

STUDY OF pH FOR SYNTHESIS OF MESOPOROUS SILICA IN SURFACE OF MIXTURE OF MAGNETIC Fe_3O_4 AND Fe_2O_3 NANOPARTICLES FROM IRON SAND AND SODIUM SILICATE

KAJIAN pH UNTUK SINTESIS SILIKA MESOPORI PADA PERMUKAAN CAMPURAN NANOPARTIKEL MAGNET Fe_3O_4 DAN Fe_2O_3 DARI PASIR BESI DAN SODIUM SILIKAT

Nadia Rahma¹⁾, Syamsi Aini²⁾,

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang
Jln. Prof. Dr. Hamka Air Tawar Padang, Indonesia Telp. 0751 7057420*

¹nadiarahma542@gmail.com

²syamsiaini@fmipa.unp.ac.id

Abstract — Nanoparticles Fe_3O_4 from iron sand is one of the magnetic particles that have interesting characteristics such as magnetic, optical and catalytic properties, and are widely used in various applications including magnetic resonance imaging (MRI), heavy metal separator for water purification, hyperthermia therapy systems. However, iron nanoparticles are not stable when used directly as a catalyst, until they need silica stabilizers. Synthesis of SiO_2 on the surface A mixture of Fe_3O_4 and Fe_2O_3 nanoparticles was carried out using Fe_3O_4 nanoparticles from Sijunjung iron sand. Synthesis of SiO_2 on the surface A mixture of Fe_3O_4 and Fe_2O_3 nanoparticles was carried out using the Sol-Gel method. Synthesis was carried out to examine the effect of pH (7, 9 and 11) on the presence of mesopore silica on the surface of magnetic nanoparticles $Fe_3O_4@SiO_2$. The yield compounds were characterized using XRD (X-Ray Diffraction). The presence of silica on the surface of the mixture of Fe_3O_4 and Fe_2O_3 nanoparticles began to be observed at pH 11 conditions indicated by the presence of wide and low peaks at $2\theta = 26$.

Keywords: Nanoparticles Fe_3O_4 , Fe_2O_3 dan silica Mesoporous.

I. Pendahuluan

Pasir besi merupakan pasir dengan presentase Fe dalam bentuk mineral magnetit (Fe_3O_4), hematit (α - Fe_2O_3) dan maghemit (γ - Fe_2O_3) tinggi dan pengotor berupa oksida Ti, Si, Mn, Ca, dan V dengan warna abu-abu kehitaman. Sesuai dengan teori kuantum, logam dan oksida logam dalam ukuran nanometer (<100nm) akan memperlihatkan aktivitasnya sebagai katalis.

Nanopartikel Fe_3O_4 dari pasir besi merupakan salah satu partikel magnetik yang banyak digunakan dalam berbagai aplikasi antara lain pemisah logam berat untuk pemurnian air ^[1], „*hyperthermia therapy system*” ^[2] dan katalis. Namun, nanopartikel besi tidak stabil bila digunakan langsung sebagai katalis, hingga perlu penstabil seperti silika, oksida logam, logam mulia, polimer organik dan lain-lain.

Penstabil yang digunakan untuk menstabilkan nanopartikel Fe_3O_4 adalah silika mesopori. Silika mesopori adalah polimer rantai SiO_2 dengan ukuran pori 2-50 nm. Sintesis silika mesopori telah disintesis oleh ^[3] dimulai dengan menggunakan sodium silikat yang telah disintesis dari pasir silika daerah oleh ^[4].

Ada beberapa metode untuk sintesis silika mesopori pada permukaan nanopartikel magnet $Fe_3O_4@SiO_2$, yaitu metode sol-gel, metode kopresipitasi, metode mikroemulsi, hydrothermal, dan sebagainya. Diantara metode-metode tersebut, dipilih metode sol-gel. Keunggulan dari metode sol-gel adalah proses berlangsung pada suhu rendah, biaya relatif murah, bebas surfaktan dan dapat mengontrol ukuran partikel yang dihasilkan. Adapun cara yang dapat dilakukan untuk melapisi nanopartikel magnet adalah dengan metode 1 tempat (in situ) dan metode impregnasi.

