

STUDI FASA DAN SIFAT MAGNETIK NANOPARTIKEL OKSIDA BESI HASIL PROSES EMULSI

Siti Wardiyati

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

STUDI FASA DAN SIFAT MAGNETIK NANOPARTIKEL OKSIDA BESI HASIL PROSES EMULSI. Telah dilakukan proses pembuatan nanopartikel oksida besi dengan metode emulsi. Sebagai surfaktan penstabil emulsi digunakan CTAB (*Cethyl Trimethyl Amonium Bromide*) bervariasi dari 10 mg hingga 40 mg. Partikel yang terbentuk dipelajari fasanya dengan menganalisis pola difraksi sinar-X menggunakan program RIETAN dan sifat magnetiknya dengan menganalisis kurva magnetisasi hasil pengukuran VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). Hasil analisis menunjukkan adanya pembentukan oksida besi dalam fasa Fe_3O_4 dan $\gamma-Fe_2O_3$ dimana perbandingan fraksi berat keduanya akan dipengaruhi oleh jumlah CTAB yang ditambahkan. Nanopartikel oksida besi optimal diperoleh pada harga CTAB 20 mg dengan nilai magnetisasi mencapai 76 emu/gram dan perbandingan fraksi berat $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ sebesar 69,42 %/30,48 %.

Kata kunci : Nanopartikel oksida besi, Proses emulsi, Surfaktan CTAB, Sifat magnetik

ABSTRACT

PHASE AND MAGNETIC PROPERTIES STUDY OF IRON OXIDE NANOPARTICLE FROM EMULSION PROCESS. Synthesis process of iron oxide nanoparticle by emulsion method has been done. Surfactant CTAB (*Cethyl Trimethyl Amonium Bromide*) varied from 10 mg – 40 mg as emulsion stabilizer was added. The phase and magnetic properties of the particles are studied by analyzing its X-ray diffraction pattern using RIETAN program and VSM curve respectively. The result showed the existence of Fe_3O_4 as well as $\gamma-Fe_2O_3$ phase with its ratio depend on the sum of CTAB added. The optimal iron oxide nanoparticle obtained at 20 mg CTAB with the magnetisation value reach 76 emu/gram for $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ at 69.42 %/30.48 % weight fraction ratio.

Key words : Iron oxide nanoparticle, Emulsion process, CTAB surfactant, Magnetic properties

PENDAHULUAN

Nanopartikel magnetik berbasis oksida Fe semakin berkembang aplikasinya pada berbagai bidang meliputi aplikasi mikroelektronik [1], aplikasi pengolahan limbah [2] sampai aplikasi biomedis [3]. Beberapa persyaratan harus dimiliki oleh nanopartikel untuk memenuhi aplikasi-aplikasi tersebut diatas, diantaranya ukuran butir, sifat magnetik dan kestabilan koloid yang baik menjadi dasar pada hampir seluruh bidang aplikasi tersebut. Persyaratan-persyaratan ini dicoba dipenuhi dengan mengembangkan berbagai metode sintesis nanopartikel.

Salah satu metode yang sangat potensial dalam pengembangan nanopartikel ini adalah metoda emulsi dengan menggunakan berbagai tipe surfaktan sebagai penstabil emulsi. Metode ini diketahui dapat menghasilkan nanopartikel dengan ukuran sampai terkecil < 10 nm dengan tingkat homogenitas dan sifat magnetik yang baik [4,5].

Pada penelitian terdahulu oleh penulis, telah dibahas berbagai efek jumlah surfaktan CTAB (*Cethyl Trimethyl Amonium Bromide*) pada kinetika pembentukan nanopartikel [6]. Dari penelitian ini diperoleh adanya pengecilan dan homogenisasi ukuran partikel sampai jumlah surfaktan tertentu.

