



Uji Karakterisasi dan Mapping Magnetit Nanopartikel Terlapisi Asam Humat dengan *Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)*

Kustomo[✉]

Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Walisongo Semarang
Jalan Prof. Dr. Hamka (Kampus II), Ngaliyan Telp. (024) 76433366 Semarang 50185

Info Artikel

Diterima Juli 2020

Disetujui Agustus 2020

Dipublikasikan November 2020

Keywords:

magnetite
asam humat
SEM-EDX
metilen blue

Abstrak

Scanning Electron Microscope (SEM) merupakan mikroskop electron dengan perbesaran tinggi yang mencitrakan permukaan material. Sedangkan *Energy Dispersive X-Ray (EDX)* adalah salah satu teknik untuk menentukan komposisi atom pada material, dasar dari analisis EDX adalah pelacakan dan pengukuran dari sifat-sifat sinar-X yang dibangkitkan oleh electron-elektron cepat. Sintesis magnetit nanopartikel terlapisi asam humat ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HA}$) dilakukan menggunakan metode kopresipitasi dengan perbandingan Fe^{2+} dan Fe^{3+} sebesar 1:2 mol. Uji karakterisasi pada material $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HA}$ dengan menggunakan SEM-EDX memberikan informasi bahwa terjadi pelapisan sempurna pada Fe_3O_4 oleh HA. Pada foto SEM $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HA}$ menunjukkan morfologi yang tidak teratur, yang menunjukkan telah terjadi interaksi ikatan antara Fe_3O_4 dan HA yang telah terkonfirmasi dengan data EDX dan mapping. Pada analisis EDX menunjukkan bukti bahwa terjadi penurunan jumlah Fe dari 23,54% (% atom) pada Fe_3O_4 sebelum pelapisan menjadi 7,86% (% atom) setelah pelapisan oleh HA, sedangkan unsur Karbon (C) dari HA memiliki jumlah persentase lebih besar dibandingkan dengan Fe dari Fe_3O_4 , yaitu sebesar 37,62% (% atom). Hal ini membuktikan bahwa Fe_3O_4 telah berhasil terlapisi oleh HA, dan komposisi unsur terbanyak pada $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HA}$ ini adalah oksigen (O) yang merupakan sumbangan unsur O dari Fe_3O_4 dan HA yaitu sebesar 45,66% (% atom)

Abstract

Scanning Electron Microscope, SEM is a high magnification microscope to analyse the surface of material using scanning by an electron beam. While Energy Dispersive X-Ray, EDX is a technique to determine the atomic composition of materials, the basis of EDX analysis is tracking and measuring the properties of X-rays generated by fast electrons. Magnetite nanoparticles coated humic acid ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HA}$) synthesis has been done using coprecipitation method with comparison of Fe^{2+} and Fe^{3+} as much as 1:2 mole. Characterization tests on $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HA}$ were carried out using SEM-EDX had given information of successful coating of Fe_3O_4 by HA. SEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HA}$ shows irregular morphology, which shows that there has been a bond interaction between Fe_3O_4 and HA which has been confirmed by EDX data and mapping. The EDX analysis shows evidence that there was a decrease in the amount of Fe from 23.54% (% atoms) in Fe_3O_4 before coating to 7.86% (% atoms) after coating by HA, while the element of Carbon (C) from HA had a greater percentage compared to Fe from Fe_3O_4 , which is 37.62% (% atoms). This proves that Fe_3O_4 has been successfully coated with HA, and the most elemental composition in $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HA}$ is oxygen (O) which is the contribution of O elements from Fe_3O_4 and HA, which is 45.66% (% atoms)

© 2020 Universitas Negeri Semarang

✉ Alamat korespondensi:
Jalan Prof. Dr. Hamka (Kampus II) Ngaliyan, Semarang 50185
E-mail: kustomo@walisongo.ac.id

