

PENGARUH KONSENTRASI HCl TERHADAP MIKROSTRUKTUR DAN SIFAT KEMAGNETAN NANOPARTIKEL Fe_3O_4 YANG DISINTESIS DARI PASIR BESI PANTAI GLAGAH KULONPROGO

EFFECT OF HCl CONCENTRATION ON MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF Fe_3O_4 NANOPARTICLES SYNTHESIZED FROM IRON SAND IN GLAGAH BEACH KULONPROGO

Pinaka Elda Swastika^{*}, Farida Hardheyanti, Rita Prasetyowati, Ariswan, Warsono

Jurusan Pendidikan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta 55281, Indonesia

*email korespondensi: pinakaelda@uny.ac.id

Abstrak

Nanopartikel Fe_3O_4 yang berasal dari pasir besi Pantai Glagah Kulon Progo telah berhasil disintesis menggunakan metode kopresipitasi dengan berbagai variasi konsentrasi HCl (10%, 15%, 25%, dan 37%). Pengaruh konsentrasi HCl terhadap mikrostruktur dan sifat kemagnetan dari Fe_3O_4 dilihat menggunakan XRD, SEM & EDX serta VSM. Hasil XRD menunjukkan bahwa Fe_3O_4 yang dihasilkan memiliki struktur kristal kubik invers spinel. Semakin besar konsentrasi HCl, semakin baik derajat kristalinitasnya. Hasil SEM & EDX untuk sampel Fe_3O_4 dengan konsentrasi HCl 37% menunjukkan ukuran butir (*grain*) yang hampir sama serta tingkat kemurnian sampel Fe_3O_4 yang dihasilkan sebesar 100% (Fe 72,42% dan O 27,58%). Hasil VSM menunjukkan Fe_3O_4 hasil sintesis memiliki sifat superparamagnetik serta bersifat *soft magnetic*. Nanopartikel Fe_3O_4 dengan konsentrasi HCl 25% memiliki H_c , M_r dan M_{max} masing-masing sebesar 0,0215 T, 11,60 emu/gr dan 36,51 emu/gr. Sedangkan Nanopartikel Fe_3O_4 dengan konsentrasi HCl 37% memiliki H_c dan M_r yang lebih kecil yaitu masing-masing sebesar 0,0017 T dan 10,83 emu/gr serta M_{max} yang lebih besar yaitu 36,82 emu/gr.

Kata kunci: Fe_3O_4 , HCl, kopresipitasi, pasir besi

Abstract

Iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles had been successfully synthesized from natural iron sand of Glagah Beach Kulon Progo, by using co-precipitation method with variation of HCl concentration (10%, 15%, 25% and 37%). The effect of HCl concentration on the microstructure and magnetic properties of Fe_3O_4 was carried out using XRD, SEM-EDX and VSM. The XRD patterns showed that the Fe_3O_4 nanoparticles sample had invers spinel structure and the degree of crystallinity increased with increasing HCl concentration. The sample with 37% of HCl concentration contains 72,42% Fe and 27,58% O with homogeneous grain size. Hysteresis loop showed that the Fe_3O_4 sample exhibited soft magnetic behavior. M_{max} , H_c , and M_r of Fe_3O_4 nanoparticles with 25% HCl concentration were 0,0215 T, 11,60 emu/gr, and 36,51 emu/gr, respectively. While M_{max} , H_c and M_r of Fe_3O_4 nanoparticles with 37% HCl concentration were 0,0017 T, 10,83 emu/gr and 36,82 emu/gr, respectively.

Keywords: Fe_3O_4 , HCl, co-precipitation, natural iron sand

Pendahuluan

Nanopartikel Fe_3O_4 menarik perhatian untuk diteliti baik karena sifat magnetiknya ataupun karena potensinya dalam berbagai aplikasi seperti media penyimpanan data, nanokatalis, *biosensing* [1], *drug delivery*, dan *MRI contrast agent* [2]. Selain itu, dalam bidang elektronik dan instrumentasi, Fe_3O_4 digunakan sebagai bahan utama dalam pembuatan kumparan konduktor, *electromagnetic wave coating materials*, dan penyerap gelombang mikro [3]. Sifat nanopartikel Fe_3O_4 dipengaruhi oleh berbagai faktor, seperti mikrostruktur, morfologi, dan ukuran partikel [4].

