

## STABILISASI NANOPARTIKEL MAGNETITE HASIL SINTESIS DENGAN METODE ELEKTROKIMIA MELALUI PELAPISAN SILIKA SECARA IN-SITU

**Fauziatul Fajarah\***, Heru Setyawan\*\*, Sugeng Winardi,  
Risa Enggawati, Intan Gita Wardhani, Ratih Yanita Utomo, Kartikasari

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

\*) Penyaji, E-mail: [fauzia@chem-eng.its.ac.id](mailto:fauzia@chem-eng.its.ac.id)

\*\*) Corresponding Author, E-mail: [sheru@chem-eng.its.ac.id](mailto:sheru@chem-eng.its.ac.id)

### Abstrak

Pengembangan nanopartikel magnetite secara terus menerus dilakukan guna mengeksplorasi metode sintesis yang efektif dan efisien serta kemanfaatannya di berbagai bidang. Salah satu metode sederhana, efektif, dan ramah lingkungan dalam sintesis nano material tersebut adalah metode elektrokimia yang berbasis elektro-oksidasi besi dalam air demineralisasi yang telah kami kembangkan. Dari metode ini berhasil disintesis nanopartikel magnetite berukuran di sekitar 20 nm. Namun dari analisis XRD tampak bahwa hasil sintesis masih mengandung impurities FeOOH yang merupakan fase antara pada pembentukan magnetite. Magnetite yang terbentuk diperkirakan mengalami reaksi balik menjadi FeOOH. Penelitian ini bertujuan menstabilkan magnetite dengan jalan melapisi permukaannya dengan silika secara in-situ. Water glass (sodium silikat) digunakan sebagai sumber silika. Dengan lapisan silika pada permukaan, magnetite diharapkan lebih stabil sehingga tidak terkonversi menjadi FeOOH. Dalam penelitian ini juga dipelajari pengaruh tegangan/rapat arus dan konsentrasi silika terhadap kristalinitas dan ukuran partikel. Sintesis nanopartikel magnetite dilakukan dalam sel elektrokimia dengan pelat besi terlapis besi murni tipis sebagai anoda dan pelat besi sebagai katoda dalam larutan. Lapisan besi murni diperoleh melalui elektroplating pelat besi dalam larutan  $FeSO_4$  pada rapat arus  $0.167 A/dm^2$ . Sintesis magnetite bersalut silika dilakukan dengan tegangan divariasi dari 10 hingga 25 V dan konsentrasi larutan dari 130 sampai 400 ppm. Sampel yang dihasilkan dianalisis dan dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, TEM, dan BET. Berdasarkan hasil analisis disimpulkan hal-hal sebagai berikut: (1) pelapisan silika secara in-situ dalam sintesis magnetite secara elektrokimia mampu menstabilkan partikel magnetite yang dihasilkan, terbukti dengan hilangnya puncak-puncak khas FeOOH pada pola XRD dan spektrum FTIR magnetite hasil sintesis, (2) Voltase/rapat arus dan konsentrasi berpengaruh terhadap kristalinitas dan ukuran partikel, (3) kristalinitas dan ukuran partikel meningkat dengan makin tingginya voltase/rapat arus, (4) kristalinitas dan ukuran partikel magnetite menurun dengan makin tingginya konsentrasi.

**Kata kunci:** nanopartikel, magnetite, silika, elektrokimia

### 1. Pendahuluan

Magnetite ( $Fe_3O_4$ ) atau oksida besi hitam merupakan oksida besi yang paling kuat sifat magnetisnya yang saat ini menarik perhatian para ilmuwan dan rekayasawan untuk mempelajarinya secara intensif (Teja dan Koh, 2008). Magnetite yang berukuran nano banyak dimanfaatkan pada proses-proses industri (misalnya sebagai tinta cetak, pigmen pada kosmetik) dan pada penanganan masalah-masalah lingkungan (misalnya sebagai *magnetic carrier precipitation process* untuk menghilangkan anion atau pun ion logam dari air dan air limbah). Nanopartikel magnetite juga dimanfaatkan dalam bidang biomedis baik secara *in vivo* (di dalam tubuh) maupun *in vitro* (di luar tubuh), misalnya sebagai agen magnetis pada aplikasi-aplikasi *biomolecule separation*, *drug delivery system*, *hyperthermia therapy*, maupun sebagai *contrast agent* pada *magnetic Resonance Imaging* (Cabrera dkk, 2007).