Pendahuluan

Perkembangan nanoteknologi di bidang material maju telah banyak dikembangkan para peneliti saat ini, diantaranya adalah dalam pembuatan nanopartikel besi oksida yang memiliki kemampuan tinggi menjadi adsorben limbah zat warna dan beberapa logam berat dalam waktu singkat (Afkhami *et al.*, 2010). Magnetit (Fe_3O_4) nanopartikel banyak diminati karena prosedur sintesis lebih sederhana dibandingkan dengan karbon aktif (Afkhami *et al.*, 2010). Fe_3O_4 nanopartikel memiliki ukuran, bentuk, dan komposisi tertentu yang dipengaruhi oleh jenis garam besi (seperti klorida dan sulfat), larutan pengendap, kecepatan pengadukan, dan pengaliran gas inert yang digunakan saat sintesis Fe_3O_4 nanopartikel tersebut (Cornell & Schwertmann, 2003). Fe_3O_4 nanopartikel telah banyak digunakan secara luas dalam media perekam seperti tape recorder, cairan magnetik (*magnetic fluids*), dan *printed circuit board* (PCB). Selain itu, Fe_3O_4 nanopartikel juga digunakan di dunia medis untuk terapi kanker, katalis, diagnosis medis, sensor, dan *microwave radio frequency hypothermia* (Ghandoor *et al.*, 2012).

Salah satu kelemahan senyawa Fe_3O_4 nanopartikel adalah ketika bereaksi dengan udara maka akan teroksidasi dan bisa membentuk agregat di dalam sistem *liquid* (Maity & Agrawal, 2007). Dengan demikian, kestabilan Fe_3O_4 nanopartikel perlu dilakukan modifikasi pelapisan permukaan Fe_3O_4 nanopartikel dengan material pendukung lainnya (Mak & Chen, 2004; Gupta *et al.*, 2005; Afkhami *et al.*, 2010). Dengan adanya pelapisan oleh asam humat ini diharapkan selain memiliki kemampuan menstabilkan Fe_3O_4 nanopartikel juga memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi terhadap limbah (Peng *et al.*, 2012). Asam humat memiliki peluang untuk membentuk kompleks dengan ion logam karena gugus ini dapat mengalami deprotonasi pada pH yang relatif tinggi.

Fokus penelitian ini adalah untuk menganalisis morfologi hasil sintesis Fe_3O_4 -HA dan melakukan *mapping* menggunakan SEM-EDX dan *mapping*. Hasil karakterisasi Fe_3O_4 -HA ini diharapkan memberikan informasi dan manfaat pada penelitian selanjutnya secara berkesinambungan dalam pengembangan dan penggunaan material Fe_3O_4 -HA ini.

Metode

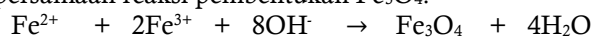
Beberapa alat yang digunakan diantaranya neraca analitik, *hot plate*, sentrifugator, pengaduk magnet, pH-meter elektrik, oven, ayakan 100 mesh, magnet eksternal dan *shaker*, termometer, , labu takar, labu ukur, pipet ukur, dan instrument berupa SEM-EDX (JEOL JED-2300). Bahan yang diperlukan adalah asam humat (HA) hasil ekstraksi tanah gambut rawa pening, NaOH, NH_4OH , HCl, HNO_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, indikator pH universal, akuades, dan gas nitrogen.

Prosedur penelitian dalam sintesis Fe_3O_4 -HA dimulai dengan campuran $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan perbandingan 1:2 kemudian dipanaskan dengan temperatur 90 °C dengan dialiri gas nitrogen. Campuran lalu ditambah larutan 10 mL NH_4OH dan 1 gram HA. Setelah itu di *stirrer* 30 menit dan didiamkan selama 30 menit. Campuran didinginkan dalam temperature kamar, lalu disaring dan endapan yang diperoleh dicuci dengan akuades sebanyak 5 kali. Endapan hasil pencucian dipanaskan menggunakan oven pada suhu 60 °C, hasil sintesis lalu dilakukan uji karakterisasi menggunakan SEM-EDX.

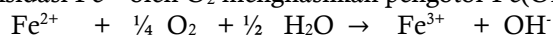
Hasil dan Pembahasan

Sintesis Fe_3O_4 -HA. Fe_3O_4 nanopartikel memiliki ukuran, bentuk, dan komposisi tertentu yang dipengaruhi oleh jenis garam besi yang digunakan (seperti klorida dan sulfat), larutan pengendap, kecepatan pengadukan, dan pengaliran gas inert yang digunakan saat sintesis Fe_3O_4 nanopartikel tersebut. Magnetit hasil sintesis menggunakan garam $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (55,4 emu/g) memiliki sifat kemagnetan yang lebih tinggi dibandingkan dengan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (46,7 emu/g) (Thomas, 1994). Sintesis magnetit menggunakan larutan NH_4OH sebagai pengendap Hou & Gao (2004) menghasilkan kristalinitas yang lebih tinggi daripada menggunakan larutan NaOH sebagai pengendap (Sun *et al.*, 2006). Hal tersebut disebabkan dengan menggunakan basa lemah seperti NH_4OH , proses pembentukan kristalnya terjadi secara lambat, sehingga terbentuk magnetit dengan kristalinitas yang tinggi. Pencegahan oksidasi magnetit menjadi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dan $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Sun *et al.* (2006) selama proses sintesis magnetit dapat dilakukan dengan menggunakan gas inert seperti nitrogen atau argon. Sintesis magnetit menggunakan gas nitrogen memerlukan biaya yang lebih murah dibandingkan menggunakan gas argon (Liu *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2009).

