

Sintesis dan karakterisasi sifat magnet nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}:\text{ZnO}$

Ihda Khaira, Astuti*, Sri Rahayu Alfitri Usna

Laboratorium Fisika Material, Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Andalas, Kampus Unand Limau Manis, Padang, 25163, Indonesia

Info Artikel

Histori Artikel:

Diajukan: 15 November 2021
Direvisi: 27 November 2021
Diterima: 06 Desember 2021

Kata kunci:

Fe_3O_4
PEG
ZnO
Presipitasi
Sifat magnet

Keywords:

Fe_3O_4
ZnO
PEG
Precipitation
Magnetic properties

Penulis Korespondensi:

Astuti
Email:
astuti@sci.unand.ac.id

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui sifat magnet dan struktur core-shell dari nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}:\text{ZnO}$. Nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}:\text{ZnO}$ disintesis menggunakan metode presipitasi dengan variasi sampel yaitu Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ (1:1), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ (1:2), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}:\text{ZnO}$ (1:2), dan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}:\text{ZnO}$ (1:3). Hasil sintesis kemudian dikarakterisasi menggunakan X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), fourier transform infra-red (FTIR), particle size analyzer (PSA), dan Bartington MS2 magnetic susceptibility meter. Pola difraksi sinar-X menunjukkan bahwa sampel tersusun dari fasa Fe_3O_4 dan fasa ZnO dengan ukuran kristal beturut-turut yaitu 17,495 nm; 16,271 nm; 25,449 nm; dan 24,443 nm. Hasil TEM menunjukkan terbentuknya struktur core-shell dimana PEG:ZnO sebagai shell dan Fe_3O_4 sebagai core. Dari hasil pengujian FTIR terdapat ikatan C-O dan C-C yang menunjukkan terbentuknya PEG, ikatan Fe-O menunjukkan terbentuknya Fe_3O_4 , dan ikatan Zn-O menunjukkan terbentuknya ZnO. Pengujian dengan PSA memperlihatkan ukuran partikel sebesar 33 nm, 23 nm, dan 16 nm dengan distribusi ukuran partikel yaitu 25%, 50%, dan 75%. Pengujian menggunakan Bartington MS2 didapatkan nilai susceptibilitas magnet berturut-turut yaitu (12,34; 11,36; 11; 10,99) $\times 10^{-6}\text{m}^3\text{kg}^{-1}$ dan persentase bulir superparamagnetik berkisar antara 10% sampai 75%.

This study aims to determine the magnetic properties and the structure core-shell of the synthesized sample of nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}:\text{ZnO}$. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}:\text{ZnO}$ nanocomposites were synthesized using the precipitation method with a variety of samples, namely Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ (1:1), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ (1:2), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}:\text{ZnO}$ (1:2), and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}:\text{ZnO}$ (1:3). The results of the synthesis were then characterized using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), fourier transform infra red (FTIR), particle size analyzer (PSA), and Bartington MS2 magnetic susceptibility meter. The X-ray diffraction pattern shows that the sample is composed of Fe_3O_4 and ZnO phase with crystal sizes, respectively 17.495 nm; 16.271 nm; 25.449 nm; and 24.443 nm. TEM results showed the formation of structure core-shell in which the PEG: ZnO as a shell and Fe_3O_4 as a core. From the results of the FTIR test there are C-O and C-C bonds which indicate the formation of PEG, Fe-O bonds indicate the formation of Fe_3O_4 , and Zn-O bonds indicate the formation of ZnO. Tests with PSA showed particle sizes of 33 nm, 23 nm, and 16 nm with particle size distributions of 25%, 50%, and 75%. Testing using Bartington MS2 obtained magnetic susceptibility values, respectively (12.34; 11.36; 11; 10.99) $\times 10^{-6}\text{m}^3\text{kg}^{-1}$ and the percentage of superparamagnetic grains ranged from 10% to 75%.