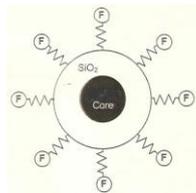
Sintesis nanopartikel magnetite telah dikembangkan dengan berbagai metode, baik konvensional (seperti ko-presipitasi), maupun inovatif (misalnya sol-gel, spray drying, hidrotermal, sonokimia, dan elektrokimia) dengan tujuan mendapatkan metode sintesis yang efektif dan efisien. Salah satu metode sederhana yang efektif, efisien, dan ramah lingkungan yang telah kami kembangkan adalah metode elektrokimia yang berbasis elektro-oksidasi besi dalam air demineralisasi (Fajarah dkk, 2009a). Dengan metode ini nanopartikel magnetite berhasil dideposisikan di

daerah anoda yang merupakan lapisan tipis besi hasil elektroplating. Dengan metode elektrokimia kristalinitas dan ukuran partikel yang dihasilkan dapat dikontrol dengan mengatur parameter sel elektrokimia seperti rapat arus/tegangan listrik yang dialirkan atau juga konsentrasi elektrolit.

Dari metode ini berhasil disintesis nanopartikel magnetite yang monodisperse yang berukuran di sekitar 20 nm dan bersimetri bola. Walaupun dari analisis XRD diketahui bahwa hasil sintesis masih mengandung *impurities* FeOOH yang merupakan fase antara pada pembentukan magnetite, namun satu hal penting yang patut dikedepankan adalah bahwa hasil sintesis tersebut bebas surfaktan, karena tidak ditambahkan surfaktan pada proses sintesis seperti pada kebanyakan metode sintesis lainnya. FeOOH dalam produk sintesis diperkirakan merupakan hasil konversi kembali Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fajaroh dkk, 2009b).

Tujuan utama penelitian ini adalah meningkatkan stabilitas magnetite dengan jalan melapisi permukaan magnetite dengan silika secara in-situ. Lapisan silika pada permukaan diharapkan berfungsi sebagai perisai terhadap pengaruh lingkungan, sehingga magnetite lebih stabil dan tidak terkonversi menjadi FeOOH. Di samping itu melapisi nanopartikel magnetik dengan silika menjadi salah satu cara pendekatan yang menjanjikan dan penting dalam perkembangan teknologi nanopartikel magnetik. Pertama, karena silika yang melapisi permukaan nanopartikel magnetik menghalangi gaya tarik-menarik magnetik dipolar antarpartikel, sehingga terbentuk partikel yang mudah terdispersi di dalam media cair dan terlindungi dari kerusakan dalam suasana asam. Kedua, terdapatnya gugus silanol dalam jumlah besar pada lapisan silika mempermudah aktivasi magnetite. Gugus silanol menjadi tempat berikatnya berbagai gugus fungsi seperti karbonil, biotin, avidin, carbodi-imide dan molekul lainnya sehingga memudahkan aplikasi magnetite terutama di bidang biomedis (lihat Gambar 1). Di samping itu lapisan silika memberikan sifat inert yang berguna bagi aplikasi pada sistem biologis (Pankhurst dkk, 2003; Deng, 2005).

Selain metode elektrokimia, sebenarnya terdapat beberapa metode pembuatan nanopartikel magnetik bersalut silika. Pertama, metode sol-gel yang menggunakan alkoksida silikon sebagai sumber matriks silika. Berikutnya adalah metode pirolisis aerosol, di mana nanopartikel magnetik bersalut silika dibuat melalui proses pirolisis aerosol dari campuran prekursor yang terdiri dari alkoksida silikon dan senyawa logam. Metode lainnya adalah metode mikroemulsi. Pada metode ini, surfaktan non ionik digunakan di dalam pembentukan *inverse microemulsion* untuk pembuatan nanopartikel magnetik, dan silika akan terbentuk di sekitar nanopartikel magnetik melalui hidrolisis dan kondensasi tetraetil ortosilikat (TEOS) (Deng, 2005). Tampak bahwa ketiga metode sintesis nanopartikel magnetik bersalut silika tersebut menggunakan alkoksida yang harganya relatif mahal. Sintesis nanopartikel magnetik bersalut silika dalam penelitian ini menggunakan larutan (*Water Glass*) yang merupakan bahan yang murah dan ramah lingkungan sebagai *sumber silika*. Larutan sekaligus bertindak sebagai elektrolit pendukung untuk meningkatkan konduktivitas larutan serta sebagai agen pendispersi untuk mendistribusikan partikel sedemikian sehingga mencegah terjadinya agglomerasi dan diperoleh partikel yang *monodisperse*.