Mikrostruktur melingkupi struktur kristal, parameter kisi, densitas kristal, dan berbagai fasa yang terbentuk. Mikrostruktur ini dipengaruhi juga oleh metode sintesis, bahan baku, suhu sintesis, konsentrasi prekursor dan presipitan serta *treatment* panas seperti *annealing* dan kalsinasi [5]. Berbagai metode telah dikembangkan untuk mensintesis Fe_3O_4 antara lain metode kopresipitasi, sol-gel, hidrotermal, dan dekomposisi termal [6]. Di antara metode tersebut, kopresipitasi banyak dipilih karena sederhana, dapat dilakukan pada suhu ruang [7], ukuran partikel yang dihasilkan homogen, dan memiliki kestabilan kimia yang baik [8].

Pada sintesis Fe_3O_4 menggunakan metode kopresipitasi, dibutuhkan prekursor sebagai penyedia ion Fe^{2+} dan Fe^{3+} . Prekursor ini biasanya berbentuk senyawa garam logam, contohnya $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dan $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [9]. Prekursor ini dapat pula diganti dengan material alam seperti pasir besi yang mengandung ion Fe^{2+} dan Fe^{3+} . Beberapa penelitian telah berhasil mensintesis Fe_3O_4 dengan pasir besi sebagai bahan utamanya [9, 10]. Pada tahun 2019, Prasetyowati [11] telah berhasil melakukan sintesis Fe_3O_4 dari pasir besi Pantai Glagah Kulonprogo menggunakan metode kopresipitasi.

Pantai di daerah Kulon Progo dipilih karena memiliki pasir besi yang berlimpah, namun belum dimanfaatkan secara optimal. Variasi yang dilakukan adalah variasi suhu dan lama pelarutan HCl. HCl ini berfungsi untuk melarutkan ion Fe^{2+} dan Fe^{3+} yang terkandung dalam pasir besi. Dari penelitian yang telah dilakukan, didapat hasil Fe_3O_4 dengan kemurnian maksimum sebesar 84,29%. Oleh sebab itu, perlu dilakukan penelitian lanjutan untuk meningkatkan kemurnian Fe_3O_4 . Dalam penelitian ini dilakukan sintesis Fe_3O_4 dari pasir besi Pantai Glagah Kulon Progo dengan memvariasi konsentrasi HCl dan melihat pengaruhnya terhadap mikrostruktur dan sifat kemagnetan Fe_3O_4 .

Metode Penelitian

Sintesis Nanopartikel Fe_3O_4

Bahan utama sintesis nanopartikel Fe_3O_4 ini adalah ekstrak pasir besi yang diambil dari Pantai Glagah, Kulon Progo Yogyakarta. Metode kopresipitasi yang dilakukan terdiri dari 2 tahapan. Tahap pertama yaitu pelarutan ekstrak pasir besi menggunakan larutan HCl. Sebanyak 50 gram ekstrak pasir besi dilarutkan dalam larutan HCl dengan variasi konsentrasi sebesar 10% (176,44 ml), 15% (117,63 ml), 25% (70,58 ml), dan 37% (47,68 ml). Larutan diaduk selama 60 menit dengan suhu pelarutan 50 °C. Ekstrak pasir besi akan bereaksi dengan HCl sehingga terbentuk ion Fe^{2+} dan Fe^{3+} . Selanjutnya, 36,5 ml larutan NH_4OH 25% ditambahkan secara perlahan ke dalam campuran tadi. Campuran akhir kemudian didiamkan selama 60 menit hingga terbentuk endapan. Endapan tersebut kemudian dicuci untuk menghilangkan sisa-sisa garam. Setelah itu, endapan dipanaskan selama 120 menit dengan suhu 200 °C untuk menghilangkan kadar air.