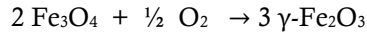
Adapun persamaan reaksi pembentukan Fe_3O_4 :



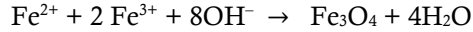
Reaksi oksidasi Fe^{2+} oleh O_2 menghasilkan pengotor $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Reaksi oksidasi Fe_3O_4 oleh O_2 menghasilkan pengotor $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

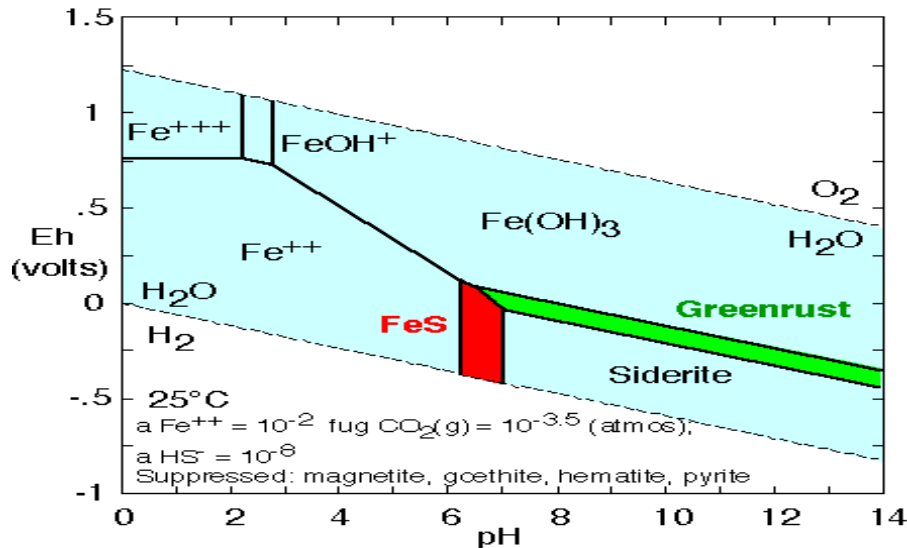


Pemberian gas inert pada proses reaksi dapat mengusir keberadaan oksigen sehingga menghambat terbentuknya $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Petcharoen & Sirivat, 2012). Metode kopresipitasi merupakan salah satu metode yang paling efisien dan mudah dalam sintesis Fe_3O_4 nanopartikel, yaitu dengan mencampurkan garam besi dengan komposisi tertentu dalam larutan air (Carlos et al., 2013). Presipitasi Fe_3O_4 dilakukan dengan melakukan penambahan NaOH atau NH_4OH ke dalam larutan Fe^{3+} dan Fe^{2+} dengan perbandingan 2:1 (Kumar, 2009). Reaksi kimia yang terjadi adalah:



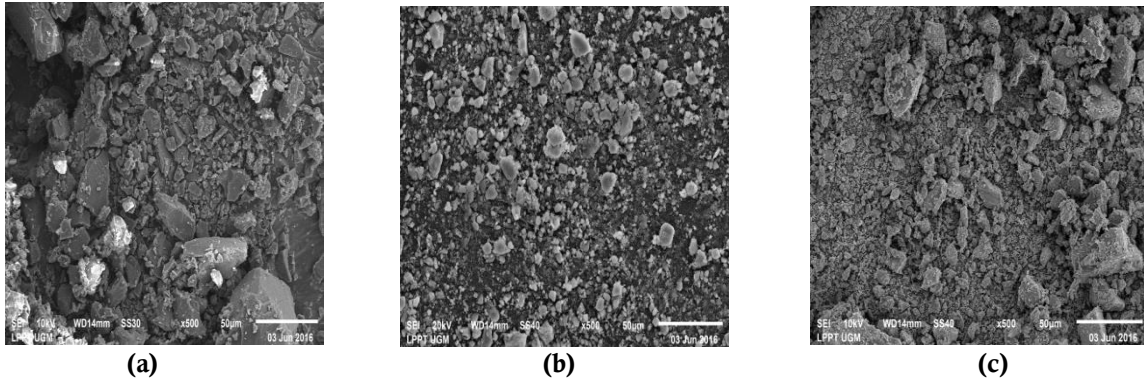
Berdasarkan diagram Pourbaix yang menunjukkan kestabilan termodinamika besi oksida dan besi hidroksida seperti yang disajikan pada Gambar 1, presipitasi Fe_3O_4 harus dilakukan pada pH antara 8 sampai 14 dengan rasio stoikiometri 2:1 ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$) di dalam lingkungan bebas oksigen (Laurent et al., 2008). Keuntungan metode kopresipitasi adalah sintesis cepat dan memiliki hasil yang maksimal, sedangkan kelemahannya adalah magnetit hasil rentang terhadap oksidasi dan agregasi (Kumar, 2009).

