

**KONTROL UKURAN DAN DISPERSITAS NANOPARTIKEL
BESI OKSIDA**

SKRIPSI

LUKMANUL HAKIM

0303030401



**Universitas Indonesia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Departemen Kimia
Depok
Desember 2008**

**KONTROL UKURAN DAN DISPERSITAS NANOPARTIKEL
BESI OKSIDA**

SKRIPSI

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana
Sains**

LUKMANUL HAKIM

0303030401



Universitas Indonesia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Departemen Kimia

Depok

Desember 2008

LEMBAR PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Lukmanul Hakim
NPM : 0303030401
Program Studi : Kimia
Judul Skripsi : Kontrol Ukuran dan Dispersitas Nanopartikel Besi Oksida

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI
DEPOK, DESEMBER 2008

Dr. Eng. Agus Haryono

Pembimbing I

Dr. Yoki Yulizar, M.Sc

Pembimbing II

Tanggal Lulus Ujian Sidang Sarjana:

Penguji I : Prof. Dr. Endang Asijati W, M.Sc (.....)

Penguji II : Dr. Ivandini Tribidasari, M.Sc (.....)

Penguji III : Drs. Ismunaryo M, M.Phil (.....)

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Allah swt yang telah memberikan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini. Salam teriring sholawat bagi Nabi Muhammad saw yang mengantarkan risalah yang suci ini hingga dapat menghantarkan umat manusia kepada sebuah peradaban yang mulia. Juga kepada keluarga dan sahabat-sahabatnya yang turut menopang perjuangan beliau dalam membentuk generasi emas peradaban manusia.

Penulis mengucapkan terima kasih yang setinggi-tingginya kepada kedua orang tua penulis atas do'a, cinta, kasih sayang, pendidikan, dan keteladanannya selama ini. Juga kepada kedua kakak penulis atas dukungan moril maupun materil serta semangat yang terus diberikan. Semoga Allah memberkahi.

Penulis juga mengucapkan terima kasih sebanyak-banyaknya kepada:

1. Bapak Dr. Eng. Agus Haryono atas bantuan dan kesediaannya untuk menerima penulis melakukan penelitian di PP Kimia LIPI. Juga atas saran dan masukannya yang memberikan suatu pemahaman yang benar-benar baru bagi penulis.
2. Bapak Dr. Yoki Yulizar yang telah menyempatkan waktunya yang sangat berharga untuk berdiskusi dan memberikan pemahaman tentang apa yang sedang penulis lakukan.

3. Ibu Dra. Helmiyati, M.Si selaku pembimbing akademik atas kesabaran dan nasihat-nasihatnya dalam membimbing penulis semenjak awal kuliah hingga kini.
4. Ibu Prof. Dr. Endang Asijati W, M.Sc, Ibu Dr. Ivandini Tribidasari, M.Sc, dan Bapak Drs. Ismunaryo M, M.Phil selaku penguji atas semua masukan dan bimbingannya selama ini.
5. Bapak dan Ibu dosen Departemen Kimia FMIPA UI beserta seluruh staf dan karyawannya.
6. Babeh Trisno dengan perpustakaan dan seluruh fasilitasnya.
7. Para penghuni lab. Polimer PP Kimia LIPI; Ibu Dewi Sondari, Mba Evi Triwulandari, mba mamie, mba yuli, pak edi, pak amal, randi dan teman seperjuangan dalam mengerjakan tugas akhir, ratih dan hesti. Terima kasih atas semua bantuan, hiburan, semangat, masukan, dan pendapatan yang diterima oleh penulis selama ini.
8. Saudara Tri Wahyudi dan mas Yogi atas bantuan dan dorongan semangatnya.
9. Bapak Dr. Nurul Taufiqurrahman, Nur Hendrasto, Syakir, Ismail, dan pengurus MNI lainnya atas bantuannya dalam mencetak skripsi penulis.
10. Bang Santo, Rizky, Moko yang telah bersedia membantu dan menampung penulis bila kemalaman.
11. Rekan-rekan veteran 2003: andi, redi, farid, dan novena... (akhirnya kita lulus juga).

12. Rekan-rekan insani 13: zainal, mustofa, erick, inggit, rina har, rina arist, dita, dan yang lainnya atas do'a dan dukungan semangatnya.
13. Rekan-rekan FIA 2003: prima, tami, heri, gunawan, fakhri, syarif, rangga, amsori, ari, hudan, jarot, makky, yugo.
14. Tim futsal 2003: andika, ali, hendri, hasbi, demmy, fahmi, leo, riki, rocky.
15. Rekan-rekan kimia angkatan 2003, 2004, 2005, 2006, dan 2007.

Akhir kata, penulis menyadari banyaknya kekurangan pada skripsi yang penulis susun, baik dari segi materi maupun penyajiannya. Walaupun demikian penulis sangat berharap skripsi ini dapat bermanfaat bagi perkembangan sains teknologi di masa mendatang.

Depok, Desember 2008

Penulis

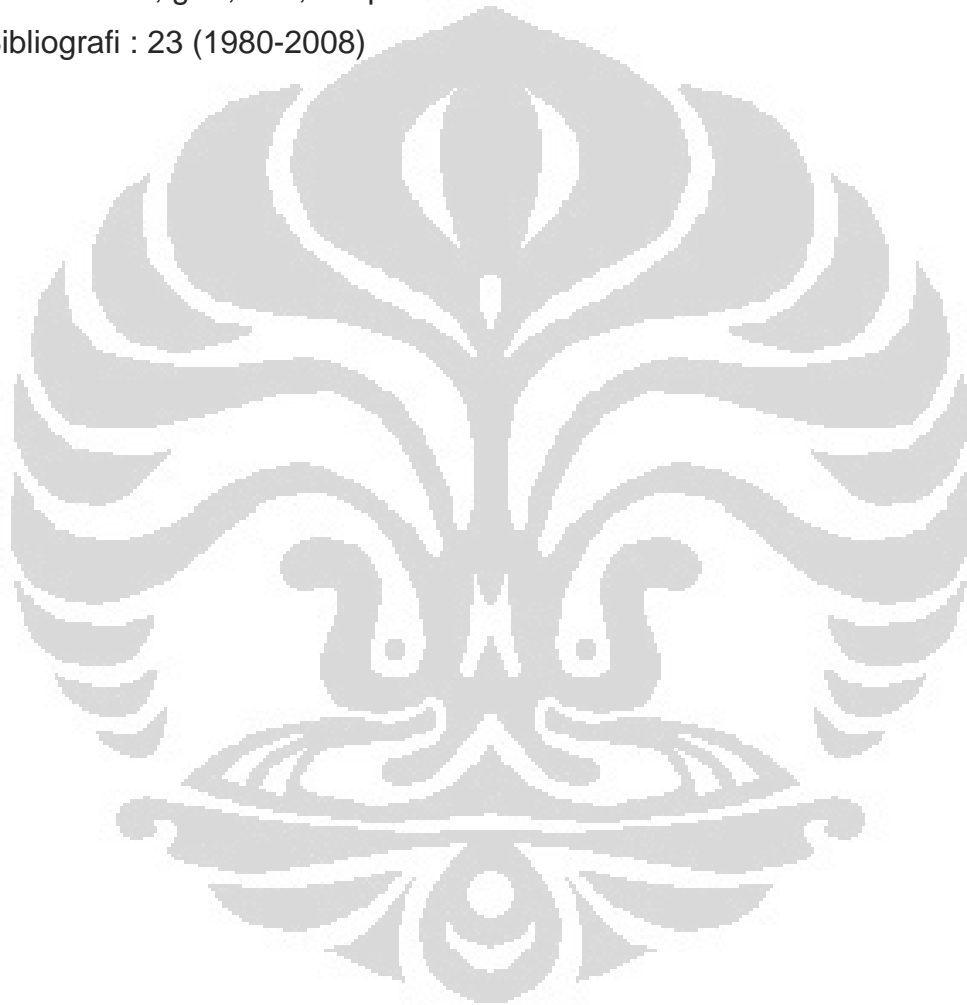
ABSTRAK

Nanoteknologi telah menjadi harapan dan tumpuan masyarakat dunia untuk menunjang teknologi masa depan. Material nanopartikel biasanya menunjukkan sifat elektrik, optik, magnetik dan kimia yang sangat unik yang tidak diperoleh pada material bulknya. Terutama besi oksida dan ferrite memperlihatkan sifat yang sangat menarik karena kepentingan teknologinya dalam nanoteknologi pada pasar informasi, agen kontras MRI, dan ferrofluida. Akan tetapi nanopartikel memiliki kecenderungan untuk saling beragregasi. Sehingga diperlukan senyawa tertentu untuk melapisinya. Dalam penelitian ini, nanopartikel besi oksida disintesis menggunakan asam oleat dan asam laurat sebagai molekul pelapis. Pembuatan nanopartikel besi oksida menggunakan metode dekomposisi termal dengan prekursor besi(III) asetilasetonat, $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Garam $\text{Fe}(\text{III})$ terlebih dahulu direduksi oleh alkohol menjadi $\text{Fe}(\text{II})$ yang kemudian diikuti dengan dekomposisi pada suhu tinggi. Asam oleat dan asam laurat bertindak sebagai molekul pelapis (*capping reagent*) yang berfungsi untuk melapisi permukaan nanopartikel dan mencegah agregasi nanopartikel besi oksida. Spektra *fourier transform infrared* (FTIR) menunjukkan bahwa molekul asam oleat teradsorpsi pada permukaan nanopartikel magnetite. Analisis dengan *scanning electron microscopy* (SEM) menggambarkan asam oleat melapisi partikel dengan isolasi dan memiliki dispersibilitas yang baik. Pengukuran dengan *particle size analyzer* menghasilkan nanopartikel besi oksida dengan ukuran 23.3 nm.

Kata kunci: Nanopartikel, Nanopartikel besi oksida, Molekul pelapis, Kontrol ukuran nanopartikel

xv + 59 hlm.; gbr.; tab.; lamp.

Bibliografi : 23 (1980-2008)



DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	ii
KATA PENGANTAR	iii
ABSTRAK	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Tujuan	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Nanopartikel	5
2.2 <i>Magnetite</i>	11
2.3 Asam lemak	13
2.3.1 Asam oleat	15
2.3.2 Asam laurat	15
2.4 Fourier Transform InfraRed Spectrophotometer	16
2.5 SEM (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)	19

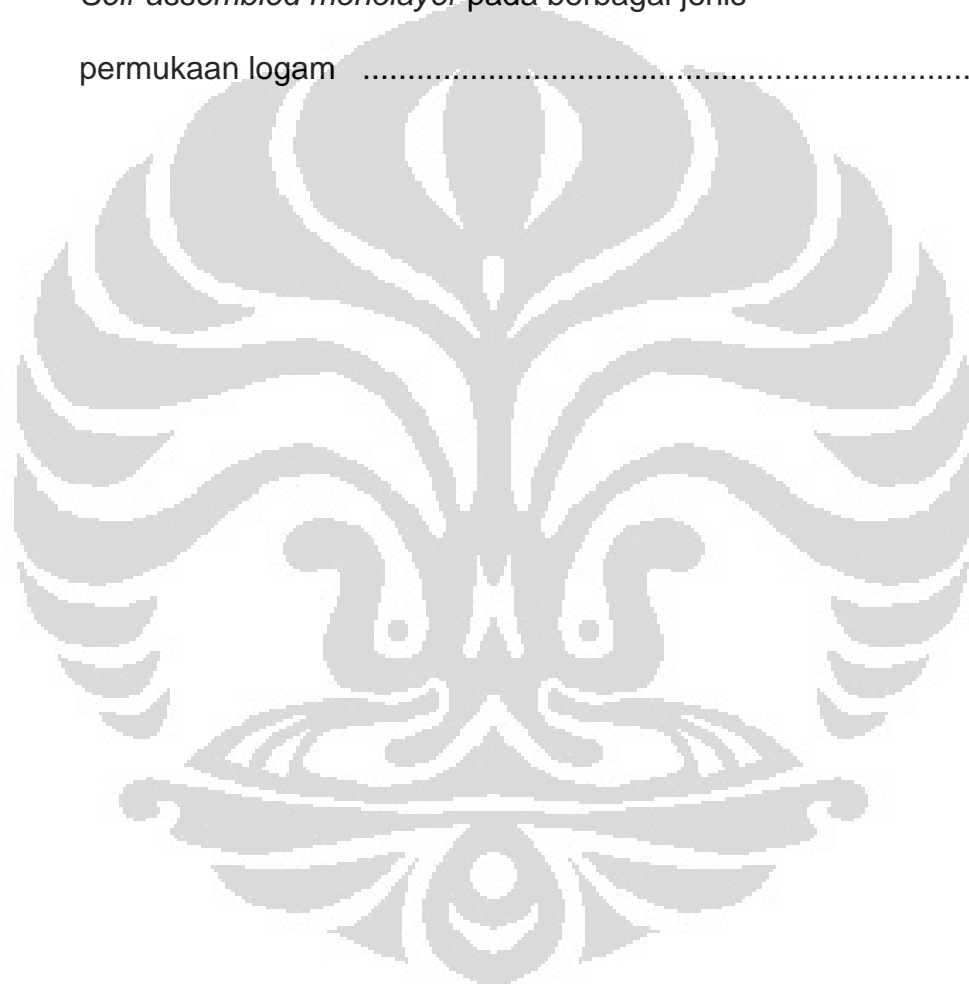
BAB III METODE PENELITIAN	22
3.1 Peralatan dan Bahan	22
3.1.1 Peralatan	22
3.1.2 Bahan	23
3.2 Prosedur kerja	23
3.2.1 Pembuatan nanopartikel Fe ₃ O ₄	23
3.2.1.1 Menggunakan pelapis asam oleat	23
3.2.1.2 Menggunakan pelapis asam laurat	24
3.2.1.3 Tanpa menggunakan molekul pelapis	25
3.2.2 Bagan kerja	27
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	28
4.1 Pembuatan nanopartikel Fe ₃ O ₄	28
4.1.1 Menggunakan pelapis asam oleat	28
4.1.1.1 Variasi waktu reaksi	28
4.1.1.2 Variasi suhu reaksi	36
4.1.2 Menggunakan pelapis asam laurat	38
4.1.3 Ilustrasi reaksi pembentukan nanopartikel Fe ₃ O ₄	40
4.1.4 Tanpa menggunakan molekul pelapis	40
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	41
5.1 Kesimpulan	41
5.2 Saran	42
DAFTAR PUSTAKA	43
LAMPIRAN	47

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Nanopartikel besi oksida sebagai pengantar obat anti kanker	8
2.2 Skema metode pembentukan nanopartikel besi oksida	9
2.3 Mineral magnetite dari Kola Peninsula, Rusia	13
2.4 Struktur molekul asam oleat	15
2.5 Struktur molekul asam laurat	16
4.1 Spektra FTIR asam oleat murni dan nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi oleh asam oleat pada waktu 25 menit	29
4.2 Spektra FTIR asam oleat murni dan nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi oleh asam oleat pada waktu 30 menit	31
4.3 Spektra FTIR asam oleat murni dan nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi oleh asam oleat pada waktu 40 menit	33
4.4 Grafik ukuran nanopartikel besi oksida terhadap waktu	34
4.5 Foto SEM nanopartikel magnetite, waktu reaksi; (a) 40 menit; (b) 30 menit; (c) 25 menit	35
4.6 Grafik ukuran nanopartikel besi oksida terhadap suhu reaksi	37
4.7 Foto SEM nanopartikel magnetite, pada suhu; (a) 150°C ; (b) 200°C ; (c) 265°C	38
4.8 Spektrum FTIR nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi asam laurat	39
4.9 Ilustrasi reaksi pembentukan nanopartikel Fe_3O_4	40

