

Sintesis Magnetik Kuantum Dot Fe₃O₄ Dengan Metode Kopresipitasi

Abdul Hamid¹, Isnaeni², Ali Amran¹, Deski Beri^{1*}

¹Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas, Universitas Negeri Padang

Jln. Prof. Dr. Hamka, Air Tawar, Padang, Indonesia

²Badan Riset dan Inovasi Nasional

Jln. Kawasan Puspiptek Setu Serpong, Kota Tangerang Selatan, Banten, Indonesia

*deski.beri@fmipa.unp.ac.id

Abstract — The unique properties of the magnetic quantum dot Fe₃O₄ make it widely synthesized by different methods and applied in the biomedical field. The synthesis method plays an important role in determining the optical properties of the magnetic quantum dot Fe₃O₄. This study aims to determine the magnetic synthesis of quantum dot Fe₃O₄ coated with oleic acid by coprecipitation method. Quantum dot Fe₃O₄ magnetic synthesis method by coprecipitation using oleic acid for functionalization of Fe₃O₄ quantum dot magnetic. The results of the FTIR analysis showed five main absorption bands namely O-H (3371,46 cm⁻¹), C-H (2924,32 cm⁻¹), C=C (1643,97 cm⁻¹), C-O from oleic acid, and Fe-O (585 cm⁻¹) which indicated that the magnetic quantum dot Fe₃O₄ was successfully functionalized with oleic acid.

Keywords — Magnetic quantum dot Fe₃O₄, coprecipitation method, oleic acid

I. PENGANTAR

Perkembangan sintesis magnetik kuantum dot Fe₃O₄ telah mengalami peningkatan dalam beberapa tahun terakhir. Sifat unik dari magnetik kuantum dot Fe₃O₄ seperti luas permukaan yang tinggi, superparamagnetisme, dan ukurannya yang kecil (kurang dari 10 nm) menjadikannya banyak diteliti dan diaplikasikan di berbagai bidang, misalnya aplikasi sensor lingkungan, fotokatalis, pengiriman obat yang ditargetkan, baterai, adsorben, dan pencitraan biologis (bioimaging). Berbagai metode sintesis telah banyak dilakukan untuk memperoleh magnetik kuantum dot Fe₃O₄, diantara metode sintesis tersebut adalah hidrotermal, kopresipitasi kimia, sol-gel, hidrolisis, dan solvotermal [1]–[5].

Beberapa probe kuantum dot telah diteliti sebelumnya untuk aplikasi biomedis, seperti pencitraan biologis (bioimaging), terapi fototermal, dan teranostik diantaranya adalah kuantum dot Cu₂(OH)PO₄ yang dilapisi poli (asam akrilat), kuantum dot grafena, kuantum dot fosfor hitam, kuantum dot karbon, dan kuantum dot AgInSe₂-ZnSe [6]–[10].

Magnetik kuantum dot Fe₃O₄ juga digunakan sebagai ko-katalis untuk mendegradasi rhodamine B. Keunggulan dari magnetik quantum dot Fe₃O₄ ini sebagai ko-katalis adalah dapat meningkatkan penyerapan cahaya tampak dari fotokatalis dan memperkuat transport elektron oksidator [3]. Karena, sifat – sifat dari magnetik kuantum dot Fe₃O₄ yang unggul seperti ukurannya yang kecil (kurang dari 10 nm), superparamagnetik dengan momen magnet yang dapat menginduksi magnet, dan biokompabilitas yang tinggi

sehingga mudah terdegradasi dengan cepat ketika di aplikasikan dalam lingkungan biologis menyebabkan magnetik kuantum dot Fe₃O₄ dapat dijadikan sebagai kandidat agen biomedis seperti pencitraan biologis (bioimaging) [1], [11].

Berdasarkan keunggulan magnetik kuantum dot yang disebutkan diatas, maka peneliti tertarik untuk melakukan sintesis magnetik kuantum dot Fe₃O₄ yang difungsionalisasi asam oleat.