Stabilisasi Fe_3O_4 sangat penting untuk memperoleh Fe_3O_4 yang stabil terhadap agregasi dalam sistem berair. Stabilitas secara koloidal magnetit tercapai ketika terjadi kesetimbangan antara gaya tarik dan gaya dorong. Beberapa gugus fungsional yang dapat meningkatkan kestabilan Fe_3O_4 secara monomerik dalam sistem berair antara lain: karboksilat, fosfat dan sulfat yang merupakan gugus fungsional organik dan silika dan emas yang merupakan material anorganik. Beberapa senyawa yang pernah digunakan untuk stabilisasi Fe_3O_4 dari oksidasi oleh udara dan atau mencegah pembentukan agregat di dalam sistem berair diantaranya adalah: dextran, polietilen glikol (PEG), polivinil alkohol (PVA), dan alginat (Laurent et al., 2008), kitosan (Wan et al., 2015), asam glutamat (Inbaraj & Chen, 2011) dan asam humat (Peng et al., 2012).



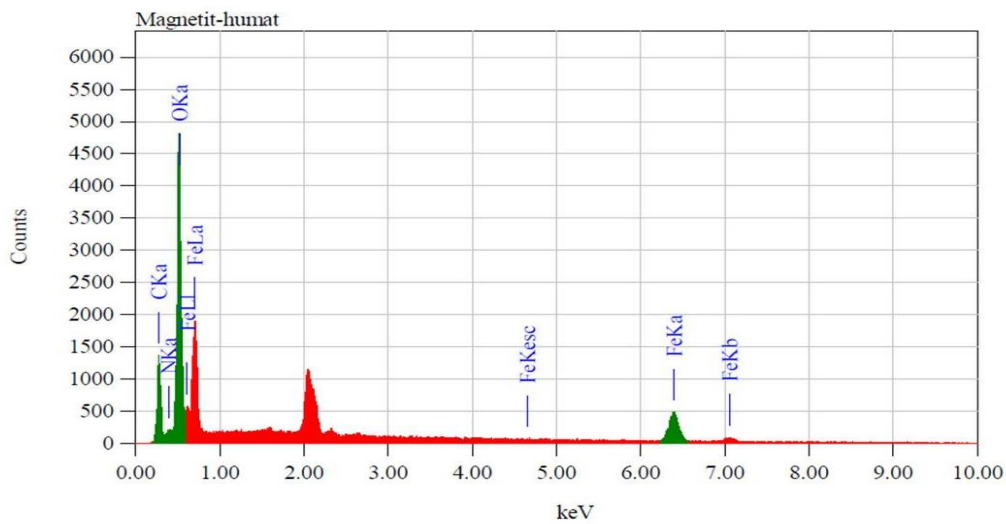
Gambar 1. Diagram Pourbaix menunjukkan kestabilan termodinamika besi oksida dan besi hidroksida dalam berbagai variasi pH (El-kharrag, R.; Amin, A; and Greish, Y.E., 2011)