Pada makalah ini, sebagai kelanjutannya, dipelajari perubahan fasa serta sifat magnetik nanopartikel yang telah dibuat. Pembahasan diarahkan pada studi intensif pembentukan berbagai fasa oksida besi, perbandingan fraksi volumenya dan sifat magnetik yang terbentuk. Studi fasa dilakukan dengan menganalisis pola difraksi sinar-X menggunakan metode analisis *Rietveld* yang diimplementasikan pada program RIETAN [7]. Sedangkan sifat magnetik dipelajari dengan menganalisis kurva magnetisasi hasil pengukuran dengan VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*).

METODE PERCOBAAN

Cuplikan yang dianalisis pada makalah ini disintesis sebagaimana dibahas pada makalah terdahulu [6]. Ada 5 cuplikan yang dianalisis dengan variasi penambahan CTAB sebesar 10 mg, 20 mg, 30 mg, dan 40 mg. Studi fasa yang terbentuk dilakukan dengan data difraksi sinar X menggunakan metode analisis *Rietveld*. Pada metode analisis ini kondisi fasa dan parameter struktur kristal suatu bahan ditentukan dengan mengasumsi suatu model. Model awal diambil dengan mengidentifikasi puncak-puncak difraksi yang diperoleh dan membandingkan dengan basis data kristal dari JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Standards*) [8]. Dari proses perbandingan ini akan diperoleh parameter struktur awal meliputi struktur kristal, grup ruang (*space group*), konstanta kisi dan posisi atom-atom untuk fasa-fasa yang mungkin ada dalam bahan. Intensitas terhitung, $y(c)$ dari model selanjutnya dihitung dengan mempergunakan berbagai parameter struktur ini maupun peralatan difraksi sebagai fungsi sudut dengan Persamaan (1) [9],

$$y_i(c) = \sum_k S_k I F_k^2 m_k P_k L(\theta_k) G(\Delta\theta_{ik}) + y_{ik} \dots (1)$$

dimana :

- S_k = Faktor skala
- m_k = Faktor multiplisitas
- F_k = Faktor struktur
- P_k = Fungsi orientasi terpilih (*preferred orientation factor*)
- $L(\theta_k)$ = Faktor Lorentz
- $G(\Delta\theta_{ik})$ = Fungsi bentuk profil
- $y_{ik}(c)$ = Fungsi latar belakang

Data perhitungan ini selanjutnya dicocokkan dengan data pengukuran, $y(obs)$ dimana tingkat kecocokan antara data pengukuran dengan model struktur yang diasumsikan ditunjukkan oleh harga R_{wp} atau faktor reliabilitas yang dirumuskan pada Persamaan (2) sebagai berikut :

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum_i w_i [y_i(obs)]^2} \right] \dots (2)$$

dengan :

- w_i = Faktor berat (*weight*) data ke-i, $1/y_i(obs)$
- $y_i(obs)$ = Data intensitas difraksi hasil pengamatan untuk *step* ke-i
- $y_i(calc)$ = Data intensitas difraksi hasil perhitungan untuk *step* ke-i

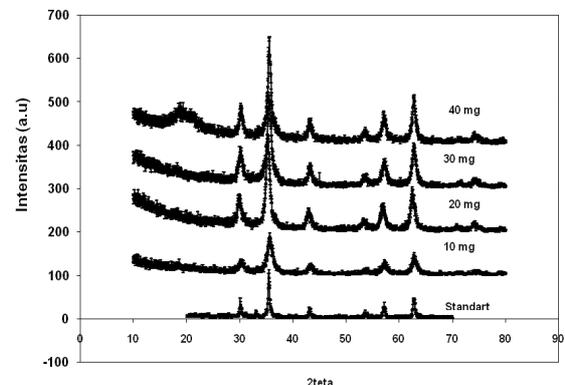
Semakin kecil harga faktor reliabilitas (R_{wp}) ini, menunjukkan semakin sesuainya model yang diasumsikan dengan struktur kristal bahan yang diamati dan parameter-parameter kristal yang dihasilkan akan menunjukkan gambaran struktur yang lebih teliti dan

bahan yang dianalisis. Salah satu program komputer yang mengimplementasikan metode ini adalah program *RIETAN* yang disusun oleh IZUMI [7].