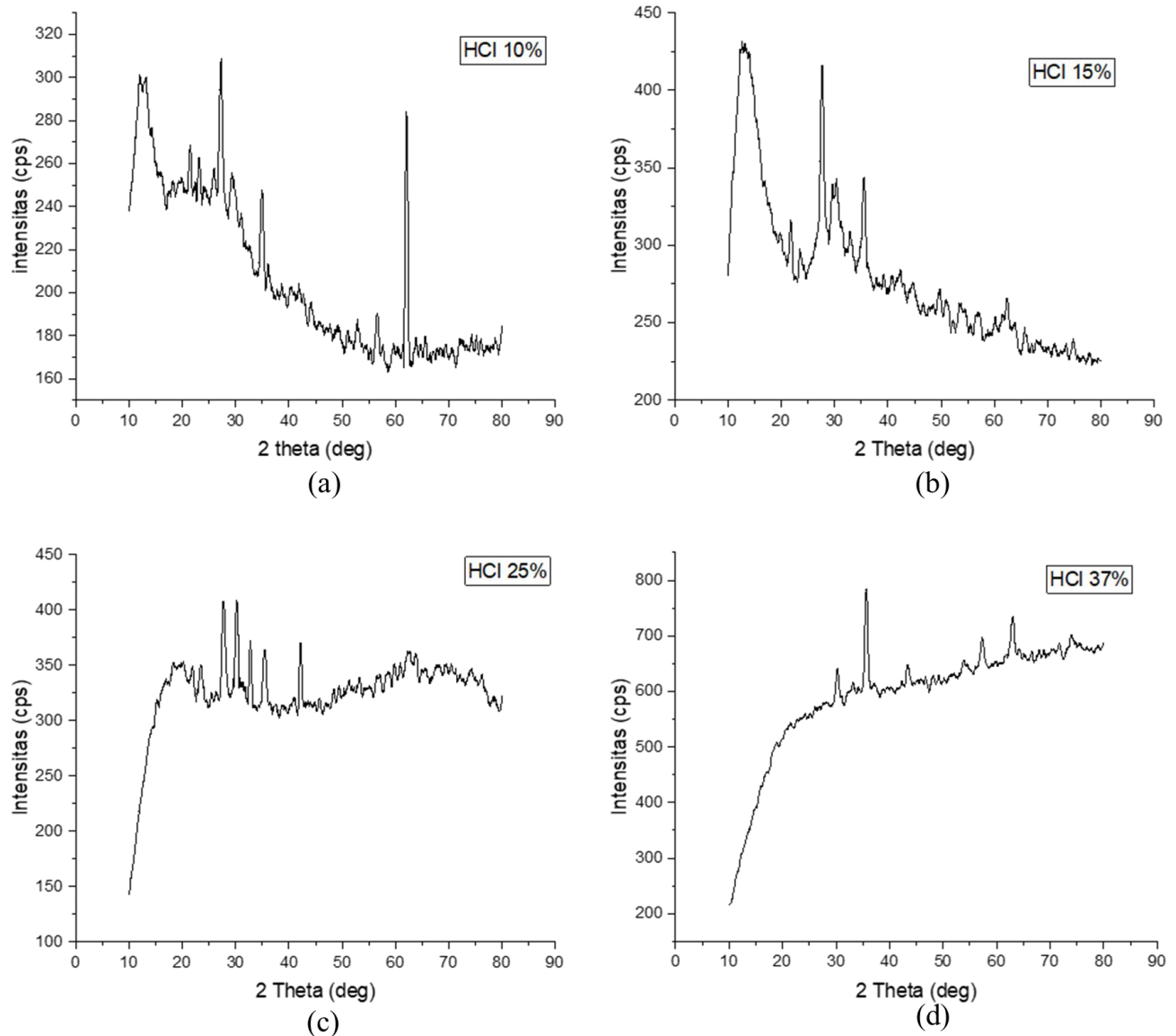
Karakterisasi Nanopartikel Fe_3O_4

Pengujian menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dilakukan untuk mengetahui informasi mengenai mikrostruktur dari nanopartikel Fe_3O_4 seperti struktur kristal dan parameter kisi. Struktur morfologi permukaan dan komposisi bahan kimia yang terkandung dalam sampel dikonfirmasi menggunakan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX). Sedangkan sifat kemagnetan dari nanopartikel Fe_3O_4 dikarakterisasi menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM).