DAFTAR TABEL

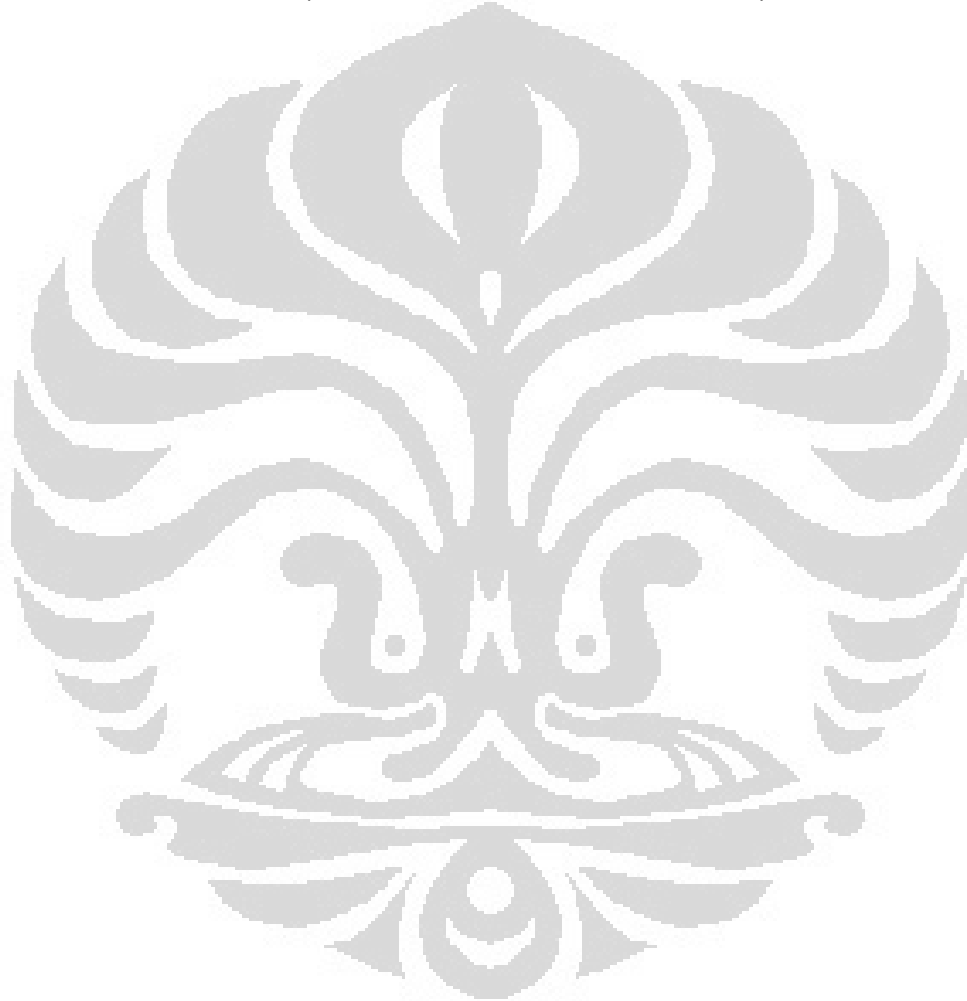
Tabel	Halaman
2.1 Spesifikasi senyawa organik yang berinteraksi <i>Self-assembled monolayer</i> pada berbagai jenis permukaan logam	6



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Spektrum nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi asam oleat pada waktu 25 menit	47
2. Spektrum nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi asam oleat pada waktu 30 menit	48
3. Spektrum nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi asam oleat pada waktu 40 menit	49
4. Spektrum nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi asam oleat pada suhu 150°C	50
5. Spektrum nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi asam oleat pada suhu 200°C	51
6. Kurva hasil <i>particle size analyzer</i> nanopartikel Fe_3O_4 pada waktu 25 menit	52
7. Kurva hasil <i>particle size analyzer</i> nanopartikel Fe_3O_4 pada waktu 30 menit	53
8. Kurva hasil <i>particle size analyzer</i> nanopartikel Fe_3O_4 pada waktu 40 menit	54
9. Kurva hasil <i>particle size analyzer</i> nanopartikel Fe_3O_4 pada suhu 150°C	55
10. Kurva hasil <i>particle size analyzer</i> nanopartikel Fe_3O_4 pada suhu 200°C	56

11. Kurva hasil <i>particle size analyzer</i> nanopartikel Fe ₃ O ₄ pada suhu 265 ⁰ C	57
12. Gambar SEM (Hitachi TM 1000)	58
13. Gambar alat FTIR (IRPrestige-21, Shimadzu)	58
14. Gambar alat PSA (Beckman Coulter Delsa-nano S)	59



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Nanoteknologi telah menjadi harapan dan tumpuan masyarakat dunia untuk menunjang teknologi masa depan. Dengan desain material pada skala nano, sifat-sifat material tersebut akan dapat dikontrol dengan mudah, bahkan sampai pada sifat-sifat baru yang selama ini belum pernah dikenal. Hal ini membuat nanopartikel sangat disukai untuk diaplikasikan pada berbagai bidang teknologi.

Nanoteknologi digambarkan sebagai desain dan pembuatan material, alat-alat dan sistem dengan kontrol pada ukuran nanometer. Upaya mengontrol struktur 2-dimensi atau 3-dimensi pada skala molekul merupakan intisari nanoteknologi dan ilmu material. Nanoteknologi diaplikasikan secara luas dalam berbagai bidang ilmu yang saling berkaitan, antara lain bidang ilmu kimia, fisika, farmasi, dan biologi untuk pengembangan biomedika. Material nanopartikel biasanya menunjukkan sifat elektrik, optik, magnetik dan kimia yang sangat unik yang tidak dapat diperoleh pada material *bulk*-nya. Terutama besi oksida dan ferrite yang memperlihatkan sifat yang sangat

menarik karena kepentingan teknologinya dalam nanoteknologi pada pasar informasi, agen kontras MRI dan ferrofluida.¹

Nanoteknologi menawarkan peluang baru yang sangat menarik untuk berbagai bidang biomedika. Nanopartikel magnetik yang biokompatibel menjanjikan dalam aplikasinya di berbagai bidang biomedika sebagai *imaging*, penanda, sensor maupun pemisah. Penggunaan momen magnetik yang tinggi dan nanopartikel yang monodispersif secara signifikan meningkatkan kontras pada MRI, mengurangi konsentrasi partikel magnetik yang diperlukan untuk pemisahan sel, dan memungkinkan penyampaian obat lebih aman.²

Nanopartikel magnetik telah dipelajari dan diaplikasikan secara luas dalam bidang biomaterial. Sebagai contoh adalah nanopartikel besi oksida yang dibuat dari magnetit (Fe_3O_4) maupun maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dapat digunakan sebagai agen kontras untuk *magnetic resonance imaging* (MRI), yang terus berkembang menjadi produk hasil modifikasi dari superparamagnetik besi oksida untuk kaitannya dalam dunia kesehatan. Nanopartikel besi oksida sebagai agen kontras MRI pertama kali diperkenalkan pada pertengahan 1980-an yang menunjukkan sifat sebagai superparamagnetik.

Besi oksida mempunyai daerah kristal dengan spin-spin yang tidak berpasangan. Dibandingkan dengan partikel magnetik berukuran mikrometer dan kelat dari ion paramagnetik, nanopartikel magnetik jauh lebih efisien. Penggunaan nanopartikel feromagnetik dan superparamagnetik sebagai

agen kontras dapat meningkatkan relaksivitas proton lebih dari sepuluh kali lipat.³

Nanopartikel mempunyai kecenderungan untuk kembali saling beragregasi satu sama lain membentuk material *bulk* seperti semula. Pencegahan agregasi antar nanopartikel dapat dilakukan dengan penambahan suatu material atau molekul pelapis partikel yang menghindarkan terjadinya agregasi tersebut. Masing-masing jenis nanopartikel logam hanya dapat dilapisi oleh jenis partikel tertentu, seperti Au dan Ag yang hanya dapat dilapisi oleh molekul yang memiliki gugus thiol. Au berikatan dengan thiol membentuk ikatan sulfida yang cukup kuat dan stabil. Nanopartikel CdSe dan CdS dapat dilapisi oleh molekul TOPO, sejenis senyawa fosfor, sedangkan nanopartikel SiO₂ dan TiO₂ dapat dilapisi oleh molekul yang memiliki gugus hidroksil (-OH).

Pembuatan nanopartikel magnetite Fe₃O₄ yang telah dilakukan sebelumnya terbagi atas dua metode, yaitu metode temperatur rendah dan metode temperatur tinggi. Metode temperatur rendah sudah dikenal sejak lama dan biasanya digunakan untuk membuat larutan magnetik. Kekurangan dari metode ini adalah dispersitas dan ukuran dari nanopartikel yang dihasilkan terlalu lebar, yaitu di atas 30 nm. Tetapi penelitian yang dilakukan oleh Moumen et al. dan Ridwan et al. menunjukkan bahwa dengan menggunakan metode temperatur rendah juga bisa didapatkan nanopartikel berukuran di bawah 20 nm dengan mengatur secara stoikiometrik komposisi reaktannya maupun dengan menambahkan molekul dengan berat molekul

rendah atau dengan polimer. Metode yang lainnya adalah dengan dekomposisi termal. Metode termal pun menghasilkan nanopartikel dengan ukuran 20 nm-30 nm dengan dispersitas yang lebar. Hal ini dapat kita lihat pada penelitian yang dilakukan oleh Alex J. Baker et al. Untuk mengatasinya diperlukan cara agar molekul nanopartikel besi yang telah terbentuk tidak melakukan agregasi satu dengan lainnya.

Kontrol ukuran dan dispersitas dari nanopartikel magnetite telah dilakukan oleh Zhang et al., William Yu et al., dan Alex J. Baker et al. dengan menggunakan metode dekomposisi termal.^{8,14,18} Sebagai tambahan dari metode tersebut maka diperlukan senyawa pelapis agar ukuran dan dispersitasnya tidak terlalu lebar karena senyawa pelapis tersebut melindungi nanopartikel magnetite dari agregasi antar sesamanya. Dalam penelitian ini akan dilakukan kontrol ukuran dan dispersitas nanopartikel besi oksida dengan menggunakan senyawa asam oleat dan asam laurat sebagai molekul pelapisnya.

1.2 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis nanopartikel besi oksida dengan menggunakan senyawa asam oleat dan asam laurat sebagai molekul pelapis. Selanjutnya mempelajari pengaruh molekul pelapis (*capping reagent*) terhadap ukuran dan dispersitas nanopartikel besi oksida yang terbentuk.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Nanopartikel

Nanopartikel adalah sebutan untuk partikel logam maupun polimer dalam ukuran skala nanometer, yakni ukuran antara 1-100 nm. Nanopartikel menjadi sangat menarik untuk menjadi objek penelitian karena peranannya sebagai jembatan antara material *bulk* dengan struktur atomik atau molekular. Nanopartikel dengan ukurannya yang sangat kecil memiliki sifat fisik yang berbeda namun lebih menarik dibandingkan dengan material *bulk*-nya. Hal ini pula yang menjadikan nanopartikel sangat disukai untuk diaplikasikan pada berbagai bidang teknologi.

Partikel nano memiliki kecenderungan untuk kembali saling beragregasi satu dengan yang lainnya membentuk material *bulk* seperti semula. Sehingga diperlukan material atau molekul pelapis yang dapat menghindarkan nanopartikel dari agregasi tersebut. Masing-masing jenis partikel logam memiliki kekhususan tersendiri terhadap jenis molekul yang dapat melapisinya. Seperti dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Spesifikasi senyawa organik yang berinteraksi *Self-assembled monolayer* pada berbagai jenis permukaan logam.

No.	Logam	Senyawa
1.	Au	Senyawa thiol, disulfida
2.	Ag	Senyawa thiol, disulfida
3.	SiO ₂	Senyawa siloksan
4.	Si	Senyawa silil dan silksan
5.	GaAs	Senyawa thiol
6.	Cu	Senyawa thiol
7.	Pt	Senyawa thiol dan nitril
8.	Oksida logam	Senyawa karboksilat
9.	CdSe	Senyawa fosfat

Secara garis besar, sintesis nanopartikel logam dapat dilakukan dengan metode *top down* (fisika) dan metode *bottom up* (kimia). Metode fisika (*top down*) yaitu dengan cara memecah padatan logam menjadi partikel-partikel kecil berukuran nano. Sedangkan metode kimia (*bottom up*) dilakukan dengan cara menumbuhkan partikel-partikel nano mulai dari atom logam yang didapat dari prekursor molekular atau ionik. Sintesis nanopartikel logam dengan metode kimia dilengkapi dengan penggunaan surfaktan atau polimer yang membentuk susunan teratur (*self-assembly*) pada permukaan nanopartikel logam. Bagian surfaktan atau polimer yang hidrofob langsung teradsorpsi pada permukaan nanopartikel dan bagian hidrofilnya berada pada

bulk larutan. Bahan organik tersebut (surfaktan dan polimer) dapat mengontrol kecepatan reduksi dan agregasi nanopartikel logam.⁴

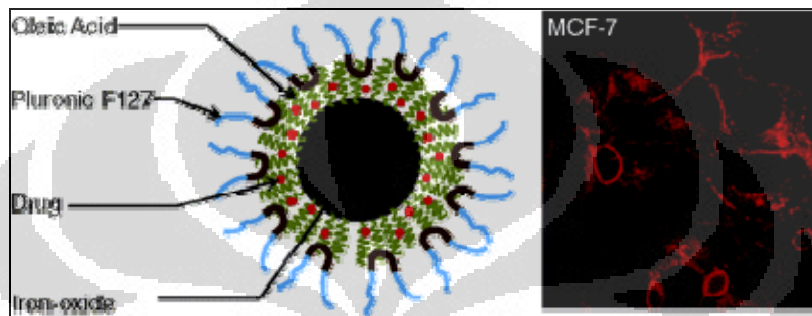
Nanopartikel logam mempunyai struktur 3 dimensi berbentuk seperti bola (solid). Partikel ini dibuat dengan cara mereduksi ion logam menjadi logam yang tidak bermuatan lagi (nol). Reaksi yang terjadi sebagai berikut:



M^{n+} adalah ion logam yang akan dibuat menjadi nanopartikel. Contoh: Au, Pt, Ag, Pd, Co, Fe. Sedangkan contoh dari zat pereduksi adalah natrium sitrat, borohidrat, NaBH_4 dan alkohol. Proses ini terjadi dengan adanya transfer elektron dari zat pereduksi menuju ion logam. Faktor yang mempengaruhi dalam sintesis nanopartikel antara lain konsentrasi reaktan, molekul pelapis (*capping reagent*), temperatur, dan pengadukan.