Gambar 1 Sketsa magnetite bersalut silika yang terfungsionalisasi permukaan

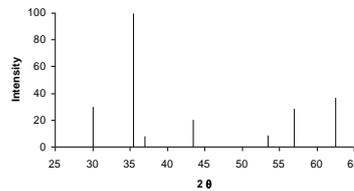
Dalam penelitian ini juga dipelajari pengaruh tegangan/rapat arus dan konsentrasi silika terhadap kristalinitas dan ukuran partikel. Tegangan/rapat arus berpengaruh positif terhadap laju pembentukan magnetite. Dengan demikian kristalinitas dan ukuran partikel makin bertambah dengan meningkatnya voltase/rapat arus. Sebaliknya karena sifat silika yang amorf, maka peningkatan konsentrasi silika akan menurunkan kristalinitas maupun ukuran partikel.

## 2. Bahan dan Metode Penelitian

Langkah-langkah dalam sintesis magnetite bersalut silika dengan metode elektrokimia adalah melakukan pelapisan besi pada elektroda dengan cara elektrolisis larutan 0,072 mol/L FeSO<sub>4</sub> dengan rapat arus 0,167 A/dm<sup>2</sup> pada suhu kamar. Proses pelapisan besi ini dilakukan selama 6 jam. Elektroda hasil elektroplating ini digunakan sebagai anoda dalam proses sintesis Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dengan mengalirkan arus DC pada sel elektrokimia pada suhu dan voltage/rapat arus (*current density*) bervariasi (15-25 V) dengan larutan dalam air demineralisasi dalam konsentrasi bervariasi (130-400 ppm) sebagai elektrolit. Rapat arus selama sintesis berlangsung diukur dengan multimeter digital dan direkam dengan komputer. Endapan yang dihasilkan dipisahkan dan dikeringkan untuk mendapatkan partikel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Partikel yang dihasilkan kemudian dianalisis dengan XRD, TEM, FTIR, dan BET.

Karakterisasi produk dengan metode *X-ray Diffraction* (XRD) dilakukan untuk mengidentifikasi produk dengan jalan membandingkan pola difraksi produk dengan pola difraksi standar Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 19-629) (Gambar

2). Hal ini sekaligus dikonfirmasi dengan spektrum FTIR yang menggambarkan serapan khas dari gugus fungsi atau ikatan yang ada dalam magnetite.



Gambar 2 Pola XRD standar  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS Card No. 19-629)

Morfologi produk dianalisis dengan mikroskop optik dengan metode *Transmission Electron Microscopy* (TEM). Sedangkan rata-rata diameter partikel magnetite ditentukan dengan metode Brunauer-Emmett-Taller (BET). Diameter partikel rata-rata dihitung dengan asumsi partikel berbentuk bulat (*sphere*) dan tidak berpori dengan rumus

$$\text{Diameter partikel} = \frac{6}{\rho \times a_s}$$

dengan  $\rho$  = densitas partikel magnetite =  $5127,58 \text{ kg/m}^3$   
 $a_s$  = *surface area* ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

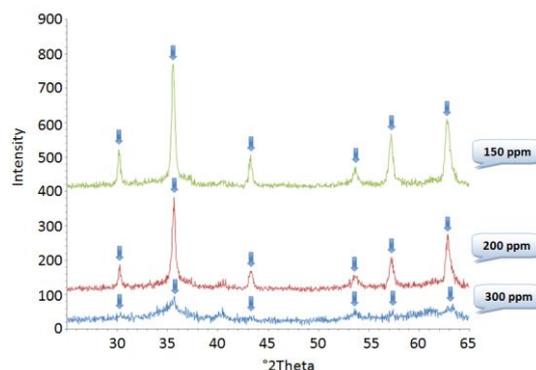
### 3. Hasil dan Pembahasan

Dengan metode elektrokimia sederhana dihasilkan nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bersalut silika yang berupa partikel berwarna hitam dan dapat ditarik oleh magnet seperti tampak pada Gambar 3.



