Jurnal Sains Materi Indonesia
Indonesian Journal of Materials Science

Edisi Khusus Oktober 2007, hal : 132 - 135
ISSN : 1411-1098

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

VARIASI BASA PADA PEMBENTUKAN NANO PARTIKEL MAGNETIK OKSIDA BESI

Grace Tj. Sulungbudi, Mujamilah dan Ridwan
Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN
Kawasan Puspiptek Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

VARIASI BASA PADA PEMBENTUKAN NANO PARTIKEL MAGNETIK OKSIDA BESI. Nanopartikel magnetik oksida besi dapat terbentuk dalam proses presipitasi campuran garam Fe(II)/Fe(III) oleh basa. Dalam penelitian ini variasi jenis basa yang digunakan adalah NaOH, NH_3 dan *TMAOH* (*Tetramethyl Ammonium Hydroxide*). Magnetisasi saturasi, M_s, tertinggi diperoleh pada oksida besi hasil presipitasi dengan basa *TMAOH* yaitu 82,2 emu/g, dengan fraksi massa Fe_3O_4 79,43 %, dan ukuran butir 12,52 nm. Ukuran butiran terkecil diperoleh pada oksida besi hasil presipitasi dengan basa NaOH yaitu 9,34 nm dengan magnetisasi saturasi, M_s, 73,8 emu/g.

Kata kunci : Basa, Nanopartikel magnetik, Oksida besi, Presipitasi

ABSTRACT

BASE VARIATION ON FORMATION OF IRON OXIDE MAGNETIC NANO PARTICLES. Iron oxide magnetic nanoparticles could be synthesis by precipitation process of Fe(II)/Fe(III) salt mixture by a base solution. Varied bases use in this investigation were NaOH, NH_3, and TMAOH (*Tetramethyl Ammonium Hydroxide*). The highest saturation magnetitation, 82.2 emu/g, was obtained on precipitated iron oxide by TMAOH, with 79.43% of Fe_3O_4 mass fraction, 12.52 nm in grain size. The smallest grain size is 9.34 nm for NaOH base, with 73.8 emu/g.

Key words : Base, Magnetic nanoparticle, Iron oxide, Precipitation

PENDAHULUAN

Perkembangan nanoteknologi telah banyak diaplikasikan dalam berbagai bidang seperti kosmetik, pewarna (*dyes*), pelapisan (*coating*), penanganan limbah dan medis. Nanopartikel magnetik mulai dikembangkan aplikasinya dalam bidang medis, misalnya sebagai *contrast agent* untuk *MRI* (*Magnetic Resonance Imaging*), atau sebagai pembawa obat (*drug delivery*) [1]. Batasan ukuran butiran dan kekuatan magnet dari nanopartikel yang digunakan disesuaikan dengan perkembangan kebutuhan aplikasi ini, sehingga penelitian tentang nanopartikel masih terus berlangsung hingga sekarang.

Hasil penelitian sebelumnya [2] menunjukkan bahwa perbandingan molar Fe(II)/Fe(III) akan mempengaruhi hasil sintesis nanopartikel magnetik oksida besi. Fasa campuran γ-Fe_2O_3/ Fe_3O_4 terbentuk dengan perbandingan yang berbeda-beda dan menyebabkan sifat magnetik bahan yang berbeda juga. Dari penelitian ini terlihat bahwa komposisi bahan awal mempengaruhi hasil sintesis.

Pada penelitian ini, dengan kondisi percobaan yang stoikiometri, presipitasi garam Fe(II)/Fe(III) dilakukan dengan menggunakan beberapa jenis basa. Struktur dan sifat basa yang berbeda akan mempengaruhi pengikatan pada saat reaksi presipitasi yang selanjutnya akan berpengaruh pada hasil sintesis oksida besi. Jenis basa yang digunakan pada penelitian ini meliputi NaOH, NH_3 dan *TMAOH* (*Tetramethyl Ammonium Hydroxide*). NaOH adalah basa kuat yang terdisosiasi sempurna, sedangkan NH_3 adalah basa lemah yang akan lambat terdisosiasi. Basa lainnya yaitu *TMAOH* adalah suatu hidroksida senyawa amina kuaterner yang mudah terionisasi sempurna, tetapi mempunyai efek ruang yang berbeda dengan NaOH [3].