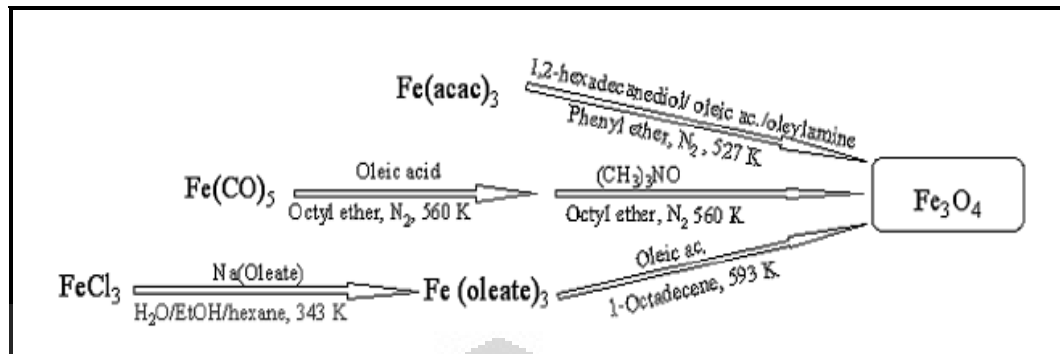
Nanopartikel logam memiliki sifat elektronik dan sifat kimia yang unik, dikarenakan oleh luas permukaan nanopartikel dan konfigurasi elektronnya. Ukuran nanopartikel berhubungan langsung dengan bandgap elektron, sehingga kontrol ukuran nanopartikel beserta distribusi lokasinya menjadi sangat penting untuk dilakukan penelitian. Sementara itu nanopartikel logam sangat mudah beragregasi satu dengan yang lainnya sehingga diperlukan upaya untuk melindungi nanopartikel tersebut dengan pelapisan menggunakan senyawa tertentu. Metode pelapisan yang kian hari kian berkembang, memungkinkan kita untuk sekaligus mencangkokkan senyawa

dengan fungsi khusus sesuai dengan aplikasi yang diinginkan. Aplikasi dari nanopartikel sendiri sangat bervariasi dari optoelektronika, sensor sampai ke katalis dan bahan obat. Seperti yang diperlihatkan pada Gambar 2.1 di bawah ini.



Gambar 2.1 Nanopartikel besi oksida sebagai pengantar obat anti kanker⁵

Pembuatan nanopartikel Fe_3O_4 selama ini banyak digunakan metode klasik antara lain dengan metode pengendapan bersama antara ion ferrous (Fe^{2+}) dan ferric (Fe^{3+}) dengan basa (NaOH atau NH_4OH) pada larutan air. Metode yang lain adalah metode dekomposisi termal larutan alkali Fe^{3+} pada hidrazin, serta metode dekomposisi sonikasi garam $\text{Fe}(\text{II})$ terhidrolisa diikuti dengan perlakuan pemanasan. Ketiga metode di atas masih memiliki kekurangan, antara lain keterbatasan pH larutan yang digunakan pada saat reaksi. Kontrol ukuran nanopartikel yang berdiameter kecil masih sulit dilakukan dengan metode ini.



Gambar 2.2 Skema metode pembentukan nanopartikel besi oksida⁶

Penelitian terbaru oleh S. Sun dan H. Zheng adalah metode terbaru untuk mendapatkan nanopartikel $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ dan Fe_3O_4 dengan ukuran partikel yang seragam (*monodisperse*) dan mudah diatur. Nanopartikel $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ diperoleh dengan dekomposisi langsung FeCup_3 atau $\text{Fe}(\text{CO})_5$ diikuti dengan reaksi oksidasi. Sedangkan nanopartikel Fe_3O_4 diperoleh dengan preparasi suhu tinggi (265°C) $\text{Fe}(\text{acac})_3$.⁷ Sebagai *capping reagent* (molekul pelapis nanopartikel) digunakan molekul asam oleat dan oleil amin dari turunan minyak sawit. Molekul komponen dan turunan minyak sawit ini membantu kelarutan dalam reaksi pembentukan nanopartikel, dan sekaligus melapisi nanopartikel yang terbentuk untuk menghindari agregasi, oksidasi dan degradasi nanopartikel. Mekanisme pembentukan nanopartikel ini dimulai dengan reduksi alkohol (1,2-heksadekanadiol) garam $\text{Fe}(\text{II})$, diikuti dengan dekomposisi pada suhu tinggi.

Keseragaman ukuran partikel dipengaruhi oleh laju pemanasan. Ketika laju pemanasannya dinaikkan nukleasi akan lebih homogen dan reaksi

menjadi lebih cepat. Pertumbuhan yang homogen akan menghasilkan nanopartikel yang homogen pula sehingga distribusi ukurannya menjadi lebih seragam. Laju pemanasan optimum terjadi pada 35⁰C/menit.

Senyawa karboksilat banyak digunakan sebagai molekul pelapis nanopartikel besi oksida. Ukuran dan keseragaman ukuran sangat bergantung pada kuatnya interaksi antara besi oksida dengan surfaktannya/molekul pelapis. Interaksi terjadi antara besi oksida dengan gugus karboksilatnya melalui mekanisme ikatan momen dipol/kovalen. Semakin panjang rantai atom C pada senyawa karboksilat maka kekuatan momen dipolnya semakin berkurang yang akan berakibat pada berkurangnya interaksi surfaktan dengan besi oksida. Senyawa karboksilat yang memiliki rantai karbon pendek juga tidak efektif sebagai molekul pelapis karena momen dipolnya terlalu besar.

Pada rasio molar 1:1 ukuran nanopartikel besi adalah 4 nm, tetapi kualitas bentuknya buruk karena kurangnya surfaktan sehingga energi permukaannya tinggi. Pada rasio molar 1:2 ukuran partikel sekitar 7 nm dengan kualitas partikel yang baik tetapi distribusi ukurannya masih lebar. Pada rasio molar 1:3 kualitas partikel besi yang dihasilkan bagus dan ukuran partikelnya 7 nm dengan distribusi ukuran yang seragam. Hal ini disebabkan karena energi permukaannya minimum dan interaksi antara surfaktan dan besi oksida maksimum. Untuk rasio molar yang lebih besar, yakni 1:5, nanopartikel tidak terbentuk karena surfaktan akan menghalangi proses nukleasi.

Sintesis nanopartikel Fe_3O_4 dengan menggunakan trioktilamin dan asam heptanoat sebagai molekul pelapis menghasilkan distribusi ukuran partikel yang relatif sempit (20-30 nm). Sedangkan yang tidak menggunakan asam heptanoat diperoleh distribusi partikel yang lebih lebar (40-50 nm). Penggunaan asam heptanoat yang merupakan asam lewis membuat interaksi asam heptanoat dengan besi oksida lebih kuat sehingga dapat memperlambat pertumbuhan kristal dan mencegah agregasi. Sifat kristal dengan menggunakan asam heptanoat lebih besar karena terbentuknya *single* kristalin. Sedangkan bila tidak menggunakan asam heptanoat maka pertumbuhan kristal akan semakin cepat karena trioktilamin sendiri mempunyai afinitas yang kecil sehingga tidak berinteraksi dengan kuat. Selain itu ketiadaan asam heptanoat sebagai *capping reagent* menyebabkan terjadinya agregasi antar partikel besi oksida yang telah terbentuk akibat adanya gaya van der Waals dan gaya magnetik antar besi oksida itu sendiri dan dapat terjadi kerusakan antar muka akibat tingginya energi permukaan. Sifat magnetik pada nanopartikel Fe_3O_4 yang tidak dilapisi asam heptanoat juga lebih kecil. Hal ini disebabkan karena terbentuknya polikristalin yang terjadi akibat tidak terkontrolnya pertumbuhan kristal.⁸

2.2 Magnetite⁹

Magnetite adalah mineral ferimagnetik (Gambar 2.3), dengan rumus kimia Fe_3O_4 , yang merupakan salah satu oksida besi dan termasuk ke dalam

kelompok spinel. Nama kimia dari magnetite berdasarkan IUPAC adalah besi (II,III) oksida sedangkan nama umumnya adalah ferrous-feric oksida. Rumus kimia magnetite juga biasa dituliskan sebagai $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$, dimana satu bagian adalah *wustite* (FeO) dan bagian yang lainnya adalah *hematite* (Fe_2O_3). Yang menunjukkan perbedaan tingkat oksida besi dalam satu struktur.

Magnetit dapat dipreparasi dalam laboratorium sebagai ferrofluida dengan metode Massart, yakni dengan cara mencampurkan besi (II) klorida (FeCl_2) dan besi (III) klorida (FeCl_3) dalam larutan alkali (NaOH). Magnetit juga dapat disintesis dengan metode kopresipitasi kimia dengan membuat larutan 0.1 M yang terdiri dari $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dengan agitasi mekanik sekitar 2000 rpm. Rasio molar dari $\text{FeCl}_3:\text{FeCl}_2$ adalah 2:1. Larutan dipanaskan pada suhu 70°C dan kondisi pengadukan dinaikkan sampai 7500 rpm. Larutan ammonium hidroksida (10% volum) ditambahkan secara perlahan dan dengan segera akan terbentuk *dark precipitate* yang merupakan nanopartikel magnetit.



Gambar 2.3 Mineral magnetite dari Kola Peninsula, Rusia

2.3 Asam lemak¹⁰

Asam lemak, bersama-sama dengan gliserol, merupakan penyusun utama minyak nabati atau lemak dan merupakan bahan baku untuk semua lipida pada makhluk hidup. Asam ini mudah dijumpai dalam minyak masak (goreng), margarin, atau lemak hewan dan menentukan nilai gizinya. Secara alami, asam lemak bisa berbentuk bebas (karena lemak yang terhidrolisis) maupun terikat sebagai [gliserida](#).

Asam lemak tidak lain adalah [asam alkanoat](#) atau asam karboksilat berderajat tinggi (rantai C lebih dari 6). Karena berguna dalam mengenal cirinya, asam lemak dibedakan menjadi asam lemak jenuh dan asam lemak tak jenuh. Asam lemak jenuh hanya memiliki [ikatan tunggal](#) di antara [atom-atom karbon](#) penyusunnya, sementara asam lemak tak jenuh memiliki paling sedikit satu [ikatan ganda](#) di antara atom-atom karbon penyusunnya.

Asam lemak merupakan [asam lemah](#), dan dalam air terdisosiasi sebagian. Umumnya berfase cair atau padat pada suhu ruang (27° Celsius). Semakin panjang rantai C penyusunnya, semakin mudah membeku dan juga semakin sukar larut.

Asam lemak jenuh bersifat lebih stabil (tidak mudah bereaksi) daripada asam lemak tak jenuh. Ikatan ganda pada asam lemak tak jenuh mudah bereaksi dengan oksigen (mudah teroksidasi). Karena itu, dikenal istilah [bilangan oksidasi](#) bagi asam lemak.

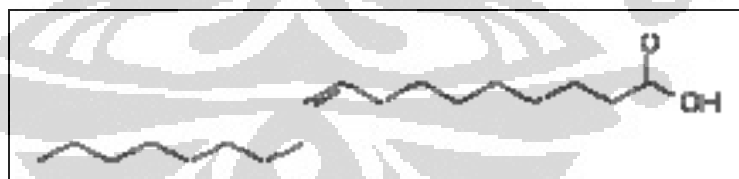
Keberadaan ikatan ganda pada asam lemak tak jenuh menjadikannya memiliki dua bentuk: [cis](#) dan [trans](#). Semua asam lemak nabati alami hanya memiliki bentuk *cis* (dilambangkan dengan "Z", singkatan dari [bahasa Jerman zusammen](#)). Asam lemak bentuk *trans* (*trans fatty acid*, dilambangkan dengan "E", singkatan dari bahasa Jerman *entgegen*) hanya diproduksi oleh sisa metabolisme hewan atau dibuat secara sintesis. Akibat polarisasi atom H, asam lemak *cis* memiliki rantai yang melengkung. Asam lemak *trans* karena atom H-nya berseberangan tidak mengalami efek polarisasi yang kuat dan rantainya tetap relatif lurus.

[Ketengikan](#) (*rancidity*) terjadi karena asam lemak pada suhu ruang dirombak akibat [hidrolisis](#) atau [oksidasi](#) menjadi [hidrokarbon](#), [alkanal](#), atau [keton](#), serta sedikit [epoksi](#) dan [alkohol](#) ([alkanol](#)). Bau yang kurang sedap muncul akibat campuran dari berbagai produk ini.

2.3.1 Asam oleat^{11,12}

Asam oleat atau asam Z- Δ 9-oktadekenoat merupakan [asam lemak tak jenuh](#) yang banyak dikandung dalam minyak [zaitun](#). Asam ini tersusun dari 18 atom C dengan satu ikatan rangkap di antara atom C ke-9 dan ke-10. Selain dalam minyak zaitun (55-80%), asam lemak ini juga terkandung dalam minyak [bunga matahari](#) kultivar tertentu, minyak [raps](#), serta minyak biji anggur.

Asam oleat memiliki rumus kimia: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (seperti terlihat pada Gambar 2.4). Asam lemak ini pada suhu ruang berupa cairan kental dengan warna kuning pucat atau kuning kecokelatan. Asam dengan rumus molekul $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ini memiliki aroma yang khas. Ia tidak larut dalam air, larut dalam metanol, titik leburnya 15.3°C dan titik didihnya 360°C . Asam oleat memiliki berat molekul 282.4614 g/mol dan densitas 0.895 g/mL.



Gambar 2.4 Struktur molekul asam oleat

2.3.2 Asam laurat¹³

Asam laurat atau asam dodekanoat adalah [asam lemak jenuh](#) berantai sedang (*middle-chained fatty acid*, MCFA) yang tersusun dari 12 atom [C](#).

Sumber utama asam lemak ini adalah [minyak kelapa](#), yang dapat mengandung 50% asam laurat, serta [minyak biji sawit](#) (*palm kernel oil*). Sumber lain adalah susu sapi dan susu kambing.

Asam laurat memiliki titik lebur 44°C dan titik didih 225°C sehingga pada suhu ruang berwujud padatan berwarna putih, dan mudah mencair jika dipanaskan. Asam laurat memiliki rumus kimia: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, berat molekul 200,3 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densitas 0.880 g/cm^3 , titik leleh 44-46 °C, dan titik didih 298.9 °C. Asam ini larut dalam pelarut polar, misalnya [air](#), juga larut dalam [lemak](#) karena [gugus hidrokarbon](#) ([metil](#)) di satu ujung dan gugus [karboksil](#) di ujung lain (Gambar 2.5). Perilaku ini dimanfaatkan oleh industri pencuci, misalnya pada [sampo](#). Natrium laurilsulfat adalah turunan yang paling sering dipakai dalam industri sabun dan sampo.

Pada industri kosmetik, asam laurat ini berfungsi sebagai pengental, pelembab dan pelembut.



Gambar 2.5 Struktur molekul asam laurat

2.4 Fourier Transform InfraRed Spectrophotometer^{14,15}

Spektrofotometer terdiri dari radiasi pemancar cahaya inframerah. Cahaya ini terpecah ke dalam dua *beam* (cahaya) dalam intensitas yang

sama, dan salah satu berkas cahaya akan melewati sampel yang akan diuji. Apabila frekuensi getaran molekul sampel jatuh tak lebih dari *range* (jarak) instrumen, maka molekul tersebut dapat menyerap frekuensi energi dari cahaya itu. Oleh karena itu, spektrum *discan* (dibaca) dengan membandingkan intensitas dua *beam* tersebut setelah salah satunya melewati sampel uji. Jarak panjang gelombang akhir merupakan perbandingan yang dibuat karena pancaran tersebut pada prisma atau kisi. Keseluruhan operasi tersebut dilakukan secara otomatis hingga menampilkan spektrum berupa *peaks* (puncak-puncak) yang menurun yang menandakan adanya absorpsi yang diplot terhadap panjang gelombang atau frekuensi.