Metode 1 tempat (in situ) merupakan metode sintesis nanopartikel Fe_3O_4 yang diiringi dengan pelapisan nanopartikel Fe_3O_4 dengan silika mesopori di dalam 1 tempat. Sedangkan metode impregnasi merupakan metode pemasukkan nanopartikel Fe_3O_4 ke dalam silika mesopori. Kelemahan dari metode impregnasi adalah terkadang material tidak terendapkan secara seragam pada pori dan endapan logam cenderung teroksidasi dalam larutan ^[5].

Sintesis silika mesopori pada permukaan nanopartikel $Fe_3O_4@SiO_2$ juga telah dilakukan oleh ^[6] dan ^[7] Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa semakin bertambah volume TEOS yang digunakan

maka intensitas puncak difraktogram XRD yang menunjukkan keberadaan dari silika mesopori semakin meningkat.

Dari uraian di atas, maka penulis tertarik untuk mempelajari metode sintesis SiO_2 pada permukaan Campuran nanopartikel magnet Fe_3O_4 dan Fe_2O_3 menghasilkan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ dengan bahan alam nanopartikel Fe_3O_4 , Fe_2O_3 dari pasir besi Sijunjung dan natrium silikat dari pasir silika Sungai Nyalo.

II. Metodologi

A. Alat dan bahan

Alat yang digunakan yaitu: magnetic stirrer, ultrasonic, spin bar 40x8 mm, erlenmeyer 500 mL, gelas kimia 100 mL, labu ukur 500 mL, labu tiga leher 500 mL, buret, reflux, pipet gondok (50, 20,10,5) mL, pipet tetes, batang pengaduk, pH meter, neraca analitis, furnace, masker dan sarung tangan. Alat untuk karakterisasi yaitu: Difraktometer sinar-X (XRD).

Bahan yang digunakan adalah natrium silikat (Na_2SiO_3) dari pasir silika Sungai Nyalo, nanopartikel magnet Fe_3O_4 dari pasir besi Sijunjung, *Cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB), ethanol P.a, (NH_4OH P.a), (NaOH) 8M, (HCl) P.a 12M, HCl 2M, aquades dan aquabidest.

B. Eksperimental

Sintesis silika mesopori pada permukaan nanopartikel magnet Fe_3O_4 dilakukan menggunakan metode yang ditemukan oleh [8], [9], dan [10] sebagai berikut:

Pasir besi sebanyak 0,5 gram dilarutkan dalam 5 ml HCl P.a 12 M dionifikasi selama 1 jam kemudian dekantasi. Filtrat yang terbentuk (larutan FeCl_2 , FeCl_3) ditambah 20 ml H_2O . Kemudian (larutan FeCl_2 , FeCl_3) tersebut ditambahkan tetes demi tetes sebanyak 5 ml ke dalam larutan 20 ml NH_4OH P.a dan 5 ml NaOH 8 M sambil diaduk dengan ultrasonik sampai terbentuk koloid berwarna hitam kecoklatan. Kemudian koloid tersebut dipindahkan ke dalam tabung reaksi 30 ml dan di diamkan beberapa menit hingga koloid nanopartikel Fe_3O_4 dengan amoniaknya terpisah. Selanjutnya, pipet amoniak yang telah terpisah dari koloid nanopartikel Fe_3O_4 tersebut sebanyak 20 ml untuk dibuang dan sonifikasi selama 1 jam.

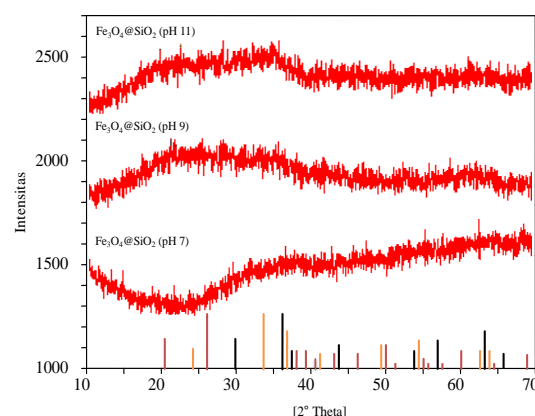
Koloid berwarna hitam kecoklatan ditambahkan tetes demi tetes ke dalam larutan yang mengandung 0,5 g CTAB, 3,5 ml ethanol P.a dalam 230 ml air sambil diaduk dengan magnetik stirer selama ± 1 jam dengan kecepatan 400 rpm. Natrium silikat 2,51 gram dilarutkan dalam 25 ml H_2O dan nilai pH larutan (7, 9 dan 11) dengan penambahan HCl 2M. Kemudian dimasukkan tetes demi tetes ke dalam larutan yang mengandung nanopartikel magnet Fe_3O_4 , CTAB, ethanol P.a dan H_2O . Selanjutnya, dipanaskan pada temperatur 850C selama 2 jam dengan kecepatan 600 rpm dan

suhu 900C selama 2 jam dengan kecepatan 400 rpm hingga terbentuk endapan kuning kecoklatan. Padatan yang terbentuk dicuci dengan aquabidest. Kemudian, surfaktan dikeluarkan dengan cara kalsinasi pada temperatur 300C selama ± 30 menit dan temperatur 550C selama 6 jam.