Hasil dan Pembahasan

Nanopartikel Fe_3O_4 berhasil disintesis dengan metode kopresipitasi menggunakan pasir besi dari Pantai Glagah Kulon Progo, Yogyakarta. Fe_3O_4 yang terbentuk berupa serbuk berwarna hitam. Warna hitam ini menunjukkan bahwa material yang terbentuk didominasi oleh fasa magnetit (Fe_3O_4) [12]. Gambar 1 menunjukkan hasil uji XRD berupa difraktogram dari nanopartikel Fe_3O_4 sampel 1 (HCl 10%), sampel 2 (HCl 15%), sampel 3 (HCl 25%), dan sampel 4 (HCl 37%). Berdasarkan difraktogram tersebut, fasa Fe_3O_4 telah terbentuk untuk semua sampel. Untuk sampel 1 dan 2, terbentuk tiga puncak utama yang merupakan puncak khas Fe_3O_4 , yaitu pada $2\theta = 30^\circ$, 35° , dan 63° . Begitu pula sampel 3, dengan puncak utama $2\theta = 30^\circ$, 35° , dan 42° . Ketiga puncak ini secara berurutan menunjukkan bidang (220), (311), dan (440). Pada ketiga sampel ini, terbentuk pula fasa lain selain fasa Fe_3O_4 .

Hal ini ditunjukkan dengan adanya puncak difraksi selain puncak Fe_3O_4 . Puncak tersebut antara lain pada $2\theta = 24^\circ$ dan 27° yang masing-masing menunjukkan fasa $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (*hematite*) dan $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (*maghemite*) [13,14]. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ merupakan material antiferromagnetik yang diprediksi muncul karena adanya proses oksidasi Fe_3O_4 [12]. Pada sampel 4, derajat kristalinitas dari Fe_3O_4 yang terbentuk semakin baik. Hal ini ditunjukkan dengan terbentuknya puncak khas Fe_3O_4 yang semakin banyak, yaitu pada $2\theta = 30^\circ$, 35° , 43° , 54° , 57° , dan 63° . Puncak-puncak ini masing-masing menunjukkan bidang (220), (311), (400), (422), (511), dan (440). Tidak terlihat lagi puncak difraksi dari fasa selain Fe_3O_4 atau dapat dikatakan 100% terbentuk Fe_3O_4 . Hal ini dikonfirmasi dengan hasil EDX pada Gambar 3.



