

Sintesis dan Karakterisasi Zat Warna Kuning Goethite (α -FeOOH) berbahan Pasir Besi Alam

Athahirah¹, Syamsi Aini*²

^{1,2}Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang
Jln. Prof. Dr. Hamka, Air Tawar Padang, Indonesia Telp. 0751 7057420

*syamsiaini@fmipa.unp.ac.id

Abstract —Goethite yellow dye (α -FeOOH) is an inorganic synthesis product with natural iron sand as the basic material. Pure natural iron sand contains magnetic particles oxidized to produce Fe^{3+} ions which can be used as starting materials for FeOOH compounds. Synthesis was carried out by coprecipitation method with NaHCO_3 as coprecipitation agent. The variation of the mass of iron sand is aimed at knowing the optimal comparison of the use of iron sand, H_2SO_4 , and HNO_3 . The optimum ratio obtained between the mass of iron sand, H_2SO_4 and HNO_3 is 3:10:10. Variations of pH synthesis were carried out at pH 2, 3, 4, 5 and 6 to produce a yellow color with different brightness. The pH causes the yellow color to get darker. The brightest yellow color was obtained at pH 2 synthesis. Characterization was carried out with DRUV-Vis to see the absorption wavelength, FTIR spectrophotometer to see the product's functional groups and XRD to see the crystal structure of the product.

Keywords — Iron Sand, Goethite (α -FeOOH) yellow pigment

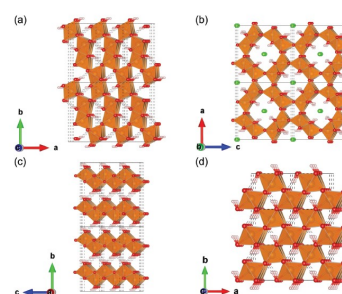
I. PENDAHULUAN

Banyak kelimpahan sumber daya alam di Indonesia salah satunya yaitu pasir besi. Pasir besi dapat berasal dari laut, sungai maupun degradasi batuan hasil ledakan vulkanik gunung-gunung di Indonesia [1]. Pada tahun 2013 tercatat bahwa produksi pasir besi dari tambang Indonesia sebanyak 19.000.000 ton [2]. Pasir besi mengandung banyak mineral-mineral seperti magnesium, aluminium, titanium, silica, dan lain sebagainya. Mineral magnetit besi termasuk salah satu mineral paling banyak yang terdapat dalam pasir besi. Kandungan besi yang terkandung didalam pasir besi biasanya dalam bentuk oksida-oksida seperti magnetit (Fe_3O_4), hematit (α - Fe_2O_3), maghemit (γ - Fe_2O_3) goethite (α -FeOOH) dan lain sebagainya [3].

Pasir besi banyak digunakan sebagai nanopartikel dibidang biomedis, untuk meningkatkan daya tekan dan kuat tarik pada beton, bahan dalam industri pembuatan zat warna dan banyak manfaat lainnya. Banyak kegiatan impor yang telah dilakukan demi memenuhi kebutuhan industry seperti cat dan pelapisan bahan. Dari sekian banyak bahan baku pembuatan cat termasuk didalamnya zat warna masih disuplai dengan cara mengimpor [4]. Salah satu zat warna yang dapat dibuat dari mineral magnetit (Fe_3O_4) yang terdapat pada pasir besi adalah zat warna kuning goethite (α -FeOOH). Goethite (α -FeOOH) adalah mineral oksihidroksida yang banyak dijumpai di tanah salah satunya pada pasir besi [5]. Zat warna kuning goethite (α -FeOOH) sangat banyak kelebihannya seperti ramah lingkungan, tidak beracun, stabil dalam kimia, kuat dalam pewarnaan, tahan cuaca dan serangan dari luar lainnya. [6].

Oleh karena itu, penelitian terkait goethite (α -FeOOH) berbahan dasar pasir besi alam perlu dikembangkan, sehingga pasir besi alam menjadi material anorganik berharga dan memiliki nilai tambah dari segi ekonomi.