Copyright © 2020 Author(s). All rights reserved

I. PENDAHULUAN

Nanopartikel magnetik merupakan material yang menarik untuk dikembangkan karena memiliki sifat yang sangat potensial untuk diaplikasikan dalam berbagai bidang. Pada bidang medis, nanopartikel magnetik dapat digunakan sebagai agen kontras *magnetic resonance imaging* (MRI) (Rümenapp, *et al.*, 2012), *drug delivery* (Arruebo *et al.*, 2007), dan terapi *hyperthermia* (Fatima, *et al.*, 2021). Pada ukuran *bulk*, material magnetik Fe₃O₄ bersifat feromagnetik, namun pada orde nanometer material Fe₃O₄ bersifat superparamagnetik dan memiliki sifat-sifat yang lebih baik seperti magnetisasi saturasi yang tinggi, *environmental stability*, dan *biological compatibility*. Nanopartikel Fe₃O₄ memiliki ukuran partikel sangat kecil dan morfologi partikel berbentuk bulat sehingga dapat diaplikasikan dibidang biomedis seperti agen kontras pada MRI. Kinerja material pengontras tidak sebatas material magnetik, namun juga material luminisens. Material magnetik Fe₃O₄ perlu dilapisi dengan material fluoresensi ZnO (zink oksida) sebagai material luminisens untuk material pengontras. Salah satu cara untuk mendapatkan kedua sifat ini dalam satu material multifungsi adalah dengan menggunakan strategi *core-shell*. Fe₃O₄ sebagai material *core*, PEG (*Polyethylen Glycol*) dan ZnO sebagai *shell* yang dapat ditulis Fe₃O₄@PEG:ZnO (Ulya, *et al.*, 2019). Material luminisens dan material magnetik jika digabungkan secara langsung akan menimbulkan reaksi pada material magnetik, seperti terjadinya perubahan struktur kristal material magnetik. Oleh karena itu, penggunaan PEG sangat diperlukan karena PEG mempunyai sifat inert, biokompatibel, transparan secara optik, tidak menimbulkan reaksi antara Fe₃O₄ dengan ZnO serta dapat menyeragamkan bentuk dan ukuran partikel (Zavisova *et al.*, 2015).

Beberapa peneliti telah melakukan usaha dalam meningkatkan efektivitas dan efisiensi material magnetik sebagai pengontras pada MRI. Silva *et al.* (2017) telah melakukan penelitian tentang sifat luminisens dan magnetik pada Fe₃O₄ yang didoping dengan SiO₂ dan dilapisi dengan Eu. Sifat magnet yang dihasilkan adalah super paramagnetik dengan nilai magnetisasi saturasinya yaitu 48,9 emu/g. Penelitian tentang material magnet-luminisens juga dilakukan oleh Gupta, *et al.* (2021) tentang nanopartikel Fe₃O₄@ZnO untuk hipertemia magnetik dan aplikasi bio-imaging. Penelitian ini memperoleh diameter partikel 10 nm, sifat magnetik yang didapatkan superparamagnetik, dan didapatkan nilai koersivitasnya yaitu 17,5 Oe.

Penelitian Zavisova *et al.* (2015) tentang sitotoksitas nanopartikel oksida besi dengan modifikasi berbeda dievaluasi secara *in vitro*. Pada penelitian ini menggunakan metode presipitasi dan dihasilkan diameter partikel Fe₃O₄ berkisar antara 4-11 nm dan nilai saturasi magnetiknya yaitu 64 emu/g. Penelitian ini didapatkan bahwa PEG merupakan material yang efektif digunakan karena bersifat inert dan biokompatibel. Ningseh (2017) melakukan penelitian tentang sintesis dan karakterisasi Fe₃O₄@SiO₂ *core-shell* berbasis bahan alam. Nilai suseptibilitas magnetik yang didapatkan sebesar $54,3 \times 10^{-6} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ sehingga nanokomposit Fe₃O₄@SiO₂ termasuk dalam jenis bahan feromagnetik. Ketika SiO₂ ditambahkan, terjadi penurunan nilai suseptibilitas magnetik pada sampel.

Pada penelitian ini, material nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO menggunakan metode presipitasi. Material Fe₃O₄ digunakan sebagai *core*, sedangkan PEG dan ZnO sebagai material *shell*. Variasi sampel yang digunakan antara Fe₃O₄ dan ZnO yaitu 1:1, 1:2, dan 1:3. Tujuan dari penelitian ini adalah melakukan sintesis dan karakterisasi nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO dengan metode presipitasi dan mempelajari parameter lain yang mempengaruhinya. Struktur dan ukuran kristal, sifat magnet, ukuran partikel dan senyawa yang terkandung dalam nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO dengan *X-ray diffraction* (XRD), *particle size analyzer* (PSA), dan Bartington MS2 *magnetic susceptibility meter*.