Dengan kondisi ini *TMAOH* banyak digunakan dalam pembuatan *ferrofluid*, selain karena kemampuannya berlaku sebagai basa dalam pembentukan presipitat juga dapat berperilaku sebagai surfaktan untuk mempertahankan kestabilan koloid. Presipitat oksida besi yang terbentuk selanjutnya dikarakterisasi fasa, ukuran kristalin dan sifat magnetiknya serta dianalisis kaitannya dengan sifat basa yang digunakan.

TEORI

Presipitasi adalah suatu metode pembentukan partikel dengan mereaksikan dua atau lebih ion yang akan membentuk endapan. Misalnya ion Fe^{2+} bereaksi dengan ion OH^- akan membentuk endapan $Fe(OH)_2$, seperti pada persamaan berikut

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} = Fe(OH)_{2(s)} \quad \text{..... (1)}$$

$$K_{sp} = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]^2}{[Fe(OH)_{2(s)}]} \quad \text{..... (2)}$$

Presipitasi terjadi bila hasil kali konsentrasi ion Fe^{2+} dan ion OH^- lebih besar dari K_{sp}. Metode presipitasi digunakan dalam penelitian ini untuk pembentukan nanopartikel magnetik oksida besi. Ion-ion Fe(II)/Fe(III) direaksikan dengan basa sehingga terbentuk oksida besi seperti reaksi berikut.

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2Fe^{3+}_{(aq)} + 8OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons Fe_3O_{4(s)} + 4H_2O_{(l)} \quad \text{...(3)}$$

Basa yang digunakan dapat berupa basa kuat atau basa lemah.

Menurut konsep Arrhenius, basa adalah suatu zat yang dapat menaikkan konsentrasi ion hidroksida dalam air [4]. Basa NaOH adalah senyawa ionik yang bila dilarutkan dalam air akan terdisosiasi menjadi ion Na^+ dan OH^-.

$$NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \quad \text{..... (4)}$$

NaOH terdisosiasi sempurna, oleh karena itu disebut basa kuat. NH_3 juga bersifat basa karena dalam reaksinya dengan air akan menghasilkan ion hidroksida.

$$NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)} \quad \text{..... (5)}$$

Reaksi ini ditunjukkan sebagai reaksi kesetimbangan, yang berarti hanya sebagian NH_3 yang terdisosiasi, dan memberikan sifat basa lemah. Konstanta ionisasi, k_B=1,8 x 10^{-5}, dari reaksi di atas dapat dihitung dari persamaan berikut :

$$k_B = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad \text{..... (6)}$$

Basa lainnya, *TMAOH* (*Tetramethyl Ammonium Hydroxide*), $(CH_3)_4N^+OH^-$ adalah senyawa ammonium kuaterner. Karena sifat dari empat metil yang terikat pada atom N, maka ion ammonium ini sangat ionik [3], sehingga merupakan basa kuat.

METODE PERCOBAAN

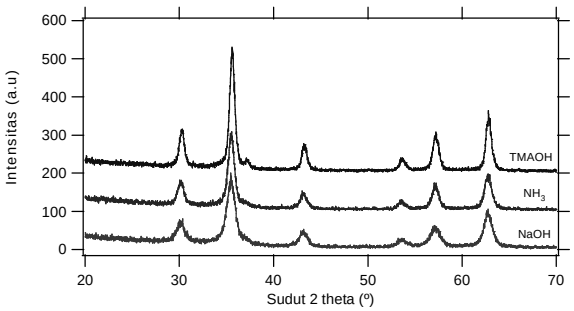
Bahan kimia seperti $FeCl_3.6H_2O$, $FeCl_2.4H_2O$, NaOH, NH_3 dan *TMAOH* yang digunakan dalam penelitian ini adalah tingkatan *pro analisis*. Untuk mencegah reaksi-reaksi yang tidak diinginkan seperti reaksi oksidasi atau penguapan, maka semua larutan kimia dalam penelitian ini adalah larutan *fresh*. Campuran garam klorida Fe(II) dan Fe(III) dengan perbandingan mol 1:2 dilarutkan dengan air demineral menjadi 100 mL.