Goethite (α -FeOOH) merupakan mineral oksihidroksida polimorf yang banyak dijumpai di tanah salah satunya pada pasir besi. Goethite berwarna kuning kemerahan hingga coklat, memiliki struktur simetri ortorombik dengan sudut yang sama yaitu 90°C dan panjang rusuk masing-masingnya berbeda [5]. Goethite (α -FeOOH) memiliki band gap sebesar $2,1 \text{ eV}^{11}$ [7].



Gambar 1. Struktur FeOOH polimorf (a) goethite, (b) akaganeite, (c) lepidocrocite, (d) ϵ -FeOOH

Dengan semakin berkembangnya ilmu pengetahuan, goethite (α -FeOOH) polimorf telah dipelajari baik secara teoritis maupun secara eksperimental khususnya oleh peneliti dibidang mineralogi. FeOOH memiliki empat polimorf yaitu goethite (α -FeOOH), akaganeite (β -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH) dan (ϵ -FeOOH) yang ditemukan pada tekanan rendah [8].

Goethite (α -FeOOH) termasuk kedalam mineral oksihidroksida yang sederhana dengan oksigen dan hidroksil tersusun rapat didalam struktur ortorombik. OH^- berperan sebagai anion yang mengelilingi Fe^{3+} sebagai pusat octahedral, Fe^{3+} disini juga berperan sebagai kation. Adanya gugus hidroksida (OH) menyebabkan permukaan goethite memiliki situs aktif yang dapat digunakan dalam proses adsorpsi [9]. Perbedaan jumlah OH^- didalam zat warna menyebabkan terjadinya peningkatan pH dan ukuran kristal. Perbedaan pH menjadi penyebab terhadap kepekatan warna dari zat warna kuning goethite (α -FeOOH) [10].

Metode kopresipitasi termasuk metode yang relatif efisien dan sederhana disebabkan oleh prosesnya yang menggunakan suhu rendah dan ukuran partikel yang dapat dikontrol sehingga waktu yang dibutuhkan relatif singkat [11]. Prinsip kerja dari metode ini adalah dengan mengubah suatu garam logam menjadi endapan dengan menggunakan pengendap basa hidroksida atau karbonat, yang kemudian diubah ke bentuk oksidanya dengan cara pemanasan. Metode ini menjanjikan karena proses sintesis dilakukan pada suhu rendah dan mudah untuk mengontrol ukuran partikel dengan menyetel waktu atau pH dari agen pengendap. Selain itu pada metode ini alat dan bahan yang digunakan mudah untuk diperoleh, sehingga proses sintesis dapat dilakukan secara fleksibel [12]. Zat yang umum digunakan sebagai agen pengendapan adalah hidroksida, karbonat, sulfat dan oksalat [13].

Variasi massa pasir besi yang digunakan perlu dilakukan untuk memperoleh prekursor $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dengan persentase besi oksida terlarut paling tinggi. Goethite (α -FeOOH) hasil sintesis dianalisis menggunakan UV-Vis *Diffuse Reflectance* untuk melihat panjang gelombang zat warna kuning, Spektroskopi FTIR digunakan untuk melihat gugus fungsi goethite dan XRD digunakan untuk melihat struktur dari zat warna kuning goethite (α -FeOOH)

II. METODE PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu seperangkat alat gelas, kertas saring, neraca analitik, pH meter, corong Buchner, Erlenmeyer, magnetic stirrer, UV Diffuse Reflectance Spectroscopy, Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FTIR), dan X-Ray Diffraction.

Adapun bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu pasir besi dari Kabupaten Sijunjung, H_2SO_4 p.a, HNO_3 65%, Aquademineral, NaHCO_3 , dan aquades.

B. Persiapan Bahan Baku

Pasir besi dicuci dengan aquades dan dijemur dibawah sinar matahari selama 24 jam. Pasir besi kering ditarik dengan magnet untuk memisahkan serbuk besi dengan senyawa lain yang tidak dibutuhkan pada penelitian ini. Serbuk besi yang diperoleh dihaluskan dan diayak dengan ayakan berukuran 200 mesh agar diperoleh serbuk besi Fe_3O_4 berukuran 74μ [14].