Pancaran infra merah pada umumnya mengacu pada bagian spektrum elektromagnetik yang terletak diantara daerah tampak dan daerah gelombang mikro. Pancaran inframerah pada bilangan gelombang antara $10.000-10\text{ cm}^{-1}$ ($1-100\ \mu\text{m}$) diserap oleh sebuah molekul organik dan diubah menjadi energi getaran molekul dan muncul sebagai pita atau *peaks*. Sebuah molekul paling sederhana sekalipun dapat dilihat sebagai spektrum yang rumit pada FTIR.

Intensitas pita (*peaks*) dinyatakan dengan transmitans (T) atau absorbans (A). Transmitans ialah nisbah antara kuat sinar yang dikirimkan oleh sebuah cuplikan dan kuat sinar yang diterima oleh cuplikan tersebut. Absorbans ialah logaritma (dengan dasar 10) kebalikan transmitans; $A = \log_{10}(1/T)$.

Cahaya inframerah dapat diserap apabila momen dipol dari vibrasi molekul berinteraksi dengan vektor elektrik pada *beam* inframerah. Apabila frekuensi getaran molekul sampel jatuh tak lebih dari jarak FTIR, maka molekul tersebut dapat menyerap frekuensi energi dari cahaya itu.

Pemeriksaan sejumlah besar hidrokarbon jenuh yang mengandung gugus metil menunjukkan bahwa dua pita yang berbeda akan selalu muncul, yaitu pada 2962 cm^{-1} ($3,38\ \mu\text{m}$) dan 2872 cm^{-1} ($3,48\ \mu\text{m}$). Yang pertama dihasilkan oleh cara uluran tak simetrik; dalam cara itu dua buah ikatan C-H gugus metil memanjang sementara yang ketiga memendek. Yang kedua muncul karena uluran simetrik ikatan C-H; dalam cara itu ketiga buah ikatan memanjang dan memendek secara sefasa. Adanya banyak gugus metil pada sebuah molekul menyebabkan terjadinya serapan kuat pada letak-letak tersebut.

Keton, aldehid, asam karboksilat, ester karboksilat, lakton dan laktam memperlihatkan sebuah pita serapan uluran C=O yang kuat di daerah $1870\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ ($5,35\text{-}6,50\ \mu\text{m}$). Serapan karbonil akan tergeser jika sebuah gugus alkil pada keton alifatik jenuh diganti dengan sebuah heteroatom. Arah pergeseran itu ditentukan oleh pengaruh imbasan atau pengaruh talunan. Konjugasi dengan sebuah ikatan C=C menyebabkan terjadinya perpindahan elektron-elektron kedua buah gugus tak jenuh. Perpindahan elektron gugus C=O mengurangi sifat ikatan rangkap C ke O hingga menghasilkan penyerapan di daerah $1685\text{-}1666\text{ cm}^{-1}$ ($5,93\text{-}6,00\ \mu\text{m}$).

2.5 SEM (*Scanning Electron Microscopy*)¹⁶

SEM ini adalah suatu mikroskop elektron yang mampu menghasilkan gambar beresolusi tinggi dari sebuah permukaan sampel. SEM dapat memperlihatkan hasil gambar dari spesimen secara 3-dimensi dengan sangat detail dan dapat menentukan struktur permukaan dari sampel, memberikan pembesaran yang cukup tinggi, serta kedalaman medan yang cukup baik. Hasil gambar dari SEM ini hanya dapat ditampilkan dalam warna hitam dan putih saja, karena hanya cahaya yang dapat memberikan informasi warna.

SEM menerapkan prinsip difraksi elektron yang prinsip kerjanya sama dengan mikroskop optik. Prinsip mikroskop elektron ini pertama kali diperkenalkan oleh seorang ilmuwan dari Universitas Berlin pada tahun 1931, yang bernama Dr. Erns Ruska. Prinsipnya yaitu elektron yang melewatinya akan dibelokkan seperti cahaya oleh lensa elektromagnetik, yakni medan magnet dan medan listrik dalam SEM tersebut.

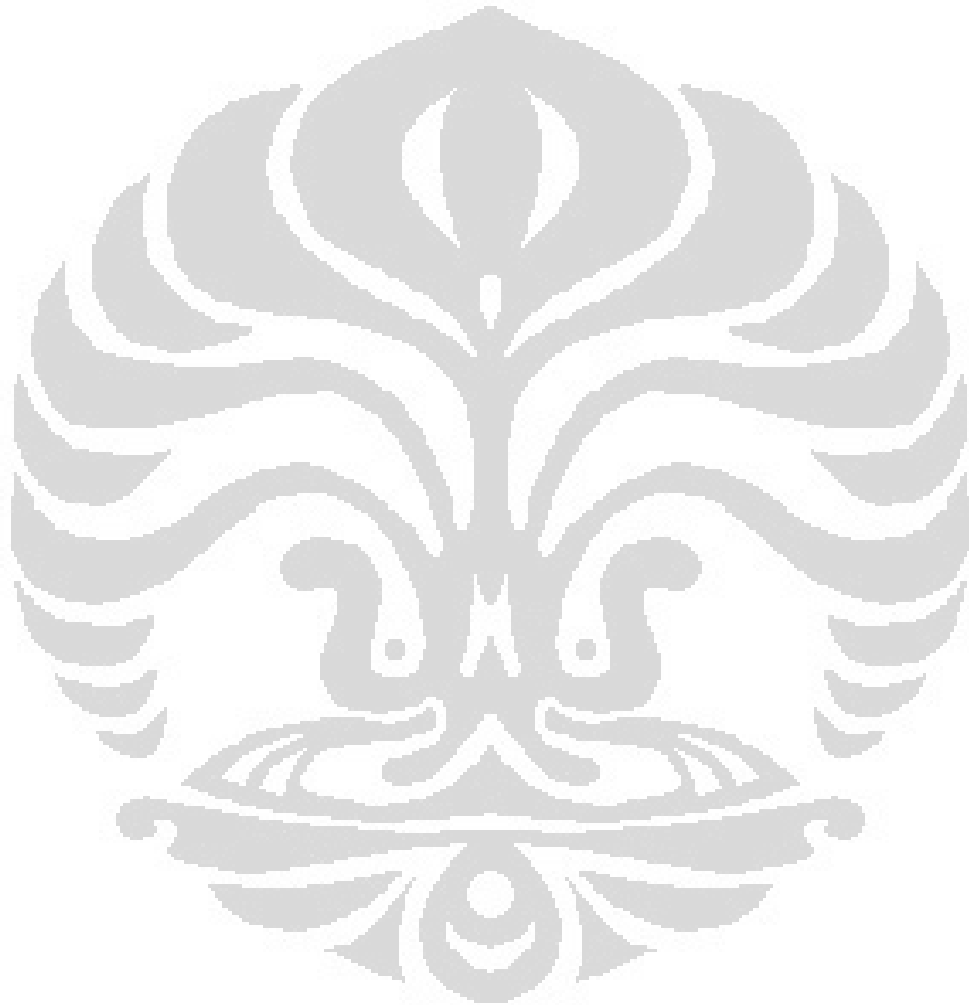
SEM menggunakan suatu sumber elektron berupa pemacu elektron (*electron gun*) sebagai pengganti sumber cahaya. Elektron-elektron ini akan diemisikan secara termionik (emisi elektron dengan membutuhkan kalor, sehingga dilakukan pada temperatur yang tinggi) dari sumber elektron. Elektron-elektron yang dihasilkan adalah elektron berenergi tinggi, yang biasanya memiliki energi berkisar 20 KeV-200 KeV atau sampai 1 MeV. Dalam prinsip pengukuran ini dikenal dua jenis elektron, yaitu elektron primer dan elektron sekunder. Elektron primer adalah elektron berenergi tinggi yang

dipancarkan dari katoda (Pt, Ni, W) yang dipanaskan. Katoda yang biasa digunakan adalah tungsten (W) atau lanthanum hexaboride (LaB6). Tungsten digunakan karena memiliki titik lebur yang paling tinggi dan tekanan uap yang paling rendah dari semua metal, sehingga memungkinkannya dipanaskan pada temperatur tinggi untuk emisi elektron. Elektron sekunder setelah elektron berenergi rendah, yang dibebaskan oleh atom pada permukaan. Atom akan membebaskan elektron sekunder setelah ditembakkan oleh elektron primer. Elektron sekunder inilah yang akan ditangkap oleh detektor, dan mengubah sinyal tersebut menjadi suatu sinyal gambar.

SEM memiliki beberapa keunggulan, seperti kemampuan untuk menggambar area yang besar secara komparatif dari spesimen, kemampuan untuk menggambar materi *bulk*, dan berbagai mode analitikal yang tersedia untuk mengukur komposisi dan sifat dasar dari spesimen. Pembesaran gambar dan resolusi SEM yang tinggi dipengaruhi oleh besarnya energi elektron yang diberikan. Semakin kecil panjang gelombang yang diberikan oleh elektron, energinya semakin besar, sehingga resolusinya juga semakin tinggi.

Preparasi sampel pada SEM harus dilakukan hati-hati karena pengukurannya memanfaatkan kondisi vakum serta menggunakan elektron berenergi tinggi. Sampel yang digunakan harus dalam keadaan kering karena apabila masih dalam keadaan basah, maka airnya akan menguap pada saat kondisi vakum. Selain itu, sampel yang akan diukur juga harus

bersifat konduktif (menghantarkan elektron) agar elektron yang menumpuk dapat dialirkan.



BAB III

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan di laboratorium Polimer Bidang Teknologi Proses dan Katalis, Pusat Penelitian Kimia, LIPI, Serpong.

3.1 Peralatan dan Bahan

3.1.1 Peralatan

Pembuatan nanopartikel dilakukan dengan menggunakan alat-alat gelas yang biasa digunakan di laboratorium, yakni gelas ukur, gelas beaker, Erlenmeyer, dan corong. Wadah untuk pembuatan nanopartikel menggunakan labu leher 3 yang disambungkan dengan kondensor untuk proses reflux dan termometer 360°C untuk mengetahui suhu reaksi. Labu leher 3 tersebut ditempatkan di dalam oil bath dan dipanaskan di atas heater. Pengaduk magnet (*magnetic stirrer*) digunakan untuk mengaduk campuran selama reaksi. Proses pemisahan endapan dibantu dengan alat sentrifugasi. Karakterisasi nanopartikel yang terbentuk dapat dilakukan dengan menggunakan alat *Fourier Transform Infra-Red* (IR Prestige-21, Shimadzu

FTIR), *Scanning Electron Microscopy* (Hitachi TM-1000), dan *Particle Size Analyzer* (Beckman Coulter Delsa-nano S).

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan untuk sintesis nanopartikel adalah serbuk Fe(III) asetilasetonat, 1,2-dodekanadiol, asam oleat, oleilamin, dan difenileter. Untuk mengetahui pengaruh molekul pelapis digunakan asam laurat dan asam oleat. Larutan etanol digunakan untuk memurnikan endapan. Dan sebagai pendispersi digunakan pelarut heksana.

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Pembuatan nanopartikel Fe₃O₄

3.2.1.1 Menggunakan pelapis asam oleat

Nanopartikel besi oksida, Fe₃O₄, disintesis dengan menggunakan metode dekomposisi termal pada suhu tinggi dengan penambahan asam oleat sebagai stabilizer partikel. Besi (III) asetilasetonat (2 mmol), 1,2-dodekanadiol (10 mmol), difenileter (20 mL), asam oleat (6 mmol), dan oleilamin (6 mmol) dicampurkan ke dalam labu leher tiga dan direflux selama 25 menit pada suhu 265⁰C di bawah atmosfer nitrogen. Hasilnya diperoleh larutan berwarna coklat kehitaman. Variasi waktu dilakukan pada 30 menit

dan 40 menit. Selain itu dilakukan juga variasi suhu, yakni pada 150°C dan 200°C.

Larutan cokelat kehitaman yang dihasilkan didiamkan pada temperatur ruang untuk menghilangkan panas. Kemudian dilakukan penambahan etanol untuk menghasilkan endapan cokelat kehitaman. Endapan didispersikan ke dalam heksana yang mengandung asam oleat dan oleilamin lalu ditambahkan etanol. Untuk mendapatkan endapan yang bagus dilakukan sentrifugasi selama 30 menit pada kecepatan 2000-3000 rpm.

Endapan besi oksida hasil sentrifugasi kemudian dicuci dengan etanol beberapa kali. Setelah itu dikeringkan dalam oven vakum. Selanjutnya sampel tersebut dikarakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), dan *Particle Size Analyzer* (PSA).

3.2.1.2 Menggunakan pelapis asam laurat

Nanopartikel besi oksida Fe₃O₄ disintesis dengan menggunakan metode dekomposisi termal pada suhu tinggi dengan penambahan asam laurat sebagai stabilizer partikel. Besi (III) asetilasetonat (2 mmol), cetylalkohol (10 mmol), difenileter (20 mL), asam laurat (6 mmol), dan oleilamin (6 mmol) dicampurkan ke dalam labu leher tiga dan direflux selama 25 menit pada suhu 265°C di bawah atmosfer nitrogen.

Larutan cokelat kehitaman yang dihasilkan kemudian didiamkan pada temperatur ruang untuk menghilangkan panas. Kemudian dilakukan penambahan etanol untuk menghasilkan endapan cokelat kehitaman. Endapan didispersikan ke dalam heksana yang mengandung asam laurat dan oleilamin lalu ditambahkan etanol. Untuk mendapatkan endapan yang bagus dilakukan sentrifugasi selama 30 menit pada kecepatan 2000-3000 rpm.

Endapan besi oksida hasil sentrifugasi kemudian dicuci dengan etanol beberapa kali. Lalu dikeringkan dalam oven vakum. Selanjutnya sampel-sampel tersebut dikarakterisasi.

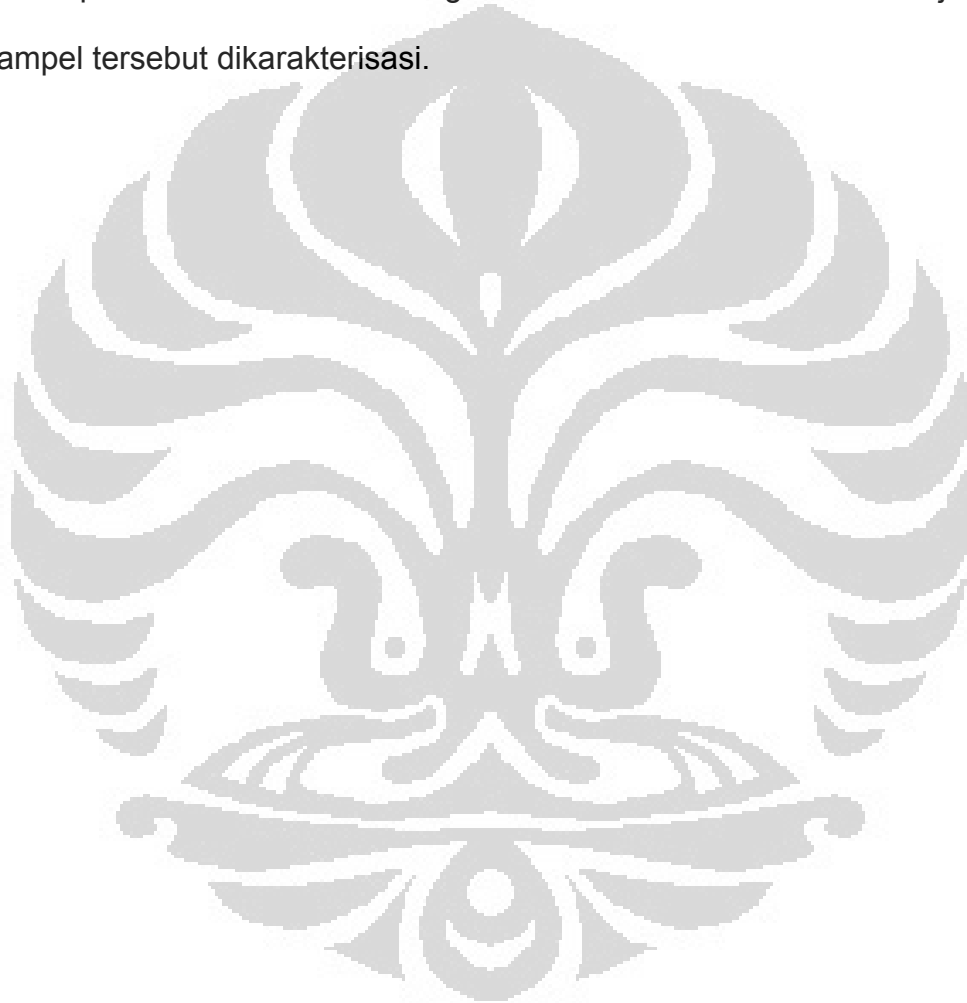
3.2.1.3 Tanpa menggunakan molekul pelapis

Nanopartikel besi oksida Fe_3O_4 disintesis dengan menggunakan metode dekomposisi termal pada suhu tinggi tanpa penambahan asam oleat ataupun asam laurat sebagai stabilizer partikel. Besi (III) asetilasetonat (2 mmol), 1,2-dodekanadiol (10 mmol), difenileter (20 mL), dan oleilamin (6 mmol) dicampurkan ke dalam labu leher tiga dan direflux selama 25 menit pada suhu 265°C di bawah atmosfer nitrogen.