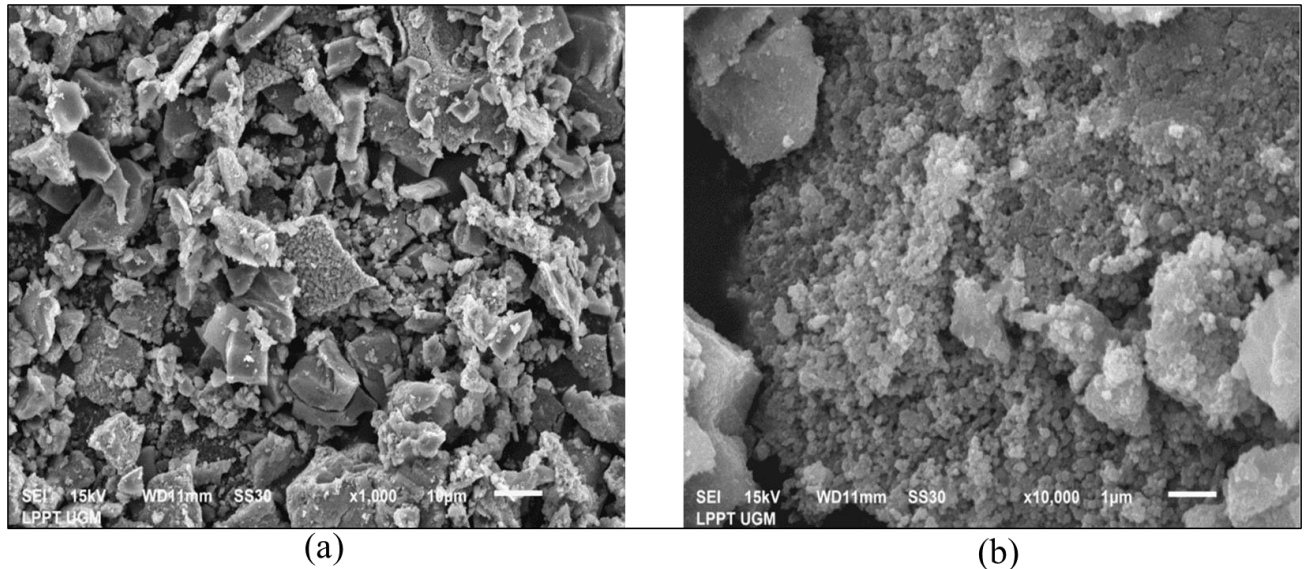
Gambar 1. Difraktogram nanopartikel Fe_3O_4 (a) sampel 1, (b) sampel 2, (c) sampel 3, dan (d) sampel 4

Dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi konsentrasi HCl, maka derajat kristalinitas dan tingkat kemurnian Fe_3O_4 semakin baik. Sesuai dengan *Joint Committee Powder Diffraction Standard* (JCPDS) no. 110614, sampel Fe_3O_4 yang dihasilkan memiliki struktur kristal kubik invers spinel. Selanjutnya, dari hasil analisis XRD diperoleh nilai parameter kisi serta ukuran kristal seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1. Dari data tersebut, terlihat bahwa semakin besar konsentrasi HCl, nilai parameter kisinya semakin menurun. Sampel 2 dan sampel 4 menunjukkan nilai ukuran kristal yang lebih kecil. Ukuran yang semakin kecil akan meningkatkan intensitas sifat superparamagnetiknya [15]. Hal ini dikonfirmasi dengan hasil VSM pada Gambar 4.

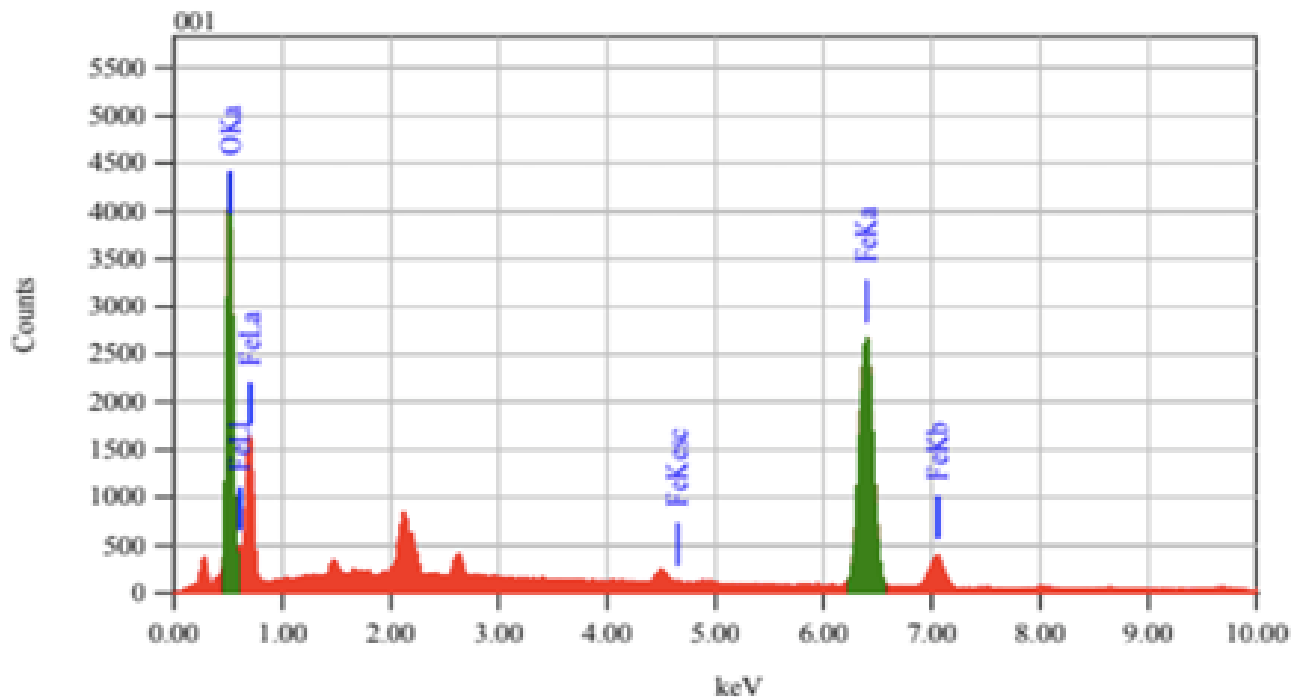
Tabel 1. Estimasi parameter kisi dan ukuran kristal sampel Fe_3O_4