C. Pembuatan Prekursor Ferri

Serbuk besi berukuran 74μ sebanyak 3 g direaksikan dengan 10 ml H_2SO_4 p.a dan 10 ml HNO_3 65%, kemudian

didiamkan selama 5x24 jam, endapan yang terbentuk kemudian dilarutkan didalam aquades, disaring dan diambil larutannya saja [15].

D. Pembuatan Zat Warna Kuning Goethite (α -FeOOH)

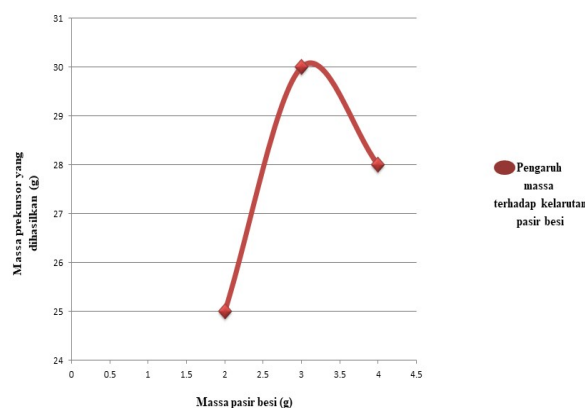
Precursor ferri ditimbang sebanyak 4 g, kemudian dilarutkan didalam H_2O 100 ml. Larutan disaring dan distirrer dengan kecepatan 550 rpm selama 30 menit. Setelah itu ditambahkan larutan NaHCO_3 1M. pH diatur pada pH 2, 3, 4, 5 dan 6 kemudian larutan dipanaskan selama 1 jam. Endapan disaring dan dicuci dengan aquades 300 ml. Produk dikeringkan didalam desikator [15].

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis dan karakterisasi zat warna kuning berbahan pasir besi alam dilakukan dengan metode kopresipitasi. NaHCO_3 digunakan sebagai zat kopresipitat. Zat warna kuning goethite (α -FeOOH) sintesis banyak digunakan dalam berbagai komposisi cat rumah dan tinta dalam bidang pewarnaan. Warna dari goethite (α -FeOOH) dapat bervariasi mulai dari coklat tua hingga kuning lemon. Zat warna kuning goethite (α -FeOOH) ini merupakan bahan awal untuk sintesis zat warna besi oksida lainnya seperti maghemite, hematite dan magnetit [16]. Sintesis zat warna kuning dilakukan dalam beberapa tahap, yang pertama yaitu pemurnian pasir besi alam. Pasir besi alam yang digunakan mengandung oksida-oksida selain besi. Pasir besi ditarik dengan magnet untuk memisahkan partikel magnetik dan partikel nonmagnetic. Prekursor dibuat dengan menggunakan metode yang telah dilakukan oleh [15]. Variasi pH dibuat untuk melihat perbedaan warna dari goethite yang dihasilkan.

A. Pengaruh variasi massa terhadap persentase kelarutan besi oksida

Variasi perbandingan massa pasir besi dilakukan untuk melihat persentase pasir besi terlarut yang paling tinggi. Pada penelitian yang telah dilakukan, prekursor ferri disintesis dengan cara melarutkan pasir besi dengan H_2SO_4 p.a dan HNO_3 65% dengan volume yang sama yaitu masing-masing 10 ml dan massa pasir besi yang berbeda yaitu 2, 3, dan 4 g.

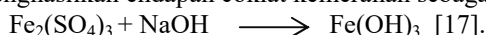


Gambar 2. Perbandingan massa pasir besi dan massa prekursor yang dihasilkan

Dari gambar 2. dapat diambil kesimpulan bahwa terlihat perbedaan massa produk yang dihasilkan. Massa pasir

besi 2 g ketika direaksikan dengan 10 ml H₂SO₄ dan HNO₃ 65% hanya menghasilkan 25 g prekursor, dan massa pasir besi sebanyak 4 g menghasilkan prekursor sebanyak 28 g. Sedangkan dengan 3 g pasir besi dapat menghasilkan 30 g prekursor. Pada variasi massa pasir besi sebanyak 2 g terdapat sisa pereaksi yang tidak habis bereaksi akibat massa pasir besi yang terlalu sedikit, sedangkan dengan massa 4 g semua pasir besi tidak habis bereaksi dengan pereaksi karena pereaksi telah habis sebelum reaksi selesai sempurna. Pada massa pasir besi 3 g diperoleh massa yang optimum yaitu sebanyak 30 g, yang mengasumsikan reaksi telah berjalan setimbang.

