Akreditasi LIPI Nomor : 536/D/2007
Tanggal 26 Juni 2007

SINTESIS NANO PARTIKEL OKSIDA BESI DENGAN METODE EMULSI MENGGUNAKAN SURFAKTAN *CETYL TRIMETHYL AMMONIUM BROMIDE* (*CTAB*)

Siti Wardiyati, Saeful Yusuf dan Ari Handayani
Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN
Kawasan Puspiptek Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

SINTESIS NANO PARTIKEL OKSIDA BESI DENGAN METODE EMULSI MENGGUNAKAN SURFAKTAN *CETYL TRIMETHYL AMMONIUM BROMIDE* (*CTAB*). Telah dilakukan penelitian sintesis nano partikel oksida besi dengan metode emulsi. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari dan menguasai metode pembuatan nano partikel khususnya dengan metode emulsi dan pengaruh *CTAB* dalam pembentukan nano partikel. Pembuatan dilakukan menggunakan bahan dasar campuran garam $FeCl_3 \times 6H_20 + FeCl_2 \times 4H_20$ dan pereaksi larutan basa campuran NaOH + NH_4OH, sebagai surfaktan *CTAB* (*Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide*) dan *co-surfactan* n-butanol. Penambahan jumlah surfaktan *CTAB* divariasikan dari 10 mg sampai dengan 30 mg *CTAB* per 100 mL fasa air, dan dilihat pengaruhnya terhadap sifat partikel maupun ukurannya. Partikel hasil percobaan dikarakterisasi dengan menggunakan alat *XRD* (*X-Ray Powder Diffraction*) untuk mengetahui kinetika pembentukan fasa dan ukuran kristal yang terbentuk, *SEM* (*Scanning Electron Microscope*) untuk mengetahui penyebaran partikel dan Spektrometer *FT-IR* (*Fourier Transform Infra Red)* untuk mengetahui ikatan kimia yang terjadi. Dari hasil karakterisasi diketahui partikel nano Fe_3O_4 dengan ukuran kristal sekitar 5 nm dengan sifat cenderung tidak menggumpal dan mudah terdipersi. Dari percobaan ini dapat diperlihatkan fungsi surfaktan selain sebagai penstabil emulsi pada pembentukan nano partikel juga dapat memodifikasi permukaan partikel sehingga partikel yang terbentuk tidak menggumpal.

Kata kunci : Oksida besi, Nano partikel, Metode emulsi, *Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide* (*CTAB*)

ABSTRACT

SYNTHESIS OF IRON OXIDE NANOPARTICLE BY EMULSION METHOD USING CETYL TRIMETHYL AMMONIUM BROMIDE (CTAB) AS A SURFACTANT. Synthesis of Iron oxide nanoparticle by emulsion method has been carried out. The main objective of this experiment is to study the iron-oxide nanoparticle synthesized by emulsion method and also surfactant effect on nanoparticle forming. Base materials are $FeCl_2$ and $FeCl_3$ salt solution mixed with NaOH and NH_4OH as alkaline solution. (10-30) mg CTAB (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide) in 100 ml water as the main surfactant and n-butanol as co-surfactant were added during the process. The nanoparticle property and size were then analized using SEM (Scanning Electron Microscope), FT-IR (Fourier Transform Infra Red) Spectrometer and XRD (X-Ray Diffractometer). Characterization process give the result of nanoparticle formation with nearly homogeneous size of around 5 nm which tend to disperse and non-agglomerate. It is analized that the results are due to the presence of CTAB that will stabilized the emulsion which result in smaller and homogeneous size of droplet. CTAB will also modified nanoparticle surface which preserve the dispersity of the particles.

Key words : Iron oxide, Nanoparticle, Emulsion method, Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB)

PENDAHULUAN

Di era nanoteknologi dewasa ini penggunaan nano material sangatlah luas, baik di bidang kedokteran, peralatan elektronik, telekomunikasi maupun energi. Oleh karena itu pembelajaran teknologi pembuatan nano material sangatlah perlu dilakukan.

