(51)

MAKALAH SEMINAR

SINTESIS NANOPARTIKEL MAGNETITE DENGAN METODA KO-PRESIPITASI SEDERHANA

Oleh :

SYUKRI ARIEF

Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Andalas
Padang
2010

Diseminarkan pada Seminar dan Rapat Tahunan BKS-PTN Indonesia Bagian Barat Bidang MIPA tanggal 10 – 11 Mei 2010 di Pekan Baru

SINTESIS NANOPARTIKEL *MAGNETITE* DENGAN METODA KO-PRESIPITASI SEDERHANA

Oleh :

***Syukri Arief**)**, *Viko Ladelta, Sri Nover, Swi Lestari, Rahmayeni dan Syukri Darajat*

Laboratorium Kimia Material, Fakultas MIPA - Universitas Andalas

Sintesis nanopartikel *magnetit* dengan menggunakan metoda ko-presipitasi sederhana telah dilakukan. Sumber Fe berasal dari Fe^{+2} dan Fe^{+3}. Untuk larutan yang mengandung kation Fe^{3+} dilakukan pereduksian dengan beberapa reduktor organik, kemudian dilakukan ko-presipitasi menggunakan larutan ammonia. Hasil analisis XRD menunjukan bahwa hidrazin efektif dalam mereduksi kation Fe^{3+} untuk menghasilkan nanopartikel kristalin magnetit, sedangkan lima reduktor lainnya memberikan produk amorf. Ukuran kristal dari magnetit yang diperoleh berdasarkan perhitungan adalah berkisar antara 15 – 20 nm. Analisis SEM memperlihatkan morfologi partikel magnetitnya sangat halus dan ukuran partikelnya relatif seragam. Berdasarkan analisis VSM, produk yang didapatkan bersifat superparamagnetik dengan .

PENDAHULUAN

Senyawa Magnetit (Fe_3O_4), merupakan mineral magnetik tertua yang ditemukan manusia. Akhir-akhir ini magnetit telah menarik banyak peneliti untuk mengembangkan aplikasinya lebih jauh melalui nanoteknologi seperti dalam bidang biomedis, katalis, sensor, *giant magneto resistance* (GMR), penyimpanan data, pigmen, *magnetic resonance imaging* (MRI) dan *ferrofluida*. Banyak metoda telah dikembangkan untuk mensintesis nanomagnetit, diantaranya metoda kopresipitasi, deposisi uap kimia (CVD), oksidasi plasma, reaksi padat, irradiasi *ultrasonic*, pirolisis dengan laser dan solvotermal. Setiap metoda memiliki kelebihan dan kekurangan tersendiri, namun semuanya telah terbukti dapat digunakan untuk membuat nanopartikel magnetit.[1-4] Hanya saja, sampai saat ini hampir semua metoda itu menggunakan sample murni, bukan dari sample alam sebagai prekursor. Dalam penlitian ini, disintesis magnetit yang berasal dari

*) Disampaikan pada Seminar BKS Wilayah Barat, Pekanbara 10 – 11 Mei 2010

batuan alam yang mengandung besi sebagai bahan dasar melalui proses destruksi dan reduksi. Sebagai pembanding dilakukan juga pembuatan magnetite dengan bahan dasar senyawa murni (Fe^{+3} dan Fe^{+2}). Selanjutnya semuanya dikarakterisasi produk yang didapat dalam proses ini.

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan-bahan yang dipakai dalam penelitian ini yaitu batuan besi dari Sungai Lasi, Solok, $FeSO_4$, $FeCl_3$, asam nitrat (HNO_3) 65 %, hidrazin hidrat ($N_2H_4.H_2O$) 99 %, ammonium hidroksida (NH_4OH) 25 %, kalium hidroksida (KOH), etanol (C_2H_5OH) 96 % dan aquadest. Untuk pembuatan magnetite dari bahan alam dibuat melalui batuan besi yang berasal dari tambang rakyat di Sungai Lai Kabupaten Solok. Batuan dipecah, dihaluskan dan diayak hingga didapatkan ukuran partikel kecil dari 120 µm. Sampel pasir besi yang telah halus ditimbang dan dimasukkan ke dalam labu refluks. Ke dalam labu kemudian ditambahkan asam nitrat dilanjutkan dengan pemanasan dan pengadukan menggunakan *hot plate stirrer*. Suhu campuran dijaga tetap 90 °C selama proses destruksi. Pemanasan dan pengadukan dilakukan sampai proses destruksi selesai. Suspensi yang telah dingin disaring dengan pompa vakum dan corong Buchner. Residunya dikeringkan dengan oven pada 100-113 °C.

