM dengan pH yang divariasi ditambahkan M-Mg/Al-HT-Au 10 mg. pH larutan asam glutamat divariasi mulai pH 3, 4 dan 5. Larutan asam glutamat yang telah tercampur M-Mg/Al-HT-Au dipanaskan dalam *microwave* selama 120 detik. Larutan hasil sintesis kemudian dipisahkan dari padatnya dengan menggunakan magnet eksternal dan dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis. Perlakuan serupa juga dilakukan pada CM-Mg/Al-HT-Au.

### b. Variasi konsentrasi larutan asam glutamat

Sebanyak 10 mL larutan asam glutamat pH optimum dengan konsentrasi larutan yang divariasikan ditambahkan dengan M-Mg/Al-HT-Au 10 mg. Konsentrasi larutan divariasi mulai 175, 200, 250 dan 300 mM. Larutan asam glutamat yang telah tercampur M-Mg/Al-HT-Au dipanaskan dalam *microwave* selama 120 detik. Larutan hasil sintesis kemudian dipisahkan dari padatnya dengan menggunakan magnet eksternal dan dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis. Perlakuan serupa juga dilakukan pada CM-Mg/Al-HT-Au.

### Preparasi adsorpsi larutan *leaching* limbah PCB

Sebanyak 0,6 g keping PCB ditambahkan larutan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 M masing-masing 4 dan 2 mL dan dipanaskan dalam *microwave* selama 5, 10 dan 15 detik selanjutnya keping PCB dipisahkan dengan larutannya. Perlakuan tersebut dilakukan masing-masing variasi waktu hingga 3 kali pengulangan. Hal tersebut dilakukan untuk mengurangi Cu dari keping PCB. Keping PCB tersebut ditimbang sebanyak 1 g dan ditambahkan larutan aqua regia sebanyak 10 mL dan dipanaskan dalam *microwave* selama 60 detik. Keping PCB dipisahkan dari larutannya kemudian larutan hasil *leaching* PCB diukur nilai pH dan dianalisis konsentrasi Au<sup>3+</sup> dengan AAS.

Larutan hasil *leaching* PCB diatur hingga pH 3 dengan ditambahkan NaOH, kemudian larutan tersebut diencerkan hingga konsentrasi 12,5 mg.L<sup>-1</sup>. Sebanyak 10 mg M-Mg/Al-HT ditambahkan ke dalam 10 mL larutan hasil *leaching* PCB 12,5 mg.L<sup>-1</sup> dan digojok selama 2,5 jam. Endapan dipisahkan dari larutannya dengan menggunakan magnet eksternal selanjutnya larutan dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis.