Untuk memastikan terdapatnya ion Fe³⁺ didalam prekursor diperlukan pengujian kualitatif dengan menambahkan larutan natrium hidroksida yang akan menghasilkan endapan coklat kemerahan sebagaimana reaksi :



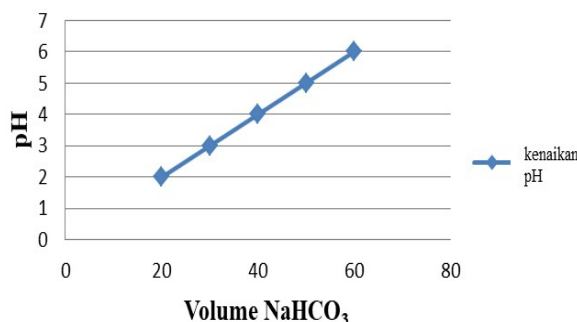
Gambar 3. Identifikasi ion Fe³⁺

Pada penelitian telah dilakukan identifikasi ion Fe³⁺ terhadap prekursor hasil sintesis dengan cara melarutkan Fe₂(SO₄)₃ didalam aquades kemudian disaring. Larutan kemudian ditambahkan dengan NaOH 2M tetes demi tetes dan diperoleh endapan coklat kemerahan yang mengindikasikan bahwa prekursor ferri telah berhasil disintesis dan dapat digunakan sebagai bahan awal dalam pembuatan zat warna kuning goethite (α-FeOOH).

B. Pengaruh warna terhadap kenaikan pH

Variasi pH sintesis dilakukan untuk melihat tingkat kecerahan zat warna kuning goethite (α-FeOOH) yang dihasilkan. Untuk mensintesis dengan kondisi pH yang berbeda maka diperlukan penambahan larutan NaHCO₃. Semakin banyak volume larutan yang ditambahkan maka pH larutan akan semakin tinggi. pH berpengaruh terhadap warna pigmen yang dihasilkan. Warna yang semakin pekat akan diperoleh dengan semakin tingginya pH sintesis [10]. NaHCO₃ merupakan basa lemah yang bila ditambahkan kedalam larutan asam akan semakin meningkatkan pH bergantung pada volume dan konsentrasi larutan NaHCO₃ yang digunakan. Larutan NaHCO₃ disini berfungsi sebagai penyumbang ligan OH⁻ untuk membentuk endapan zat warna kuning goethite (α-FeOOH)[18].

Pengaruh volume NaHCO₃ terhadap kenaikan pH



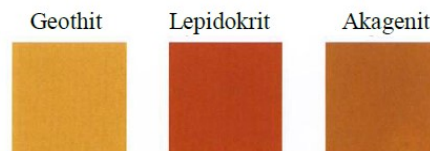
Gambar 4. Pengaruh volume NaHCO₃ terhadap kenaikan pH

Pada penelitian telah dilakukan variasi penambahan volume NaHCO₃ untuk meningkatkan pH prekursor yang mulanya berada pada pH 1,8. Penambahan NaHCO₃ sebanyak 20 ml menaikkan pH prekursor menjadi pH 2. Kondisi sintesis pH 2 menghasilkan endapan pigment berwarna kuning-cream. Penambahan NaHCO₃ sebanyak 60 ml menyebabkan peningkatan pH terhadap prekursor menjadi pH 6. Warna yang dihasilkan pada kondisi sintesis pH 6 ini yaitu merah bata.