Ke dalam 100 mL larutan basa (NaOH, NH_3, *TMAOH*) 1M ditambahkan 100 mL larutan campuran besi klorida sedikit demi sedikit sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* dan dialiri gas nitrogen. Presipitat yang diperoleh didiamkan sambil terus dialiri gas nitrogen selama 30 menit. Setelah itu presipitat dicuci dengan *aquadest* sampai bebas ion klorida (dilakukan *test* $AgNO_3$), didekantasi lalu dikeringkan di oven pada 50 °C [2].

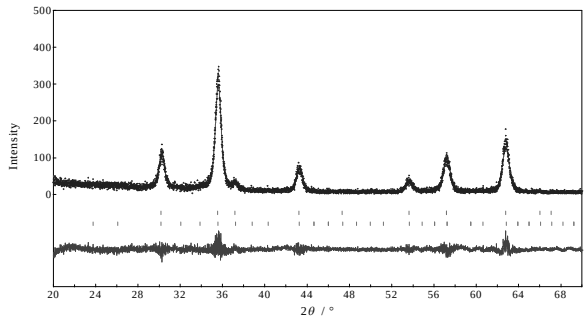
Presipitat yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X (XRD) dengan target Cu-Kα untuk menganalisis fasa yang terbentuk dan ukuran kristalit. Pengambilan data dilakukan dengan selang tiap data 0,02°. Analisis data dilakukan dengan metode analisis *Rietveld* yang diimplementasikan dalam program *RIETAN-2000* [5]. Analisis sifat magnet dilakukan menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer* (*VSM*) dengan kecepatan pengukuran 0,25 T/menit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil analisis XRD terhadap oksida besi γ-Fe_2O_3/ Fe_3O_4 hasil presipitasi dengan ketiga basa di atas (Gambar 1), menunjukkan bahwa puncak-puncak difraksi sesuai dengan JCPDS No.82-1533 untuk Fe_3O_4 ataupun JCPDS No.39-1346 untuk γ-Fe_2O_3 [6].



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X oksida besi γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4 hasil presipitasi dengan variasi basa.



Gambar 2. Pola difraksi sinar-X dari pengamatan (•) dan analisis *Rietveld* (—) untuk oksida besi γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4 hasil presipitasi dengan *TMAOH*

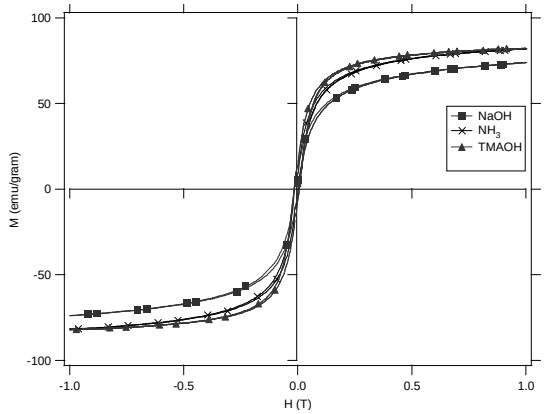
Edisi Khusus Oktober 2007, hal : 132 - 135
ISSN : 1411-1098

Analisis dengan menggunakan persamaan *Debye Scherrer* [7], menunjukkan ukuran butiran (*grain size*) adalah 9,34 nm, 11,08 nm dan 12,52 nm masing-masing untuk basa NaOH, NH_3, dan *TMAOH*. Analisis lebih lanjut dengan program *RIETAN-2000* [5] dengan asumsi dua fasa Fe_3O_4 (*space group Fd3m*) dan γ-Fe_2O_3 (*space group* $P4_132$), maka diperoleh pola analisis salah satu sampel seperti yang ditampilkan pada Gambar 2 dan dengan % fraksi massa Fe_3O_4 seperti terlihat dalam Tabel 1.

Tabel 1. Ukuran butiran dan fraksi massa Fe_3O_4 dari oksida besi hasil presipitasi.