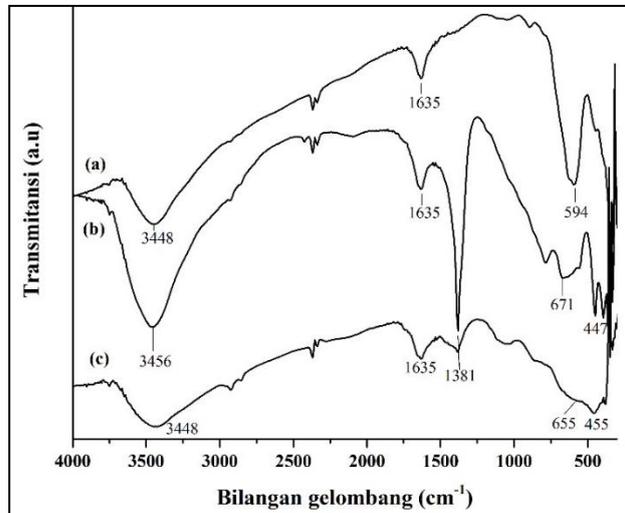
## 3. Hasil dan Pembahasan

### 3.1 Karakteristik Hasil Sintesis Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT menggunakan FTIR dan XRD

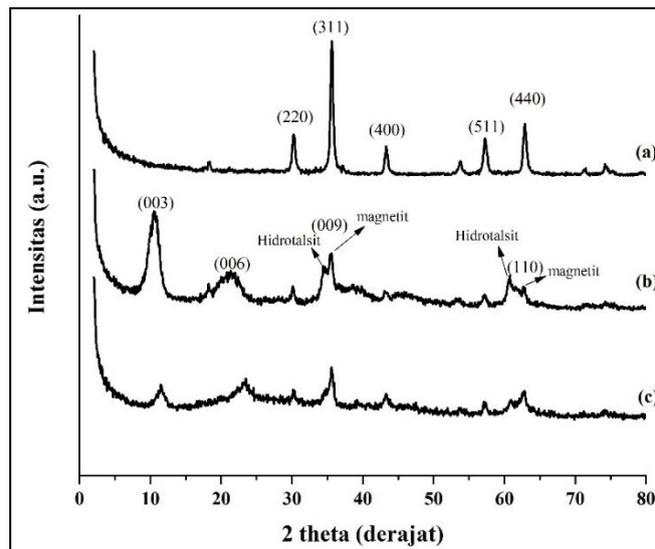
Karakterisasi dengan FTIR terhadap magnetit, M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT yang disintesis menunjukkan gugus-gugus fungsional yang dimiliki oleh masing-masing material. Hasil karakterisasi dengan FTIR untuk magnetit (Gambar 1(a)) terlihat pita serapan pada bilangan gelombang 594 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan karakteristik magnetit yaitu vibrasi dari ikatan Fe-O. Gambar 1(b) merupakan spektra FTIR M-Mg/Al-HT menunjukkan munculnya pita serapan baru pada 1381 dan 447 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi ulur anion nitrat dan serapan ikatan Mg-O-Al. Selain itu terjadi pergeseran pita serapan Fe-O ke 671 cm<sup>-1</sup>. Pita serapan pada CM-Mg/Al-HT (Gambar 1(c)) serupa dengan serapan M-Mg/Al-HT tetapi intensitas serapannya mengalami penurunan. Penurunan intensitas serapan terjadi karena struktur M-Mg/Al-HT telah mengalami dekomposisi dan destruksi sehingga mengurangi sebagian nitrat dan molekul air (Zhao dkk., 2011).

Pola difraksi pada Gambar 2(a) menunjukkan munculnya puncak-puncak karakteristik magnetit. Pola difraksi M-Mg/Al-HT terlihat puncak baru yang sesuai dengan (hkl) 003, 006, 009 dan 110 yang merupakan puncak karakteristik Mg/Al-NO<sub>3</sub> hidrotalsit. Munculnya 2 sub-puncak ada basal spacing (009) dan menurunnya intensitas puncak magnetit menunjukkan bahwa magnetit berhasil

terlapis oleh Mg/Al-NO<sub>3</sub> hidrotalsit. Gambar 2(c) menunjukkan puncak-puncak pada M-Mg/Al-HT mengalami penurunan intensitas. Hal tersebut terjadi karena struktur M-Mg/Al-HT mengalami destruksi karena dehidrasi dan dekomposisi (Chang dkk., 2011).



**Gambar 1.** Spektra FTIR (a) magnetit, (b) M-Mg/Al-HT dan (c) CM-Mg/Al-HT



**Gambar 2.** Difaktogram padatan (a) magnetit, (b) M-Mg/Al-HT dan (c) CM-Mg/Al-HT

### 3.2 Adsorpsi [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> pada Adsorben M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT

Proses adsorpsi [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> dengan menggunakan adsorben M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT sangat dipengaruhi oleh pH. Pada pH yang berbeda, muatan adsorben maupun bentuk spesiasi emas akan berbeda. Permukaan M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT akan terprotonasi pada larutan asam, sehingga menyebabkan muatannya menjadi positif (Silalahi, 2013), dan pada pH 3 larutan Au<sup>3+</sup> ada pada spesiasi [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> yang bermuatan negatif (Paclawski dan Fitzner, 2004). Adsorben M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT yang bermuatan positif dapat berinteraksi dengan [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> pada pH 3 melalui mekanisme elektrostatis dan proses adsorpsi menjadi optimum (Hidayanti, 2013; Silalahi, 2013).

