

Sintesis, Karakterisasi dan Immobilisasi Kompleks Besi (II) pada Support Silika Modifikasi

¹Gusliani Eka Putri, M.Si
Stikes Syedza Saintika Padang
e-mail: guslianiekaputri@yahoo.com

ABSTRAK

Suatu kompleks Besi(II) asetonitril dan aquabidest telah digrafting pada silika modifikasi. Keberhasilan proses immobilisasi dibuktikan melalui karakterisasi dengan FTIR, AAS, TGA dan Mikroskop Optik. Metoda immobilisasi dilakukan secara langsung dan tak langsung. Metoda immobilisasi yang baik dilakukan secara langsung terlihat dari hasil metal loading yang besar terdapat pada metoda langsung yaitu sebesar 3,56%. Nilai leaching yang terendah terdapat pada grafting langsung $\text{SiO}_2\text{-[AlCl}_3\text{]-Fe(H}_2\text{O)}_6$ yaitu sebesar 0,28% . Pada umumnya semua amobilat cukup stabil karena nilai leachingnya dibawah 10%. Berdasarkan data TGA, katalis ini disarankan untuk digunakan pada temperature di bawah 144,6 °C.

Kata kunci : immobilisasi, silika modifikasi, kompleks besi(II)

PENDAHULUAN

Katalis sangat penting dalam industri karena dapat menurunkan energi aktivasi reaksi dan meningkatkan laju reaksi. Dalam industri lebih dari 75% proses produksi bahan kimia disintesis dengan bantuan katalis. Oleh karena itu, sintesis katalis baik organik maupun anorganik perlu dikembangkan dan di modifikasi, sehingga kegunaannya dapat ditingkatkan dan efek samping terhadap lingkungan dapat dikurangi seminimal mungkin (Yorimitsu, H. 2006)

Kompleks logam transisi menjadi sangat menarik terkait sifat kimianya yang dapat diaplikasikan sebagai katalis. Sifat-sifat logam pusat seperti muatan, tingkatan oksidasi, konfigurasi elektron dan geometri akan memberikan pengaruh pada reaktifitas senyawa kompleks tersebut (Zhao, X.S. 2006). Katalis senyawa kompleks logam transisi dengan rumus umum $[\text{M(L)}_n]_x[\text{A}]_y$ dimana M adalah ion logam pusat, L adalah ligan lemah dan A adalah anion lawan berdaya koordinasi lemah atau sama sekali non koordinasi. Beberapa diantaranya telah diaplikasikan sebagai katalis dalam reaksi kimia organik. Reaktifitas senyawa kompleks logam transisi ini sebagai katalis muncul disebabkan oleh karena dua hal. Pertama, ligan lemah yang terikat pada ion logam pusat dapat dengan mudah disubsitusi atau digantikan kedudukannya oleh substrat. Kedua, anion lawan yang berdaya koordinasi lemah atau sama sekali non koordinasi yang merupakan suatu asam Lewis kuat, dapat meningkatkan keasaman Lewis dari logam pusat. Keasaman diperlukan untuk menarik substrat agar terikat ke pusat aktif logam [3].

Pada penelitian ini diimmobilisasi suatu katalis senyawa kompleks Besi(II) dengan ligan pelarut aquabidest pada permukaan silika. Agar interaksi

antara katalis dan permukaan silika tidak secara kovalen, maka permukaan silika terlebih dahulu difungsionalisasi dengan basa Brønsted anilin ($C_6H_5NH_2$) kemudian diintroduksi dengan asam Lewis aluminium triklorida ($AlCl_3$).

METODOLOGI PENELITIAN

Silika gel yang telah ditentukan jumlah gugus silanolnya dipanaskan pada suhu $200\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam. Prosedur ini bertujuan untuk membuka pori dan mengaktifasi permukaan silika. Kemudian silika gel teraktifasi tersebut dicampurkan dengan larutan anilin (dalam toluen) dengan mengatur rasio molar $N : >Si-OH = 1,2$. Suspensi distirer pada temperatur ruang selama 24 jam dan kedalam suspensi tersebut ditambahkan aluminium triklorida dengan perbandingan molar $Al : >Si-OH = 1,2$, dan proses *stirring* dilanjutkan lagi selama 24 jam. Suspensi yang terbentuk kemudian disaring dengan corong *Büchner* dengan bantuan pompa vakum, dicuci dengan toluen sebanyak empat kali dan dikeringkan dengan *desikator*. *Support* ini diberi nama $SiO_2-[AlCl_3]$. Silika mesopori yang sudah terbentuk direaksikan dengan kompleks Besi (II) Asetonitril dengan metode langsung dan tidak langsung. Perbedaan metoda langsung dengan metode tidak langsung yaitu pada metode langsung semua zat yaitu $FeSO_4$ anhidrat, *ligan solvent* asetonitril dan aquabidest, dan *support* modifikasi $SiO-[AlCl_3]$ distirer secara bersamaan dalam satu wadah selama 24 jam pada suhu kamar. Sedangkan pada metode tidak langsung dibentuk terlebih dahulu katalis homogen kompleks Besi (II) Asetonitril setelah itu di immobilisasi pada $SiO-[AlCl_3]$ dengan memvariasikan perbandingan molar $>Si- : Fe (1 : 1,2)$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Support Silika

