

PENGARUH PELARUT TERHADAP DISPERSI PARTIKEL $Fe_3O_4@SITRAT$

Susanto¹, Ricka Prasdiantika¹ dan Theodor C.M. Bolle²

¹Fakultas Teknik, Universitas Pandanaran
Jl. Banjarsari Barat No.1, Semarang 50275

²Fakultas Sains dan Teknik, Universitas Nusa Cendana
Jl. Adisucipto, Kupang 85001
E-mail: susanto.chem@gmail.com

Diterima: 10 Mei 2016

Diperbaiki: 24 Juni 2016

Disetujui: 18 Juli 2016

ABSTRAK

PENGARUH PELARUT TERHADAP DISPERSI PARTIKEL $Fe_3O_4@SITRAT$. Magnetit (Fe_3O_4) memiliki sifat yang khas dan memiliki banyak aplikasi dalam berbagai bidang. Dispersi partikel berperan penting dalam menentukan sifat magnetit. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh jenis pelarut (aseton-air dan aseton-etanol) terhadap dispersi partikel $Fe_3O_4@sitrat$. Sintesis Fe_3O_4 dilakukan menggunakan natrium sitrat sebagai *agent* pendispersi magnetit melalui pengadukan dengan gelombang ultrasonik pada sistem co-presipitasi, kemudian dilakukan pencucian dengan variasi pelarut. Produk hasil sintesis dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR)*, *X-Ray Diffraction (XRD)*, dan *Transmission Electron Microscope (TEM)*. Hasil menunjukkan bahwa Fe_3O_4 yang terdispersi oleh natrium sitrat dengan pencucian aseton-air menghasilkan dispersi partikel yang lebih baik dan memiliki agregat yang lebih kecil dibandingkan pencucian aseton-etanol.

Kata kunci: Magnetit, Natrium sitrat, Pelarut pencucian, Dispersi partikel

ABSTRACT

THE EFFECT OF SOLVENT ON PARTICLE DISPERSION OF $Fe_3O_4@CITRATE$. Magnetite (Fe_3O_4) has characteristic properties and many applications in various fields. Particle dispersion plays an important role in determining the properties of magnetite. The aim of this research was to study the effect of solvent (acetone-water and acetone-ethanol) against the particle dispersion of $Fe_3O_4@citrate$. Synthesis of Fe_3O_4 conducted using trisodium citrate as dispersion agent by stirring with ultrasonic waves in the system of co-precipitation, then followed by washing with solvent variations. The synthesis products were characterized by *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR)*, *X-Ray Diffraction (XRD)*, and *Transmission Electron Microscope (TEM)*. The results showed that dispersed Fe_3O_4 by trisodium citrate with acetone-water washing gives better particle dispersion and smaller aggregate than acetone-ethanol washing.

Keywords: Magnetite, Trisodium citrate, Solvent washing, Particle dispersion

PENDAHULUAN

Magnetit (Fe_3O_4) memiliki potensi aplikasi dalam berbagai bidang, seperti *drug delivery* untuk membawa obat ke bagian tubuh tertentu pada manusia dan sebagai agen kontras pada *magnetic resonance imaging* [1], serta untuk mempermudah pemisahan adsorben dari larutannya pada sistem *Batch* [2]. Fe_3O_4 sangat menarik untuk diteliti karena sifatnya yang superparamagnetik, memiliki kadar toksik yang rendah, dan mudah dipreparasi [3-4].

Magnetit yang disintesis menggunakan garam $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dan $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (63,5 emu/g) memiliki sifat kemagnetan yang lebih tinggi dibandingkan menggunakan garam $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ dan $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (48,7 emu/g) [5-6]. Agen pengendap yang dapat digunakan dalam sintesis magnetit adalah larutan NH_4OH [7]. Selama proses sintesis, magnetit dapat teroksidasi menjadi $Fe(OH)_3$ dan $\alpha-Fe_2O_3$, maka digunakan gas *inert* untuk mencegah proses oksidasi

tersebut [8]. Penggunaan gas *inert* nitrogen [8] membutuhkan biaya yang lebih murah dibandingkan penggunaan gas *inert* argon [9].

Metode alternatif yang dapat digunakan untuk sintesis magnetit adalah metode sonokimia [10]. Metode sonokimia merupakan salah satu metode yang *green chemistry* [11]. Metode sonokimia merupakan metode sintesis magnetit dengan pengadukan menggunakan gelombang ultrasonik. Penggunaan gelombang ultrasonik dapat mempercepat terjadinya reaksi, sehingga magnetit dapat dihasilkan dengan waktu pengadukan hanya selama 1 jam sampai 2 jam yang menghasilkan magnetit dengan kristalinitas dan sifat kemagnetan yang lebih tinggi dibandingkan magnetit hasil sintesis dengan metode kopresipitasi melalui pengadukan mekanik [12]. Sintesis magnetit melalui pengadukan menggunakan gelombang ultrasonik menghasilkan magnetit yang memiliki ukuran yang lebih kecil dibandingkan sintesis magnetit melalui pengadukan mekanik [12].