M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT mampu mengadsorpsi  $[\text{AuCl}_4]^-$  sebanyak  $22 \text{ mg.L}^{-1}$  atau 88% dari konsentrasi awal  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ . Berdasarkan data tersebut, kemampuan M-Mg/Al-HT dalam mengadsorpsi  $[\text{AuCl}_4]^-$  sama dengan CM-Mg/Al-HT tetapi waktu kontak M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT dengan larutan  $[\text{AuCl}_4]^-$  berbeda. Waktu kontak M-Mg/Al-HT dengan  $[\text{AuCl}_4]^-$  selama 150 menit sedangkan waktu kontak yang digunakan CM-Mg/Al-HT selama 180 menit. Hal tersebut mengindikasikan bahwa M-Mg/Al-HT mampu mengadsorpsi  $[\text{AuCl}_4]^-$  sebanyak  $22 \text{ mg.L}^{-1}$  30 menit lebih cepat dibandingkan CM-Mg/Al-HT.

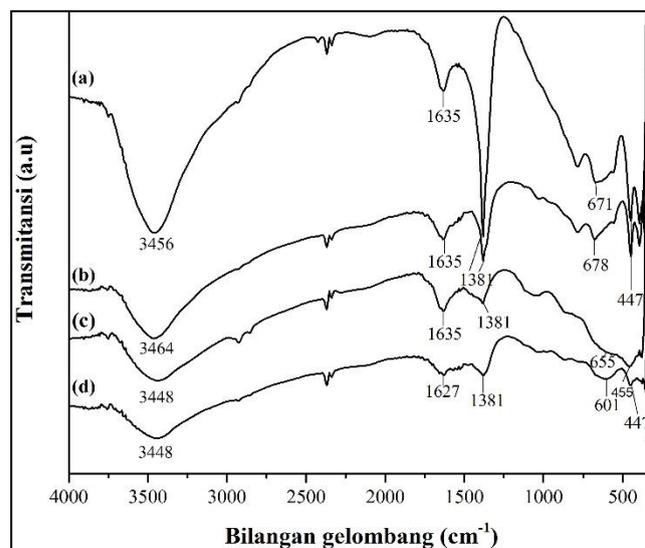
Perlakuan kalsinasi pada M-Mg/Al-HT ternyata tidak meningkatkan kemampuan adsorpsi  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Hal tersebut disebabkan oleh CM-Mg/Al-HT apabila dalam bentuk serbuk (belum ditambahkan dengan larutan  $[\text{AuCl}_4]^-$ ) memiliki luas permukaan besar. Namun apabila dimasukkan dalam larutan adsorbat, CM-Mg/Al-HT akan mengalami aglomerasi sehingga luas permukaan luar saja yang aktif menyerap  $[\text{AuCl}_4]^-$ .

### 3.3 Karakteristik M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT menggunakan FTIR dan XRD

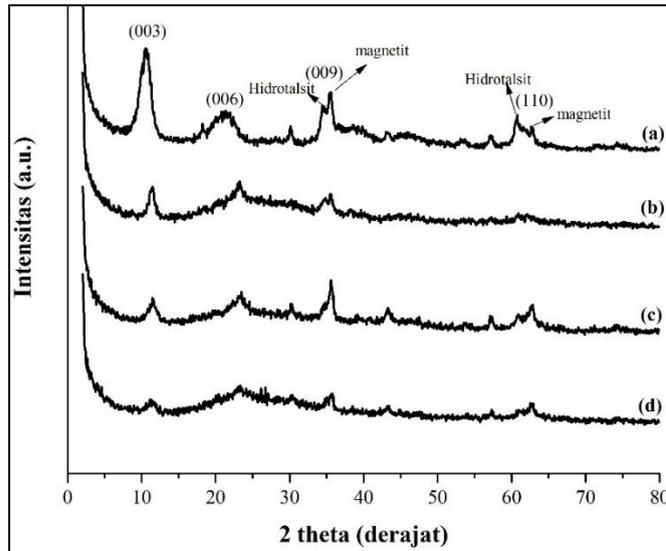
Analisis spektrometer FTIR padatan M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT (Gambar 3) dilakukan untuk mengetahui perbedaan gugus fungsional M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT sebelum dan setelah adsorpsi  $[\text{AuCl}_4]^-$ .