II. METODA PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini terdiri atas peralatan analisis dan peralatan karakterisasi. Peralatan untuk analisis adalah labu leher tiga, magnetic stirrer, spin bar, termometer, statif dan klem, penyumbat karet, labu ukur, gelas kimia, tabung trap, tabung gas N₂, regulator, selang silikon, pita teflon, selang air, kondensor, pipa kaca L, syringe, batang pengaduk, spatula, kaca arloji, corong pemisah, penangas air, vortex mixer, tabung reaksi, dan tabung syringe. Peralatan untuk karakterisasi adalah FTIR (*Fourier Transform Infrared*). Adapun bahan-bahan yang digunakan untuk penelitian ini terdiri dari FeCl₃.6H₂O, FeCl₂.4H₂O, amonium hidroksida 25%, asam oleat, n-heksan, dan aquades.

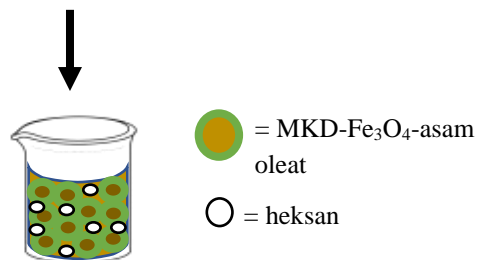
B. Sintesis Magnetik Kuantum Dot Fe₃O₄ (MKD-Fe₃O₄)

Prosedur sintesis MKD-Fe₃O₄ merujuk pada prosedur penelitian sebelumnya [12]. Sebanyak 13,5 g FeCl₃.6H₂O dan 6 g FeCl₂.4H₂O dilarutkan dalam 150 mL aquades di bawah

aliran nitrogen dengan pengadukan kuat. Kemudian 40 mL amonium hidroksida ditambahkan dengan cepat dan dipanaskan selama 2 jam pada suhu 100°C. Setelah kopresipitasi MKD-Fe₃O₄, suspensi MKD-Fe₃O₄ dengan 5,5 g asam oleat dipanaskan pada suhu 90 °C selama 5 jam. Selanjutnya MKD-Fe₃O₄ diekstraksi dengan n-heksan.

C. Ekstraksi Magnetik Kuantum Dot Fe₃O₄

Endapan MKD-Fe₃O₄ dicuci dengan n-heksan. Endapan MKD-Fe₃O₄ dan 20 mL n-heksan ditambahkan kedalam corong pisah kemudian corong pisah diguncang beberapa kali untuk mengeluarkan gas dari corong pisah. Ulangi prosedur yang sama sampai semua endapan MKD-Fe₃O₄ terekstrak. Adapun skema penelitian ini terlihat pada Gambar 1.