Magnetit cenderung membentuk agregat, untuk mencegah hal tersebut dapat digunakan agen pendispersi seperti natrium sitrat [10]. Natrium sitrat dapat menghasilkan dispersi magnetit menjadi lebih baik [8]. Magnetit yang terdispersi natrium sitrat (Fe_3O_4 @sitrat) biasanya dicuci dengan pelarut untuk menghilangkan kelebihan ion sitrat [8]. Pelarut yang efektif untuk menghilangkan ion sitrat sisa dan tidak merusak struktur Fe_3O_4 @sitrat, diharapkan menghasilkan Fe_3O_4 @sitrat yang cenderung terdispersi lebih baik. Fe_3O_4 @sitrat biasanya dicuci dengan aseton [8]. Namun aseton kurang ramah lingkungan dan bersifat volatil. Penggunaan aseton dapat dikurangi dengan mengkombinasikan aseton dengan pelarut yang lebih ramah lingkungan dan kurang volatil seperti etanol dan air. Dalam paper ini dilakukan evaluasi pengaruh jenis pelarut dalam pencucian magnetit yang terdispersi oleh natrium sitrat terhadap dispersi partikel magnetit.

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

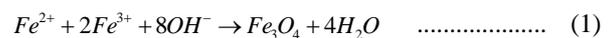
Pembuatan magnetit menggunakan bahan-bahan dari Merck yang terdiri dari besi (III) klorida heksahidrat, besi (II) klorida tetrahidrat, amonia (25%), aseton (99,8%), etanol (99,9%), dan asam klorida (37%) serta menggunakan bahan dari Aldrich berupa natrium sitrat.

Sampel magnetit hasil sintesis dalam bentuk serbuk dikarakterisasi dengan peralatan analisis. Identifikasi gugus fungsional dilakukan dengan instrumen *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer* (Shimadzu *FT-IR-PRESTIGE 21*), setelah sampel 2 mg dihomogenkan dengan 200 mg serbuk KBr. Analisis *FT-IR* dilakukan pada bilangan gelombang 300-4000 cm^{-1} . Identifikasi kristalinitas dan ukuran partikel pada sampel dilakukan dengan instrumen *X-Ray Diffraction (XRD)*, Shimadzu 6000)

dengan radiasi Cu $K\alpha$ dengan tegangan 40 kV, arus = 30 mA dan pada rentang $2\theta = 3^\circ-80^\circ$ (*scan speed* 5°/menit). Identifikasi dispersi partikel dilakukan dengan instrumen *Transmission Electron Microscope (TEM, JEM-1400)* dengan tegangan yang digunakan sebesar 120 kV, *frame size* 1024×1024 *pixel* dan perbesaran 200 nm, setelah sampel ditempatkan dalam wadah tembaga dan dicelupkan ke dalam etanol.

Cara Kerja

Sintesis magnetit berdasarkan Persamaan (1) sebagaimana ditulis sebagai berikut [8]:



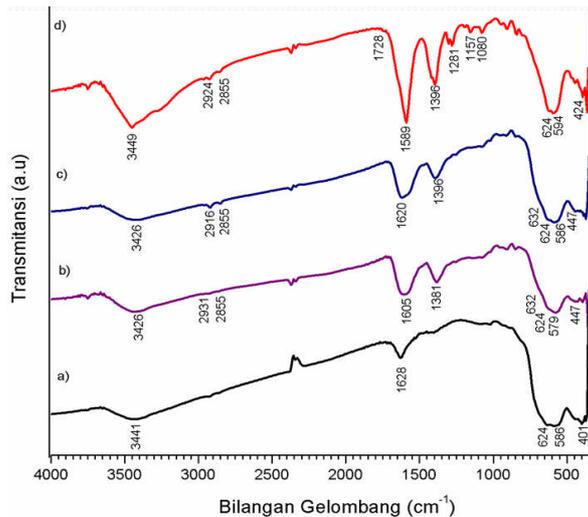
Sintesis magnetit dilakukan dengan cara gas nitrogen dialirkan ke dalam 100 mL air dalam gelas beaker selama 1 menit, kemudian sebanyak 5,4085 g besi (III) klorida heksahidrat dilarutkan, setelah itu larutan disonikasi sambil dialiri gas nitrogen, kemudian sebanyak 2,7849 g besi (II) klorida tetrahidrat ditambahkan ke dalam larutan. Larutan tersebut kemudian ditambahkan 15 mL amonia 25% tetes demi tetes sambil disonikasi dan dialiri gas nitrogen selama 60 menit. Kemudian dilakukan penyimpanan (*aging*) selama 24 jam [13].

Endapan yang terbentuk dipisahkan dari filtratnya dengan magnet eksternal. Endapan yang terbentuk direndam dalam 100 mL larutan natrium sitrat 0,5 M. Campuran tersebut disonikasi selama 60 menit, lalu dilakukan *aging* selama 24 jam. Endapan kemudian dipisahkan dari filtratnya menggunakan magnet eksternal. Endapan dicuci dengan aseton dan setiap pencucian disonikasi selama 30 menit. Pencucian dengan aseton diulang sebanyak tiga kali. Residu hasil pencucian dengan aseton kemudian dicuci dengan air dengan pengulangan pencucian sebanyak 2 kali dan setiap pencucian disonikasi selama 30 menit. Kemudian magnetit hasil sintesis dipisahkan menggunakan magnet eksternal, lalu dikeringkan pada suhu 75 °C.