II. METODE

Sintesis nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO dimulai dengan proses pembuatan Fe₃O₄ dengan metode presipitasi. Metode ini menggunakan Fe³⁺ (FeCl₃.6H₂O) dan Fe²⁺ (FeSO₄.7H₂O) dengan rasio molar 2:1 dilarutkan dan diaduk dalam aquades. Asam klorida (HCl) sebanyak 1 ml ditambahkan kedalam larutan. Sebanyak 15 ml amonium hidroksida (NH₄OH) sebanyak 15 ml ditambahkan secara perlahan hingga larutan berubah warna menjadi hitam karena terbentuknya partikel Fe₃O₄. Proses pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* dan dipanaskan pada suhu 100 °C selama 5 jam. Kemudian, magnet diletakkan di bawah gelas ukur untuk memisahkan larutan dan endapan Fe₃O₄. Larutan dicuci menggunakan alkohol sebanyak 3 kali. Sebanyak 2,5 gram PEG 1000 dilarutkan ke

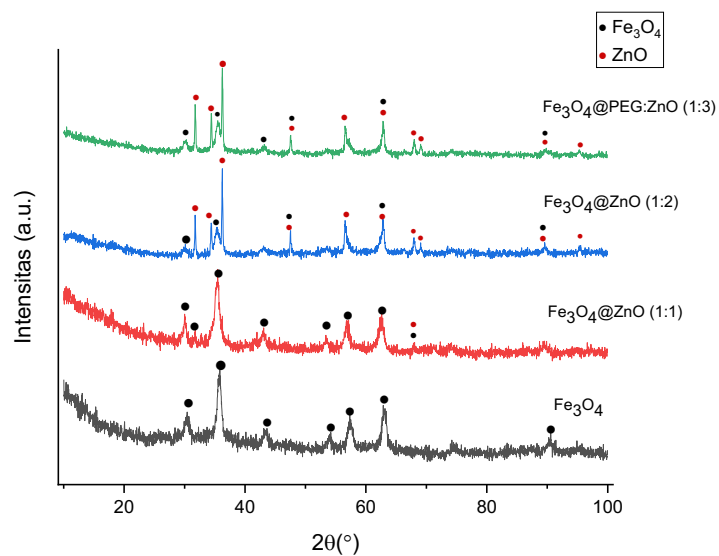
dalam 100 ml aquades, setelah PEG 1000 larut maka ditambahkan endapan Fe₃O₄ sebagai larutan pertama.

ZnO dilarutkan dalam 100 ml aquades dan ditambahkan 15 ml NH₄OH sambil diaduk. Larutan ZnO ditambahkan ke larutan pertama dan dipanaskan dengan suhu 70 °C selama 24 jam sambil diaduk. Kemudian, magnet diletakkan di bawah gelas ukur untuk memisahkan larutan dan endapan Fe₃O₄@PEG:ZnO. Endapan dicuci menggunakan alkohol sebanyak 3 kali kemudian dikeringkan menggunakan *furnace* pada suhu 300 °C selama 2 jam. Sintesis dilakukan dengan variasi Fe₃O₄ dan ZnO yaitu 1:1, 1:2, dan 1:3

III. HASIL DAN DISKUSI

3.1 Analisa Struktur dan Ukuran Kristal Nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO

Karakterisasi XRD bertujuan untuk mengetahui struktur dan ukuran kristal nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO dan variasinya. Gambar 1 menunjukkan pola difraksi sinar-X dari sampel Fe₃O₄, Fe₃O₄@ZnO (1:1), Fe₃O₄@ZnO (1:2), dan Fe₃O₄@PEG:ZnO (1:3).



Gambar 1 Grafik hasil uji XRD pada variasi Fe₃O₄, PEG, dan ZnO

Nanopartikel magnetik Fe₃O₄ memiliki struktur kristal *cubic*, tetapi struktur kristal yang dihasilkan keempat variasi sampel untuk fasa Fe₃O₄ berbeda. Pada penelitian ini sampel Fe₃O₄ dan Fe₃O₄@PEG:ZnO (1:3) memiliki struktur kristal Fe₃O₄ yaitu *cubic*, sedangkan sampel Fe₃O₄@ZnO (1:1) dan Fe₃O₄@ZnO (1:2) memiliki struktur kristal Fe₃O₄ yaitu *rhombohedral* dan *monoclinic*. Sedangkan struktur kristal ZnO semua sampel yaitu *hexagonal*. Menurut Zavisova *et al.* (2015), perubahan struktur kristal pada sampel Fe₃O₄@ZnO (1:1) dan Fe₃O₄@ZnO (1:2) terjadi karena adanya unsur lain seperti ZnO yang menimbulkan reaksi pada Fe₃O₄. Oleh karena itu, dibutuhkan PEG sebagai pemisah antara Fe₃O₄ dan ZnO agar tidak menimbulkan reaksi pada Fe₃O₄ seperti pada sampel Fe₃O₄@PEG:ZnO (1:3).