Intensitas pita serapan M-Mg/Al-HT-Au (Gambar 3(b)) berkurang setelah proses adsorpsi. Pita serapan vibrasi ulur O-H pada bilangan gelombang  $3464 \text{ cm}^{-1}$  dan vibrasi tekuk N=O mengalami penurunan intensitas yang mengindikasikan ada sebagian ion nitrat yang hilang dan tergantikan oleh  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Hal tersebut dapat diartikan bahwa telah terjadi adsorpsi  $[\text{AuCl}_4]^-$  oleh M-Mg/Al-HT melalui mekanisme pertukaran ion. Spektra FTIR adsorben CM-Mg/Al-HT sebelum dan setelah adsorpsi tidak terjadi pergeseran serapan gugus-gugus fungsi.

Karakterisasi menggunakan XRD (Gambar 4) memperlihatkan bahwa semua puncak kristal pada M-Mg/Al-HT-Au dan CM-Mg/Al-HT mengalami penurunan intensitas. Hal tersebut mengindikasikan bahwa telah terjadi adsorpsi dan  $[\text{AuCl}_4]^-$  yang teradsorpsi menutupi permukaan adsorben M-Mg/Al-HT. Berkurang nilai  $d_{003}$  dan  $d_{006}$ , mengindikasikan bahwa adsorbat menumpuk di permukaan *brucit* yang mengakibatkan *brucit* tertekan sehingga jarak bidang antar lapis menjadi lebih pendek. Ion  $[\text{AuCl}_4]^-$  yang memiliki ukuran  $4,55 \text{ \AA}$  (Suh dkk., 1996) lebih besar dibandingkan dengan jarak antar lapis M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT sehingga tidak memungkinkan terjadinya pertukaran ion pada daerah antar lapis. Pertukaran ion terjadi antara  $[\text{AuCl}_4]^-$  dengan anion nitrat pada permukaan M-Mg/Al-HT.



**Gambar 3.** Spektra FTIR (a) M-Mg/Al-HT, (b) M-Mg/Al-HT-Au, (c) CM-Mg/Al-HT dan (d) CM-Mg/Al-HT-Au;



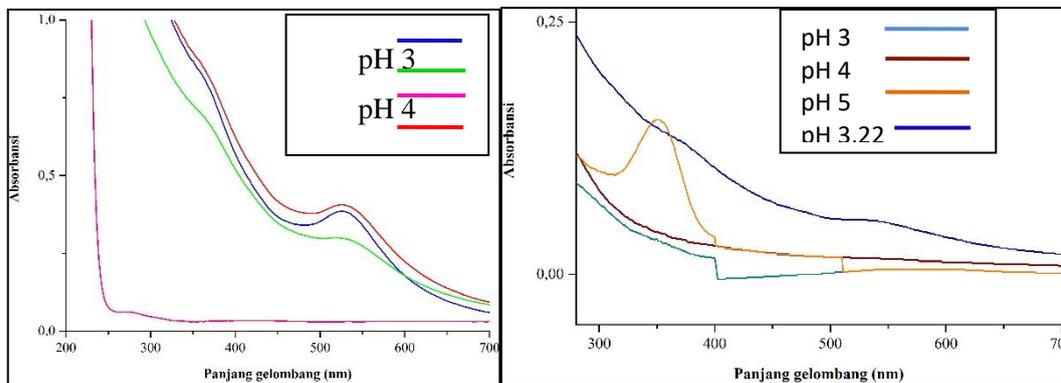
**Gambar 4.** Difraktogram padatan (a) M-Mg/Al-HT, (b) M-Mg/Al-HT-Au, (c) CM-Mg/Al-HT dan (d) CM-Mg/Al-HT-Au

### 3.4 Desorpsi-Reduktif Emas dari M-Mg/Al-HT-Au dan CM-Mg/Al-HT-Au dengan Reduktor Asam Glutamat

Ion  $[AuCl_4]^-$  yang teradsorpsi oleh M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT tidak dapat dilepas secara langsung dari adsorben. Untuk itu digunakan asam glutamat yang berfungsi tidak hanya sebagai agen pendesorpsi tetapi juga sebagai agen pereduksi sekaligus pengkaping logam emas dari hasil reduksi.