Pekerjaan diulangi dengan mengganti jenis pelarut menggunakan aseton dan etanol pada proses pencucian magnetit terdispersi natrium. Sintesis magnetit tanpa natrium sitrat yang dicuci dengan *aquadest* (air) sebanyak 3 kali dan dilakukan sintesis magnetit terdispersi natrium sitrat tanpa pencucian digunakan sebagai magnetit pembanding.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Spektra *FT-IR* digunakan untuk identifikasi terbentuknya magnetit dan magnetit yang terdispersi oleh natrium sitrat. Identifikasi tersebut berdasarkan bilangan gelombang karakteristik yang menunjukkan adanya gugus fungsi –OH dari magnetit dan gugus –COO⁻ dari sitrat serta ikatan Fe-O dan interaksi antara Fe dari magnetit dengan –COO⁻ dari sitrat yang



Gambar 1. Puncak-puncak penting spektrum FT-IR (a). Fe_3O_4 tanpa sitrat yang dicuci air, (b). Fe_3O_4 @sitrat tanpa pencucian, (c). Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci aseton-air, dan (d). Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci aseton-etanol.

terbentuk. Hasil karakterisasi magnetit ditunjukkan pada data spektrum inframerah Gambar 1.

Bilangan gelombang pada (401-447, 588, dan 624) cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur Fe-O [14-16]. Bilangan gelombang pada 632 cm^{-1} mengindikasikan adanya interaksi Fe dengan $-COO^-$ sitrat [17]. Bilangan gelombang pada (1080, 1157, dan 1281) cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ikatan C-O etanol [18]. Bilangan gelombang pada (1381-1396) cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur simetris $-COO^-$ dari gugus sitrat [8].

Bilangan gelombang pada 1589 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur asimetris $-COO^-$ sitrat yang tumpang tindih vibrasi ulur $-OH$ dari gugus sitrat dan etanol serta permukaan magnetit yang berinteraksi dengan air [8,18]. Bilangan gelombang pada (1605-1620) cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur asimetris $-COO^-$ sitrat serta vibrasi ulur $-OH$ dari gugus sitrat serta permukaan magnetit yang berinteraksi dengan air [8]. Bilangan gelombang pada 1628 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur $-OH$ dari permukaan magnetit yang berinteraksi dengan air [8]. Bilangan gelombang pada 1728 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ikatan C=O aseton [18]. Bilangan gelombang pada 2855 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur simetris C-H dan Bilangan gelombang pada (2916-2931) cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur asimetris C-H [19-21]. Bilangan gelombang pada (3426-3441) cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur $-OH$ dari gugus sitrat serta permukaan magnetit yang berinteraksi dengan air [8]. Bilangan gelombang pada 3449 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur $-OH$ dari gugus sitrat, etanol dan air serta dari permukaan magnetit yang berinteraksi dengan air [8,18].

Berdasarkan karakterisasi dengan menggunakan FT-IR, terdapat puncak-puncak bilangan gelombang

karakteristik yang mengindikasikan bahwa magnetit yang terdispersi natrium sitrat dan magnetit yang tanpa terdispersi natrium sitrat telah berhasil disintesis. Hal ini diindikasikan dengan adanya gugus fungsi $-OH$ dan gugus $-COO^-$ dari sitrat serta ikatan Fe-O dan interaksi antara Fe(III) dari magnetit dengan $-COO^-$ dari sitrat.

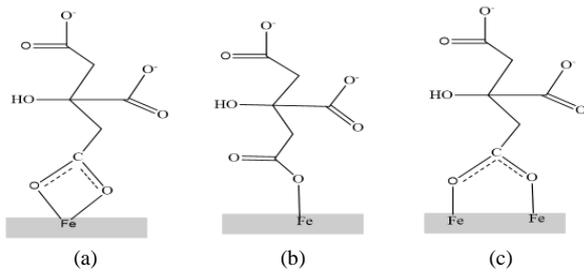
Pada Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci aseton dan air memiliki pergeseran ke puncak bilangan gelombang yang lebih tinggi pada bilangan gelombang karakteristik vibrasi ulur simetri dan asimetri $-COO^-$ sitrat dibandingkan pada Fe_3O_4 @sitrat tanpa pencucian. Hal tersebut mengindikasikan bahwa terjadi sedikit pengurangan lapisan sitrat akibat proses pencucian Fe_3O_4 @sitrat dengan aseton dan air.