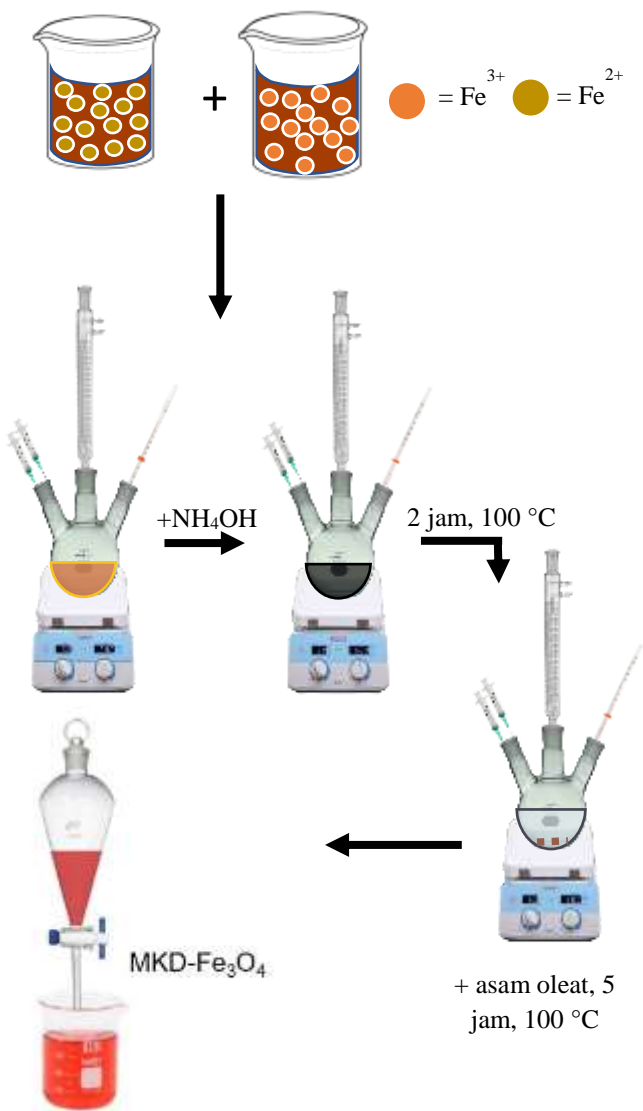
Gambar 1. Skema penelitian

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Magnetik Kuantum Dot Fe₃O₄

Metode sintesis magnetik kuantum dot Fe₃O₄ (MKD-Fe₃O₄) yang digunakan dalam penelitian ini adalah kopresipitasi.

Proses reaksi berawal ketika larutan encer Fe²⁺ dan Fe³⁺ direaksikan di dalam labu leher 3 dibawah aliran N₂ untuk mencegah terjadinya oksidasi pada larutan besi. Reaksi diatur pada suhu 100 °C selama 2 jam untuk mengubah senyawa H₂O menjadi H⁺ dan OH⁻. Warna larutan yang dihasilkan dari proses pemanasan antara Fe²⁺ dan Fe³⁺ menghasilkan larutan berwarna kuning kecoklatan seperti terlihat pada Gambar 2.



Ekstraksi dengan heksan



Gambar 2. Larutan Fe(OH)₂ dan Fe(OH)₃

Menurut (Daoush, 2017), larutan berwarna kuning kecoklatan tersebut merupakan senyawa Fe(OH)₂ dan Fe(OH)₃. Senyawa – senyawa ini terbentuk pada pH 8 melalui reaksi hidrosilasi antara ion - ion Fe²⁺ dan Fe³⁺ terhadap OH⁻.

Proses reaksi dilanjutkan dengan penambahan amonia berlebih kedalam larutan besi selama 2 jam. Perubahan warna larutan berubah cepat dari kuning kecoklatan menjadi hitam. Menurut (Daoush, 2017; Mascolo et al., 2013), larutan berwarna hitam ini merupakan magnetit atau magnetik kuantum dot Fe₃O₄ (Gambar 3) [13], [14].



Gambar 3. Larutan magnetik kuantum dot Fe_3O_4 .

Senyawa magnetit terbentuk melalui reaksi dekomposisi dari $Fe(OH)_3$ menjadi $FeOOH$, kemudian senyawa $FeOOH$ bereaksi dengan $Fe(OH)_2$ membentuk magnetit. Proses reaksi kemudian dilanjutkan dengan penambahan asam oleat kedalam larutan untuk memfungsionalisasi permukaan magnetik kuantum dot Fe_3O_4 yang ditunjukkan pada gambar 4.