#### Pengaruh pH larutan asam glutamat

Keberhasilan reduksi ion  $[AuCl_4]^-$  menjadi  $Au^0$  dipengaruhi oleh keasaman medium (pH). Hal tersebut disebabkan oleh muatan dan spesiasi dari reduktor dan ion  $[AuCl_4]^-$  berbeda pada pH tertentu.



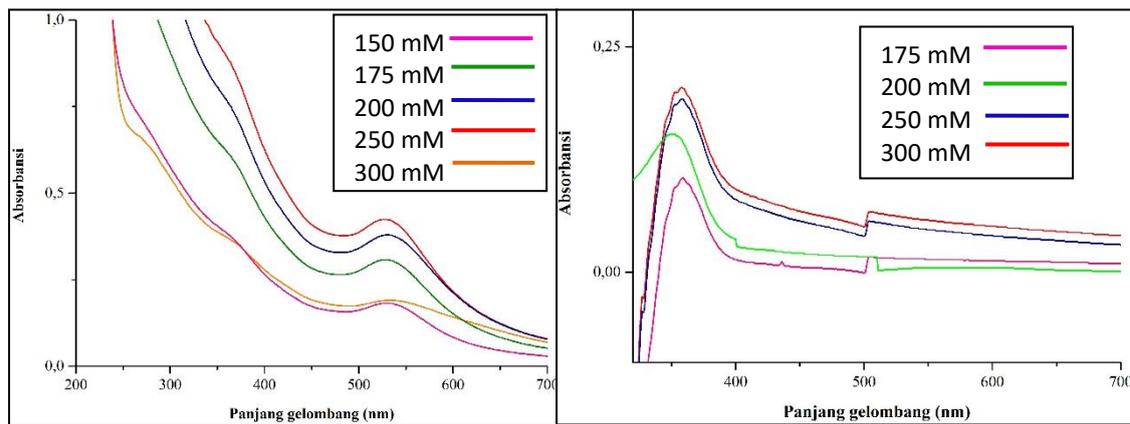
**Gambar 5.** Spektra UV-Vis AuNP dari padatan (a) M-Mg/Al-HT-Au dan (b) CM-Mg/Al-HT-Au pada berbagai pH agen pengkaping asam glutamat

Kajian pengaruh pH pada desorpsi-reduktif padatan M-Mg/Al-HT-Au menggunakan reduktor asam glutamat sebanyak 10 mL konsentrasi 200 mM dengan variasi pH 3-5. Terbentuknya AuNP ditandai dengan perubahan warna bening menjadi merah muda keunguan sampai merah tua (Wangoo dkk., 2012; Liu dkk., 2013). Larutan AuNP yang terbentuk dari M-Mg/Al-HT-Au pada pH 3, 4, 5 dan pH 3,22 sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 5(a). Pada pH 5 terlihat tidak menunjukkan adanya serapan maksimum pada panjang gelombang 500-550 nm sedangkan pada pH 4, 3 dan 3,22 terlihat adanya serapan. Pada pH 3,22 merupakan pH optimum, ditunjukkan dengan SPR yang paling tinggi pada panjang gelombang sekitar 523 nm. Padatan CM-Mg/Al-HT-Au yang didesorpsi dengan

larutan asam glutamat tidak menunjukkan terbentuknya AuNP. Pada pH 5 SPR yang muncul merupakan SPR karakteristik  $[\text{AuCl}_4]^-$ , yaitu pada panjang gelombang 300-400 nm dengan absorbansi sebesar 0,153. Pada pH 3,4 dan 3,22 asam glutamat tidak mampu menarik  $\text{Au}^{3+}$  dari CM-Mg/Al-HT. Desorpsi  $[\text{AuCl}_4]^-$  dari CM-Mg/Al-HT-Au dengan asam glutamat pada pH 5 menyebabkan gugus amina dari asam glutamat tidak terprotonasi sehingga tidak dapat mereduksi  $\text{Au}^{3+}$  menjadi  $\text{Au}^0$ .

### Pengaruh konsentrasi larutan asam glutamat

Variasi konsentrasi dilakukan setelah variasi pH untuk mengetahui konsentrasi asam glutamat yang optimum dalam pembentukan AuNP dari padatan M-Mg/Al-HT-Au dan CM-Mg/Al-HT-Au. Variasi konsentrasi asam glutamat dilakukan pada 150-300 mM sebanyak 10 mL dengan pH optimum yaitu pH 3,22 untuk M-Mg/Al-HT-Au dan pH 5 untuk CM-Mg/Al-HT-Au.