Pada Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci oleh aseton dan etanol, masih terdapat pengotor berupa pelarut aseton dan etanol. Pada Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci aseton dan etanol memiliki pergeseran ke puncak bilangan gelombang yang lebih rendah pada bilangan gelombang karakteristik vibrasi asimetri $-COO^-$ dan lebih tinggi pada bilangan gelombang karakteristik vibrasi ulur simetri $-COO^-$ dibandingkan pada Fe_3O_4 @sitrat tanpa pencucian. Hal tersebut mengindikasikan bahwa terjadi pengurangan lapisan sitrat proses pencucian Fe_3O_4 @sitrat dengan aseton dan etanol serta masih terdapat pelarut etanol yang belum hilang.

Fe_3O_4 @sitrat yang telah berhasil disintesis kemudian ditentukan jenis interaksi antara logam Fe(III) pada magnetit dengan gugus $-COO^-$ pada gugus sitrat. Hal tersebut dapat teridentifikasi berdasarkan selisih bilangan gelombang spektra infra-merah pada vibrasi ulur asimetris dan simetri dari $-COO^-$ (Δ) pada sitrat [22-23]. Interaksi yang terjadi antara logam Fe(III) pada magnetit dengan gugus $-COO^-$ dapat berupa interaksi jembatan bidentat, interaksi monodentat, atau interaksi kelat bidentat [22]. Interaksi monodentat jika Δ antara (200-320) cm^{-1} , interaksi khelat bidentat jika Δ antara (80-110) cm^{-1} , dan interaksi jembatan bidentat jika Δ antara (150-200) cm^{-1} [22-23].

Berdasarkan Gambar 1, Fe_3O_4 @sitrat tanpa pencucian memiliki harga $\Delta = (1606-1381) cm^{-1} = 225 cm^{-1}$ yang mengindikasikan interaksi yang terjadi adalah interaksi monodentat. Interaksi hipotetik monodentat antara Fe(III) pada magnetit dengan gugus $-COO^-$ pada sitrat ditunjukkan pada Gambar 2(b). Berdasarkan Gambar 1(c), Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci dengan aseton dan air memiliki harga $\Delta = (1620-1396) cm^{-1} = 224 cm^{-1}$ juga mengindikasikan interaksi yang terjadi adalah interaksi monodentat. Berdasarkan Gambar 1, Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci dengan aseton dan etanol memiliki harga $\Delta = (1589-1396) cm^{-1} = 193 cm^{-1}$ yang mengindikasikan interaksi yang terjadi cenderung pada interaksi jembatan bidentat. Interaksi hipotetik jembatan bidentat antara Fe(III) pada magnetit dengan gugus $-COO^-$ pada sitrat ditunjukkan pada Gambar 2(c).

Fe_3O_4 @sitrat tanpa pencucian dan Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci dengan aseton dan air memiliki interaksi yang



Gambar 2. Interaksi hipotetik antara magnetit dengan gugus -COO⁻ pada sitrat secara: (a). khelat bidentat, (b). monodentat, dan (c). jembatan bidentat (Modifikasi dari [22]).

sama antara ion logam Fe³⁺ pada magnetit dengan gugus -COO⁻ dari sitrat, yaitu interaksi monodentat. Hal ini mengindikasikan bahwa pada pencucian menggunakan aseton dan air dapat mencuci Fe₃O₄@sitrat tanpa mengganggu interaksi magnetit dan gugus sitrat, sehingga tidak merusak lapisan sitrat pada Fe₃O₄@sitrat.

Fe₃O₄@sitrat tanpa pencucian dan Fe₃O₄@sitrat yang dicuci dengan aseton dan etanol memiliki perbedaan interaksi yang terjadi pada antara ion logam Fe³⁺ pada magnetit dengan gugus -COO⁻ dari sitrat. Fe₃O₄@sitrat tanpa pencucian memiliki interaksi monodentat, sedangkan pada Fe₃O₄@sitrat yang dicuci dengan aseton dan etanol memiliki interaksi jembatan bidentat. Pada interaksi monodentat, satu gugus -COO⁻ dari sitrat berinteraksi dengan satu ion logam Fe³⁺ dari magnetit. Pada interaksi bidentat, satu gugus -COO⁻ dari sitrat berinteraksi dengan dua ion logam Fe³⁺ dari magnetit. Hal ini mengindikasikan bahwa pencucian menggunakan aseton dan etanol mengganggu interaksi magnetit dan gugus sitrat, sehingga merusak lapisan sitrat pada Fe₃O₄@sitrat. Kemudian pelarut etanol juga berinteraksi dengan gugus karboksilat pada sitrat sehingga semakin sedikit gugus karboksilat pada sitrat yang berinteraksi dengan magnetit. Hal tersebut memungkinkan terbentuk interaksi jembatan bidentat.

Magnetit hasil sintesis perlu dilakukan karakterisasi dengan XRD untuk identifikasi jenis magnetik, kristalinitas, dan ukuran partikelnya. Adapun hasil karakterisasi XRD pada magnetit hasil sintesis yang dilakukan ditunjukkan pada data pola difraksi Gambar 3.