Untuk mempelajari pengaruh pembentukan berbagai fasa terhadap sifat magnetik yang terbentuk dilakukan pengukuran magnetisasi bahan dengan menggunakan *VSM (Vibrating Sample Magnetometer)*. Kurva histeresis bahan dalam bentuk serbuk diukur sampai tercapai saturasi dengan medan magnet luar maksimum 1 T. Pengukuran dilakukan dengan kecepatan pengambilan data 0,25 T/menit.

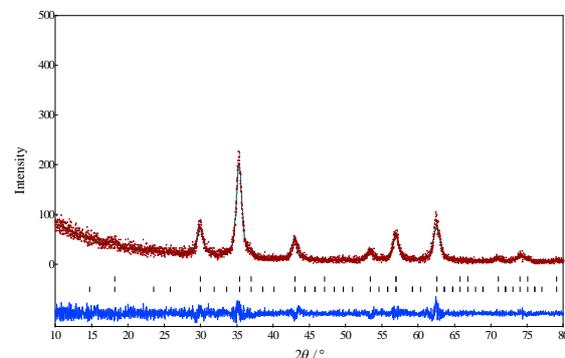
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi sinar-X cuplikan hasil percobaan dengan variasi penambahan jumlah surfaktan dari 10 mg sampai dengan 50 mg ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Pola difraktogram sinar-X cuplikan nanopartikel oksida besi dengan variasi penambahan jumlah surfaktan dari 10 mg sampai dengan 40 mg

Pada Gambar 2 ditampilkan pola difraksi hasil analisis dengan program *RIETAN* dari salah satu cuplikan yaitu cuplikan dengan penambahan CTAB 20 mg dengan nilai $R_{wp} = 22,34$. Secara umum hasil analisis pada kelima bahan menunjukkan kehadiran dua fasa oksida besi Fe_3O_4 dan γFe_2O_3 seperti yang diperoleh dengan metode sintesis yang lain seperti misalnya metode kopresipitasi [10]. Hasil analisis fasa lebih



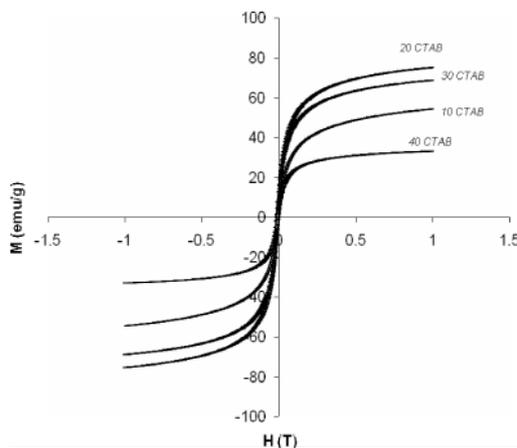
Gambar 2. Pola difraksi sinar-X dari pengamatan (●) dan analisis *Rietveld* (-) cuplikan dengan penambahan CTAB 20 mg. Notasi garis (I) pada bagian atas menyatakan posisi puncak Fe_3O_4 , sedangkan pada bagian bawah menyatakan posisi $\gamma-Fe_2O_3$

lanjut menunjukkan bahwa perbandingan fraksi berat keduanya dipengaruhi oleh jumlah surfaktan CTAB yang ditambahkan pada saat pembentukan emulsi. Perbandingan berat (% w/w) kedua fasa tersebut untuk masing-masing jumlah surfaktan CTAB ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Fraksi fasa (w/w%) Fe_3O_4 dan $\gamma-Fe_2O_3$ hasil RIETAN.