III. Hasil dan pembahasan

Silika mesopori pada permukaan nanopartikel magnet Fe_3O_4 telah disintesis dengan memvariasikan pH larutan dari 7 s/d 11. Sintesis dilakukan dengan penambahan HCl 2 M ke dalam larutan untuk menurunkan pH larutan pada sintesis lapisan silika mesopori pada permukaan nanopartikel Fe_3O_4 . Variasi pH yang dilakukan untuk mensintesis lapisan silika mesopori pada permukaan nanopartikel Fe_3O_4 bertujuan untuk mengetahui jumlah pH yang dibutuhkan untuk melapisi nanopartikel Fe_3O_4 . Sampel yang dihasilkan disimbolkan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (pH 7), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (pH 9) dan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (pH 11). Untuk mengetahui terbentuknya silika mesopori pada permukaan nanopartikel Fe_3O_4 dilakukan uji XRD (Gambar 1). Uji XRD pada sudut tinggi menunjukkan ada atau tidaknya padatan silika mesopori tipe MCM-41 pada permukaan nanopartikel Fe_3O_4 dengan puncak utama pada $2\theta = 20,857; 26,64; 36,542; 39,75; 50,141; 59,953; 68,147$. Puncak ini adalah pola difraksi SiO_2 standar JCPDS 01-085- 0797 [11].

SiO_2 (JCPDS 01-085-0797) —
 Fe_3O_4 (JCPDS 19-0629) —
 Fe_2O_3 (JCPDS 33-0664). —
 $\text{SiO}_2 =$ —
 $\text{Fe}_3\text{O}_4 =$ —
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 =$ —



Gambar 1. Pola Difraktogram Sudut Tinggi Sampel $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (pH 7), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (pH 9) dan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (pH 11).

Gambar 1. tersebut menunjukkan hasil karakterisasi XRD sampel yang dilakukan pada rentang sudut 2θ dari 10° hingga 70° . Berdasarkan hasil analisis yang dilakukan pada sampel

Fe₃O₄@SiO₂ (pH 7) menghasilkan puncak-puncak SiO₂ yang muncul pada 2θ = 26,05; 43,65; 46,27; 50,14, puncak Fe₃O₄ pada 2θ = 30,09 dan puncak Fe₂O₃ pada 2θ = 24,87; 37,08; 63,56. Sampel Fe₃O₄@SiO₂ (pH 9) menghasilkan puncak-puncak SiO₂ yang muncul pada 2θ = 26,05; 39,75; 43,65; 50,14; 59,95, puncak Fe₃O₄ pada 2θ = 36,05; 57,43 dan puncak Fe₂O₃ pada 2θ = 37,08; 54,35. Sampel Fe₃O₄@SiO₂ (pH 11) menghasilkan puncak-puncak SiO₂ yang muncul pada 2θ = 20,85; 26,05; 43,65; 46,27; 50,14; 68,14, puncak Fe₃O₄ pada 2θ = 30,09; 36,05; 65,79 dan puncak Fe₂O₃ pada 2θ = 37,08. Hal ini sesuai dengan puncak-puncak standar SiO₂ (JCPDS 01-085-0797), Fe₃O₄ (JCPDS 19-0629) dan Fe₂O₃ (JCPDS 33-0664)^[12].