Larutan cokelat kehitaman yang dihasilkan kemudian didiamkan pada temperatur ruang untuk menghilangkan panas. Kemudian dilakukan penambahan etanol untuk menghasilkan endapan cokelat kehitaman.

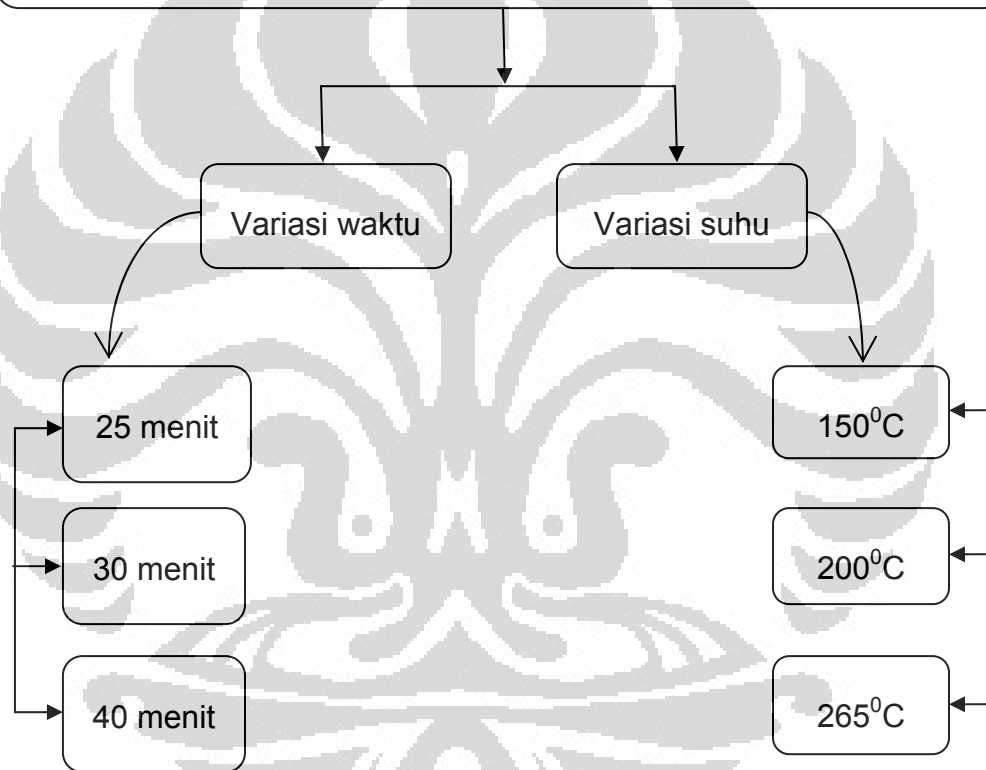
Endapan didispersikan ke dalam heksana, kemudian ditambahkan etanol. Untuk mendapatkan endapan yang bagus dilakukan sentrifugasi selama 30 menit pada kecepatan 2000-3000 rpm.

Endapan besi oksida hasil sentrifugasi kemudian dicuci dengan etanol beberapa kali. Setelah itu dikeringkan dalam oven vakum dan selanjutnya sampel tersebut dikarakterisasi.



BAGAN KERJA

1. Sintesis nanopartikel Fe_3O_4 menggunakan pelapis asam oleat



2. Sintesis nanopartikel Fe_3O_4 menggunakan pelapis asam laurat

3. Sintesis nanopartikel Fe_3O_4 tanpa molekul pelapis

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan nanopartikel Fe₃O₄

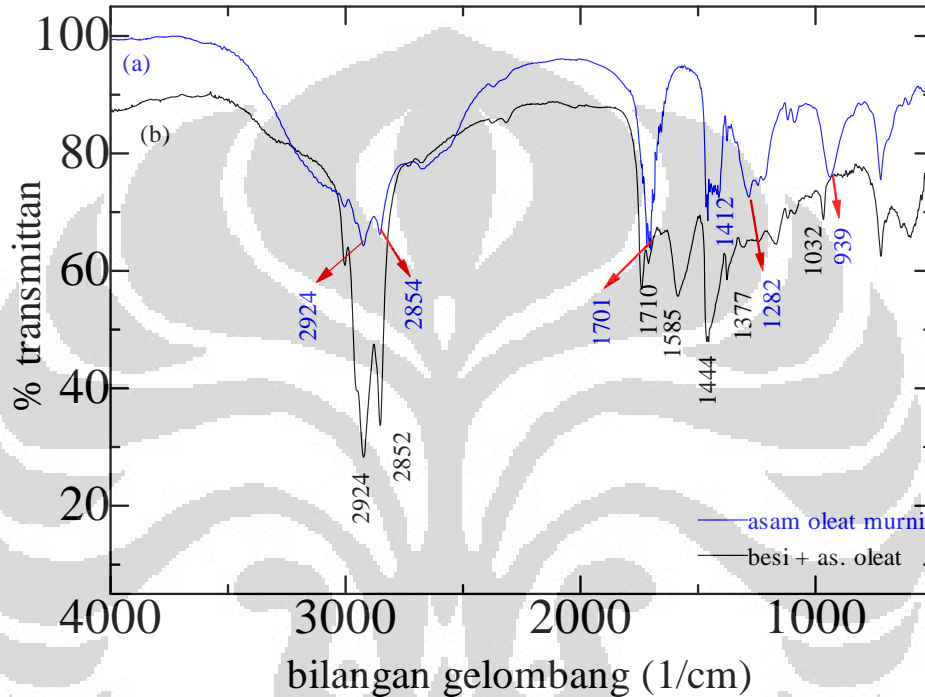
4.1.1 Menggunakan pelapis asam oleat

4.1.1.1 Variasi waktu reaksi

Pembuatan nanopartikel besi oksida menggunakan metode dekomposisi termal dengan prekursor besi(III) asetilasetonat, Fe(acac)₃, dilakukan dengan mereduksi terlebih dahulu garam Fe(III) oleh alkohol menjadi Fe(II) yang kemudian diikuti dengan segera dekomposisi pada suhu tinggi. Pada penelitian ini 1,2-dodekanadiol digunakan sebagai pereduksi. Larutan difenileter berfungsi untuk membantu proses pelarutan reaktan. Sedangkan asam oleat dan oleilamin bertindak sebagai molekul pelapis (*capping reagent*) yang melapisi nanopartikel besi oksida dan mencegah agregasi.

Untuk mengetahui adsorpsi asam oleat pada permukaan nanopartikel Fe₃O₄, dilakukan pengukuran FTIR pada asam oleat murni dan komposit nanopartikel Fe₃O₄ yang telah dilapisi oleh asam oleat. Sedangkan untuk

mengetahui ukuran diameter nanopartikel besi oksida pada masing-masing waktu reaksi digunakan *particle size analyzer*. Variasi waktu yang dilakukan adalah pada 25 menit, 30 menit, dan 40 menit.



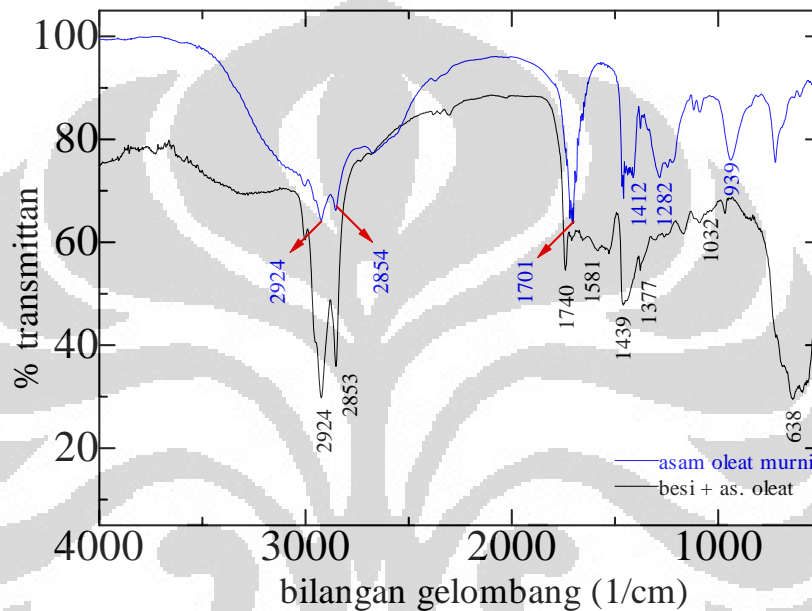
Gambar 4.1 Spektra FTIR asam oleat murni dan nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi oleh asam oleat pada waktu 25 menit.

Gambar 4.1 memperlihatkan tipikal spektra FTIR asam oleat murni (kurva a) dan nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi dengan asam oleat (kurva b) dengan waktu reaksi 25 menit. Pada kurva (a), dua pita serapan tajam pada 2924 dan 2854 cm^{-1} menunjukkan uluran CH_2 asimetris dan CH_2 simetris. Pita serapan yang kuat pada 1701 cm^{-1} berasal dari adanya uluran $\text{C}=\text{O}$, dan

pita serapan pada 1282 cm^{-1} menunjukkan kehadiran uluran C-O. Pita serapan O-H *in-plane* dan *out-of-plane* nampak pada bilangan gelombang 1412 dan 939 cm^{-1} . Pada kurva (b), uluran CH_2 simetris bergeser ke bilangan gelombang 2852 cm^{-1} . Molekul-molekul surfaktan dalam keadaan teradsorpsi menempel pada permukaan padatan. Akibatnya, karakterisasi pita serapan bergeser ke daerah frekuensi yang lebih rendah. Hal ini mengindikasikan bahwa rantai-rantai hidrokarbon membuat lapisan monolayer untuk melapisi kristal-kristal nanopartikel yang terbentuk.¹⁸ Munculnya dua pita serapan baru pada bilangan gelombang 1585 dan 1377 cm^{-1} merupakan karakteristik dari uluran COO^- asimetris dan COO^- simetris. Adsorpsi yang kuat pada bilangan gelombang 1032 cm^{-1} muncul dari ikatan tunggal C-O. Hasil ini menyatakan bahwa asam oleat telah teradsorpsi pada permukaan nanopartikel Fe_3O_4 .

Berdasarkan studi sebelumnya tentang karboksilat, interaksi antara gugus karboksilat dengan atom logam dikategorikan dalam empat tipe: monodentat, *bridging* (bidentat), kelat (bidentat), dan interaksi ionik. Pemisahan bilangan gelombang, Δ , antara pita IR COO^- asimetris dan COO^- simetris dapat digunakan untuk membedakan tipe interaksi antara gugus karboksilat dan atom logam. Pemisahan bilangan gelombang, Δ , yang besar ($200\text{-}320\text{ cm}^{-1}$) menunjukkan interaksi monodentat dan Δ yang kecil ($<110\text{ cm}^{-1}$) untuk tipe interaksi kelat bidentat. kisaran medium Δ ($140\text{-}190\text{ cm}^{-1}$) untuk *bridging* bidentat.¹⁸ Dalam penelitian ini didapatkan separasi bilangan gelombang, Δ ($1585\text{-}1377 = 208$) berasal dari monodentat, dimana interaksi yang terjadi antara gugus COO^- dan atom Fe adalah kovalen.

Spektra FTIR asam oleat murni dan nanopartikel besi oksida yang dilapisi asam oleat pada waktu reaksi 30 menit dapat dilihat pada Gambar 4.2. Pada Gambar 4.2 terlihat karakteristik pita serapan yang mirip dengan kondisi pertama di atas.



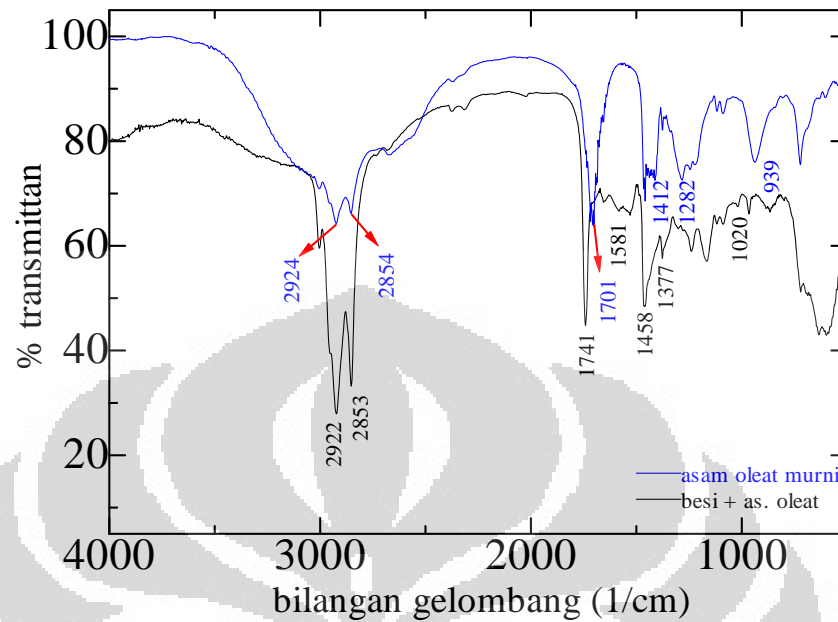
Gambar 4.2 Spektra FTIR asam oleat murni dan nanopartikel Fe₃O₄ yang dilapisi oleh asam oleat pada waktu 30 menit.

Uluran CH₂ asimetris dan CH₂ simetris ditandai dengan kemunculan dua pita tajam pada bilangan gelombang 2924 cm⁻¹ dan 2853 cm⁻¹. Pergeseran uluran CH₂ simetris ke daerah frekuensi yang lebih rendah ini juga menandakan bahwa telah terbentuk lapisan monolayer pada permukaan kristal-kristal nanopartikel Fe₃O₄. Adsorpsi asam oleat pada nanopartikel secara kimia ditandai dengan serapan yang kuat pada bilangan gelombang

1032 cm^{-1} . Pita ini muncul dari ikatan tunggal C-O. Kemunculan dua pita baru, yang merupakan ciri khas dari uluran COO^- asimetris dan COO^- simetris, pada bilangan gelombang 1581 dan 1377 cm^{-1} , juga menginformasikan bahwa interaksi antara gugus karboksilat dengan atom logam pada kondisi ini adalah monodentat. Karena separasi bilangan gelombang (Δ) yang dihasilkan adalah 204 cm^{-1} .