Sampel	Konsentrasi HCl (%)	Parameter Kisi (Å)	Ukuran Kristal (nm)
1	10	8,4810	624
2	15	8,3985	22
3	25	8,3985	397
4	37	8,3740	72

Gambar 2 merupakan hasil SEM yang menunjukkan morfologi nanopartikel Fe_3O_4 sampel 4. Sampel 4 dipilih karena berdasarkan hasil XRD, sampel ini memiliki intensitas tertinggi dengan parameter kisi dan struktur kristal yang paling sesuai dengan JCPDS.



Gambar 2. Foto SEM sampel 4 (nanopartikel Fe_3O_4 dengan variasi konsentrasi HCl 37%) dengan (a) perbesaran 1000x dan (b) perbesaran 10000x

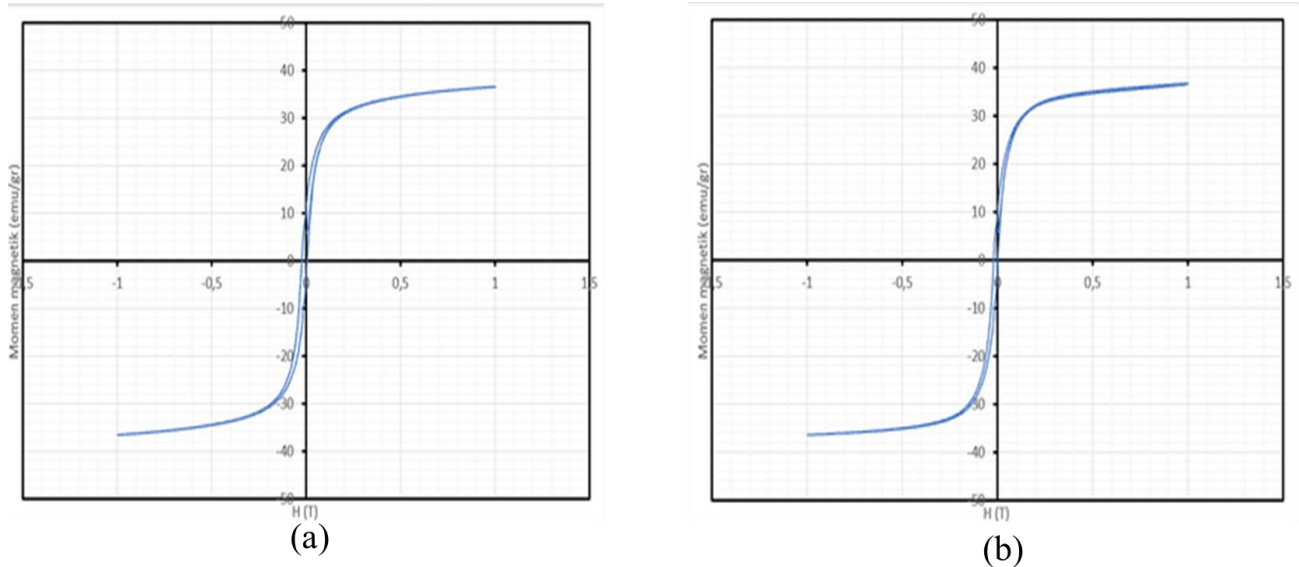


Gambar 3. Hasil EDX nanopartikel Fe_3O_4 sampel 4 (nanopartikel Fe_3O_4 variasi konsentrasi HCl 37%)

Berdasarkan Gambar 2, terlihat Fe_3O_4 yang terbentuk sudah cukup homogen. Hal ini ditandai dengan terbentuknya butiran (*grain*) yang hampir sama. Berdasarkan hasil karakterisasi EDX pada Gambar 3, dapat diketahui komposisi bahan kimia dari sampel yang terbentuk terdiri dari unsur Fe sebanyak 72,42% dan unsur O sebanyak 27,58%. Gambar 4 menunjukkan hasil karakterisasi sifat kemagnetan menggunakan VSM. Pada medan eksternal (H) 1 T, domain magnetik nanopartikel Fe_3O_4 dari kedua sampel belum mengalami saturasi. Magnetisasi maksimum yang didapat saat

$H = 1$ T sebesar 36,51 emu/gr untuk sampel 3 dan 36,82 emu/gr untuk sampel 4.

Berdasarkan *hysteresis loop* pada Gambar 4, kedua sampel menunjukkan sifat superparamagnetik. Nanopartikel Fe_3O_4 sendiri memiliki kecenderungan untuk berubah menjadi material superparamagnetik ketika memiliki nilai koersivitas (H_c) = 0. Sampel 4 memiliki intensitas sifat superparamagnetik yang lebih besar dibandingkan dengan sampel 3. Hal ini dibuktikan dengan nilai magnetisasi maksimum sampel 4 yang lebih besar dibandingkan dengan sampel 3.