Ada beberapa metode pembuatan nano material, di antaranya dengan proses basah, proses mekanik dan *form-in-processes* [1]. Proses basah seperti metode kimia koloid, metode hidrotermal, sol gel, proses presipitasi, sono kimia, dan metode emulsifikasi. Proses mekanik seperti *grinding, milling* dan teknik *mechanical alloying*. Sedangkan proses *form-in-processes* seperti *vacuum deposition*, *lithografi* dan *spray coating*. Pembuatan nano partikel oksida besi dengan teknik presipitasi telah dilakukan di Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir [2]. Dari hasil penelitian tersebut

Edisi Khusus Oktober 2007, hal : 151 - 155
ISSN : 1411-1098

diperoleh nano partikel berbasis oksida besi dengan ukuran partikel ~10 nm (pengukuran dilakukan dengan menggunakan alat *Transmission Electron Microscope*) dengan tingkat kemagnetan mencapai 88 emu/g.

Untuk meningkatkan hasil yang telah diperoleh dengan metode presipitasi tersebut diatas akan dipelajari pembuatan nano partikel magnetik oksida besi dengan metode lain yaitu metode emulsifikasi. Dengan metode ini diharapkan bisa memperkecil ukuran partikel yang terbentuk dan memperbaiki sifat nano partikel magnetiknya lainnya. Tujuan kegiatan ini adalah untuk mempelajari dan menguasai teknologi emulsi untuk pembuatan nano partikel.

Emulsi adalah campuran dua larutan yang tidak saling larut, larutan yang satu terdispersi ke larutan yang lainnya dan stabil terus menerus [3]. Emulsi mempunyai sifat transparan, isotropik, stabil secara termodinamik dalam media cair [4]. Agar emulsi stabil diperlukan *stabilizer* yang disebut surfaktan (*surface active agent*). Surfaktan biasanya merupakan senyawa organik yang bersifat *amphiphilic*, artinya mempunyai dua gugus, yang bersifat *hydrophobic* atau tak suka air dan yang satunya bersifat *hydrophilic* atau suka air.

Pada proses pembentukan nano partikel oksida Fe dengan metode emulsifikasi yang pertama kali dilakukan adalah pembentukan 2 emulsi, yaitu emulsi 1 dan emulsi 2 [5,6]. Emulsi 1 dibuat dari garam metal seperti $FeCl_3$, $FeCl_2$, Fe_2SO_4, Fe_3SO_4 sebagai fasa air dan dodekana (oktana) sebagai fasa minyak, sedangkan emulsi 2 dibuat dari larutan basa (NaOH, NH_4OH) sebagai fasa air dan dodekana atau oktana sebagai fasa minyak. Pada pembentukan emulsi tersebut ditambahkan surfaktan (*CTAB = Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide, DiDAP = Didodecyl Dimethyl Ammonium Bromide, SPAN 80 = Sorbitan monooleate) dan co-surfactant* (n-butanol, *Arkopal 40= Nonylpheno (ethylen glycol) ether*) sebagai penstabil emulsi dan pengontrol pembentukan partikel. Proses pembentukan partikel dilakukan dengan cara mencampur kedua emulsi tersebut, sehingga terjadi reaksi sebagai berikut [7] :

$$FeCl_2 + 2\,FeCl_3 + 8\,NaOH \rightarrow Fe_3O_4 + 8\,NaCl + 4\,H_2O$$

$$Fe_3O_4 \rightarrow \gamma\text{–}Fe_2O_3 = \text{maghemite}$$
$$Fe_3O_4 = \text{magnetite}$$

Parameter yang mempengaruhi proses pembentukan partikel adalah pH larutan basa, waktu pengadukan, penggunaan surfaktan dan *co-surfactant*. Penggunaan surfaktan selain berpengaruh terhadap kestabilan emulsi pada proses pembentukan emulsi juga akan berpengaruh terhadap besarnya droplet emulsi pada pembentukan partikel. Mengingat begitu besar pengaruh surfaktan terhadap proses pembuatan nano partikel dengan metode emulsi, maka pada penelitian ini dipelajari pengaruh jumlah surfaktan terhadap hasil partikel yang diperoleh baik dilihat dari ukuran partikel, fasa dan sifat kemagnetannya.