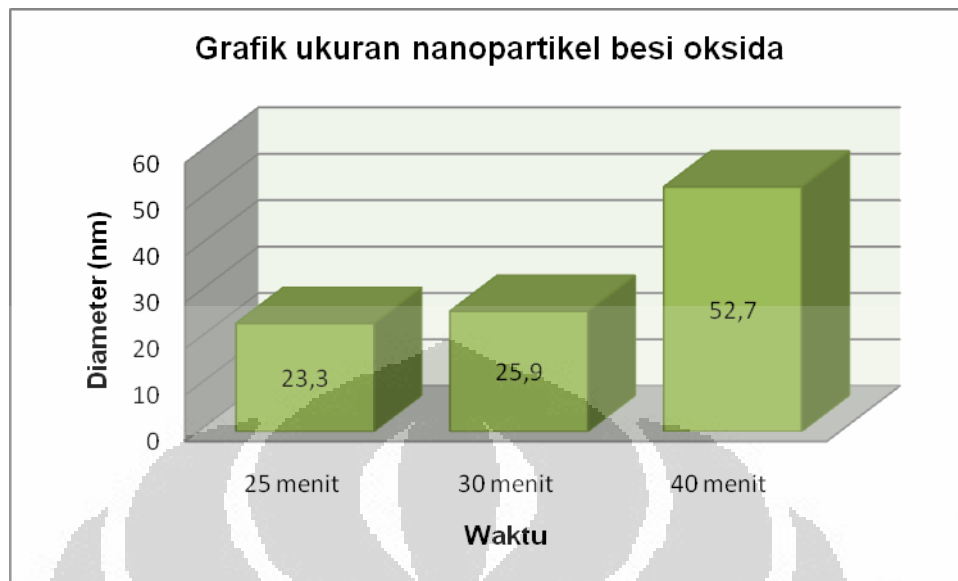
Spektra FTIR pada waktu reaksi 40 menit seperti pada Gambar 4.3 memperlihatkan karakteristik pita serapan yang hampir sama dengan dua kondisi di atas (Gambar 4.1 dan Gambar 4.2). Pergeseran uluran CH_2 asimetris dan CH_2 simetris ke daerah frekuensi yang lebih rendah, yakni pada bilangan gelombang 2922 cm^{-1} dan 2853 cm^{-1} juga menandakan pembentukan lapisan monolayer yang mengelilingi permukaan nanopartikel yang terbentuk.

Uluran COO^- asimetris dan COO^- simetris pada bilangan gelombang 1581 dan 1377 cm^{-1} memperkuat informasi bahwa tipe interaksi yang terjadi adalah monodentat ($\Delta = 204 \text{ cm}^{-1}$). Pita yang berasal dari ikatan tunggal C-O pada 1020 cm^{-1} menandakan bahwa pelapisan nanopartikel besi oksida oleh asam oleat telah terbentuk.



Gambar 4.3 Spektra FTIR asam oleat murni dan nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi oleh asam oleat dengan waktu 40 menit.

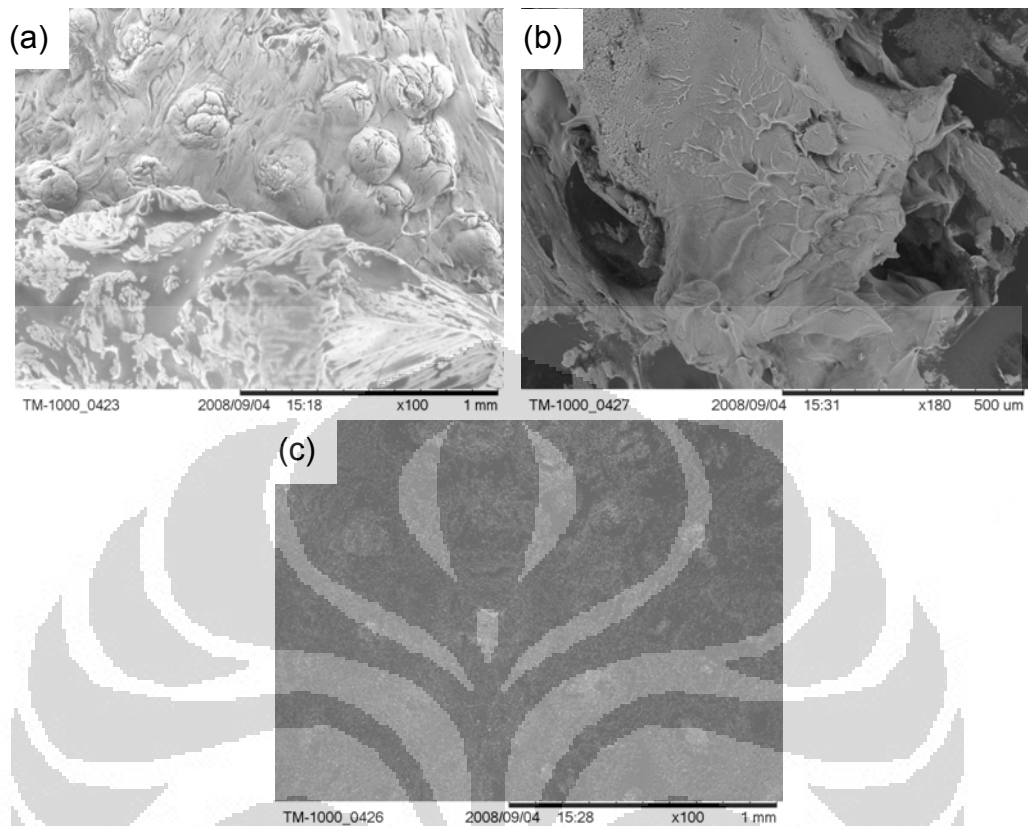
Dari hasil pengukuran nanopartikel Fe_3O_4 pada masing-masing waktu reaksi didapat bahwa dengan waktu reaksi yang semakin lama dihasilkan nanopartikel Fe_3O_4 dengan ukuran yang semakin besar. Hal ini terlihat pada pengukuran *particle size analyzer* (PSA) bahwa dengan waktu yang semakin lama dihasilkan diameter partikel besi oksida yang semakin besar. Seperti terlihat pada Gambar 4.4 di bawah ini.



Gambar 4.4 Grafik ukuran nanopartikel besi oksida terhadap waktu.

Pada waktu reaksi 25 menit didapatkan nanopartikel Fe_3O_4 dengan ukuran 23.3 nm. Sedangkan pada waktu reaksi 30 menit, nanopartikel yang didapat berukuran 25.9 nm. Dan nanopartikel berukuran 52.7 nm didapatkan pada kondisi waktu reaksi 40 menit. Dengan demikian didapatkan bahwa pada waktu reaksi 25 menit nanopartikel Fe_3O_4 yang terbentuk optimal.

Gambar 4.6 menunjukkan foto SEM dari nanopartikel magnetite yang dilapisi oleh asam oleat. Nanopartikel yang terbentuk terpisah satu dengan yang lainnya oleh asam oleat yang teradsorpsi pada permukaan nanopartikel magnetit.



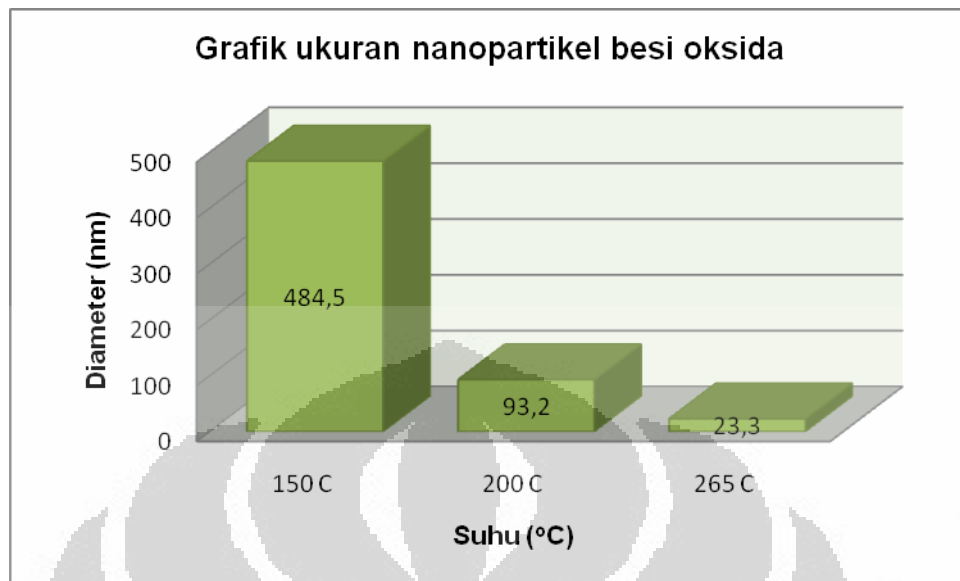
Gambar 4.5 Foto SEM nanopartikel magnetite, waktu reaksi; (a) 40 menit; (b) 30 menit; (c) 25 menit

Hasil endapan yang diperoleh pada proses ini bukanlah padatan serbuk melainkan endapan yang masih berbentuk seperti gel. Dari Gambar 4.5 terlihat bahwa pada (a) dan (b) terjadi gumpalan yang diasumsikan sebagai asam oleat berlebih yang terperangkap pada permukaan nanopartikel. Pada gumpalan tersebut terlihat adanya partikel-partikel putih, diasumsikan sebagai nanopartikel besi oksida. Keseragaman nanopartikel besi oksida yang diperoleh pada kedua kondisi ini tidak optimal. Akan tetapi pada kondisi reaksi 25 menit (c) terlihat adanya sebaran partikel-partikel putih yang merupakan partikel besi oksida. Hal ini menunjukkan bahwa jarak tiap

nanopartikel Fe_3O_4 yang terbentuk adalah seragam. Atas dasar ini, proses variasi selanjutnya dilakukan pada waktu 25 menit. Karena apabila lebih dari 25 menit, ukuran partikel yang terbentuk lebih besar dan keseragaman yang dihasilkan tidak baik.

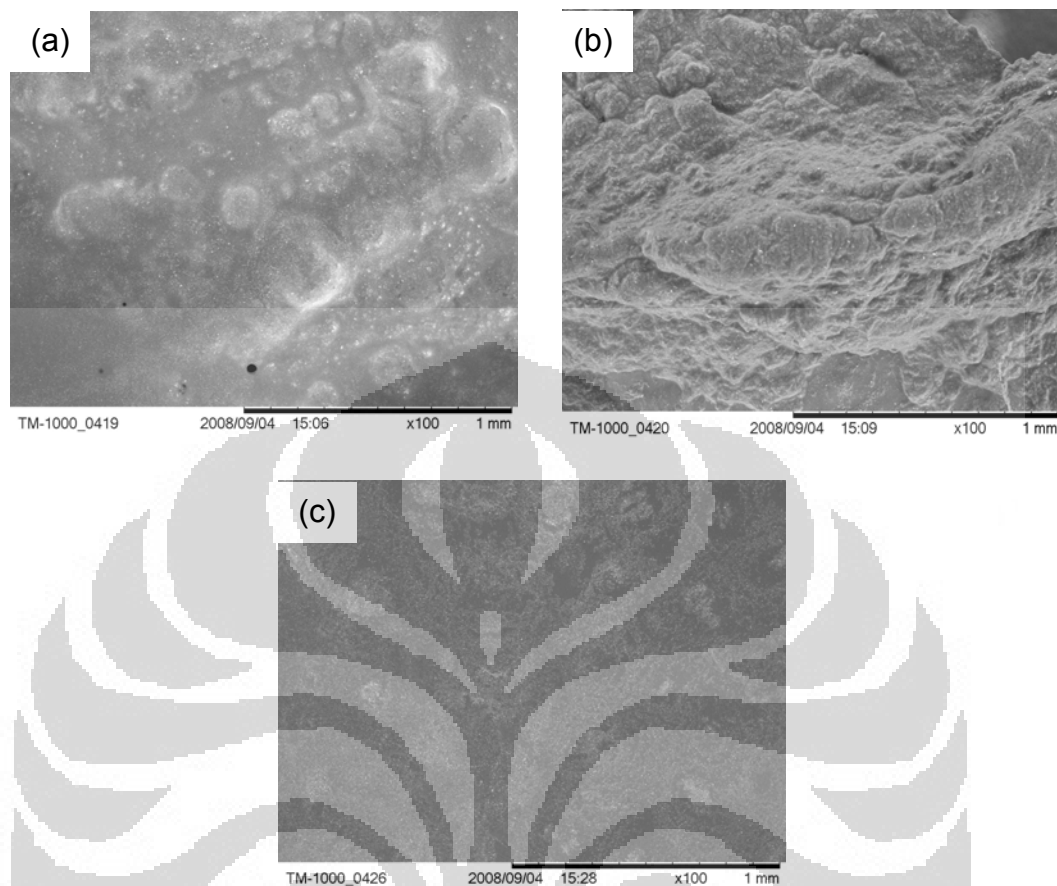
4.1.1.2 Variasi suhu reaksi

Variasi suhu dalam pembentukan nanopartikel besi oksida dilakukan pada suhu 150°C , 200°C , dan 265°C dengan waktu reaksi 25 menit. Hasil yang didapat dari pengukuran dengan PSA adalah semakin rendah suhu reaksi maka ukuran nanopartikel besi oksida yang terbentuk semakin besar. Yang berarti bahwa proses pelapisan nanopartikel oleh molekul asam oleat sebagai *capping reagent* tidak terbentuk dengan baik, sehingga partikel besi oksida dapat dengan mudah beragregasi satu dengan yang lainnya. Pada Gambar 4.6 terlihat bahwa pada suhu 150 dan 200°C ukuran partikel besi oksida yang terbentuk masing-masing memiliki diameter 484.5 nm dan 93.2 nm. Sedangkan pada suhu 265°C dihasilkan nanopartikel besi oksida yang berdiameter 23.3 nm.



Gambar 4.6 Grafik ukuran nanopartikel besi oksida terhadap suhu reaksi.

Gambar 4.7 memperlihatkan gambaran dispersitas nanopartikel besi oksida yang dilapisi asam oleat. Hasil yang diperlihatkan pada gambar (a) dan (b) menunjukkan nanopartikel yang terbentuk banyak yang beraglomerasi sehingga terlihat seperti gumpalan-gumpalan besar. Inilah yang menyebabkan mengapa diameter nanopartikel yang dihasilkan pada suhu 150°C dan 200°C cukup besar, terutama pada suhu 150°C. Sedangkan hasil yang ditunjukkan pada gambar (c) memperlihatkan dispersitas nanopartikel besi oksida yang cukup baik.