Gambar 4. Kurva histerisis nanopartikel Fe_3O_4 (a) sampel 3 dan (b) sampel 4

Selain itu, nilai H_c dan magnetisasi remanen (M_r) sampel 4 lebih kecil dibandingkan dengan sampel 3. Sampel 3 memiliki H_c sebesar 0,0215 T dengan M_r sebesar 11,60 emu/gr. Sedangkan sampel 4 memiliki nilai H_c sebesar 0,0017 T dan M_r sebesar 10,83 emu/gr. Nilai koersivitas kedua sampel yang lebih kecil dari 0,03 T mengindikasikan bahwa nanopartikel tersebut bersifat *soft magnetic* [16].

Kesimpulan

Nanopartikel Fe_3O_4 telah berhasil disintesis dari pasir besi Pantai Glagah Kulon Progo dengan metode kopresipitasi. Sintesis dilakukan dengan memvariasi konsentrasi HCl. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi HCl, semakin baik derajat kristalinitasnya. Hasil SEM dan EDX untuk sampel Fe_3O_4 dengan konsentrasi HCl 37% menunjukkan ukuran butir (*grain*) yang hampir sama serta tingkat kemurnian sampel Fe_3O_4 yang dihasilkan sebesar 100%. Hasil VSM menunjukkan Fe_3O_4 hasil sintesis memiliki sifat superparamagnetik serta *soft magnetic*. Nanopartikel Fe_3O_4 dengan konsentrasi HCl 25% memiliki H_c , M_r dan M_{max} masing-masing sebesar 0,0215 T, 11,60 emu/gr, dan 36,51 emu/gr. Sedangkan, nanopartikel Fe_3O_4 dengan konsentrasi HCl 37% memiliki H_c dan M_r yang lebih kecil yaitu masing-masing sebesar 0,0017 T dan 10,83 emu/gr serta M_{max} yang lebih besar yaitu 36,82 emu/gr.