Identifikasi magnetit menggunakan pola difraksi magnetit berdasarkan pola difraksi standar Fe₃O₄JCPDS 00-001-1111 dengan puncak karakteristik magnetit terdapat pada 2θ = 30,06°; 35,45°; 43,04°; 57,17°; dan 62,73°. Berdasarkan Gambar 3, magnetit yang disintesis memiliki kecocokan dengan puncak-puncak 2θ pada pola difraksi standar Fe₃O₄JCPDS 00-001-1111. Hal tersebut mengindikasikan bahwa material yang disintesis merupakan magnetit. Magnetit yang disintesis memiliki pengotor berupa gutit yang memiliki 2θ karakteristik pada 32,12° [24].

Pola difraksi sinar-X pada Gambar 3 juga digunakan untuk menentukan ukuran partikel dan kristalinitas dari magnetit hasil sintesis. Penentuan

ukuran Kristal magnetit hasil sintesis dengan menggunakan persamaan *Deybe-Scherrer* pada puncak-puncak 2θ karakteristik dari magnetit [25]. Kristalinitas dari magnetit hasil sintesis berdasarkan intensitas puncak pola difraksinya. Semakin tajam intensitas puncaknya maka kristalinitasnya semakin tinggi [26]. Ukuran partikel magnetit dan intensitas puncak tertinggi pada pola difraksi magnetit hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Intensitas dan ukuran magnetit hasil sintesis.

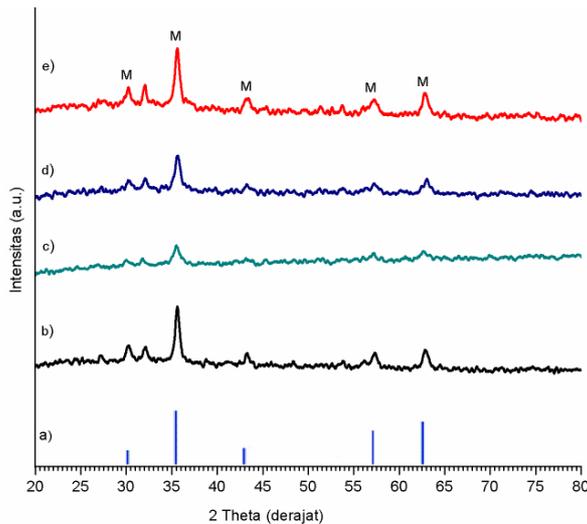
Magnetit hasil sintesis	Ukuran partikel (D _{XRD} , nm)	Intensitas
Fe ₃ O ₄ tanpa sitrat yang dicuci air	23,43	588
Fe ₃ O ₄ @sitrat tanpa pencucian	18,01	251
Fe ₃ O ₄ @sitrat yang dicuci aseton dan air	17,32	362
Fe ₃ O ₄ @sitrat yang dicuci aseton dan etanol	13,76	578

Berdasarkan Tabel 1, Fe₃O₄@sitrat tanpa pencucian memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan Fe₃O₄ tanpa terdispersi natrium sitrat. Hal ini mengindikasikan bahwa natrium sitrat berhasil mengontrol ukuran pada pembentukan kristal. Hal ini dikarenakan natrium sitrat berfungsi sebagai pengontrol ukuran kristal magnetit pada proses *aging* [24].

Berdasarkan Tabel 1, Fe₃O₄@sitrat tanpa pencucian memiliki intensitas puncak 2θ yang kurang tajam dibandingkan Fe₃O₄ tanpa terdispersi natrium sitrat. Hal ini mengindikasikan bahwa Fe₃O₄@sitrat tanpa pencucian memiliki kristalinitas yang lebih rendah dibandingkan Fe₃O₄ tanpa terdispersi natrium sitrat. Hal ini dikarenakan gugus sitrat yang melapisi magnetit memiliki sifat amorf.

Berdasarkan Tabel 1, Fe₃O₄@sitrat dengan pencucian menggunakan aseton-air memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dari Fe₃O₄@sitrat tanpa pencucian. Sisi ukuran partikel Fe₃O₄@sitrat tanpa pencucian dan Fe₃O₄@sitrat dengan pencucian menggunakan aseton-air = (18,01-17,32) nm = 0,69 nm. Hal ini mengindikasikan bahwa hanya sedikit lapisan sitrat yang lepas pada magnetit. Hal ini didukung dengan data intensitas puncak 2θ dari Fe₃O₄@sitrat dengan pencucian menggunakan aseton-air yang lebih tinggi dibandingkan Fe₃O₄@sitrat tanpa pencucian. Peningkatan intensitas tersebut menunjukkan bahwa kristalinitas magnetit meningkat karena lepasnya sebagian lapisan sitrat yang amorf yang melapisi magnetit. Dengan demikian pencucian menggunakan aseton dan air mampu menghilangkan ion sitrat sisa tanpa banyak merusak lapisan sitrat pada Fe₃O₄@sitrat.

Pada Fe₃O₄@sitrat dengan pencucian menggunakan aseton dan etanol memiliki ukuran partikel yang jauh lebih kecil dari Fe₃O₄@sitrat tanpa pencucian.