Gambar 6. (a) AuNP dari padatan M-Mg/Al-HT-Au dan (b) Spektra UV-Vis larutan desorpsi dari padatan CM-Mg/Al-HT-Au pada berbagai konsentrasi agen pengkaping asam glutamat

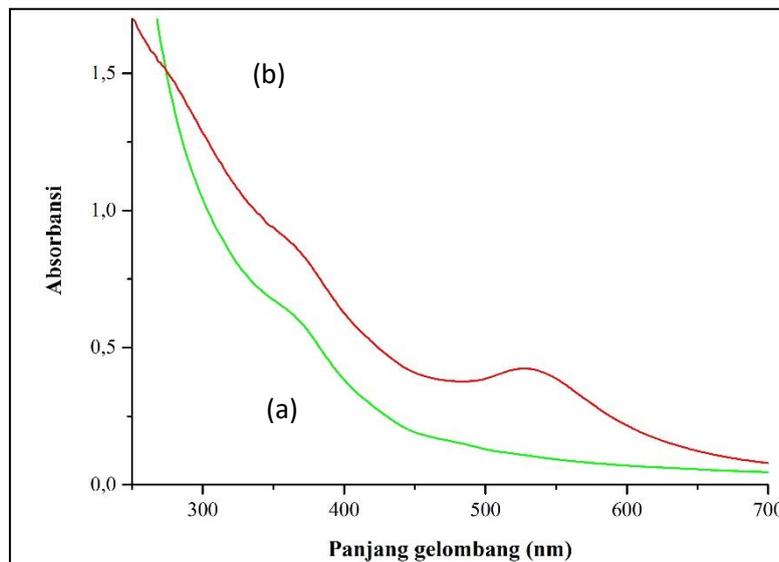
Pada Gambar 6 dapat diketahui bahwa semakin besar konsentrasi asam glutamat yang digunakan maka absorbansinya menjadi semakin tinggi pada panjang gelombang 523 sampai 533 nm. Hal ini terjadi karena gugus amina pada asam glutamat yang ditambahkan terprotonasi pada pH 3,22 sehingga dapat melingkupi emas. Selanjutnya emas tersebut tereduksi menjadi  $\text{Au}^0$  oleh  $-\text{NH}_3^+$  dan terkapung oleh N dari gugus amina tersebut dengan penggunaan bersama pasangan elektron. Semakin besar konsentrasi asam glutamat yang digunakan maka semakin banyak gugus amina yang dapat melepaskan ion emas dan mereduksi menjadi AuNP dari M-Mg/Al-HT-Au, sehingga pembentukan AuNP juga semakin besar yang ditandai dengan nilai absorbansi yang semakin tinggi. Pembentukan AuNP maksimum terjadi pada konsentrasi 250 mM.

Pada konsentrasi larutan 175 mM sampai 300 mM absorbansi  $[\text{AuCl}_4]^-$  terus meningkat. Namun hingga konsentrasi 300 mM tersebut AuNP juga tidak terbentuk sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 6(b). Ini mengindikasikan bahwa asam glutamat hanya mampu mendesorpsi  $[\text{AuCl}_4]^-$  yang terdapat pada adsorben CM-Mg/Al-HT dan tidak mampu mereduksi  $\text{Au}^{3+}$  menjadi  $\text{Au}^0$ . Hal tersebut disebabkan oleh ion  $[\text{AuCl}_4]^-$  yang terdapat pada CM-Mg/Al-HT-Au terikat lebih kuat dengan adsorben karena sebagian air dan ion nitrat yang terdapat pada CM-Mg/Al-HT telah hilang sehingga  $[\text{AuCl}_4]^-$  membentuk ikatan yang lebih kuat pada sisi aktif CM-Mg/Al-HT.