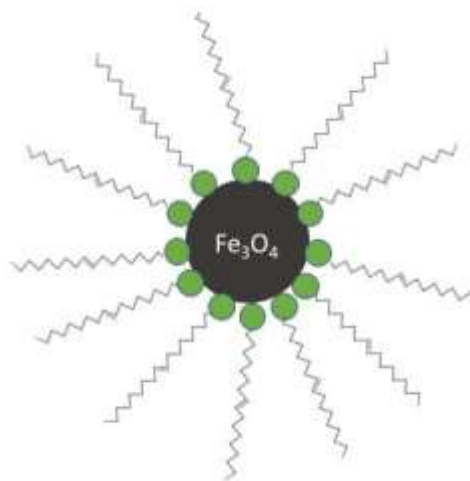
Gambar 4. Magnetik kuantum dot Fe_3O_4 setelah ditambahkan dengan asam oleat

Proses fungsionalisasi ini berlangsung selama 5 jam. Tujuan fungsionalisasi adalah untuk melindungi permukaan magnetik kuantum dot Fe_3O_4 dari reaksi oksidasi. Asam oleat digunakan untuk memfungsionalisasi permukaan MKD- Fe_3O_4 karena memiliki beberapa keunggulan diantaranya adalah dapat membentuk monolayer pelindung yang padat, sehingga menghasilkan partikel yang sangat seragam, serta dapat membentuk struktur berlapis tunggal, ganda, atau berlapis banyak pada permukaan MKD- Fe_3O_4 (gambar 6) [15], [16]. Akhir reaksi ini menghasilkan larutan berwarna coklat tua (gambar 5).

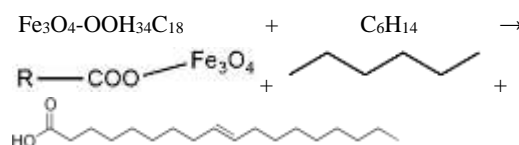


Gambar 5. Magnetik kuantum dot Fe_3O_4 .

Menurut (Shahid & Choi, 2020), magnetik kuantum dot Fe_3O_4 berwarna coklat tua terbentuk pada pH 12 [17]. Magnetik kuantum dot Fe_3O_4 hasil sintesis kemudian diekstraksi menggunakan n-heksan karena senyawa hasil sintesis bersifat nonpolar setelah difungsionalisasi dengan asam oleat. Proses ekstraksi bertujuan untuk menghilangkan amonia berlebih dan magnetik kuantum dot Fe_3O_4 berkualitas rendah.



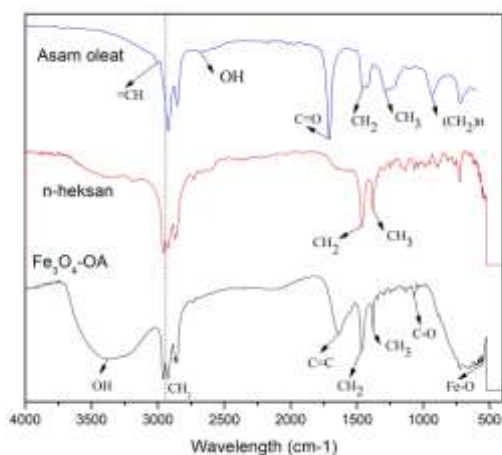
Gambar 6. Magnetik kuantum dot Fe_3O_4 yang difungsionalisasi dengan asam oleat



B. Karakterisasi FTIR Magnetik Kuantum Dot Fe_3O_4 (MKD- Fe_3O_4)

Karakterisasi MKD- Fe_3O_4 menggunakan FTIR bertujuan untuk memperoleh informasi tentang gugus fungsi dan jenis ikatan yang terbentuk. Rentang bilangan gelombang yang dilakukan pada analisis ini adalah $400-400\text{ cm}^{-1}$. Berdasarkan spektrum FTIR pada gambar 4 dapat diamati bahwa puncak karakteristik dari MKD- Fe_3O_4 adalah 585 cm^{-1} , yang merupakan pita yang sesuai dengan getaran Fe-O, mengkonfirmasi adanya oksida besi [18].

Pita serapan pada bilangan gelombang $1643,97\text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas sedang merupakan gugus C=C, sedangkan pada pita serapan asam oleat pada bilangan gelombang 1700 cm^{-1} dengan intensitas kuat merupakan gugus C=O. Pita ini hilang ketika asam oleat bereaksi dengan MKD- Fe_3O_4 . Pita serapan pada bilangan gelombang $1066,23\text{ cm}^{-1}$ merupakan puncak dari gugus C-O yang menunjukkan bahwa asam oleat diserap secara kimiawi pada MKD- Fe_3O_4 sebagai karboksilat [19].