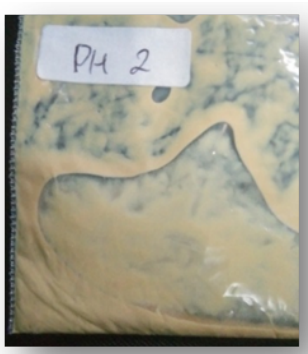


Gambar 5. Perbedaan warna berdasarkan pengaruh pH

Perbedaan warna disebabkan oleh banyaknya komponen ligan OH⁻ yang terkandung didalam pigment hasil sintesis. Uji kelarutan didalam minyak dilakukan terhadap zat warna kuning goethite (α-FeOOH) pada pH 2 karena warna yang diamati pada pH 2 paling mendekati dengan warna kuning goethite standar.



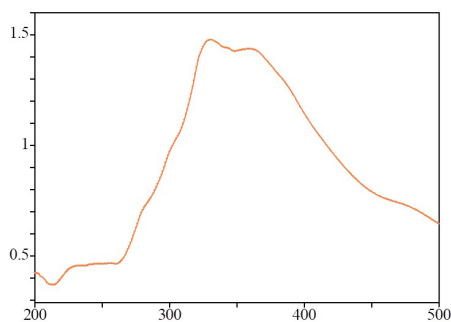
Gambar 6. Rentang warna goethite (α-FeOOH)



Gambar 7. Uji kelarutan goethite (α -FeOOH) didalam minyak

C. Analisis UV-Vis Difuse Reflectance

Karakterisasi zat warna kuning goethite (α -FeOOH) menggunakan UV-Vis *Difuse Reflectance Spectroscopy* ditujukan untuk melihat panjang gelombang penyerapan pada zat warna kuning goethite (α -FeOOH). Menurut [7] goethite (α -FeOOH) menyerap panjang gelombang 350-50 nm.

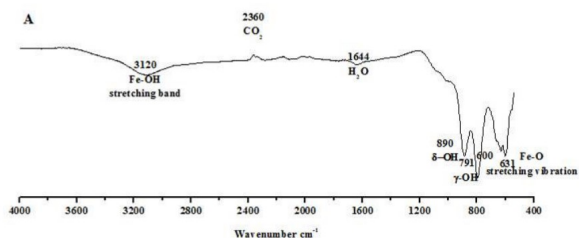


Gambar 8. Analisis DRUV-Vis pada pH 2

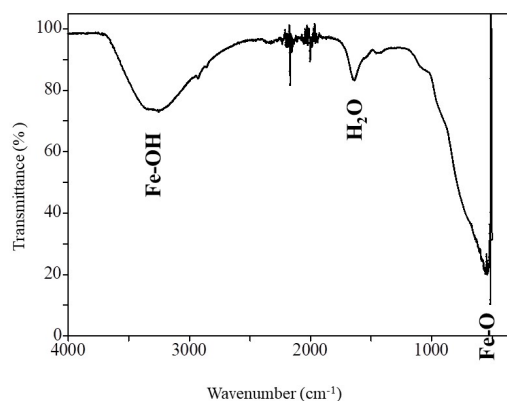
Dari gambar 8 dapat dilihat bahwa hasil analisis menggunakan DRUV-Vis menunjukkan panjang gelombang goethite (α -FeOOH) dengan puncak tertinggi pada 350 nm.

D. Analisis FTIR Spectroscopy

Karakterisasi menggunakan spektroskopi FTIR ditujukan untuk melihat gugus fungsi Fe-O, Fe-OH dan O-H yang merupakan gugus fungsi pembentuk zat warna kuning goethite (α -FeOOH). Gugus Fe-O vibrasi terdeteksi pada bilangan gelombang 500 nm [19]. Gugus fungsi Fe-OH terlihat padabilangan gelombang 3120 cm^{-1} , H₂O terdapat pada bilangan gelombang 1644 cm^{-1} [20].