Uji Karakterisasi Fe_3O_4 – HA. Pengujian SEM-EDX digunakan untuk menganalisis bentuk dan morfologi permukaan, serta komposisi penyusun dari suatu bahan atau material. Analisis morfologi permukaan HA, Fe_3O_4 , dan Fe_3O_4 –HA telah dilakukan menggunakan SEM, komposisi unsur menggunakan EDX, dan persebaran unsur dalam adsorben Fe_3O_4 –HA telah dipetakan menggunakan mapping. Pada foto SEM asam humat (HA) yang disajikan dalam Gambar 2.a tampak bahwa HA hasil ekstraksi dalam penelitian ini yang dikarakterisasi pada voltase 10 kV menunjukkan morfologi yang cukup teratur, dan strukturnya lebar, sedangkan pada Fe_3O_4 menunjukkan morfologi yang sferik, masih teraglomerasi, cukup teratur dan strukturnya relatif lebih kecil dari HA (Gambar 2.b). Pada Gambar 2.c menunjukkan analisis morfologi Fe_3O_4 –HA dimana tampak bahwa Fe_3O_4 –HA memiliki morfologi yang tidak teratur, yang menunjukkan telah terjadi interaksi ikatan antara Fe_3O_4 dan HA.



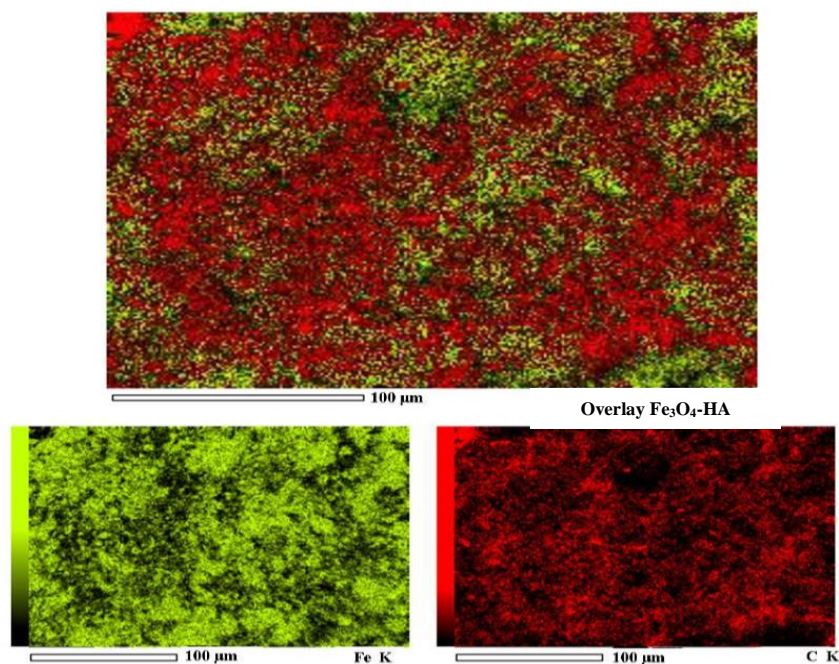
Gambar 2. Analisis Morfologi SEM pada: (a) HA; (b) Fe_3O_4 ; (c) Fe_3O_4 -HA dengan perbesaran 500x

Analisis EDX diperlukan untuk menentukan komposisi unsur dari Fe_3O_4 -HA yang ditunjukkan pada Gambar 3. Dimana menunjukkan bahwa unsur Karbon (C) dari HA memiliki jumlah persentase lebih besar dibandingkan dengan Fe dari Fe_3O_4 , yaitu sebesar 37,62% (%atom). Hal ini membuktikan bahwa Fe_3O_4 telah berhasil terlapis oleh HA, sedangkan komposisi unsur terbanyak pada Fe_3O_4 -HA ini adalah oksigen (O) yang merupakan sumbangan unsur O dari Fe_3O_4 dan HA yaitu sebesar 45,66% (% atom).



Gambar 3. Analisis *Energy Dispersive X-Ray* (EDX) pada Fe_3O_4 -HA

Pada Gambar 4, disajikan analisis mapping yang merupakan pemetaan atau persebaran unsur yang terdapat dalam Fe_3O_4 -HA. Dari gambar tersebut, menunjukkan bukti bahwa persebaran unsur Karbon (C) yang berwarna merah jumlahnya relatif lebih banyak dibandingkan dengan unsur Besi (Fe) yang berwarna hijau kekuningan. Hal ini mengindikasikan bahwa Fe_3O_4 telah berhasil terlapis oleh HA.