METODE PERCOBAAN

Bahan

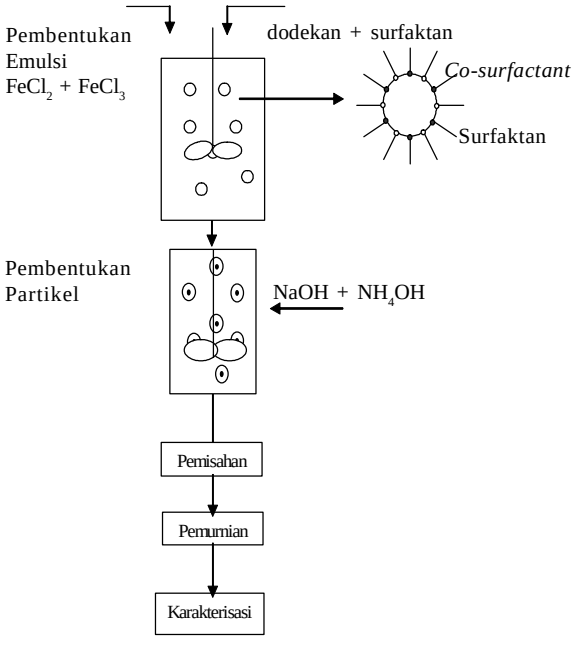
Ferro chlorida ($FeCl_2\ 4H_2O$), Ferri chlorida ($FeCl_3.\ 6\,H_2O$), Ammonium hydroksida (NH_4OH), Natrium hydroksida (NaOH), *Cethyl Trimethyl Ammonium Bromide* (*CTAB*), 1-butanol, dodekana, perak nitrat, air demin dan gas nitrogen. Semua bahan dalam *grade pure* analisis produk ALDRICH Chemical.

Alat

Pengaduk kecepatan tinggi, *centrifuge*, ultrasonik, pengaduk magnet, timbangan analisis, magnet permananen dan peralatan gelas umum.

Cara Kerja [6]

Langkah-langkah percobaan pembuatan partikel nano oksida besi dengan teknik emulsi dapat digambarkan sebagai berikut :



Gambar 1. Skema alur percobaan

Pada percobaan ini digunakan *Cethyl Trimethyl Ammonium Bromide* (*CTAB*) sebagai *surfactant* dan 1-butanol sebagai *co-surfactant*. Perbandingan antara fasa minyak dan fasa air adalah 1 : 3 [8], banyaknya *surfactant* yang ditambahkan divariasi dari 10 mg sampai dengan 30 mg /100 mL fasa air. Pembentukan emulsi dilakukan dengan menggunakan alat emulsifier (pengaduk berkecepatan tinggi) dengan kecepatan pengadukan 6000 *rpm* hingaa 8000 *rpm* dan lama pengadukan 5 menit. Untuk penyempurnaan

pembentukan emulsi dilakukan sonikasi selama 1 menit. Setelah pembentukan emulsi tersebut selesai, dilakukan proses tahap kedua yaitu pembentukan partikel dengan cara mencampur emulsi dengan larutan basa ke dalam beker gelas. Untuk menghindari terjadinya oksidasi, selama proses pembentukan partikel dialirkan gas nitrogen agar oksigen yang terlarut dalam cairan berkurang.