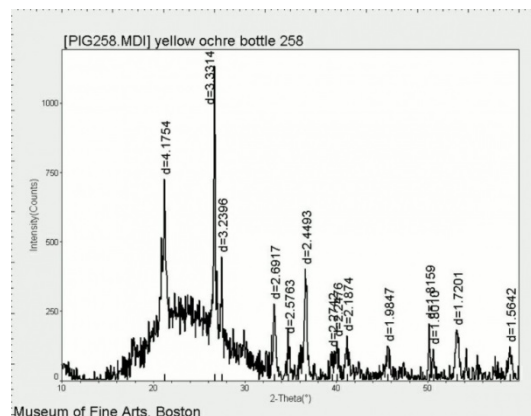
Gambar 9. Spectra FTIR Spectroscopy goethite standar



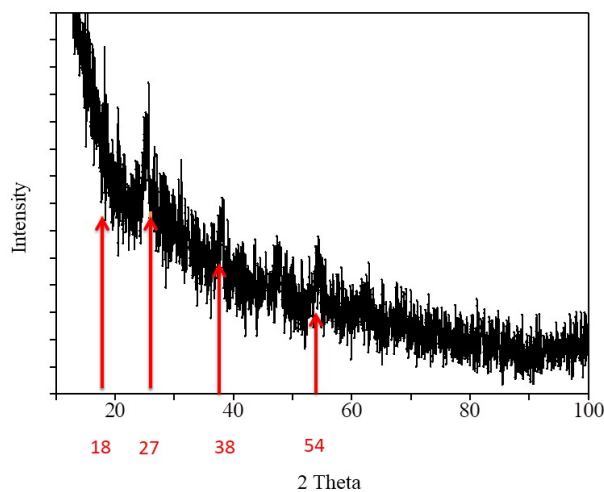
Gambar 10. Analisa FTIR Spectroscopy goethite hasil sintesis

E. Analisis XRD

Karakterisasi menggunakan XRD ditujukan untuk melihat struktur zat warna kuning goethite (α -FeOOH) dan memastikan puncak-puncak yang terdapat pada sampel produk. Zat warna kuning (α -FeOOH) berdasarkan data standar memiliki puncak tertinggi pada peak 27 dengan sumbu 2 theta [21].



Gambar 11. Peak XRD goethite Standar



Gambar 12. Peak XRD goethite hasil sintesis

Dari hasil pengujian sampel zat warna kuning goethite (α -FeOOH) hasil sintesis diperoleh puncak tertinggi yang menunjukkan goethite pada peak 27.

IV. KESIMPULAN

Merujuk kepada hasil penelitian yang telah berhasil dilakukan diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

- 1) Massa pasir besi yang paling optimum digunakan untuk sintesis prekursor ferri adalah 3 g dengan volume H_2SO_4 dan HNO_3 masing-masing sebanyak 10 ml. Prekursor yang diperoleh sebanyak 30 g dengan persentase besi oksida terlarut paling tinggi yaitu 89%.
- 2) Peningkatan pH dapat mempengaruhi tingkat kecerahan zat warna kuning goethite (α -FeOOH). Semakin tinggi pH maka warna akan semakin pekat. Warna kuning tercerah diperoleh pada pH 2.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Kimia Universitas Negeri Padang. Tidak lupa juga ucapan terima kasih tertuju kepada Bapak/Ibu beserta staf Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang atas bimbingan dan masukannya.