Gambar 4. Spektrum FTIR magnetik kuantum dot Fe₃O₄

Pita kuat pada 3371,46 cm⁻¹ dikaitkan dengan vibrasi ulur O-H simetris dari gugus hidroksil yang diserap ke bagian permukaan partikel MKD-Fe₃O₄ yang tidak ditempati oleh gugus asam oleat serta ν(O-H) untuk gugus OH berikatan H (dari asam oleat). Menurut (Shahid & Choi, 2020), Pita kuat ini mengindikasikan adanya molekul air pada permukaan MKD-Fe₃O₄ [17].

Dua pita tajam pada 2924,32 dan 2859,92 cm⁻¹ masing-masing dikaitkan dengan regangan CH₂ asimetris dan simetris. Hasil ini merupakan bukti adanya lapisan pelapis organik pada permukaan partikel MKD-Fe₃O₄. Molekul asam oleat dalam keadaan teradsorpsi pada magnetit mengalami medan permukaan padat. Akibat dari peristiwa ini adalah pita pita khas asam oleat bergeser ke daerah frekuensi yang lebih rendah, sehingga menyebabkan rantai hidrokarbon dalam monolayer yang mengelilingi MKD-Fe₃O₄ berada dalam keadaan kristal paket tertutup [19], [20].

IV. KESIMPULAN

Sintesis magnetik kuantum dot Fe₃O₄ yang difungsionalisasi dengan asam oleat berhasil dilakukan dengan metode kopresipitasi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih penulis ucapkan kepada Bapak Dr.rer.nat. Deski Beri, S.Si., M.Si, Prof. Drs. Ali Amran, M.Pd, M.A, Ph.D, Dr. Isnaeni, M.Sc yang telah membantu pada penelitian ini.

REFERENSI

[1] J. Cao *et al.*, "Effects of surface modification and SiO₂ thickness on the optical and superparamagnetic properties of the water-soluble ZnS:Mn²⁺ nanowires/Fe₃O₄ quantum dots/SiO₂ heterostructures," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 35, pp. 6971–6978, 2013, doi: 10.1039/c3ce40939b.

[2] D. Kong *et al.*, "Fe₃O₄ quantum dot decorated MoS₂ nanosheet arrays on graphite paper as free-standing sodium-ion battery anodes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 19, pp. 9122–9131, 2017, doi: 10.1039/c7ta01172e.

[3] Y. Qin, H. Li, J. Lu, C. Ma, X. Liu, and M. Meng, "Applied Surface

Science Fabrication of magnetic quantum dots modified Z-scheme Bi₂O₃/g-C₃N₄ photocatalysts with superior hydroxyl radical productivity for the degradation of rhodamine B," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 493, no. June, pp. 458–469, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.06.290.

[4] M. Rakibuddin and H. Kim, "Sol-gel derived Fe₃O₄ quantum dot decorated silica composites for effective removal of arsenic (III) from water," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, no. August 2019, p. 122245, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122245.

[5] C. Wang *et al.*, "Hierarchical MOF-derived layered Fe₃O₄ QDs@C imbedded on graphene sheets as a high-performance anode for Lithium-ion storage," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 509, no. November, p. 144882, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144882.

[6] S. Badrigilan, B. Shaabani, N. Gharehaghaji, and A. Mesbahi, "Iron oxide/bismuth oxide nanocomposites coated by graphene quantum dots: 'Three-in-one' theranostic agents for simultaneous CT/MR imaging-guided in vitro photothermal therapy," *Photodiagnosis Photodyn. Ther.*, vol. 25, no. August 2018, pp. 504–514, 2019, doi: 10.1016/j.pdpdt.2018.10.021.