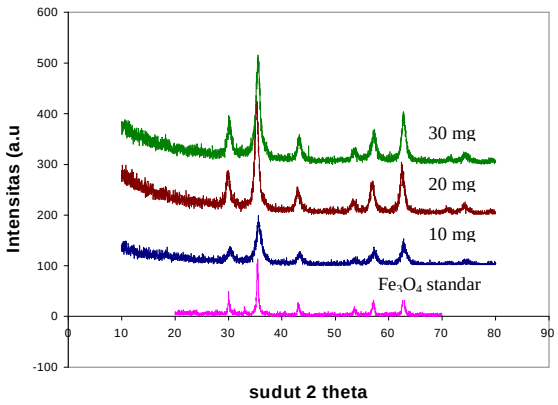
Partikel yang terbentuk akan berada di dalam *droplet* emulsi. Yang perlu diperhatikan pada proses ini adalah pertumbuhan partikel yang terbentuk dijaga agar tidak terjadi *over size*. Untuk mengatasi hal tersebut maka ditambahkan *co-surfactant*. Partikel yang terbentuk selanjutnya diendapkan dengan bantuan magnet permanen dan selanjutnya dipisahkan dari fasa air dengan cara dekantasi dan dicuci dengan air demin hingga bebas Cl.

Partikel magnetik yang diperoleh dikarakterisasi dengan menggunakan *XRD* (*X-Ray Diffraction*) untuk mengetahui fasa dan ukuran kristal yang terbentuk, *SEM* (*Scanning Electron Microscope*) untuk mengetahui penyebaran partikel, dan *FT-IR* (*Fourier Transformation Infra Red)* untuk mengetahui ikatan kimia yang terjadi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Identifikasi Fasa dan Ukuran Menggunakan *XRD*

Untuk mengetahui fasa dan ukuran kristal yang terbentuk dilakukan karakterisasi menggunakan *XRD* (*X-ray Powder Diffraction*) merek PHILIPS. Pola difraksi sinar-X partikel oksida besi dengan variasi jumlah surfaktan ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Pola difraksi sinar - X oksida besi hasil proses dengan variasi jumlah *CTAB*

Dari gambar terlihat, pola difraksi partikel dengan jumlah *CTAB* yang bervariasi menunjukkan pola yang sama dengan sampel standar oksida besi produk Aldrich. Pola ini menunjukkan pola oksida besi dengan fasa Fe_3O_4 (*magnetite*) ataupun γ-Fe_2O_3 (*maghemite*) yang mempunyai pola difraksi yang sama. Namun demikian puncak difraksi cenderung semakin tajam dengan makin bertambahnya jumlah *CTAB* menunjukkan kecenderungan naiknya tingkat kristalinitas bahan.

Ukuran kristalin yang terbentuk dianalisis menggunakan rumus *Debye Scherrer* [9] :

$$D = \frac{(0,9)\,\lambda}{B \cos\theta}$$

dimana :

D = Ukuran kristalin (nm)
B = FWHM (Full Width at Half Maximum)
λ = 0,15404
θ = Sudut difraksi

Dari rumus tersebut di atas diperoleh ukuran kristalin dengan variasi jumlah surfaktan seperti yang ditunjukan pada Tabel 1.

Tabel 1. Pengaruh ukuran kristal terhadap jumlah CTAB

Jumlah *CTAB*, mg/100 ml fasa air	Diameter kristal, nm
Fe_3O_4 standar (0,0 *CTAB*)	8.73
Fe3O4 proses presipitasi (0,0 *CTAB*)	10,0
10.00	4.81
20.00	5.74
30.00	5.53