REFERENSI

- [1] S. dkk Salomo, "Sifat Magnetik Dan Ukuran Partikel Magnetik Serta Komposisi Material Pasir Besi Pantai Kata Pariaman Sumatera Barat Di Sintesa Dengan Iron Sand Separator Dan Ball Milling," *J. Online Phys.*, vol. 3, no. 2, pp. 11–14, 2018, doi: 10.22437/jop.v3i2.5730.
- [2] P. M. Hilman, "P A S I R B E S I D I I N D O N E S I A Geologi, Eksplorasi dan Pemanfaatannya Geologi, Eksplorasi dan Pemanfaatannya," *Pusat Sumber Daya Geologi*. Badan Geologi, p. 94, 2014.
- [3] A. Yulianto, S. Bijaksana, W. Loeksmanto, and K. Daniel, "produksi hematit (alfa-Fe₂O₃) dari pasir besi pemanfaatan potensi alam sebagai bahan industri berbasis sifat kemagnetan," *Jurnal Sains Materi Indonesia*, vol. 5, no. 1, pp. 51–54, 2003.
- [4] M. Fitriawan, U. N. Semarang, R. Ikono, I. N. Foundation, D. W. Nugroho, and I. N. Foundation, "Characterization of Black Pigment Based on Iron Oxide from Mill Scale by Simple Burning Method," *Unnes Phys. J.*, vol. 5, no. 2, pp. 27–31, 2016.
- [5] C. s Hurlbut and C. Klein, *Manual of Mineralogy*, Edisi ke-2. Wiley-VCH Verlag GmbH, Co.KgaA, 1985.
- [6] G. Buxbaum and G. Pfaff, *Industrial Inorganic Pigments*. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KgaA, 2005.
- [7] R. Lara-Rico, E. M. Múzquiz-Ramos, C. M. López-Badillo, U. M. García-Pérez, and B. R. Cruz-Ortiz, "Goethite-titanium composite: Disinfection mechanism under UV and visible light," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 5, pp. 2792–2798, 2019, doi: 10.1039/c8ra08412b.
- [8] Y. Sakamoto *et al.*, "First principles calculations of surface dependent electronic structures: A study on β -FeOOH and γ -FeOOH," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 34, pp. 18486–18494, 2019, doi: 10.1039/c9cp00157c.
- [9] S. Goldberg and G. Sposito, "A Chemical Model of Phosphate Adsorption By Soils: I Reference Oxide Minerals," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 48, no. 4, pp. 772–778, 1984.
- [10] T. Kusumawati, A, "Sintesis Nanopartikel Pigmen Oksida Besi Hitam, Merah, dan Kuning berbasis asir Besi Tulungagung," *J. Jur. Fis. Univ. Negeri Malang*, 2013.
- [11] F. M. A. Saputra, "Sintesis Pigmen Magnetik Copper Ferrite Berbahan Dasar Pasir Besi Menggunakan Metode Kopresipitasi," 2017.
- [12] D. N. Jayanti, *Optimalisasi Parameter pH pada Sintesis Nanosilika*

- dari Pasir Besi Merapi dengan Ekstraksi Magnet Permanen Menggunakan Metode Kopresipitasi*, Skripsi. Yogyakarta, 2014.
- [13] M. Mohapatra and S. Anand, "Science and Technology," *Int. J. Eng.*, vol. 8, pp. 12–146, 2010.
 - [14] S. Aini, U. K. Nizar, F. Azra, A. Cahyadi, U. N. Padang, and A. Tawar, "The Characterization of West Sumatera Iron Sand as a Raw Material to Synthesize Magnetic Nanoparticles," vol. 5, no. 3, pp. 1–7, 2020.
 - [15] M. A. Legodi and D. de Waal, "The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste," *Dye. Pigment.*, vol. 74, no. 1, pp. 161–168, 2007, doi: 10.1016/j.dyepig.2006.01.038.
 - [16] S. Krehula, S. Popovi, and S. Musić, "Synthesis of acicular α -FeOOH particles at a very high pH," *Mater. Lett.*, vol. 54, no. 2–3, pp. 108–113, 2002, doi: 10.1016/S0167-577X(01)00546-8.
 - [17] Sunardi, "Potency of Use Ferrous Sulphate from Iron Waste W/Workshop Bubut for Raw Material Pharmacy," *Maj. Farm. Indones.*, vol. 20, no. 3, pp. 151–155, 2009.
 - [18] J. Nadeak, "Asam, Basa dan Garam," 2019.
 - [19] H. F. Chen *et al.*, "Large-scale synthesis of hierarchical alpha-FeOOH flowers by ultrasonic-assisted hydrothermal route," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, no. 3, pp. 252–259, 2011, doi: 10.1007/s10854-010-0124-9.
 - [20] H. Garnit and S. Bouhleh, "Petrography, mineralogy and geochemistry of the Late Eocene oolitic ironstones of the Jebel Ank, Southern Tunisian Atlas," *Ore Geol. Rev.*, vol. 84, no. January, pp. 134–153, 2017, doi: 10.1016/j.oregeorev.2016.12.026.
 - [21] CAMEO, "Material Database," 2019.