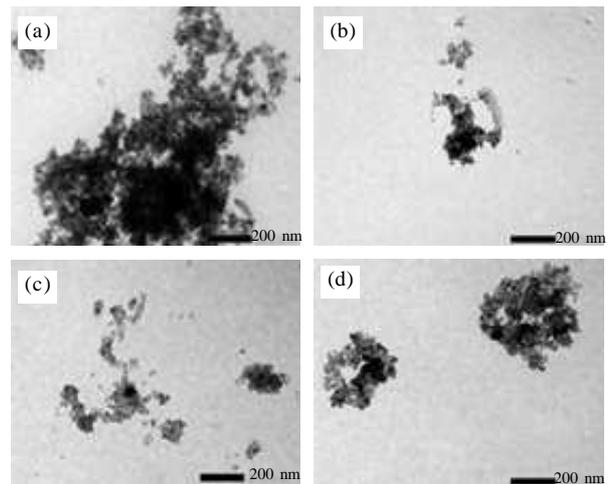
Gambar 3. Pola difraksi sinar-X: (a). JCPDS 00-01-1111, (b). Fe_3O_4 tanpa sitrat yang dicuci air, (c) Fe_3O_4 @sitrat tanpa pencucian, (d). Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci aseton dan air, dan (e). Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci aseton dan etanol.

Sesilih ukuran partikel Fe_3O_4 @sitrat tanpa pencucian dan Fe_3O_4 @sitrat dengan pencucian menggunakan aseton-etanol = (18,01 - 13,76) nm = 4,25 nm. Hal ini mengindikasikan bahwa banyak lapisan sitrat yang lepas pada magnetit. Hal ini didukung dengan data intensitas 2θ dari Fe_3O_4 @sitrat dengan pencucian menggunakan aseton-etanol yang jauh lebih tinggi dibandingkan Fe_3O_4 @sitrat tanpa pencucian. Peningkatan intensitas puncak 2θ yang tajam tersebut menunjukkan bahwa kristalinitas magnetit meningkat karena banyak lapisan sitrat bersifat amorf yang lepas dari magnetit. Dengan demikian pencucian menggunakan aseton dan air mampu menghilangkan ion sitrat sisa, namun banyak merusak lapisan sitrat pada Fe_3O_4 @sitrat.

Magnetit hasil sintesis kemudian dikarakterisasi dengan TEM untuk mengetahui dispersinya. Hasil karakterisasi magnetit hasil sintesis yang dilakukan ditunjukkan pada hasil TEM Gambar 4.

Berdasarkan Gambar 4, Fe_3O_4 @sitrat tanpa pencucian memiliki dispersi partikel lebih baik dan membentuk agregat dengan ukuran agregat yang lebih kecil dibandingkan magnetit tanpa sitrat. Hal ini mengindikasikan bahwa natrium sitrat berhasil mengontrol dispersi magnetit. Gugus sitrat bermuatan negatif sehingga menyebabkan tolakan antar gugus sitrat dan menghasilkan jarak antara satu dengan yang lain [24].

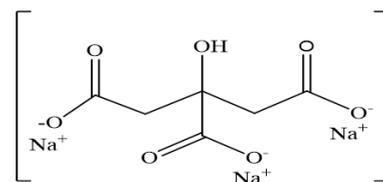
Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci aseton dan air memiliki dispersi partikel sedikit lebih baik dan sedikit kurang agregat dibandingkan Fe_3O_4 @sitrat tanpa pencucian. Hal ini karena pencucian Fe_3O_4 @sitrat dengan aseton dan air tidak banyak merusak lapisan sitrat, sehingga dihasilkan agregat yang kecil. Pada Fe_3O_4 @sitrat tanpa pencucian memiliki ion sitrat sisa, sehingga terlihat sedikit lebih agregat dibandingkan Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci aseton dan air.



Gambar 4. Hasil TEM (a). Fe_3O_4 tanpa sitrat yang dicuci air, (b). Fe_3O_4 @sitrat tanpa pencucian, (c). Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci aseton dan air, dan (d). Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci aseton dan etanol.

Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci aseton dan etanol memiliki dispersi partikel yang lebih buruk dan terlihat lebih agregat daripada Fe_3O_4 @sitrat tanpa pencucian. Hal ini dikarenakan pencucian menggunakan aseton dan etanol menyebabkan banyak lapisan sitrat pada Fe_3O_4 @sitrat banyak yang rusak, sehingga menyebabkan Fe_3O_4 tersebut membentuk agregat yang besar dan memiliki dispersi yang lebih buruk dibandingkan Fe_3O_4 @sitrat tanpa pencucian dan Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci aseton dan air.

Berdasarkan TEM, Fe_3O_4 @sitrat yang dicuci aseton dan air memiliki ukuran agregat yang paling kecil dan dispersi yang paling baik. Hal ini mengindikasikan pencucian menggunakan aseton dan air mampu menghilangkan ion sitrat dan ion sisa sintesis tanpa merusak struktur sitrat yang melapisi magnetit. Adapun struktur molekul ion sitrat ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Struktur molekul Natrium sitrat.