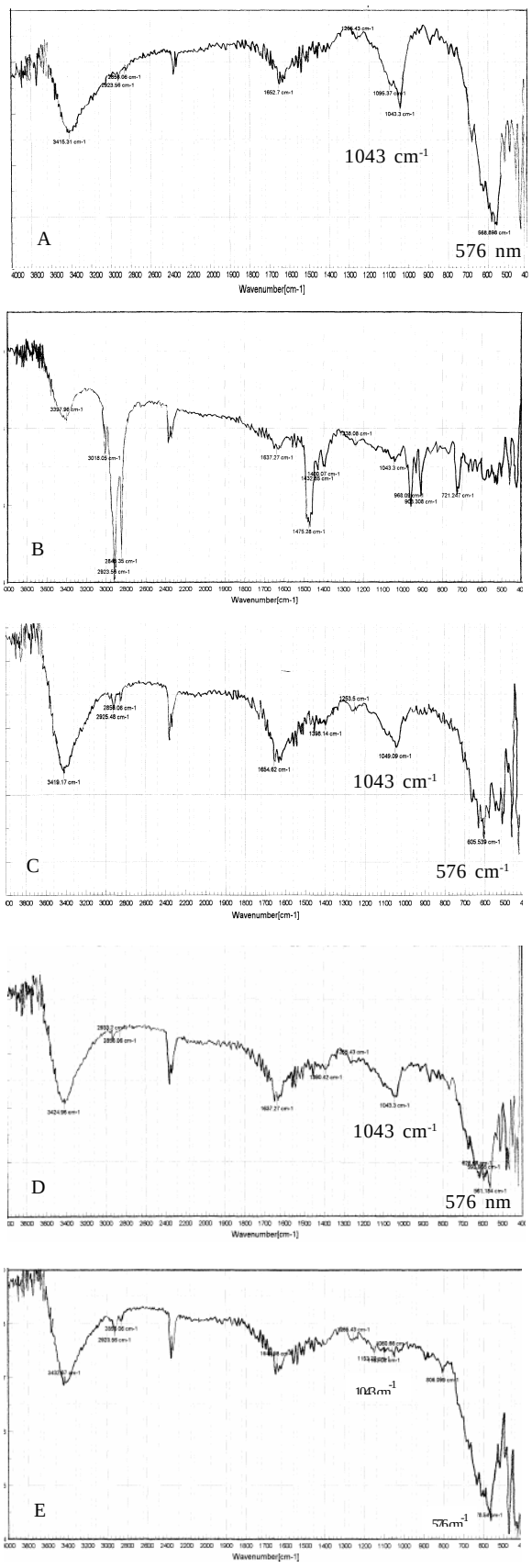
Dari Tabel 1 diatas terlihat bahwa kenaikan jumlah *CTAB* cenderung menaikkan ukuran kristalin yang terbentuk. Namun bila dibandingkan dengan Fe_3O_4 produk standar Aldrich dan Fe_3O_4 dari hasil proses presipitasi yang telah dilakukan [2], yang tidak mengandung surfaktan (0,0 *CTAB*), diketahui ukuran kristalin hasil percobaan dengan metode emulsi semakin kecil. Dengan demikian dapat diharapkan kehadiran surfaktan (*CTAB*) akan menghasilkan partikel yang lebih kecil meski dengan kecenderungan meningkat dengan naiknya jumlah surfaktan. Pernyataan ini sesuai dengan hasil penelitian yang telah dilakukan [10].

Kondisi ini menunjukkan kehadiran surfaktan dalam jumlah yang kecil akan menghasilkan *droplet* sebagai reaktor pembentukan partikel yang kecil. Meningkatnya jumlah surfaktan akan meningkatkan viskositas bahan yang akan menghasilkan ukuran *droplet* lebih besar dan meningkatkan ukuran partikel yang terbentuk. Akan tetapi perlu diingat penggunaan surfaktan yang terlalu sedikit akan menyebabkan emulsi yang terbentuk tidak stabil yang selanjutnya dapat mengurangi kesempurnaan proses pembentukan partikel.

Identifikasi Ikatan dengan *FT-IR*

Identifikasi ikatan yang terjadi padal pembuatan nano partikel oksida besi dengan parameter penambahan jumlah surfaktan *CTAB* menggunakan alat *FT-IR Spectroscopy (Fourier Transformation Infra Red Spectroscopy*) ditunjukkan pada Gambar 3.