Ukuran kristal nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO ditentukan dengan menggunakan Persamaan Scherrer. Karakterisasi XRD ini menggunakan anoda Cu sebagai target dengan λ = panjang gelombang sinar X (Å), K = konstanta “shape factor” (0,9), B = lebar puncak saat intensitas setengah maksimum (rad), dan θ = sudut difraksi (°).

Tabel 1 Ukuran kristal dari sampel

Sampel	D rata-rata (nm)
Fe ₃ O ₄	17,495
Fe ₃ O ₄ @ZnO (1:1)	16,271
Fe ₃ O ₄ @ZnO (1:2)	25,449
Fe ₃ O ₄ @PEG:ZnO (1:3)	24,443

Tabel 1 menunjukkan bahwa ukuran kristal terkecil terdapat pada sampel Fe₃O₄ dan Fe₃O₄@ZnO (1:1) yaitu 17,495 nm dan 16,271 nm. Menurut Gupta, *et al.* (2021), semakin kecil ukuran kristal maka respon magnetik akan semakin tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa sampel Fe₃O₄ dan Fe₃O₄@ZnO (1:1) lebih cepat bereaksi jika diberikan medan magnetik luar.

3.2 Analisa Nilai Suseptibilitas Magnetik Nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO

Nilai suseptibilitas magnetik didapatkan dari hasil pengujian suseptibilitas magnet dengan menggunakan alat yaitu Bartington MS2 yang ditunjukkan pada Lampiran F. Uji sampel dalam 15 arah dilakukan pada LF (*Low Frequency*) dan HF (*High Frequency*) dengan menggunakan pengukuran massa dari sampel. Uji suseptibilitas magnetik dengan dual frekuensi ini untuk menentukan nilai χ_{FD} (%) (*frequency dependent susceptibility*) sehingga dapat diketahui keberadaan partikel superparamagnetik di dalam sampel.

Tabel 2 Nilai suseptibilitas nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO

Variasi Sampel	Nilai Suseptibilitas Magnetik (χ_m) ($\times 10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)	
	LF	HF
Fe ₃ O ₄	1234,39	1164,08
Fe ₃ O ₄ @ZnO (1:1)	1143,37	1099,23
Fe ₃ O ₄ @ ZnO (1:2)	1100,33	1043,32
Fe ₃ O ₄ @PEG:ZnO (1:3)	1138,85	1098,59

Tabel 2 menunjukkan bahwa nilai suseptibilitas magnetik yang didapatkan tidak jauh berbeda untuk setiap sampel. Nilai suseptibilitas tertinggi yaitu pada sampel Fe₃O₄ dan Fe₃O₄@ZnO (1:1). Dari hasil XRD kedua sampel tersebut memiliki ukuran kristal terkecil, sehingga didapatkan bahwa semakin kecil ukuran kristal maka nilai suseptibilitas magnetik semakin besar. Hal ini dikarenakan semakin tinggi nilai suseptibilitas magnetik suatu bahan maka semakin sensitif terhadap pengaruh medan magnet.

Single Domain memiliki momen magnetik searah sehingga magnetisasi yang terjadi pada bulir SD lebih besar dibandingkan bulir MD. Magnetit (Fe₃O₄) memiliki ukuran bulir SD yaitu 0,1 – 1 μm (Tauxe, 1998). Berdasarkan hasil karkterisasi menggunakan XRD dan PSA didapatkan bahwa sampel untuk setiap variasi memiliki ukuran bulir SD sehingga sampel memiliki momen magnetik searah dan magnetisasi yang tinggi. Pada penelitian ini didapatkan bahwa sampel termasuk dalam bahan ferimagnetik dan memiliki ukuran partikel dalam orde nanometer. Hal ini menunjukkan bahwa nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO termasuk ke dalam bahan superparamagnetik. Nilai *frequency dependent susceptibility* (χ_{FD}) ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3 Nilai χ_{FD} Nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO

Variasi Sampel	Nilai χ_{FD} (%)
Fe ₃ O ₄	5,7
Fe ₃ O ₄ @ZnO (1:1)	3,8
Fe ₃ O ₄ @ ZnO (1:2)	5,1
Fe ₃ O ₄ @PEG:ZnO (1:3)	3,5

Tabel 3 menunjukkan semua sampel memiliki nilai χ_{FD} dalam rentang 2%-10%, hal ini menunjukkan bahwa bulir superparamagnetik yang terkandung dalam sampel yaitu berkisar antara 10% sampai dengan 75% yang merupakan campuran antara bulir superparamagnetik yang berukuran halus dan kasar (Dearing, 1999) dan didapatkan nilai χ_{FD} tertinggi yaitu pada sampel Fe₃O₄ sebesar 5,7%.