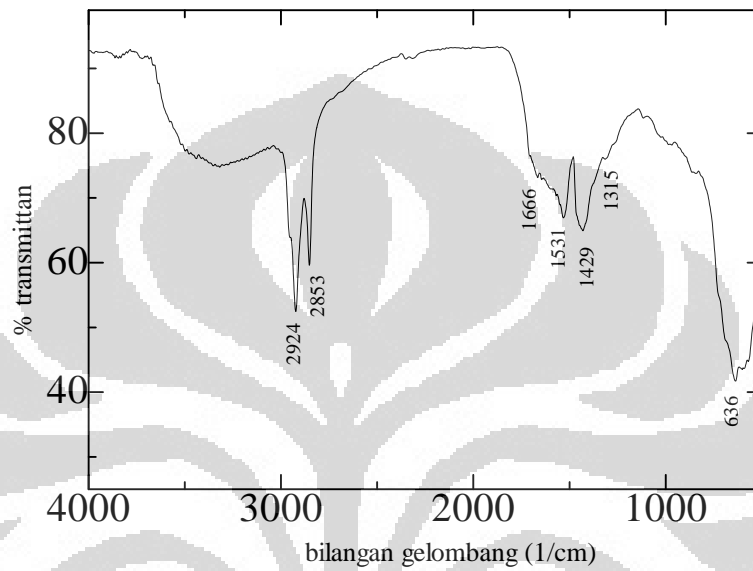


Gambar 4.7 Foto SEM nanopartikel magnetite, pada suhu; (a) 150⁰C; (b) 200⁰C; (c) 265⁰C.

4.1.2 Menggunakan pelapis asam laurat

Proses pembentukan nanopartikel Fe₃O₄ membutuhkan suatu senyawa yang mampu melapisi permukaan partikel besi oksida agar tidak mengalami agregasi satu dengan yang lainnya. Dalam hal ini asam laurat digunakan untuk menggantikan peran asam oleat sebagai *capping reagent*. Pemilihan asam laurat sebagai molekul pelapis bertujuan untuk mengetahui pengaruh panjang rantai C terhadap ukuran nanopartikel yang dihasilkan.

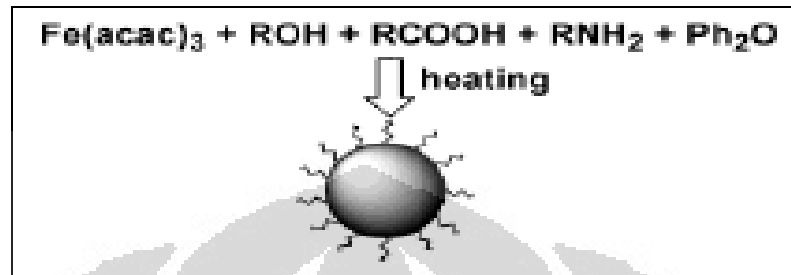
Pengukuran FTIR dilakukan untuk mengetahui pelapisan nanopartikel besi oksida oleh asam laurat. Gambar 4.8 memperlihatkan spektrum FTIR dari nanopartikel magnetite yang dilapisi asam laurat.



Gambar 4.8 Spektrum FTIR nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi asam laurat.

Dua pita tajam pada 2924 dan 2853 cm^{-1} menunjukkan uluran CH_2 asimetris dan CH_2 simetris. Munculnya dua pita baru pada bilangan gelombang 1531 dan 1315 cm^{-1} merupakan ciri khas dari uluran COO^- asimetris dan COO^- simetris. Separasi antara kedua pita ini memberikan informasi bahwa interaksi antara gugus karboksilat pada asam laurat dengan atom Fe adalah monodentat, dengan $\Delta = 216 \text{ cm}^{-1}$. Serapan yang kuat pada 1026 cm^{-1} yang muncul dari ikatan tunggal C-O menyatakan bahwa asam laurat telah terserap secara kimia ke dalam nanopartikel Fe_3O_4 .

4.1.3 Ilustrasi reaksi pembentukan nanopartikel Fe_3O_4



Gambar 4.9 Ilustrasi reaksi pembentukan nanopartikel Fe_3O_4 dengan adanya pelapis asam oleat atau asam laurat.⁷

4.1.4 Tanpa menggunakan molekul pelapis

Pembentukan nanopartikel besi oksida tanpa menggunakan molekul pelapis tidak berhasil mendapatkan partikel dengan ukuran nano. Hal ini tampak jelas dari hasil penambahan heksana pada endapan besi oksida. Besi oksida yang terbentuk tidak terdispersi dalam pelarut heksana, melainkan mengendap membentuk suspensi dan partikelnya terlihat secara kasat mata. Hasil ini cukup menjelaskan bahwa sampel tersebut tidak berukuran nano. Ini terjadi dikarenakan tidak adanya molekul pelapis yang dapat melindungi partikel yang ada. Sehingga dengan mudah partikel tersebut beragregasi membentuk partikel yang lebih besar, melebihi ukuran nano.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

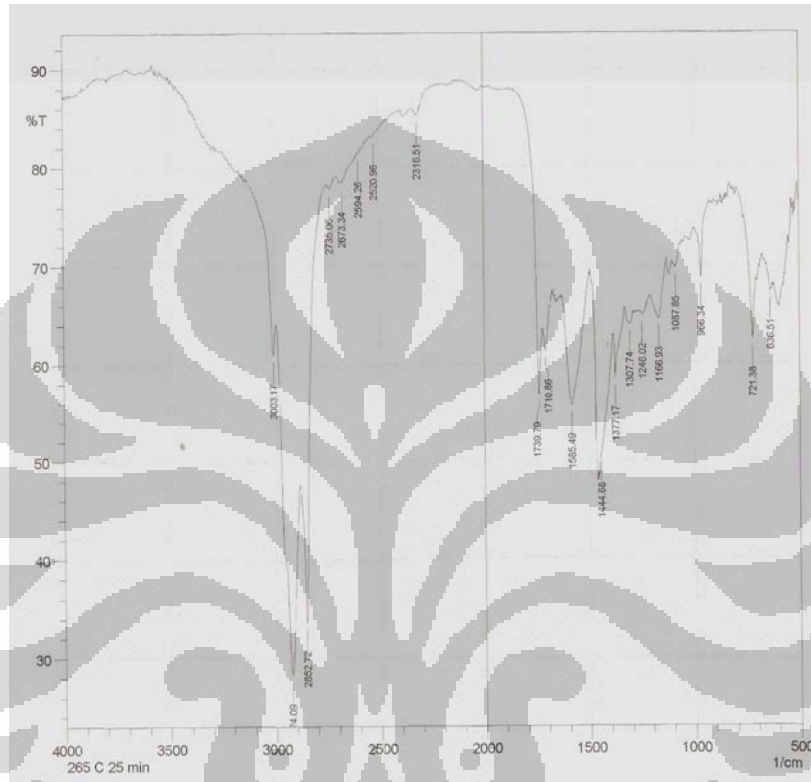
Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa:

1. Sintesis nanopartikel Fe_3O_4 dengan metode dekomposisi termal menggunakan asam oleat dan asam laurat sebagai molekul pelapis berhasil dilakukan.
2. Molekul asam oleat dan asam laurat berfungsi sebagai *capping reagent* yang melapisi permukaan nanopartikel besi oksida sehingga mencegah terjadinya agregasi antar partikel.
3. Sintesis nanopartikel besi oksida selama 25 menit menghasilkan ukuran partikel paling kecil dengan keseragaman yang cukup baik.
4. Suhu optimum pembuatan nanopartikel magnetite Fe_3O_4 pada 265°C yang menghasilkan nanopartikel dengan keseragaman paling baik dan ukuran partikel paling kecil, yakni 23.3 nm.
5. Asam oleat membentuk lapisan monolayer melindungi permukaan partikel besi oksida.
6. Pembuatan nanopartikel besi oksida tanpa molekul pelapis tidak menghasilkan besi oksida dalam ukuran nano.

5.2 Saran

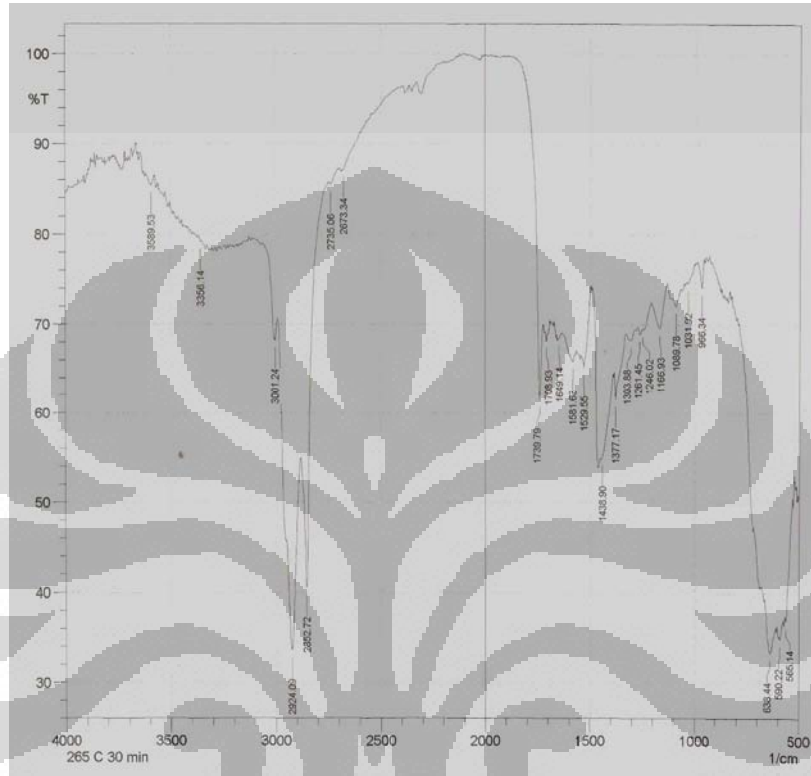
1. Melakukan kontrol laju pemanasan pada saat reaksi berlangsung.
2. Melakukan variasi waktu penyimpanan sampel yang terbentuk sebelum dikarakterisasi.
3. Menggunakan alternatif molekul pelapis, seperti senyawa polimer atau asam karboksilat lain yang memiliki rantai C lebih pendek.
4. Melakukan penyelidikan lebih lanjut tentang aplikasi dari nanopartikel besi oksida.

Lampiran 1



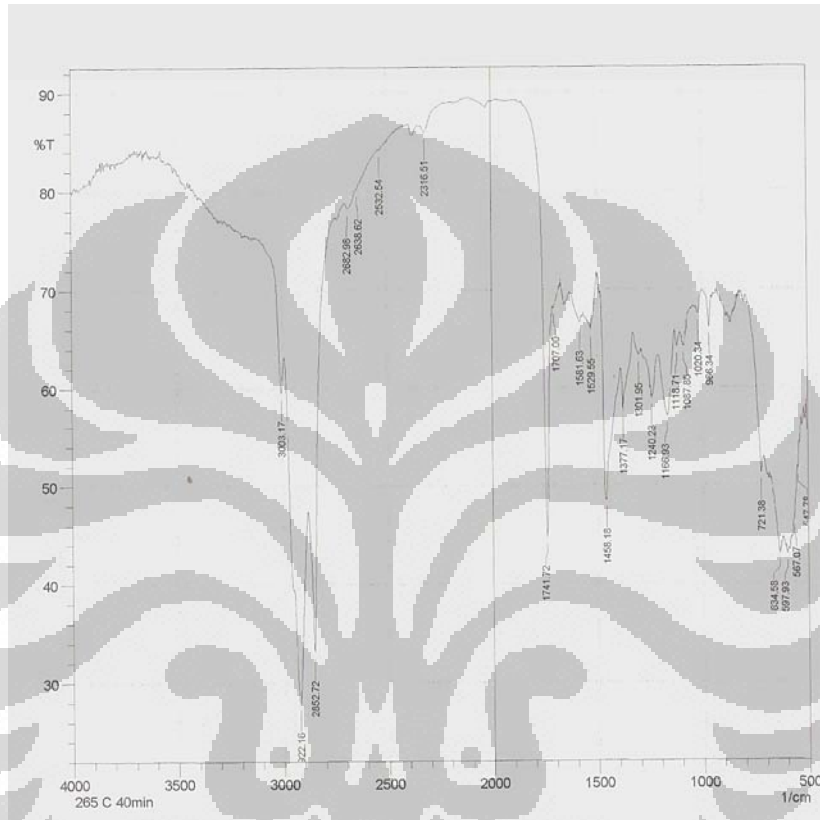
Spektrum nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi asam oleat pada waktu 25 menit

Lampiran 2



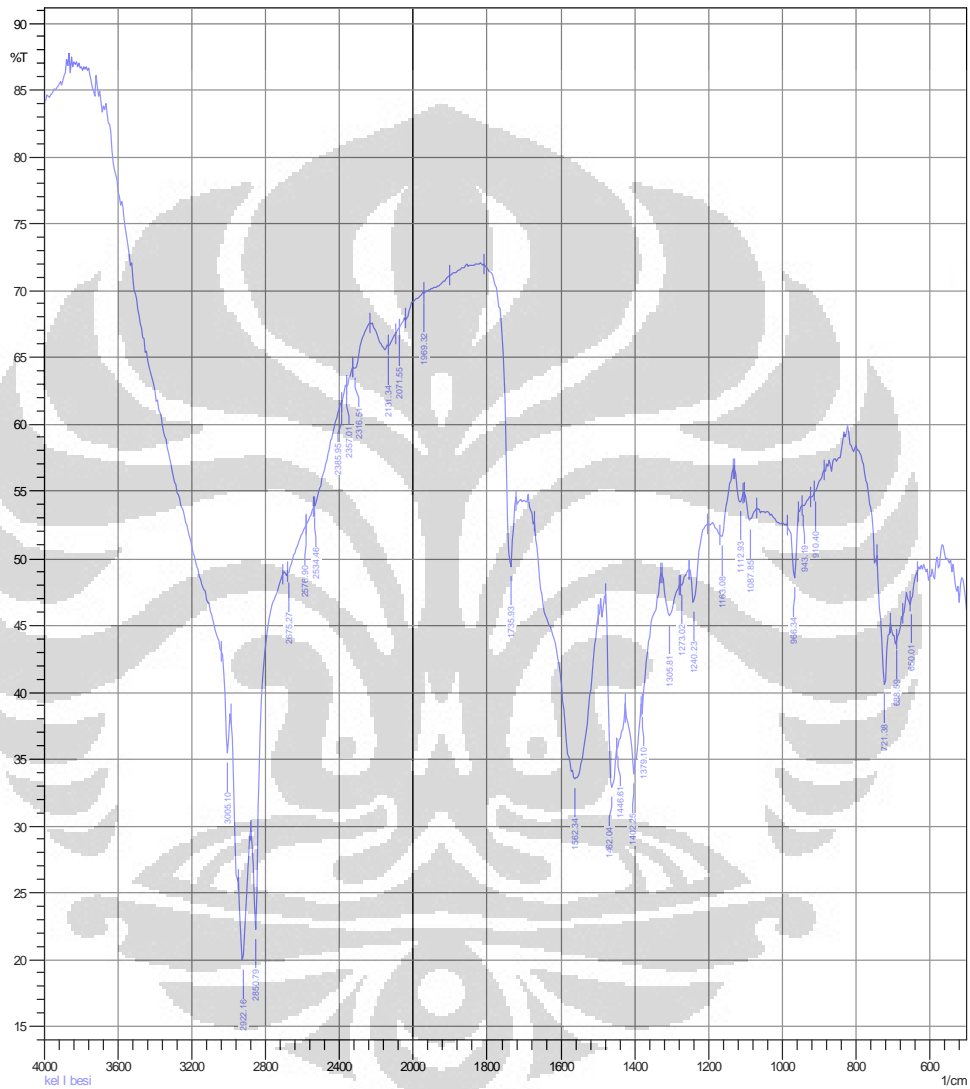
Spektrum nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi asam oleat pada waktu 30 menit