Edisi Khusus Oktober 2007, hal : 151 - 155
ISSN : 1411-1098



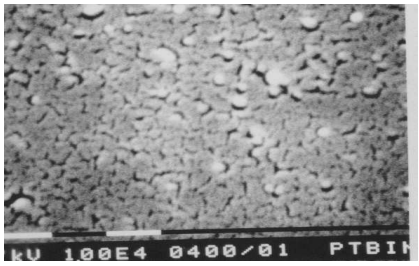
Gambar 3. Spektrum *FT-IR*, [A] = standar Fe_3O_4, [B] = standar *CTAB*, [C] = Fe_3O_4 + *CTAB* 10 mg, [D] = Fe_3O_4 + *CTAB* 20 mg, [E]= Fe3O4 + *CTAB* 30 mg

Pada Gambar 3 [A] (standar Fe_3O_4) terlihat spektrum O-Fe yang terdapat pada bilangan gelombang 576 nm, Spektrum tersebut dengan adanya penambahan *CTAB* terlihat berkurang tingginya (Gambar 3C, Gambar 3D dan Gambar 3E), hal ini menunjukkan adanya kehadiran *CTAB* pada partikel yang terbentuk. Selain spektrum O-Fe juga terjadi perubahan tinggi puncak pada bilangan gelombang 1043 cm^{-1} yang merupakan spektrum deformasi OH seperti diperlihatkan Gambar 3A spektrum Fe_3O_4 standar. Dengan adanya penambahan *CTAB* akan terjadi perubahan tinggi puncak pada bilangan gelombang 1043 cm^{-1}.

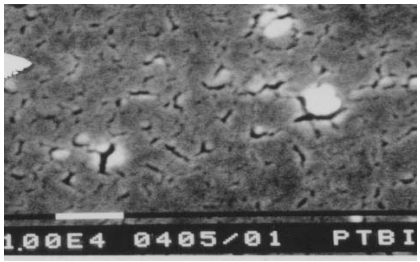
Dengan bertambahnya konsentrasi *CTAB* semakin berkurang tinggi puncak dari spektrum deformasi OH dan akhirnya peak spektrum tersebut tidak nampak pada penambahan *CTAB* 30 mg/100 mL fasa air. Dari hasil percobaan ini dapat diperlihatkan bahwa pada nano partikel oksida besi yang terbentuk dengan metode emulsi terdapat surfaktan yang berfungsi sebagai pelapis partikel.

Analisis Strukturmikro dengan *SEM*

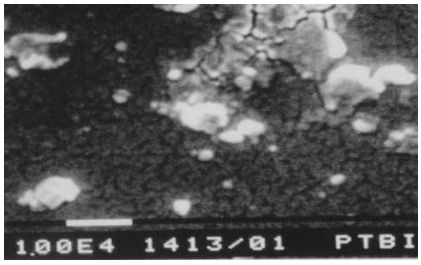
Analisis strukturmikro dengan *SEM* pada partikel oksida besi hasil percobaan dengan parameter penambahan jumlah surfaktan *CTAB* ditunjukan pada Gambar 4, Gambar 5 dan Gambar 6.



Gambar 4. Partikel oksida besi hasil proses emulsi dengan *CTAB* 10 mg



Gambar 5. Partikel oksida besi hasil proses emulsi dengan *CTAB* 20 mg



Gambar 6. Partikel oksida besi hasil proses Emulsi dengan *CTAB* 30 m

Dengan penambahan jumlah surfaktan, partikel yang menggumpal terlihat sedikit terurai sehingga gumpalan akan semakin kecil seperti diperlihatkan pada Gambar 4, Gambar 5 dan Gambar 6. Hal ini dimungkinan karena surfaktan selain berfungsi sebagai penstabil pada pembentukan emulsi , juga akan melapisi partikel yang terbentuk sehingga akan membatasi bergabungnya antara partikel yang satu dengan lainnya karena surfaktan mempunyai sifat hidrofilik dan hidrofobik. Dengan adanya sifat surfaktan tersebut mengakibatkan partikel yang tebentuk tidak menggumpal atau dengan perkataan lain partikel yang terbentuk mudah terdispersi.