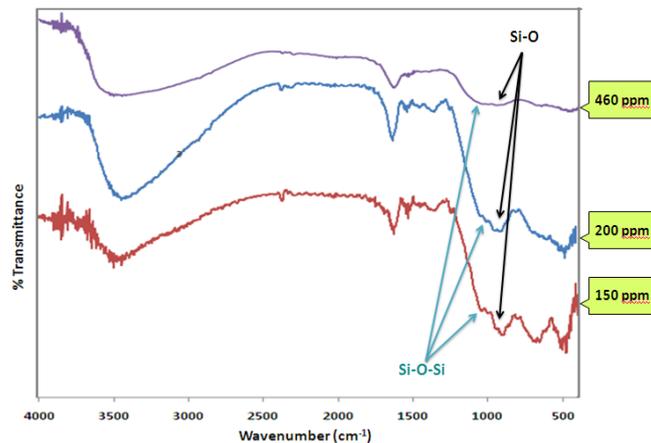
Gambar 3 Bubuk magnetite hasil sintesis

Pengaruh konsentrasi *sodium silikat* terhadap kristalinitas produk dapat dikaji melalui Gambar 4. Kesesuaian hasil XRD dengan pola standar magnetite (JCPDS no. card 19-629) menunjukkan bahwa partikel magnetite telah terbentuk. Hilangnya puncak  $\text{FeOOH}$ , mengindikasikan keberhasilan upaya stabilisasi magnetite yang dihasilkan. Berdasarkan Gambar 4 dapat disimpulkan bahwa kristalinitas semakin tinggi seiring dengan makin rendahnya konsentrasi sodium silikat sebagai elektrolit. Silika yang amorf menurunkan kristalinitas partikel.



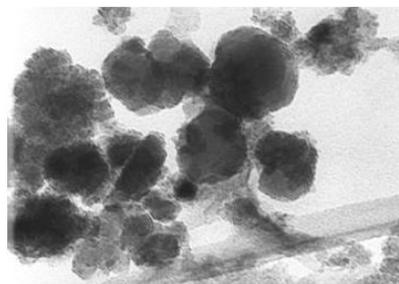
Gambar 4 Hasil analisis XRD untuk magnetite hasil sintesis pada tegangan 20 V

Identifikasi jenis ikatan dan gugus fungsi yang terdapat pada partikel magnetite hasil sintesis dilakukan analisis FTIR. Dari Gambar 5 dapat diidentifikasi vibrasi dari ikatan-ikatan dalam  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , yaitu pada angka gelombang 442 dan  $580\text{ cm}^{-1}$ . Tidak munculnya vibrasi gugus fungsi O-H dari senyawa  $\text{FeOOH}$  pada angka gelombang 1022,31 dan  $3176,87\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan tidak terdapatnya senyawa  $\text{FeOOH}$ . Selain itu, pelapisan magnetite oleh silika ditunjukkan oleh munculnya vibrasi yang bersesuaian dengan ikatan Si-O-Si pada angka gelombang 1000-1200 dan Si-O pada  $970\text{ cm}^{-1}$  (Sen dkk, 2008).



Gambar 5 Hasil analisis FTIR untuk magnetite yang disintesis pada tegangan 20 V

Untuk melihat lapisan silika pada permukaan magnetite dilakukan pencitraan dengan *transmission electron microscopy* (TEM) seperti ditunjukkan oleh Gambar 6 di bawah ini.



100 nm

Gambar 6 Citra TEM dari magnetite dengan kondisi sintesis konsentrasi *sodium silikat* 200 ppm pada 20 V

Pada gambar di atas, terlihat bahwa produk yang dihasilkan berupa bola. Tampak bayangan hitam (magnetite) yang terselimuti silika. Ukuran partikel 57 nm hingga 250 nm. Akan tetapi, karena jumlah partikel yang terlihat sedikit, sulit untuk mengetahui ukuran rata-rata partikel. Oleh karena itu, ukuran rata-rata dicari dengan menentukan luas permukaan spesifik (*surface area*) melalui metode Brunauer-Emmett-Teller *analysis* (BET).

Tabel 1 Hasil perhitungan diameter partikel magnetite dengan BET untuk tegangan 20 V

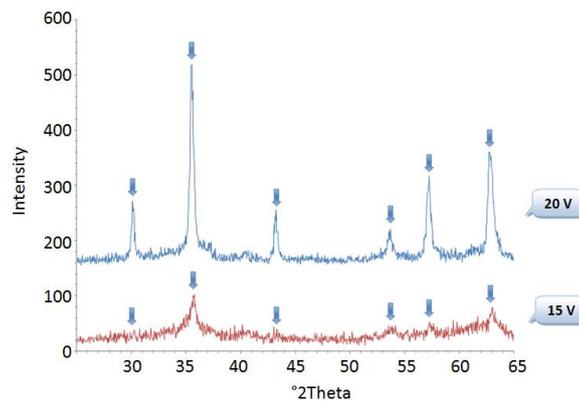
$[\text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{SiO}_2]$ , ppm	Surface area, $\text{m}^2/\text{g}$	Diameter partikel rata-rata, nm
150	117,237	9,981
200	134,957	8,670
0	51,824	22,579

Dari Tabel 1 dapat disimpulkan bahwa konsentrasi berpengaruh terhadap diameter partikel yang dihasilkan. Diameter partikel semakin kecil jika digunakan konsentrasi yang makin tinggi. Semakin besar konsentrasi, maka

tegangan permukaan menurun sesuai dengan sifat sodium silikat sebagai dispersant. Sebagai akibatnya, energi permukaan (surface energy) larutan berkurang sehingga pembentukan kristal berlangsung cepat dan membentuk kristal yang berukuran kecil (Myers, 2009). Jika hasil ini dibandingkan dengan kondisi sintesis tanpa sodium silikat, dapat diketahui bahwa partikel yang dihasilkan berukuran lebih besar, yakni mencapai 22 nm.