Gambar 4. Analisis mapping pada $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HA}$

Simpulan

Material $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HA}$ dapat disintesis dengan metode kopresipitasi menggunakan garam besi ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dan HA hasil ekstraksi tanah gambut. Dalam uji morfologi SEM, terlihat adanya perbedaan morfologi permukaan antara $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HA}$ dengan morfologi permukaan baik HA maupun Fe_3O_4 sebelum pelapisan, sedangkan dalam uji analisis EDX dan mapping menunjukkan adanya beberapa komponen unsur dan persebaran unsur yang merata dalam adsorben $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HA}$ hasil penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Afkhami, A., Moosavi, R., Madrakian, T. 2010. Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Low Concentrations of Malachite Green and Leucomalachite Green in Water Samples by High Performance Solid-Phase Extraction Using Maghemite Nanoparticles. *J. Desalination*, 82: 785–789
- Afkhami, A., Tehrani M.S., Bagheri, H. 2010. Modified Maghemite Nanoparticles as an Efficient Adsorbent for Removing Some Cationic Dyes from Aqueous Solution. *J. Desalination*, 263: 240–248
- Carlos, L., Einschlag, F.S.G., González, M.C., Mártire, D.O. 2013. Application of Magnetite Nanoparticles for Heavy Metal Removal from Wastewater. InTech.
- Cornell, R.M. and Schwertmann, U. 2003. Iron Oxide in the Laboratory. VCH. New York
- El-kharrag, R., Amin, A., Greish, Y.E. 2011. Low Temperature Synthesis of Monolithic Mesoporous Magnetite Nanoparticles. *Ceram. Int.*
- Ghandoor, H. El., Zidan, H.M., Khalil, M.M.H. dan Ismail, I.M. 2012 Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7: 5734
- Gupta V., Ali I., Saini, V.K., Gerven, T.V., Bruggen B.V., dan Vandecasteele C. 2005. Removal of Dyes from Wastewater Using Bottom Ash. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 3655-3664
- Hou, Y.L. and Gao S. 2004 Solvothermal Reduction Synthesis and Magnetic Properties of Polymer Protected Iron and Nickel Nanocrystals., *J. Alloys Comp.*, 365 (1-2):112-116
- Inbaraj, S.B., and Chen, B.H. 2011. Dye Adsorption Characteristic of Magnetite Nanoparticle Coated with a Biopolymer Poly (γ -glutamic acid). *J. Bioresource Tech.*, 102: 8868-8876
- Kumar, Challa S.S.R. 2009. *Magnetic Nanomaterials*, The Center for Advanced Microstructures and Devices (CAMD). Louisiana State University. 6980 Jefferson Highway. Baton Rouge. LA 70806. USA.

- Laurent, S., D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst and R.N. Muller. 2008. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physic Chemical Characterizations and Biological Applications. *Chem. Rev.*, 108: 2064-2110
- Liu, J.F., Zhao, Z.S. dan Jiang, G.B. 2008. Coating Fe₃O₄ Magnetit Nanoparticle with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 6949-6954
- Maity, D., Agrawal, D.C. 2007. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Under Oxidizing Environment and Their Stabilization in Aqueous and Non aqueous Media. *J. Magn. Mater.*, 308: 46-55
- Mak, S.Y., Chen, D.H. 2004. Fast Adsorption of Methylene Blue on Polyacrylic Acidbound Iron Oxide Magnetic Nanoparticles. *Dyes Pigm.*, 61: 93-98
- Peng, L., Qin, P.F., Lei, M., Zeng, Q., Song, H.J., Yang, J., Shao, J.H., Liao, B.H. dan Gu, J.D. 2012. Modifying Fe₃O₄ Nanoparticles with Humic Acid for Removal of Rhodamine B in Water. *J. Hazard. Mater.*, 209-210: 193-198.
- Petcharoen, K., Sirivat, A. 2012. Synthesis and Characterization of Magnetite Nanoparticles via the Chemical Co-precipitation Method. *Mater. Sci. Eng.*, B 177: 421-427
- Sun, J., Zhou, S., Hou, P., Yang, Y., Weng, J., Li, X. dan Li, M. 2006. Synthesis and Characterization of Biocompatible Fe₃O₄ Nanoparticles. *J. Biomed. Mater. Res. A*.
- Thomas, J.M. 1994. The Chemistry of Crystalline Sponges. *Nature*, 368: 289-290
- Wan Cho, D., Jeon B.H., Chon, C.M., Shwartz, F.W. 2015. Magnetic Chitosan Composite for Adsorption of Cationic and Anionic Dyes in Aqueous Solution. *J. Industrial and Eng. Chem.*, 28: 60-66
- Yang, K., Lin, D.H., Xing, B.S. 2009. Interaction of Humic Acid with Nanosized Inorganik Oxides. *Langmuir*, 25: 3571-3576.