Jenis basa	D (nm)	Fraksi massa Fe_3O_4 (%)	M_s (emu/gram)
NaOH	9,34	58,48	73,8
NH_3	11,08	66,68	81,8
TMAOH	12,52	79,43	82,2

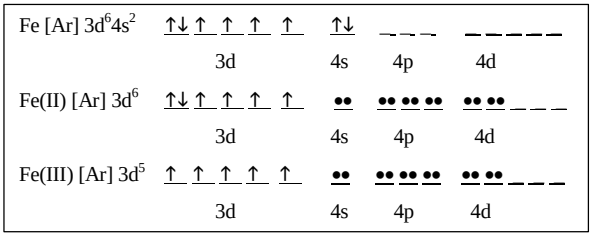
Sifat magnet dari oksida besi γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4 hasil presipitasi dengan berbagai basa tersebut diukur dengan *VSM* (*Vibrating Sample Magnetometer*) menghasilkan kurva histeresis seperti pada Gambar 3. Dari kurva pada Gambar 3, diperoleh nilai magnetisasi saturasi, M_s seperti yang ditampilkan dalam Tabel 1 di atas.



Gambar 3. Kurva histerisis oksida besi γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4 hasil presipitasi oleh basa NaOH, NH_3, dan *TMAOH*.

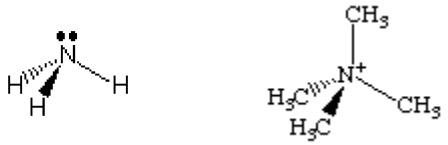
Seperti yang telah diuraikan dalam bab teori, basa NaOH terdisosiasi sempurna dalam media air menjadi ion Na^+ dan OH^-. Ion hidroksida yang dihasilkan tersebut langsung bereaksi dengan ion Fe(II)/Fe(III) yang ada membentuk Fe(II)/Fe(III) hidroksida yang setelah dehidrasi akan diperoleh γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4 seperti pada persamaan (3). Oleh karena semua NaOH yang ada dalam larutan terdisosiasi maka reaksi presipitasi juga berlangsung dengan cepat, dan ukuran butiran yang terbentuk adalah yang paling kecil di antara ketiga basa lainnya, yaitu 9,34 nm. Namun karena presipitat tersebut terjadi dengan cepat maka pembentukannya tidak cukup sempurna menjadi Fe_3O_4, dan cenderung membentuk γ-Fe_2O_3. Akibatnya magnetisasi saturasinya yang paling rendah, yaitu 73,8 emu/gram.

Basa NH_3 mempunyai struktur piramida tetrahedral, dengan tiga tangan atom N berikatan dengan 3 atom H dan sepasang elektron bebas, dan akan membentuk tetrahedral pada saat bereaksi dengan air membentuk ion NH_4^+. Namun demikian tidak seluruh basa NH_3 terurai dan sebagian tetap bertahan sebagai NH_3. Ion Fe(II)/Fe(III) dalam larutan dapat bereaksi dengan spesi OH^- membentuk presipitat hidroksida Fe(II)/Fe(III), juga dapat bereaksi dengan NH_3. Hal ini disebabkan Fe sebagai unsur logam transisi yang mempunyai bilangan koordinasi 6, yang berarti dapat mengikat 6 *ligand* misalnya NH_3 dengan hibridisasi d^2sp^3. Konfigurasi elektronik atom Fe, Fe(II), dan Fe(III) adalah sebagai berikut:



Dari konfigurasi tersebut, sebagian Fe(II) maupun Fe(III) dapat membentuk $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ dan $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$ dalam larutan, sehingga terjadi kompetisi antara pembentukan kompleks amina dan pembentukan hidroksida. Hal ini akan mengurangi oksidasi Fe(II) menjadi Fe(III), sehingga fraksi massa Fe_3O_4 menjadi lebih tinggi dari pada NaOH, yaitu 66,68%.

Sedangkan *TMAOH* mempunyai struktur seperti ion ammonium, tetapi H diganti dengan gugus metil (-CH_3). Gugus -CH_3 ini pun masing-masing membentuk struktur tetrahedral.

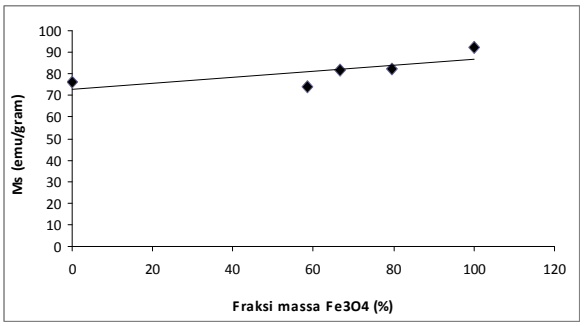


Gambar 4. Struktur bangun NH_3 dan $(CH_3)_4N^+$ [3].