Filtrat hasil destruksi dimasukkan kedalam labu refluks dan diatur pH larutan menjadi 2 dengan penambahan KOH. Kedalam larutan ini kemudian ditambahkan hidrazin dengan variasi mol antara 0.015-0.30 mol. Campuran kemudian direfluks dan distirrer pada suhu 50 °C dengan kecepatan stirrer 800 rpm selama 1 jam. Kedalam larutan hasil reduksi ditambahkan NH_4OH sambil distirer hingga pH campuran antara 10-11. Campuran direfluks kembali selama 1 jam sambil tetap distirer dengan kecepatan 800 rpm. Suhu larutan dijaga 90 °C. Endapan yang didapat kemudian disaring, dicuci dan disimpan dalam desikator sampai kering untuk selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan peralatan SEM (JEOL JSM-6360LA, Philips PW 1710). Penentuan struktur, orientasi dan komposisi kristal dalam produk yang didapat menggunakan peralatan XRD serta penentuan sifat magnetnya menggunakan peralatan VSM (OXFORD VSM1.2H.).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Suhu dan kecepatan pengadukan selama proses destruksi juga sangat berpengaruh terhadap efektifitas. Suhu yang baik untuk mendestruksi batuan menurut penelitian sebelumnya adalah 90 °C dan kecepatan pengadukan di atas 700 rpm.[12] Setelah 40 jam, campuran hasil destruksi disaring dan didapatkan filtrat berwarna kuning yang merupakan ciri khas warna ion Fe^{3+} dalam larutan.

Proses reduksi bertujuan menurunkan bilangan oksidasi ion Fe^{3+} menjadi ion Fe^{2+}, karena syarat terbentuknya kristal magnetit adalah ketersediaan ion Fe^{2+} dan ion Fe^{3+} dalam larutan. Ammonia yang merupakan basa lemah terdisosiasi secara perlahan dan bertahap sehingga pertumbuhan kristal magnetit lebih lambat. Makin lambat pertumbuhan kristal maka struktur partikel yang dihasilkannya akan lebih halus dan homogen. Penambahan ammonia ke dalam larutan hasil reduksi harus dilakukan dengan cepat untuk menghindari Fe^{2+} teroksidasi kembali akibat udara bebas. Selama proses ini, ujung atas kondensor refluks harus ditutup rapat dan pendingin yang digunakan adalah air es untuk menghindari penurunan pH akibat menguapnya ammonia karena pH akhir larutan harus dijaga tidak boleh lebih dari 11 untuk menghindari terbentuknya geotit (FeOOH).[5]

Hidrazin adalah pereduksi kuat yang juga bersifat basa melalui dissosiasi 2 tingkat ($kb_1 = 8,5x10^{-7}$ dan $kb_2 = 8,9x10^{-16}$).[9] Sifat hidrazin ini sangat menguntungkan bagi efektifitas pembentukan magnetit yaitu hidrazin bekerja sekaligus sebagai pereduksi dan meningkatkan pH melalui persamaan reaksi di bawah ini.

$$Fe^{3+} + 3N_2H_4 \rightarrow Fe^{2+} + N_2 + 4NH_3$$

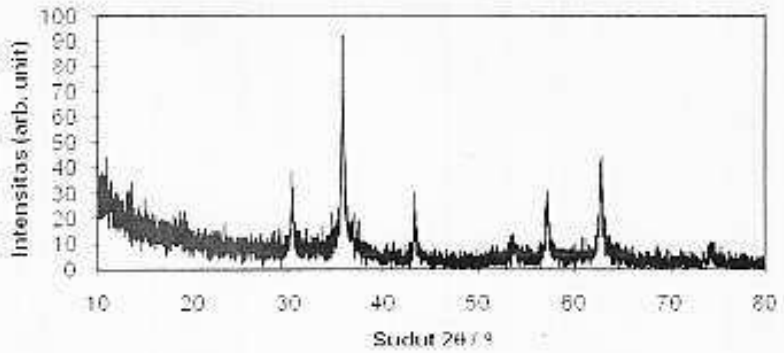
Jika dalam reaksi ini kita menambahkan hidrazin dalam jumlah yang berlebih dari kondisi stoikiometrinya, maka kelebihan hidrazin tersebut berfungsi menaikkan pH larutan dengan cepat sehingga saat Fe^{3+} tereduksi, kondisi untuk pH untuk pembentukan magnetit langsung dicapai.

Analisis XRD

Endapan berwarna coklat yang terbentuk setelah penambahan NH_4OH hingga pH 10-11 merupakan endapan $Fe(OH)_3$ yang kemungkinan terbentuk bersama-sama

dengan hidroksida logam lainnya seperti $Mn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ dan $Al(OH)_3$. Seharusnya endapan $Fe(OH)_3$ memiliki struktur kristal tertentu tetapi dari hasil XRD tidak ada puncak kristal yang terlihat, ini menandakan $Fe(OH)_3$ tersusun secara acak dan tumpang tindih dengan hidroksida logam lain.