### Aplikasi Adsorpsi $[\text{AuCl}_4]^-$ Hasil *Leaching* Limbah PCB

Larutan hasil *leaching* PCB memiliki sifat yang jauh berbeda dengan larutan emas murni, sehingga sebelum dilakukan adsorpsi dengan M-Mg/Al-HT perlu dilakukan perlakuan terhadap larutan tersebut. Larutan hasil *leaching* pH awal -1,13 dan konsentrasi  $[\text{AuCl}_4]^-$  awal  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  kemudian diatur keasamannya hingga pH 3 dengan konsentrasi  $[\text{AuCl}_4]^-$   $12,5 \text{ mg.L}^{-1}$  dan selanjutnya dilakukan adsorpsi dengan menggojok M-Mg/Al-HT 10 mg dalam larutan tersebut selama 150 menit.

Dari gambar 7, terlihat bahwa hasil desorpsi M-Mg/Al-HT-Au hasil *leaching* PCB terlihat membentuk sedikit serapan pada panjang gelombang sekitar 300-400 nm yang merupakan karakteristik  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Hal tersebut mengindikasikan bahwa emas yang terdesorpsi dari M-Mg/Al-HT-Au masih dalam bentuk ion  $\text{Au}^{3+}$ . Hal itu terjadi karena larutan hasil *leaching* PCB mengandung banyak matriks, sehingga kemungkinan yang teradsorpsi pada sisi aktif MHT bukan hanya  $[\text{AuCl}_4]^-$  melainkan ion dari logam lain. Penyebab lain tidak terbentuknya AuNP dari  $[\text{AuCl}_4]^-$  teradsorpsi pada M-Mg/Al-HT adalah karena gugus amina dari asam glutamat yang bermuatan positif dapat menarik  $[\text{AuCl}_4]^-$  dan berbagai ion logam lain yang juga bermuatan negatif dalam larutan hasil *leaching* PCB. Berbagai ion logam tersebut juga mengakibatkan adanya transfer elektron atom N dari asam glutamat untuk mereduksi logam lain selain logam emas. Oleh karena jumlah emas yang teradsorpsi oleh M-Mg/Al-HT rendah maka emas yang terdesorpsi dari M-Mg/Al-HT-Au hasil *leaching* juga rendah.



Gambar 7 (a) Spektra UV-Vis AuNP dari M-Mg/Al-HT-Au murni kondisi optimum; (b) Spektra UV-Vis larutan desorpsi M-Mg/Al-HT-Au hasil *leaching* PCB

#### 4. Kesimpulan

Magnetit dan M-Mg/Al-HT berhasil disintesis dengan metode kopresipitasi. pH 11. M-Mg/Al-HT disintesis pada pH 10 dengan mendispersi larutan magnetit dalam 0,025 mol  $\text{Mg}^{2+}$  dan 0,0125 mol  $\text{Al}^{3+}$ . Keberhasilan sintesis M-Mg/Al-HT dibuktikan dengan adanya serapan vibrasi Fe-O pada spektra FTIR dan XRD. Kalsinasi pada M-Mg/Al-HT merusak struktur M-Mg/Al-HT yang dibuktikan dengan berkurangnya sebagian anion nitrat dan gugus hidroksil pada spektra FTIR dan kristalinitas CM-Mg/Al-HT lebih rendah dibandingkan M-Mg/Al-HT.

Kemampuan adsorpsi  $[\text{AuCl}_4]^-$  pada M-Mg/Al-HT dan CM-Mg/Al-HT adalah  $22 \text{ mg.L}^{-1}$  dengan waktu kontak M-Mg/Al-HT 30 menit lebih cepat daripada CM-Mg/Al-HT. Konsentrasi dan pH optimum asam glutamat untuk mendesorpsi emas dari M-Mg/Al-HT-Au adalah 250 mM pH 3,22 dan CM-Mg/Al-HT-Au adalah 300 mM pada pH 5. Pembentukan AuNP oleh asam glutamat hanya terjadi dari M-Mg/Al-HT-Au dan tidak terjadi dari CM-Mg/Al-HT-Au, sedangkan dari CM-Mg/Al-HT-Au emas yang terdesorpsi berada pada spesies  $[\text{AuCl}_4]^-$ .