Pada dasarnya, konsentrasi sodium silikat dan tegangan memberikan kombinasi yang sangat menentukan karakteristik produk yang dihasilkan. Berdasarkan pengamatan yang dilakukan, sintesis dengan konsentrasi sodium silikat tinggi tanpa diikuti oleh pemberian tegangan yang juga tinggi akan menyebabkan produk yang dihasilkan cenderung berwarna coklat muda, bersifat amorf, dan tidak dapat ditarik oleh magnet. Selain itu, besarnya tegangan yang diberikan juga berpengaruh terhadap kecepatan reaksi pembentukan magnetite bersalut silika.

Untuk mengevaluasi kristalinitas dan komposisi dari magnetite yang dihasilkan dengan pemberian tegangan yang berbeda-beda, dilakukan uji XRD yang hasilnya dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7 Hasil analisis XRD untuk konsentrasi sodium silikat 150 ppm

Berdasarkan Gambar 7 dapat disimpulkan juga bahwa kristalinitas partikel akan cenderung semakin tinggi pada sintesis dengan menggunakan tegangan yang semakin besar, hal ini ditunjukkan dengan adanya puncak yang semakin tajam dan sempit. Pada tegangan yang lebih rendah, partikel akan cenderung bersifat amorf.

Ukuran rata-rata yang ditentukan dengan metode Brunauer-Emmett-Teller *analysis* (BET) tampak pada Tabel 2.

Tabel 2 Hasil perhitungan diameter partikel magnetite dengan BET untuk konsentrasi sodium silikat 200 ppm

Tegangan	Surface area, m <sup>2</sup> /g	Diameter partikel rata-rata, nm
15 V	203,397	5,753
20 V	134,957	8,670

Dari Tabel 2, terlihat bahwa sintesis dengan tegangan 15 V menghasilkan diameter partikel yang lebih kecil daripada 20 V.

### 3. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat dinyatakan hal-hal sebagai berikut:

- Telah disintesis partikel magnetite bersalut silika sebagai upaya stabilisasi partikel. Partikel yang dihasilkan berukuran di bawah 15 nm.
- Konsentrasi *sodium silikat* dan tegangan yang diberikan berpengaruh terhadap *crystallinity* dan ukuran produk. Kristalinitas dan ukuran partikel meningkat dengan makin tingginya voltase/rapat arus. Kristalinitas dan ukuran partikel magnetite menurun dengan makin tingginya konsentrasi .

### Ucapan Terima Kasih

Disampaikan kepada Dirjen Dikti Depdiknas atas proyek Hibah Fundamental yang telah mendanai penelitian ini.

### Daftar Pustaka

Cabrera, L., Gutierrez, S., Menendez, N., Morales, M.P., Herrasti, P.(2008). "Magnetite nanoparticles: electrochemical synthesis and characterization", *Electrochimica Acta*, **53**: 3436-3441.



- Deng, Y., Wang, C., Hu, J., Yang, W., Fu, S. 2005. “ Investigation of Formation of Silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel process approach. *Colloid and Surfaces*, 262, 87.
- Fajaroh, F.; Setyawan, H., Winardi, S., Widiyastuti (2009a) “Sintesis Nanopartikel *Magnetite* dengan Metode Elektrokimia Sederhana”, *Jurnal Nanosains dan Nanoteknologi Edisi Khusus*. 2009.
- Fajaroh, F.; Setyawan, H., Winardi, S., Widiyastuti (2009b) “Mekanisme Pembentukan Nanopartikel *Magnetite* secara Elektrokimia”, *Proceeding SNTKI Bandung 2009*. ISBN 978-979-98300-1-2
- Pankhurst, Q.A., Connolly, J., Jones, S.K., and Dobson, J; “Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **36**: R167-R181. 2003.
- Sen, T., Bruce, J.I., “Mesoporous silica-magnetite nanocomposites: Fabrication, characterisation and applications in biosciences”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **120**: 246-251. 2009.
- Socrates, G., “Infrared Characteristics Group Frequencies”, 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc. 1994.
- Teja, Aryn S. and Koh, Pei Yoong, “Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles”, *Progrees in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **xx**: 1-24. 2008.