Hasil XRD untuk produk yang dihasilkan dalam proses ini dapat dilihat pada gambar 1. Pola difraksi sinar untuk keempat variasi jumlah mol hidrazin memperlihatkan kecocokan dengan standar (JCPDS No. : 79-0417) yang merupakan pola difraksi khas dari magnetit (Fe_3O_4). Struktur kristal untuk pola XRD seperti di atas adalah spinel terbalik (*inverse* spinel). Ini terbukti dari puncak tertinggi pada sudut 2θ 35.438° dan indeks Miller 311 serta puncak-puncak lainnya pada sudut 62.544°, 30.087°, 56.956° dan 43.068°. Parameter kisi kristal berdasarkan standar yaitu $a = b = c = 8.394$ Å dan sudut $\alpha = \beta = \lambda$. Pelebaran puncak-puncak difraksi sinar-X bila dibandingkan dengan standar adalah akibat penurunan ukuran kristal. Bila dihitung dengan persamaan Debye-Scherer maka ukuran kristal magnetit ini adalah 21 nm.



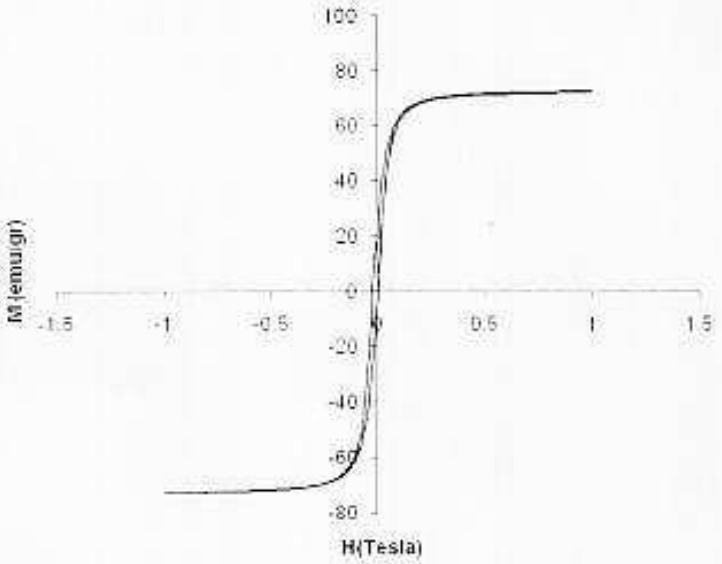
Gambar 1. Pola XRD magnetit hasil proses co-presipitasi.

Analisis VSM

Pengukuran magnetisasi partikel magnetit sangat berguna untuk menentukan bidang aplikasinya. Kurva histeresis dari partikel magnetit ditampilkan pada gambar-2. Kejenuhan magnetisasi (*saturation magnetization* (M_s)) untuk magnetit

dengan menggunakan Fe^{+2} adalah 72.8 emu/g yang dicapai pada kuat medan 0.90 Tesla dan nilai remanentnya 0.85 emu/g. Berdasarkan data ini dapat disimpulkan bahwa material yang dihasilkan bersifat superparamagnetik sehingga cocok untuk diaplikasikan dalam beberapa bidang seperti biomedis, sensor dan GMR.[1]

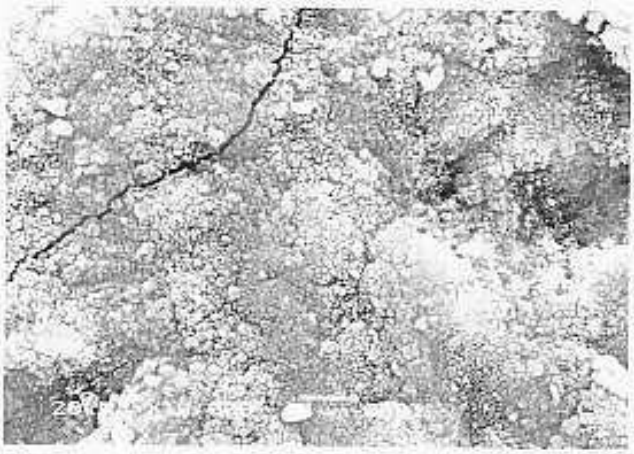
Untuk magnetit dengan bahan dasar batuan besi memiliki Nilai M_s partikel magnetit yang kecil dari M_s bahan dasar syntess serta memiliki dengan struktur bongkahan magnetit, yaitu dalam rentangan 28.66 - 43.17 emu/g ini menandakan bahwa ukuran kristal dari sampel lebih kecil.[6-10] Kemungkinan lain adalah dari sampel tersebut adalah kehadiran fasa hidroksida amorf nonmagnetik maupun maghemit (γ-Fe_2O_3) yang pada pola XRD terlihat sebagai spektrum pengotor.[11]



Gambar 2. Kurva histeresis dari partikel magnetit dengan variasi mol hidrazin, 0.0376 mol. Insert : perbesaran kurva histeresis pada titik pusat koordinat.