## Daftar Pustaka

- Andreani, A.S., 2014, Adsorpsi Reduktif  $[\text{AuCl}_4]^-$  oleh Asam Askorbat Terimobilisasi pada Mg/Al HT dan *Recovery* Emas Hasil Reduksinya Menggunakan Natrium Sitrat, *Skripsi*, FMIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Boisselier, E., and Astruc, D., 2009, Gold Nanoparticles in Nanomedicine: Preparations, Imaging, Diagnostics, Therapies and Toxicity, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1759-1782.
- Hidaiyanti, R., 2013, Imobilisasi Asam Askorbat pada Mg/Al Hidrotalsit dan Aplikasinya untuk Adsorpsi-Reduktif  $[\text{AuCl}_4]^-$ , *Tesis*, FMIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Jain, P.K., Lee, K.S., El-Sayed, I.H. and EL-Sayed, M.A., 2006, Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Somposition: Application in Biological Imaging and Biomedicine, *J. Phys. Chem. B.*, 11, 7238-7248.
- Kibet, J. K., Khachatryan, L., and Dellinger, B., 2013, Molecular Products from The Thermal Degradation of Glutamic Acid, *J. Agric. Food Chem.*, 2013, 61, 7696-7704.
- Liu, W., Yin, X., Dong, X., Zhang, J., and Xu, Q., 2013, Thermo Dynamics, Kinetics, and Isotherms Studies for Gold(III) Adsorption Using Silica Functionalized by Diethylenetriamine Methylene Phosphonic Acid, *Chem. Eng. Res. Des.*, 91, 2748-2758.
- Maruyama, T., Fujimoto, Y., and Maekawa, T., 2014, Synthesis of Gold Nanoparticles using Various Amino Acids, *J. Colloid Interface Sci.*, 447, 254-257.
- Paclawski, K., and Fitzner, K., 2004, Kinetic of Gold(III) Chloride Complex Reduction Using Sulfur(IV), *Metall. Trans. B.*, 35, 1071-1085.
- Pavlovic, I., Barriga, C., Hermosin, M.C., Cornejo, J., and Ulibari, M.A., 2005, Adsorption of Acidic Pesticides 2,4-D, Clopyratid and Picloran on Calcined Hydrotalcite, *Apply. Clay Sci.*, 30, 125-133.
- Shou, J., Jiang, C., Wang, F., Qiu, M., and Xu, Q., 2015, Fabrication of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl}$ -Layered Double Hydroxide Magnetic for The Effective Decontamination of Co(II) from Synthetic Wastewater, *J. Mol. Liq.*, 207, 216-223.
- Silalahi, D.S.V., 2013, Sintesis Magnetit Mg/Al- $\text{NO}_3$  Hidrotalsit (MHT) dengan Metode Kopesipitasi dan Aplikasinya sebagai Adsorben  $[\text{AuCl}_4]^-$ . *Skripsi*, FMIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Suh, M.P., Kim, I.S., Shim, B.Y., Hong, D., and Yoon, T.S., 1996, Extremely Facile Template Synthesis of Gold(III) Complexes of a Saturated Azamacrocycle and Crystal Structure of a Six-coordinate Gold(III) Complex, *Inorg. Chem.*, 35, 3595-3598.
- Turkevich, J., Stevenson, P.C. and Hillier, J., 1951, A Study of The Nucleation and Growth Processes in The Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss Faraday Soc.*, 11, 55-75.
- Verma, H. N., Singh, P., and Chavan, R. M. 2014. Gold Nanoparticle: Synthesis and Characterization. *Veterinary World*, 7, 2231-0916.
- Wangoo, N., Bhasin, K.K., Metha, S. K., and Suri, C. R., 2008, Synthesis and Capping of Water-Dispersed Gold Nanoparticles by an Amino Acid: Bioconjugation and Binding Studies. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 323, 247-54.
- Zang, Y., Xu, Q., Zhang, S., Liu, J., Zhou, J., Xu, H., and Li, J., 2013, Prepaaration of Thiol-Modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  Nanoparticles and Their Application for Gold Recovery From Dilute Solution, *Sep. Purif. Technol.*, 116, 391-397.
- Zhao, S., Yi, H., Tang, X., Kang, D., Wang, H., Li, K., and Duan, K., 2012, Characterization of Zn-Ni-Fe Hydrotalcite-Derived Oxides and Their Application in The Hysrolysis of Carbonyl Sulfide, *Appl. Clay Sci.*, 56, 84-89.