Penambahan CTAB	Fe_3O_4 , %	$\gamma - Fe_2O_3$, %
10 mg	22,53	77,47
20 mg	69,42	30,58
30 mg	28,50	71,50
40 mg	28,01	71,99

Hasil ini sejalan dengan hasil analisis sifat magnetik pada kurva histerisis yang ditampilkan pada Gambar 3. Nilai magnetisasi saturasi, M_s (lihat Tabel 2) dari berbagai kondisi cuplikan ini sebanding dengan perubahan komposisi fasa, dimana M_s akan meningkat sebanding dengan peningkatan Fe_3O_4 .



Gambar 3. Kurva histerisis cuplikan nanopartikel oksida besi pada berbagai penambahan CTAB

Tabel 2. Nilai Magnetisasi, M_s Cuplikan nanopartikel oksida besi pada berbagai penambahan CTAB

No.	Cuplikan	M_s (emu/gram)
1	10 mg CTAB	36,6
2	20 mg CTAB	75,8
3	30 mg CTAB	68,6
4	40 mg CTAB	32,5

Seperti telah dibahas pada penulisan sebelumnya [6], terkait dengan peran surfaktan dalam proses emulsi, pada dasarnya surfaktan berfungsi sebagai penstabil *droplet* yang akan melindungi reaksi yang terjadi dalam *droplet* sebagai reaktor sehingga reaksi dapat berlangsung dengan lebih sempurna. Namun surfaktan ini sebagai pelapis luar *droplet* juga akan menjadi lapisan awal yang harus dapat dilalui oleh fasa minyak dan fasa air yang akan saling bereaksi. Karena itu ketebalan lapisan surfaktan juga akan mempengaruhi kecenderungan reaksi yang terjadi. Dalam pembentukan

nanopartikel magnetik oksida besi ini, komponen basa harus dapat masuk ke dalam *droplet* yang berisi larutan FeII/III. Dengan makin tebalnya lapisan akan mengurangi jumlah basa yang masuk ke dalam *droplet*, sehingga NaOH yang bereaksi dengan larutan FeII/III akan berkurang.

Dari data yang ditunjukkan pada Gambar 3 atau Tabel 2 diatas dapat dijelaskan sebagai berikut. Pada penambahan 10 mg CTAB, fungsi surfaktan belum optimal dalam menstabilkan emulsi, sehingga *droplet* yang terbentuk kurang stabil dan mudah pecah, akibatnya reaksi yang terjadi sebagaimana proses ko-presipitasi dengan lingkungan oksidatif tinggi sehingga cenderung terbentuk $\gamma - Fe_2O_3$. Pada penambahan CTAB 20 mg, fungsi CTAB sebagai penstabil emulsi berfungsi dengan baik. Demikian pula ketebalan lapisan penstabil emulsi cukup sempurna, sehingga jumlah NaOH untuk pembentukan oksida besi cukup dan menghasilkan fasa Fe_3O_4 lebih dominan. Namun pada penambahan CTAB selanjutnya ketebalan surfaktan menjadi meningkat dan NaOH makin sulit bertemu dengan larutan Fe, sehingga proses pembentukan oksida besi secara umum berjalan lambat dan oksida besi dalam fasa $\gamma - Fe_2O_3$ lebih cenderung terbentuk dibanding fasa Fe_3O_4 .

Dari data pola difraksi sinar-X (Gambar 1) terutama untuk cuplikan dengan penambahan CTAB tinggi, teridentifikasi kehadiran CTAB pada sudut kecil (pada $2\theta = 17^\circ$) menunjukkan cukup tebalnya lapisan surfaktan CTAB pada nanopartikel oksida besi yang terbentuk. Secara umum kehadiran CTAB ini akan menimbulkan efek dilusi/pelemahan yang menurunkan nilai magnetisasi pada pengukuran sifat magnetik dengan VSM karena massa yang terukur pada cuplikan akan terdiri dari massa oksida besi dan massa surfaktan CTAB.