Analisis SEM

Analisis SEM berguna untuk melihat morfologi dari permukaan magnetit. Hasil analisis SEM terhadap magnetit yang dihasilkan dari proses reduksi dengan hidrazin 0.0376 mol ditampilkan pada gambar 3.



Gambar 3. Foto magnetit dengan reduktor hidrazin pada perbesaran 10.000 kali

Berdasarkan gambar 3 terlihat bahwa partikel yang dihasilkan seragam dan cukup halus. Tampak adanya bintil-bintil kecil pada beberapa titik. Bintil-bintil tersebut merupakan partikel magnetit yang tumbuh di atas partikel lainnya.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa pembuatan magnetiik dengan metoda ko-prsipitasi yang sederhana. Untuk sumber yang berasal dari batuan, diperlukan reduktor. Diantara reduktor yang baik adalah hidrazine. Berdasarkan analisis XRD diperoleh kristal magnetit dengan struktur spinel terbalik dengan ukuran kristal 14 nm dan 21 nm. Pola XRD untuk magnetit yang bersummber dari batuan besi, memperlihatkan bahwa masih ada pengotor dalam sampel terutama munculnya puncak-puncak untuk maghemit (γ-Fe_2O_3). Analisis VSM memperlihatkan "coercivity" sampel mendekati nol. Nilai kejenuhan magnetisasi (Ms) partikel untuk bahan syntesis lebih besar (72.8 emu/g) dari batuan (28.67 - 28.67 emu/g).

DAFTAR KEPUSTAKAAN

1. Meng, Jian Hua;Yang,GuiQin;Yan,MeiLei;Wang,XiuYu. Synthesis and characterization of magnetic nanometer pigment Fe_3O_4. *Journal of Dyes and Pigment*, 2004, 66 : 109-113.
2. Wu, Jun Hua;Pil Ko,Seung;Ling Liu,Hong;Jung,Myung-Hua;Kim,Young Keun, Sub 5 nm nanocrystals via coprecipitation method. *Journal of ColloidsandSurfaces:A:Physicochem Eng Aspects*, 2007, 313314 : 268-272
3. Yan, Aiguo;Liu, Xiaohe;Qiu Ghuanzhou;Wu, Hongyi;Yi, Ran;Zhang, Ning;Xu,Jing. Solvothermal synthesis and characterization of size-controlled Fe_3O_4 nanoparticles. *Journal of Alloy and Compounds*,(2007). In Press.
4. Lijun Zhao, Morphology-controlled synthesis of magnetites with nanoporous structures and excellent Magnetic Properties. *Journal of Material Chemistry*, 2007, 20 : 198-204.
5. Pagnanelli,F; Furlani,G; Valentini,P; Veglio,F;Toro,L. Leaching of low-grade manganese ores by using nitric acid and glucose: Optimizations of the operating conditions. *Journal of Hydrometallurgy*, 2004, 75 : 157-167.
6. Xinchao Wei and Roger C. Viadero Jr. Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric ion recovered from acid mine drainage: Impllications for environmental engineering. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, 294 : 280-286.
7. J.Merikhi, and C.Feldmann. Homogeneus coatings of nanosized Fe_2O_3 particles on Y2O2S:Eu. *Journal of Material Science*, 2007, 35 : 3959-3961.
8. Ozkakya,Tevhide;Teoprak,Mohammed.S;Baykaal,Abdulhadi;Kavas,Husein;Aktas,Bekir. Syntesis of Fe3O4 nanoparticles at 100°C and its magnetic characterization. *Journal of Alloy and Compounds*, (2008). In Press.
9. Zhu,Hongliang;Yang,Deren;Luming,Zhu. Hydrothermal growth and characterization of magnetite (Fe_3O_4) thin films. *Journal of Surface and Coatings Thecnology*, 2007, 201 : 5870-5874.
10. Chen,Shuyi;Feng,Jian;Guo,Xuefeng;Hong,Jianming;Ding,Weiping. One-step wet chemistry for preparation of magnetic nanorods. *Journal of Materials Letters*, 2005, 59 : 985-988.
11. Yu,Wenguang;Zhang,Tonglai;Zhang,Jianguo;Qiao,Xiaojing;Yang,Li;Liu,Yanhong. The synthesis of octahedral nanoparticles of magnetite, *Journal of Materials Letters*, 2005, 60 : 2998-300.