Berdasarkan data-data tersebut sampel Fe₃O₄@SiO₂ (pH 11) mengandung lebih banyak dan lebih tinggi puncak diffraktogram SiO₂ dan Fe₃O₄ dengan Fe₂O₃ lebih sedikit dari pada sampel Fe₃O₄@SiO₂ (pH 7) dan Fe₃O₄@SiO₂ (pH 9). Artinya, silika mesopori pada permukaan nanopartikel Fe₃O₄ telah berhasil disintesis pada pH tinggi yaitu 11. Semakin tinggi pH maka puncak Fe₃O₄ dan SiO₂ semakin jelas karena SiO₂ bisa berpolimer pada suasana basa. Hal ini sesuai atau sejalan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh^[13], bahwasanya silika mesopori yang disintesis dengan bahan dasar natrium silikat surfaktan CTAB (*Cethyltrimethylammonium bromide*) pada permukaan nanopartikel Fe₃O₄ dalam suasana basa akan memiliki puncak diffraktogram rendah pada 2θ = 40,225 dan puncak diffraktogram tinggi pada 2θ = 26,585 adalah SiO₂ tipe MCM-41.

Kelemahan dari variasi pH = 7, 9 dan 11 yang dilihat dari pola diffraktogram rendah dan lebar adalah puncak-puncak SiO₂ dan Fe₃O₄ yang dihasilkan tidak terlihat jelas dengan susunan atom tidak beraturan (*amorf*). Hal ini didukung oleh^[14]. Silika mesopori yang berbentuk *amorf* ini diperkirakan karena rendahnya jumlah massa Na₂SiO₃ yang digunakan.

IV. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa pH yang paling optimum digunakan untuk sintesis silika mesopori pada permukaan nanopartikel magnet Fe₃O₄ adalah pH = 11.

REFERENSI

- [1] Ahangaran, F., Hassanzadeh, A., Nouri, S., 2013. Surface modification of Fe₃O₄@SiO₂ microsphere by silane coupling agent. *Int. Nano Lett.* 3, 23. doi:10.1186/2228-5326-3-23.
- [2] AlOthman, A. Z. 2012. A Review: Fundamental Aspects of Silicate

- Mesoporous Materials. *Materials* 2012, 5, 2874-2902; doi: 10.3390/ma5122874.
- [3] Bartholomew, C. H. dan Farrauto, R. J. 2006. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes; Second Edition*. New Jersey: Jhon Willey and Sons, Inc.
- [4] Cullity, B. D. (1972). *Introduction to magnetic materials*. Addison-Wesley Series in metalurgi and materials, University of Noter Dame.
- [5] Gao, M., Li, W., Dong, J., Zhang, Z., Yang, B., 2011. Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Core-Shell Composite Nanoparticles. *World J. Condens. Matter Phys.* 01, 49-54. doi:10.4236/wjcmp.2011.12008.
- [6] Gillet, S.L., 1998, *Toward a Silicate-Based Molecular Nanotechnology*, Foresight Nanotech Institute.
- [7] Haw, C.Y., Mohamed, F., Chia, C.H., Radiman, S., Zakaria, S., Huang, N.M., Lim, H.N., 2010. Hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles as MRI contrast agents. *Ceram.Int.*36,1417-1422. doi:10.1016/j.ceramint.2010.02.005.
- [8] Hook, J, R & Hall, H.E. (1991). *Solid state physics: 2nd edition*, John Willey & Sons: England/Chichester, hal:241.
- [9] Kosuge, K., et al. (2004). "One-Step Preparation of porous Silica Spheres from Sodium Silicate Using Triblock Copolymer Templating." *Chemistry of Materials* 16(21):4181-4186.
- [10] Lemire, C. dkk (2004). *The surface structure of Fe₃O₄(1 1 1) films as studied by CO adsorption*. Volume 572, Issue 1, hal 103-114.
- [11] Liu, J., Yang, Q., Zhao, X., S., and Zhang, L. Pore size control of mesoporous silicas from mixtures of sodium silicate and teos. *Microporous and Mesoporous Materials*, 106:62, 2007.
- [12] Marchetti, S. G., et al. (2002). "Iron Uniform-Size Nanoparticles Dispersed on MCM-41 Used as Hydrocarbon Synthesis Catalyst." *Hyperfine Interactions*. 139(1): 33-40.
- [13] Munasir, A S Dewanto, A Yulianingsih, I K F Saadah, Z A I Supardi, A Mufid, dan A Taufiq, 2017. Composites of Fe₃O₄/SiO₂ from Natural Material Synthesized by Co-Precipitation Method. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 202 (2017) 012057 doi:10.1088/1757-899X/202/1/012057.
- [14] Yunita, I. 2013. *Kajian Sintesis, Karakterisasi, dan Modifikasi MCM-41*. Prosiding Seminar Nasional Kimia 2013. FMIPA.UNY.