Nilai magnetisasi terukur lebih rendah dibanding yang diperoleh dengan metoda ko-presipitasi meski dengan perbandingan fasa $\gamma - Fe_2O_3 / Fe_3O_4$ yang hampir sama [10]. Penurunan ini menjadi makin tajam dengan makin bertambahnya nilai CTAB meski perbandingan kedua fasa oksida besi ini tidak berubah, hal ini menunjukkan makin kuatnya efek dilusi oleh CTAB. Nilai M_s murni dari nanopartikel oksida besi yang lebih tinggi dari hasil pengukuran ini dapat diperoleh dengan melakukan koreksi terhadap massa CTAB yang ikut terukur.

Secara umum dapat disampaikan pada proses emulsi ini sifat magnetik optimal nanopartikel oksida besi diperoleh pada penambahan CTAB 20 mg. Meski hasilnya tidak setinggi hasil proses ko-presipitasi pada referensi [9], namun kehadiran lapisan surfaktan CTAB akan mencegah terjadinya penggumpalan serbuk dan meningkatkan stabilitas koloid *ferrofluid* yang terbentuk.

KESIMPULAN

Dari proses pembuatan nanopartikel oksida besi dengan metode emulsi menggunakan surfaktan

CTAB (*Cethyl Trimethyl Amonium Bromide*) yang bervariasi dari 10 mg hingga 40 mg diperoleh hasil oksida besi dalam fasa Fe_3O_4 dan $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, dimana perbandingan fraksi berat keduanya dipengaruhi oleh jumlah CTAB yang ditambahkan. Sifat magnetik nanopartikel oksida besi optimal diperoleh pada penambahan CTAB 20 mg per 100 mL fasa air dengan nilai magnetisasi mencapai 76 emu/gram dan perbandingan fraksi berat $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sebesar 69,42 %/30,48 %

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dr. Setyo Purwanto, M. Eng., selaku Kepala Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir, PTBIN-BATAN atas segala dukungannya dan Dra. Mujamilah, M. Sc., selaku kepala kelompok Nanomaterial untuk biomedis dan lingkungan, yang telah membimbing penelitian dan penulisan makalah ini, serta Dra. Grace Tj. Sulungbudi yang telah membantu dalam pengolahan data.

DAFTARACUAN

- [1]. MICHAEL J. PITKETHLY, *Nanomaterials The Driving Force, Nano Today*, (2004)
- [2]. JOE WAYNERT, COYNE PRENGER, LAURA WORT BOB WINGO, TONY YING, JIM STEWART, DEAN PETERSON, JON BERNARD, CHRIS REY, MIKE JOHNSON, *Wastewater Treatment with Magnetic Separation*, Los Alamos National Laboratory, Washington, July 23-25, (2003)
- [3]. PEDRO TARTAJ, MARIA DEL PUERTO MORALES, *Journal of Physics D; Applied Physics*, 36 (2003) R182-R197
- [4]. E. EVERETT, CARPENTER, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **225** (2001) 17-20
- [5]. JINGYU SHI and HENK VERWELL, *Synthesis and Purification of Oxide Nanoparticle Dispersion by Modified Emulsion Precipitation*, Final Form, March 21, (2005)
- [6]. SITI WARDIYATI, SAEFUL YUSUF, dan ARI HANDAYANI, *Jurnal Sains Materi Indonesia Edisi Khusus*, (2007) 151-155
- [7]. F. IZUMI and IKEDA MASTER, *Forum*, 321-324 (2000) 198 - 2003
- [8]. Joint Committee on Powder Diffraction Standards by ICDD, (1998)
- [9]. MUJAMILAH, Studi Intensif Struktur Paduan Intermetalik $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ Dengan Teknik Hamburan Neutron Resolusi Tinggi, *Thesis Magister*, Universitas Indonesia, (1998)
- [10]. GRACE TJ. SULUNGBUDI, MUJAMILAH dan RIDWAN, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **8**(1) (2006) 31-34