Dengan struktur *TMAOH* yang cukup besar, maka mekanisme pembentukan presipitasi juga berbeda. Ion Fe(II)/Fe(III) berikatan dengan ion OH- dari *TMAOH* membentuk Fe(II)/Fe(III) hidroksida. Presipitat ini yang bermuatan negatif ini karena dikelilingi oleh ion OH-, kemudian mengikat ion $(CH_3)_4N^+$. Gugus metil pada ion ini mempunyai sifat non-polar, sehingga menstabilkan presipitat Fe(II)/Fe(III) hidroksida dalam larutan, dan menjadi sulit mengendap [8]. Interaksi antar molekul presipitat satu dengan lainnya menjadi terhalang, tetapi difusi OH- ke ion Fe(II)/Fe(III) menjadi lebih sempurna, dan dapat terjadi pertumbuhan butir. Akibatnya seperti terlihat pada Tabel 1, ukuran butiran untuk presipitasi dengan *TMAOH* menjadi yang paling besar yaitu 12,52 nm, namun fraksi massa Fe_3O_4 yang terbentuk adalah yang tertinggi yaitu 79,43%.

Hubungan fraksi massa γ-Fe_2O_3 /Fe_3O_4 dan M_s dapat dilihat dalam grafik pada Gambar 5. Magnetisasi

saturasi maksimum Fe_3O_4 adalah 92 emu/gram sedangkan γ-Fe_2O_3 adalah 76 emu/gram [9]. Sehingga makin besar fraksi massa Fe_3O_4 dalam oksida besi yang terbentuk, diharapkan semakin tinggi pula magnetisasi saturasi dari bahan tersebut.



Gambar 5. Kurva hubungan antara fraksi massa Fe_3O_4 (%) dan magnetisasi saturasi (emu/gram) dari oksida besi γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4 hasil presipitasi oleh basa NaOH, NH_3, dan *TMAOH*.

Secara umum, ditinjau dari ukuran serta sifat magnet yang dimiliki nanopartikel, dapat dinyatakan bahwa basa NH_3 memberikan hasil sintesis yang lebih opimal dibanding 2 basa lainnya. Namun dari pengamatan selama proses sintesis, dan juga seperti yang diperoleh peneliti lain [8], pemakaian basa *TMAOH* selain memberikan karakteristik nanopartikel yang unggul juga memberikan prospek sebagai penstabil pada *system ferrofluid* yang terbentuk. Hal ini akan sangat mendukung bagi berbagai pemanfaatan *system ferrofluid* ini terutama sebagai *contrast agent MRI* maupun sebagai *drug delivery system*.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa jenis basa mempengaruhi mekanisme pembentukan presipitat sehingga fraksi massa fasa γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4 yang terbentuk juga bervariasi. Basa *TMAOH* memberikan hasil presipitasi oksida besi γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4 dengan ukuran butiran 12,52 nm dan magnetisasi saturasi tertinggi yaitu 82,2 emu/gram. *TMAOH* selain sebagai basa juga berkelakuan sebagai penstabil karena mempunyai gugus polar dan nonpolar.

DAFTAR ACUAN

[1]. Q.A. PANKHURST, J. CONNOLY, S.K. JONES and J. DOBSON, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **36** (2003) R167-R181

[2]. GRACE TJ. SULUNGBUDI, MUJAMILAH dan RIDWAN, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **7** (1) (2006) 31-34

[3]. http://www.ilpi.com/msds/ref/amine.html, 09 Agustus 2007

[4]. JAMES E. BRADY and GERARD E. HUMISTON, *General Chemistry Principle and Structure*, John Wiley & Sons,Inc., New York, (1980)

[5]. F. IZUMI and T. IKEDA, *Mater. Sci. Forum*, **321-324** (2000) 198-203

[6]. Joint Committee in Powder Diffraction Standards, by International Centre for Diffraction Data, Ver.1.30, (1997)

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

[8]. http://www.addis.caltech.edu/courses/MS142/Labs/lab4, 29 Juli 2007

[9]. B.D. CULLITY, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publ. Co., (1972) 190- 201