Aseton digunakan sebagai pelarut pencuci tahap pertama pada sintesis Fe_3O_4 @sitrat karena aseton memiliki bagian yang bersifat polar (CO) dan nonpolar (CH_3) yang strukturnya tidak meruah, sehingga aseton dapat melarutkan kelebihan ion sitrat. Pencucian Fe_3O_4 @sitrat tahap kedua yang dilakukan dengan menggunakan air untuk menghilangkan ion sitrat yang belum tercuci oleh aseton dan menghilangkan aseton yang tersisa. Air yang bersifat polar cenderung tidak melarutkan sitrat yang sudah melapisi magnetit, sehingga cenderung tidak merusak Fe_3O_4 @sitrat. Pada pencucian Fe_3O_4 @sitrat tahap kedua yang dilakukan dengan etanol.

Etanol yang memiliki bagian polar (-OH) dan bagian nonpolar (-CH₂CH₃), sehingga etanol cenderung merusak sitrat yang sudah melapisi magnetit. Oleh karena itu Fe₃O₄@sitrat yang dicuci aseton dan etanol kurang terdispersi dan memiliki agregat yang lebih besar daripada Fe₃O₄@sitrat yang dicuci aseton dan air.

KESIMPULAN

Berdasarkan data spektra *FT-IR*, pola difraksi sinar-X, dan gambar *TEM*, pencucian Fe₃O₄@sitrat menggunakan pelarut aseton dan etanol menyebabkan banyak lapisan sitrat yang lepas, sehingga magnetit memiliki dispersi partikel yang buruk dan memiliki agregat yang besar. Pencucian Fe₃O₄@sitrat dengan pelarut aseton dan air menghasilkan magnetit dengan sedikit lapisan sitrat yang lepas, sehingga magnetit memiliki dispersi partikel yang lebih baik dan memiliki agregat yang lebih kecil dan dibandingkan pencucian dengan pelarut aseton dan etanol.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Prof. Dr. Nuryono, M.S. atas bantuan bahan-bahan kimia pada penelitian dalam paper ini.

DAFTAR ACUAN

- [1]. M. Mahdavi, M.B. Ahmad, M.J. Haron, F. Namvar, B. Nadi, M.ZA. Rahman and J. Amin. "Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications". *Molecules*, vol. 18, no.7, pp. 7533-7548, Jun. 2013.
- [2]. Y. Zhang, Q. Xu, S. Zhang, J. Liu, J. Zhou, H. Xu, H. Xiao, and J. Li. "Preparation of Thiol-Modified Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles and Their Application for Gold Recovery From Dilute Solution". *Separation and Purification Technology*, vol. 116, pp. 391-397, Sep. 2013.
- [3]. B. Guo, F. Deng, Y. Zhao, X. Luo, S. Luo, and C. Au. "Magnetic Ion-imprinted and -SH Functionalized Polymer for Selective Removal of Pb(II) from Aqueous Samples". *Applied Surface Science*, vol. 292, pp. 438-446, Feb. 2014.
- [4]. X.S. Li, G.T. Zhu, Y.B. Luo, B.F. Yuan, and Y.Q. Feng. "Synthesis and Applications of Functionalized Magnetic Materials in Sample Preparation". *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 45, pp. 233-247, Apr. 2013.
- [5]. F. Xiao, C. Feng, C. Jin, X. Liu, L. Pan, and A. Xia. "Magnetic and Electromagnetic Properties of Fe₃O₄/C Self-assemblies". *Materials Letters*, vol. 122, pp. 103-105, May. 2014.
- [6]. S.A. Kulkarni, P.S. Sawadh, P.K. Palei, and K.K. Kokate. "Effect of Synthesis Route on the Structural, Optical and Magnetic Properties of Fe₃O₄ Nanoparticles". *Ceramics International*, vol. 40, no. 1, pp. 1945-1949, Jan. 2014.
- [7]. K. Petcharoen and A. Sirivat. "Synthesis and Characterization of Magnetite Nanoparticles via the Chemical Co-precipitation Method". *Materials Science and Engineering B*, vol. 177, no. 5, pp. 421-427, Mar. 2012.
- [8]. M.H.R. Farimani, N.S. Shahtahmasebi, M.R. Roknabadi, N. Ghows, and A. Kazemi. "Study of Structural and Magnetic Properties of Superparamagnetic Fe₃O₄/SiO₂ Core-Shell Nanocomposites Synthesized with Hydrophilic Citrate-Modified Fe₃O₄ Seeds via a Sol-Gel Approach". *Physica E*, vol. 53, pp. 207-216, Sep. 2013.
- [9]. L.F. Cóticaa, V.F. Freitas, G.S. Dias, I. A. Santosa, S.C. Vendrameb, N.M. Khalilb, R.M. Mainardesb, M. Staruchc, M. Jainc. "Simple and Facile Approach to Synthesize Magnetite Nanoparticles and Assessment of Their Effects on Blood Cells". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, no. 4, pp. 559-563, Feb. 2012.
- [10]. M.H.R. Farimani, N. Shahtahmasebi, M. R. Roknabadi, and N. Ghows. "Synthesis and Study of Structural and Magnetic Properties of Superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ Core/Shell Nanocomposite for Biomedical Applications". *Nanomedicine Journal*, vol. 1, no. 2, pp.71-78, 2014
- [11]. S.M. Yakoot and N.A. Salem. "A Sonochemical-assisted Simple and Green Synthesis of Silver Nanoparticles and its Use in Cosmetics". *International Journal of Pharmacology*, vol. 12, no. 5, pp. 572-575, 2016.
- [12]. N. Nuryono, N.M. Rosiati, B. Rusdiarso, S.C.W. Sakti, and S. Tanaka. "Coating of Magnetite with Mercapto Modified Rice Hull Ash Silica in a One-Pot Process". *SpringerPlus*, vol. 3, pp. 515-526, Sept. 2014.
- [13]. C.A. Riyanto "Prekonsentrasi Au(III) dengan Merkapo-Silika Terlapis pada Magnetit". *Tesis*, Departemen Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta, 2014.
- [14]. P. Figueira, C.B. Lopes, A.L. Daniel-da-Silva, E. Pereira, A.C. Duarte, and T. Trindade. "Removal of Mercury (II) by Dithiocarbamate Surface Functionalized Magnetite Particles: Application to Synthetic and Natural Spiked Waters". *Water Research*, vol. 45, no. 7, pp. 5773-5784, Nov. 2011.
- [15]. M. Nasr-Esfahani, S.J. Hoseini, M. Montazerzohori, R. Mehrabi, and H. Nasrabadi. "Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles: Efficient and Recoverable Nanocatalyst for the Synthesis of Polyhydroquinolines and Hantzsch 1,4-dihydropyridines Under Solvent-free Conditions". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 382, pp. 99-105, Feb. 2014.