Lampiran 3



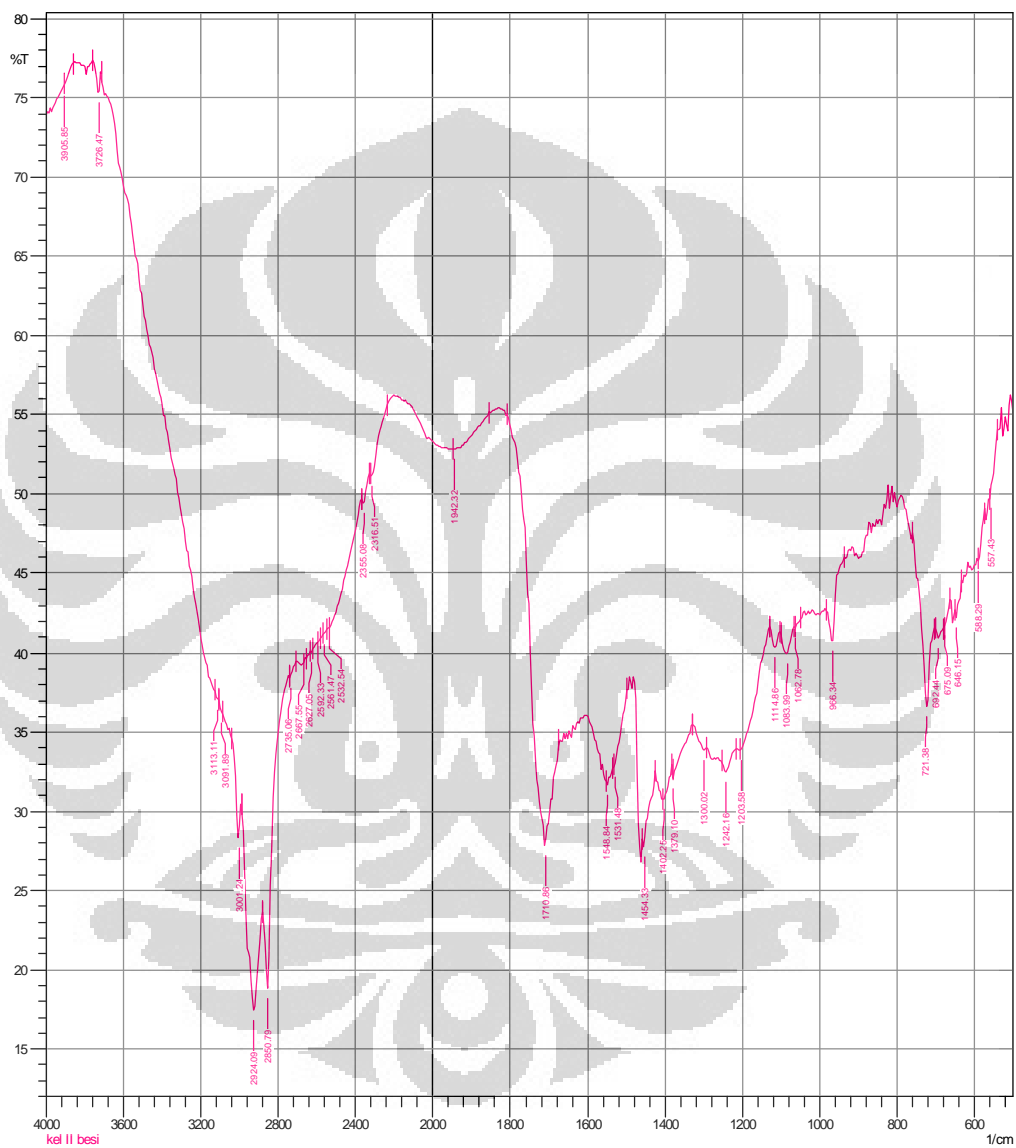
Spektrum nanopartikel Fe₃O₄ yang dilapisi asam oleat pada waktu 40 menit

Lampiran 4



Spektrum nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapisi asam oleat pada suhu 150°C

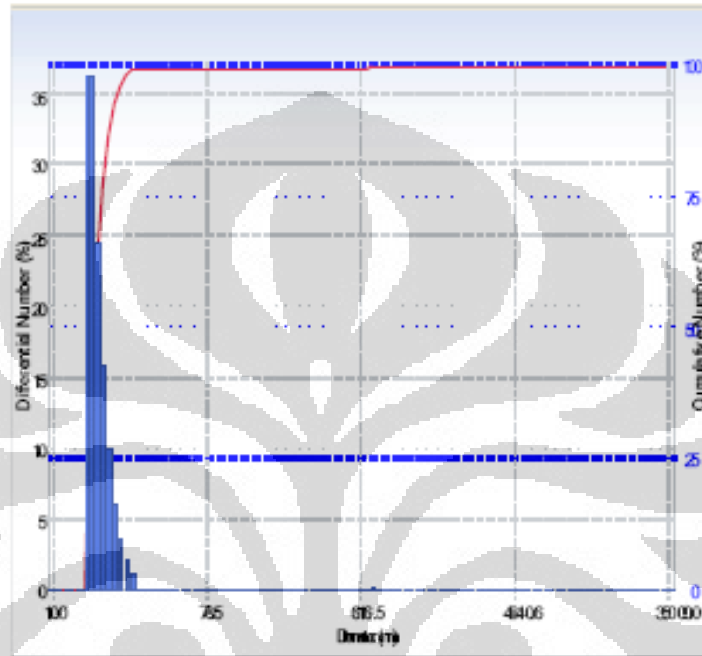
Lampiran 5



Spektrum nanopartikel Fe₃O₄ yang dilapisi asam oleat pada suhu 200⁰C

Lampiran 6

Number Distribution

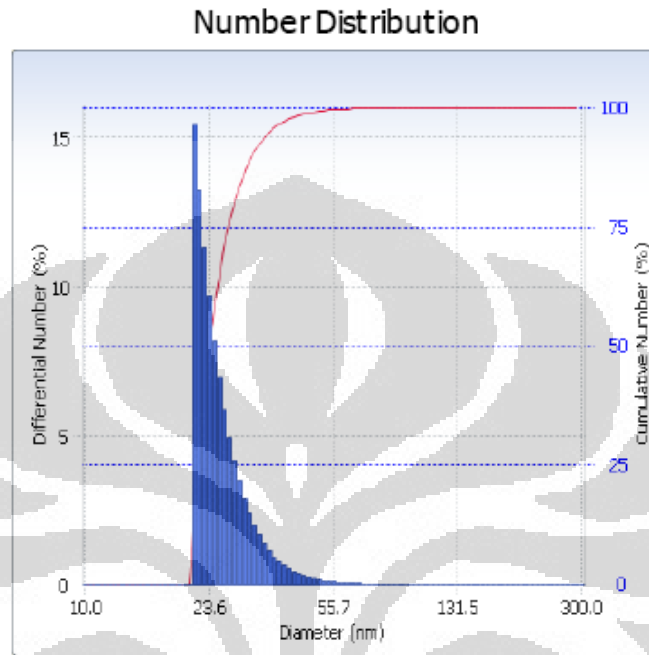


Number Distribution

Peak	Diameter (nm)	Std. Dev.
1	18.7	2.8
2	877.5	209.5
3	0.0	0.0
4	0.0	0.0
5	0.0	0.0
<hr/>		
Average	23.3	64.6

Kurva hasil *particle size analyzer* nanopartikel Fe_3O_4 pada waktu 25 menit

Lampiran 7



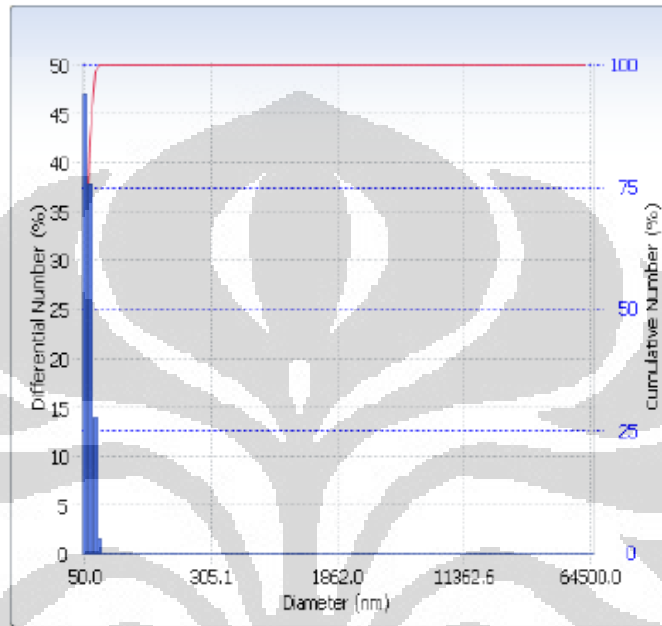
Number Distribution

Peak	Diameter (nm)	Std. Dev.
1	25.9	5.7
2	0.0	0.0
3	0.0	0.0
4	0.0	0.0
5	0.0	0.0
<hr/>		
Average	25.9	5.7

Kurva hasil *particle size analyzer* nanopartikel Fe_3O_4 pada waktu 30 menit

Lampiran 8

Number Distribution

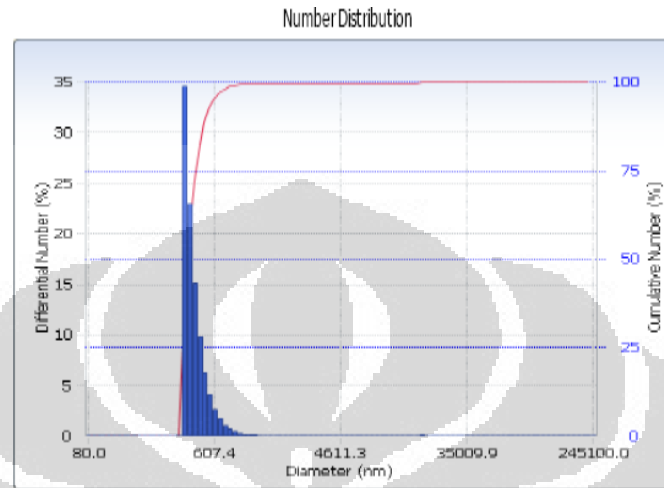


Number Distribution

Peak	Diameter (nm)	Std. Dev.
1	52.7	2.9
2	529.3	53.4
3	45,383.7	5,720.9
4	0.0	0.0
5	0.0	0.0
<hr/>		
Average	52.7	11.7

Kurva hasil *particle size analyzer* nanopartikel Fe₃O₄ pada waktu 40 menit

Lampiran 9

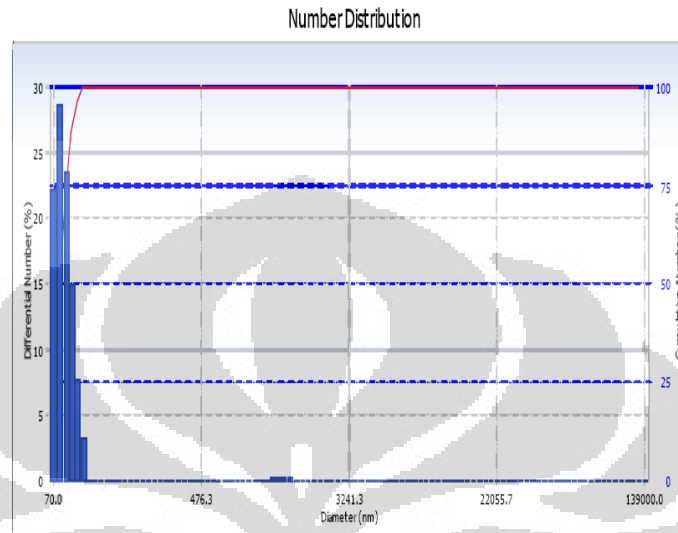


Distribution Results (Contin)

Peak	Diameter (nm)	Std. Dev.
1	440.7	96.1
2	20,096.7	4,569.8
3	0.0	0.0
4	0.0	0.0
5	0.0	0.0
Average	484.5	956.3

Kurva hasil *particle size analyzer* nanopartikel Fe_3O_4 pada suhu 150°C

Lampiran 10



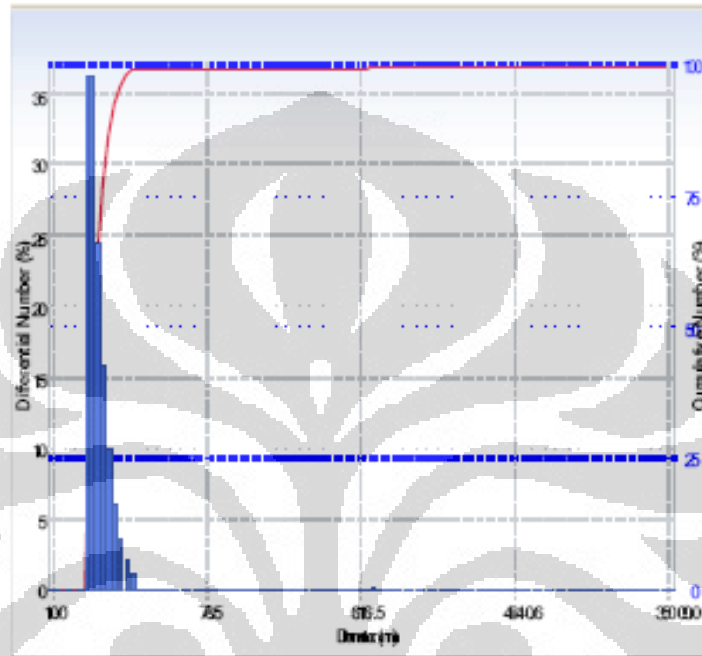
Distribution Results (Contin)

Peak	Diameter (nm)	Std. Dev.
1	80.0	8.5
2	1,513.6	307.0
3	66,388.2	11,610.8
4	0.0	0.0
5	0.0	0.0
Average	93.2	771.0

Kurva hasil *particle size analyzer* nanopartikel Fe_3O_4 pada suhu 200°C

Lampiran 11

Number Distribution



Number Distribution

Peak	Diameter (nm)	Std. Dev.
1	18.7	2.8
2	877.5	209.5
3	0.0	0.0
4	0.0	0.0
5	0.0	0.0
<hr/>		
Average	23.3	64.6

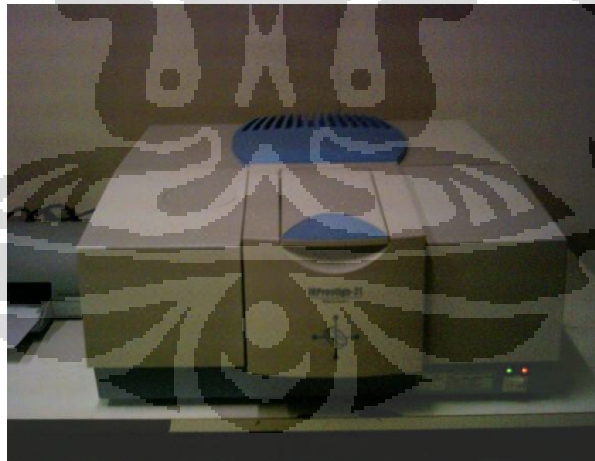
Kurva hasil *particle size analyzer* nanopartikel Fe_3O_4 pada suhu 265°C

Lampiran 12



Gambar SEM (Hitachi TM 1000)

Lampiran 13



Gambar alat FTIR (IRPrestige-21, Shimadzu)

Lampiran 14



Gambar alat PSA (Beckman Coulter Delsa-nano S)