Ucapan Terimakasih

Terima kasih kami sampaikan kepada FMIPA UNY yang telah mendanai penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] Swastika, P. E., Antarnusa, G., Suharyadi, E., Kato, T., & Iwata, S. (2018). Biomolecule detection using wheatstone bridge giant magnetoresistance (GMR) sensors based on CoFeB spin-valve thin film. *Journal of Physics: Conference Series*, 1011(1), 012060.
- [2] Yang, C., Wu, J., & Hou, Y. (2011). Fe_3O_4 nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. *Chemical Communications*, 47(18), 5130-5141.
- [3] Valenzuela, R. (2012). Novel applications of ferrites. *Physics Research International*, 2012.
- [4] Li, J., Li, D., Zhang, S., Cui, H., & Wang, C. (2011). Analysis of the factors affecting the magnetic characteristics of nano- Fe_3O_4 particles. *Chinese Science Bulletin*, 56(8), 803-810.
- [5] Mascolo, M. C., Pei, Y., & Ring, T. A. (2013). Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. *Materials*, 6(12), 5549-5567.
- [6] Dehsari, H. S., Ribeiro, A. H., Ersöz, B., Tremel, W., Jakob, G., & Asadi, K. (2017). Effect of precursor concentration on size evolution of iron oxide nanoparticles. *CrystEngComm*, 19(44), 6694-6702.

- [7] Lu, A. H., Salabas, E. E., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222-1244.
- [8] Thakur, A., Kumar, P., Thakur, P., Rana, K., Chevalier, A., Mattei, J. L., & Queffelec, P. (2016). Enhancement of magnetic properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles prepared by the co-precipitation method. *Ceramics International*, 42(9), 10664-10670.
- [9] Malega, F., Indrayana, I. P., & Suharyadi, E. (2018). Synthesis and characterization of the microstructure and functional group bond of Fe₃O₄ nanoparticles from natural iron sand in Tobelo North Halmahera. *Jurnal Ilmiah Pendidikan Fisika Al-Biruni*, 7(2), 13-22.
- [10] Hefdea, A., & Rohmawati, L. (2020). Sintesis Fe₃O₄ dari pasir mineral Tulungagung menggunakan metode kopresipitasi. *Inovasi Fisika Indonesia*, 9(2), 1-4.
- [11] Prasetyowati, R. (2019). Sintesis dan karakterisasi nanopartikel Fe₃O₄ berbasis pasir besi dari Pantai Glagah Kulon Progo di Yogyakarta dengan metode kopresipitasi, *Laporan Research Group FMIPA UNY*.
- [12] Tartaj, P., del Puerto Morales, M., Veintemillas-Verdaguer, S., González-Carreño, T., & Serna, C. J. (2003). The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of physics D: Applied physics*, 36(13), 182-186.
- [13] Gao, M., Li, W., Dong, J., Zhang, Z., & Yang, B. (2011). Synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄@ SiO₂ core-shell composite nanoparticles. *World Journal of Condensed Matter Physics*, 1(2), 49-54.
- [14] Chen, L., Liu, W., Chen, J., Yang, X., Liu, J., Fu, X., & Wu, M. (2011). Facile shape and size-controlled growth of uniform magnetite and hematite nanocrystals with tunable properties. *Science China Chemistry*, 54(6), 923-929.
- [15] Ahn, Y., Choi, E. J., & Kim, E. H. (2003). Superparamagnetic relaxation in cobalt ferrite nanoparticles synthesized from hydroxide carbonate precursors. *Reviews on Advanced Materials Science*, 5(1), 477-480.
- [16] Mathew, D. S., & Juang, R. S. (2007). An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, 129(1-3), 51-65.