- [16]. L. Feng, W. Shen, H. Feng, A. Lei, and Z. Liu. "Magnetic and Sterilizing Properties of Ag(II)O- Fe_3O_4 Hybrids Synthesized via Mechano-Chemistry". *Ceramics International*, vol. 40, pp. 6963-6972, Jun. 2014.
- [17]. R.Y. Hong, J.H. Li, H.Z. Li, J. Ding, Y. Zheng, D.G. Wei. "Synthesis of Fe_3O_4 Nanoparticles Without Inert Gas Protection Used as Precursors of Magnetic Fluids". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, no. 9, pp. 1605-1614, May 2008.
- [18]. D.L. Pavia, G.M. Lampman, G. S. Kriz. and J.R. Vyvyan. "Introduction to Spectroscopy", 4th Ed., Chengage Learning, 2009.
- [19]. W. Liu, P. Yin, X. Liu, X. Dong, J. Zhang, and Q. Xu. "Thermodynamics, Kinetics, and Isotherms Studies for Gold(III) Adsorption Using Silica Functionalized by Diethylenetriamine-methylenephosphonic Acid". *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 91, no. 12, pp. 2748-2758, Dec. 2013.
- [20]. G. Li, Z. Zhao, J. Liu, and G. Jiang. "Effective Heavy Metal Removal from Aqueous Systems by Thiol Functionalized Magnetic Mesoporous Silica". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 192, no. 1, pp. 277-283, Aug. 2011.
- [21]. D.P. Li, Y.R. Zhang, X.X. Zhao, and B.X. Zhao. "Magnetic Nanoparticles Coated by Aminoguanidine for Selective Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solution". *Chemical Engineering Journal*, vol. 232, pp. 425-433, Oct. 2013.
- [22]. G.V.M. Jacintho, A.G. Brolo, P. Corio, P.A.Z. Suarez, and J.C. Rubim, 2009, "Structural Investigation of MFe_2O_4 (M = Fe, Co) Magnetic Fluids". *Journal of physical Chemistry C*, vol. 113, no. 18, pp. 7684-7691, Apr. 2009.
- [23]. K. Nakamoto. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry", 6th Ed. New York: A John Wiley and Sons Inc., 2009, pp. 64-65.
- [24]. H. Mohammad-Beigi, S. Yaghmaei, R. Roostaazad, H. Bardania, and A. Arpanaei. "Effect of PH, Citrate Treatment and Silane-Coupling Agent Concentration on the Magnetic, Structural and Surface Properties of Functionalized Silica-coated Iron Oxide Nanocomposite Particles". *Physica E*, vol. 44, no. 3, pp. 618-627, Dec. 2011.
- [25]. S.Wu, A. Sun, F. Zhai, J. Wang, W. Xu, Q. Zhang, A.A. Volinsky. " Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles Synthesis from Tailings by Ultrasonic Chemical Coprecipitation". *Materials Letters*, vol. 65, no. 12, pp. 1882-1884, Jun. 2011.
- [26]. H. Tan, J.M. Xue, B. Shuter, X. Li, and J. Wang. "Synthesis of PEOlated $Fe_3O_4@SiO_2$ Nanoparticles via Bioinspired Silification for Magnetic Resonance Imaging". *Advanced Functional Materials*, vol. 20, no. 5, pp. 722-731, Mar. 2010.