Pada penggunaan surfaktan *CTAB* 30 mg/100 mL larutan campuran ($FeCl_2.4H_2O + FeCl_3.6H_2O$) memberikan hasil yang tidak jauh berbeda bila dibandingan dengan Fe_3O_4 standar produk *Aldrich*, maka dari percobaan ini dianggap penggunaan surfaktan *CTAB* 30 mg/100 mL larutan campuran ($FeCl_2. 4H_2O + FeCl_3.6H_2O$) telah cukup untuk pembentukan nano partikel oksida besi dengan metode emulsi.

KESIMPULAN

Dari studi pembuatan nano partikel magnetik oksida Fe dengan metode emulsi dengan menggunakan bahan dasar campuran garam $FeCl_3. 6 H_20 + FeCl_2. 4H_20$ dan pereaksi larutan basa campuran $NaOH + NH_4OH$, surfaktan *CTAB* (*Cetyl Trimethyl Ammonium bromide*) dan "*co-surfactant*" n-butanol diperoleh hasil sebagai berikut :

1. Fasa Fe_3O_4 terbentuk dengan ukuran kristal sekitar 5 nm
2. Partikel yang terbentuk tidak menggumpal atau terpisah antara partikel yang satu dengan yang lainnya.
3. Metode emulsi memiliki kelebihan karena nano partikel yang terbentuk langsung ter*coating*.

DAFTAR ACUAN

[1]. MICHAEL J. PITKETHLY, Nanomaterials The Driving Force, *Majalah Nano Today*, Desember (2004)

[2]. GRACE TJ. SULUNGBUDI, MUJAMILAH dan RIDWAN, *Junal Sains Materi Indonesia*, **8** (1) (2006) 31-34

[3]. WIKIPEDIA, The Free Encyclopedia, http://en.ikipedia.org/wiki/Emulsion

[4]. PEDRO TARTAJ, MARIA DEL PUERTO MORALES, SABINO VEINEMILLAS-VERDAGUER, TERESITA GONZALES-CARENO and CARLOS J SERNA, *J. Phys D Appl Phys*., **36** (2003) R182-R197

[5]. EVERETT E and CARPENTER, *Journal of Magnetisn and Magnetic Materials*, **225** (2001) 17-20

[6]. JINGYU SHI and HENK VERWEIJ, *Synthesis and Purification of Oxide Nanoparticle Dispersion by Modified Emulsion Precipitation*, Departement of Materials Science and Engineering, The Ohio State University, Columbus, Ohio 43210-1178

[7]. JOE WAYNERT, COYNE PRENGER, LAURA WORL. BOB WINGO, TONY YING, JIM STEWART, DEAN PETERSON, JON BERNARD, CHRIS REY and MIKE JOHNSON, *Wastewater Treatment with Magnetic Separation*, Los Alamos National Laboratory, Washington, July 23-25, (2003)

[8]. SITI WARDIYATI, Studi Percobaan Pembuatan dan Pemecahan Emulsi Air dalam Minyak, *Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah PPNY-BATAN*, Yogyakarta, 25-27 April (1995)

[9]. H.P. KLUG and L.E. ALEXANDER, *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons Inc. London (1962)

[10]. I. NEDKOV, T. KOUTZAROVA, S. KOLEV, T. MERODIISKA, T. BENEVA, CH. GHELEV and L. SLAVOV, *Magnetic Nanocomposites for Microwave Applications*, Projects Based on External Funds, (2005)