3.3 Analisa Hasil PSA Nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO

Karakterisasi PSA dilakukan terhadap material nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO (1:2). Pungujian ini bertujuan untuk mengetahui ukuran partikel yang terdapat pada nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO dengan hasil pengukuran yang ditunjukkan pada Lampiran E. PSA yang digunakan yaitu tipe *Shimadzu SALD-2300 (WingSALD II: Version 3.4.4) High Concentration Cell*. PSA dengan tipe ini menganalisis ukuran partikel dimana partikel didispersikan di dalam media cair sehingga nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO tidak teraglomerasi dan terukur sebagai *single* partikel. Hasil pengukuran partikel dengan menggunakan PSA ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4 Distribusi partikel Fe₃O₄@PEG:ZnO

No	Diameter of Cumulative (%)	
	Cumulative (%)	Diameter (nm)
1	25	33
2	50	23
3	75	16

Tabel 4 menunjukkan bahwa distribusi partikel Fe₃O₄@PEG:ZnO dengan populasi 25%, 50%, dan 75% memiliki ukuran partikel 33 nm, 23 nm, dan 16 nm. Didapatkan juga ukuran partikel rata-rata Fe₃O₄@PEG:ZnO yaitu 24 nm. Ukuran ini tidak jauh berbeda dengan pengukuran ukuran kristal dengan XRD.

IV. KESIMPULAN

Sintesis nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO dengan variasi Fe₃O₄, Fe₃O₄@ZnO (1:1), Fe₃O₄@ZnO (1:2), dan Fe₃O₄@PEG:ZnO (1:3) menggunakan metode presipitasi telah berhasil dilakukan dengan adanya fasa Fe₃O₄ dan fasa ZnO untuk setiap sampel dan ukuran diameter kristalnya yaitu 17,495 nm; 16,271 nm; 25,449 nm; dan 24,443 nm. Nilai suseptibilitas tertinggi yaitu pada sampel Fe₃O₄ dan Fe₃O₄@ZnO (1:1) yang bernilai 1234,39 dan 1143,37 ($\times 10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$). Nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO memiliki diameter partikel 16 nm dengan distribusi partikel 75% dan mengandung 10% sampai dengan 75% bulir superparamagnetik.

DAFTAR PUSTAKA

- Arruebo, M. *et al.*, 2007, 'Magnetic nanoparticles for drug delivery applications', *Nanoscience Institute of Aragon (INA)*, vol. 2, no. 3, pp. 22–32.
- Dearing, J., 1999 *Environmental Magnetic Suseptibility Using the Bartington MS2 System*. England: Chi Publishing.
- Fatima, H., Charinpanitkul, T. and Kim, K.-S., 2021, 'Fundamentals to Apply Magnetic Nanoparticles for Hyperthermia Therapy', *Nanomaterials*, vol. 11, no. 5, pp. 1–20.
- Gupta, J., Hassan, P. A. and Barick, K. C., 2021, 'Core-shell Fe₃O₄@ZnO nanoparticles for magnetic hyperthermia and bio-imaging applications', *AIP Advances*, vol. 11, no. 2.
- Ningseh, N. W., 2017, 'Sintesis Dan Karakterisasi Nanokomposit Fe₃O₄@SiO₂ Core Shell Berbasis Bahan Alam', *Inovasi Fisika Indonesia*, vol. 6, no. 3, pp. 10–13.
- Rümenapp, C., Gleich, B. and Haase, A., 2012, 'Magnetic nanoparticles in magnetic resonance imaging and diagnostics', *Pharmaceutical Research*, vol. 29, no. 5, pp. 1165–1179.
- Silva, R. L. S. *et al.*, 2017, 'Luminiscent and Magnetic Properties of Fe₃O₄@SiO₂:phen:Eu³⁺', *Materials Research*, vol. 20, no. 5, pp. 1317–1321.
- Tauxe, L., 1998 *Paleomagnetic Principles and Practice*. United Kingdom: Kluwer: Academic Publishers.
- Ulya, H. N., Taufiq, A. and Sunaryono, 2019, 'Comparative Structural Properties of Nanosized ZnO/Fe₃O₄ Composites Prepared by Sonochemical and Sol-Gel Methods', *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 27, no. 1, pp. 2–11.
- Zavisova, V. *et al.*, 2015, 'The cytotoxicity of iron oxide nanoparticles with different modifications evaluated in vitro', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, pp. 85–89.