[7] D. Che, X. Zhu, H. Wang, Y. Duan, Q. Zhang, and Y. Li, "Aqueous synthesis of high bright and tunable near-infrared AgInSe₂-ZnSe quantum dots for bioimaging," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 463, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2015.10.039.

[8] W. Guo *et al.*, "Multifunctional Theranostic Agent of Cu₂(OH)PO₄ Quantum Dots for Photoacoustic Image-Guided Photothermal/Photodynamic Combination Cancer Therapy," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 11, pp. 9348–9358, 2017, doi: 10.1021/acsami.6b15703.

[9] Y. Li *et al.*, "Multifunctional Nanoplatfrom Based on Black Phosphorus Quantum Dots for Bioimaging and Photodynamic/Photothermal Synergistic Cancer Therapy," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 30, pp. 25098–25106, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b05824.

[10] S. Pandey *et al.*, "Theranostic carbon dots 'clathrate-like' nanostructures for targeted photo-chemotherapy and bioimaging of cancer," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 56, pp. 62–73, 2017, doi: 10.1016/j.jiec.2017.06.008.

[11] A. Fakhri, S. Tahami, and P. A. Nejad, "Preparation and characterization of Fe₃O₄-Ag₂O quantum dots decorated cellulose nanofibers as a carrier of anticancer drugs for skin cancer," *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 175, no. August, pp. 83–88, 2017, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2017.08.032.

[12] J. Ban, K. Kim, H. Jung, and S. Choe, "Homogeneously distributed magnetite in the polystyrene spherical particles using the miniemulsion polymerization," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, no. 6, pp. 1040–1049, 2010, doi: 10.1016/j.jiec.2010.09.001.

[13] W. M. Daoush, "Co-Precipitation and Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles for Potential Biomedical Applications," *J. Nanomedicine Res.*, vol. 5, no. 3, pp. 12–16, 2017, doi: 10.15406/jnmr.2017.05.00118.

[14] M. C. Mascolo, Y. Pei, and T. A. Ring, "Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 12, pp. 5549–5567, 2013, doi: 10.3390/ma6125549.

[15] F. C. Nalle, R. Wahid, I. O. Wulandari, and A. Sabarudin, "Synthesis and characterization of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles using oleic acid as stabilizing agent," *Rasayan J. Chem.*, vol. 12, no. 1, pp. 14–21, 2019, doi: 10.31788/RJC.2019.1214082.

[16] B. I. Kharisov, H. V. R. Dias, O. V. Kharissova, A. Vázquez, Y. Peña, and I. Gómez, "Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-Aqueous solvents: Recent trends," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 85, pp. 45354–45381, 2014, doi: 10.1039/c4ra06902a.

[17] M. K. Shahid and Y. Choi, "Characterization and application of magnetite Particles, synthesized by reverse coprecipitation method in open air from mill scale," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 495, no. August 2019, p. 165823, 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.165823.

[18] P. C. Panta and C. P. Bergmann, "Obtention by Coprecipitation and Magnetic Characterization of Fe₃O₄ Nanoparticles Coated with Surfactants," *Nano Res. Appl.*, vol. 1, pp. 1–4, 2015.

[19] G. A. El-Mahdy, A. M. Atta, and H. A. Al-Lohedan, "Synthesis and Evaluation of Poly(Sodium 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonate-co-Styrene)/Magnetite Nanoparticle Composites as Corrosion Inhibitors for Steel," *Molecules*, vol. 19, no. 2, pp. 1713–

1731, 2014, doi: 10.3390/molecules19021713.

- [20] L. Li, D. Li, and Z. Zhang, "Colloidal Stability of Magnetite Nanoparticles Coated by Oleic Acid and 3-(N,N-Dimethylmyristylammonio)propanesulfonate in Solvents," *Front. Mater.*, vol. 9, no. June, pp. 1–10, 2022, doi: 10.3389/fmats.2022.893072.