Pembuatan support silika dilakukan dengan cara 20 gram siliaka gel diaktivasi selama 1 jam pada suhu $200\text{ }^\circ\text{C}$ di dalam *furnace*. Aktivasi ini bertujuan untuk membuka dan mengaktifkan permukaannya sehingga luas permukaannya semakin besar dan proses adsorpsi makin lancar. Setelah itu, silika yang telah diaktivasi ditambahkan 30 ml toluene dan 2,2 ml anilin dan terbentuklah suspensi yang berwarna coklat muda. Anilin yang ditambahkan berfungsi sebagai basa Basa Bronsted yang menyebabkan permukaan silika menjadi bermuatan negatif. Kemudian, suspensi distirer pada temperature ruang selama 24 jam. Setelah itu, suspensi ditambahkan Aluminium triklorida ($AlCl_3$) yang berfungsi sebagai asam lewis. Mengintroduksikan permukaan silika dengan asam lewis menyebabkan kation logam pusat tidak berikatan langsung pada permukaan silika melainkan hanya sebatas ikatan kation anion sehingga

didapatkan support silika yang stabil dalam mengimmobilisasi katalis senyawa kompleks tanpa kehilangan ligannya. Suspensi yang ditambahkan Aluminium triklorida (AlCl_3) setelah distirer 24 jam berubah warna menjadi hijau. Suspensi yang terbentuk kemudian disaring dengan corong Büchner dengan bantuan pompa vakum, dicuci dengan toluen sebanyak empat kali dan dikeringkan dengan *desikator*. Support ini diberi nama $\text{SiO}_2\text{-[AlCl}_3\text{]}$ berwarna hijau yang kemudian dianalisa FTIR.

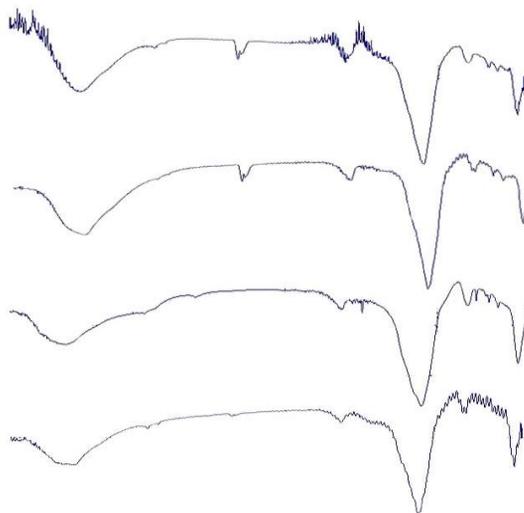
Immobilisasi merupakan suatu proses dimana katalis menyediakan suatu permukaan yang mengakibatkan pereaksi - pereaksi (substrat) untuk sementara waktu akan terjat/tidak bebas bergerak. Sintesis Katalis terimmobilisasi dilakukan dengan dengan dua cara grafting langsung dan grafting tidak langsung. Proses grafting langsung dilakukan dengan cara *ligan solvent* dalam hal ini digunakan asetonitril dan aquabidest ditambahkan FeSO_4 kemudian ditambahkan silika modifikasi sedikit demi sedikit dengan perbandingan 1 : 1,2. Sedangkan proses grafting tidak langsung dilakukan dengan cara dibuat terlebih dahulu kompleks Fe. Pembuatan kompleks Fe ini digunakan asetonitril dan air sebagai *ligan solvent*. Sumber Fe yaitu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ yang terlebih dahulu dianhidratkan. Pengamatan selama proses pembentukan kompleks Fe dengan menggunakan ligan asetonitril dan air dapat dilihat pada table 1. Prekursor FeSO_4 menandakan bahwa air hidrat telah terlepas dari perkusornya, Sebanyak 0,9 gram FeSO_4 dilarutkan masing - masing dalam 30 ml asetonitril dan aquabidest dan aduk menggunakan *hot plate stirrer* dengan menggunakan kecepatan 400 *rpm* sambil direfluk pada 80°C untuk asetonitril dan 120°C untuk aquabidest selama 4 jam untuk pembentukan kompleks Fe. Kompleks Fe yang terbentuk dianalisa FTIR dan UV-Vis. Kompleks Fe yang terbentuk kemudian baru ditambahkan silika modifikasi sedikit demi sedikit . Selanjutnya aduk dengan *hot plate stirrer* dengan menggunakan kecepatan 500 *rpm* temperatur ruang selama 24 jam. Material yang dihasilkan disaring dengan vakum , dicuci dengan pelarut dan dikeringkan dengan desikator. Material yang didapatkan dianalisa FTIR, Mikroskop Optik dan TGA.

Karakterisasi Katalis Terimmobilisasi

Karakterisasi FTIR. Sampel yang diukur adalah hasil dari pembuatan kompleks $[\text{Fe}(\text{asetonitril})_6]^{2+}$ dan $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ dan proses immobilisasi pada silika modifikasi. Karakterisasi FTIR ini bertujuan untuk mengetahui suatu grafting terjadi atau tidak. Gambar 4 a diatas memperlihatkan spektrum FTIR silika murni pada daerah pita serapan antara $400 - 3750\text{ cm}^{-1}$. Spektra ini memperlihatkan adanya puncak serapan yang spesifik yaitu pada 1112 cm^{-1} menandakan adanya

serapan gugus Si-O-Si dengan intensitas serapan yang kuat. Pada angka gelombang 789 dan 3433 cm^{-1} menandakan gugus Si-OH. Serapan pada 1631 menandakan gugus H-O-H dari air hidrat.

Gambar 4 b adalah spektrum FTIR silika modifikasi pada daerah pita serapan serapan antara 400 – 3750 cm^{-1} . Keberhasilan proses modifikasi ditandai dengan terjadinya pergeseran puncak serapan dan munculnya puncak serapan baru. Puncak serapan yang bergeser yaitu puncak serapan gugus Si-O-Si dari 1112 cm^{-1} ke 1103 cm^{-1} dan puncak serapan Si-OH dari 789 dan 3433 cm^{-1} ke 797 dan 3445 cm^{-1} . Puncak serapan baru yang muncul yaitu pada 1494 cm^{-1} dan 744 cm^{-1} . Puncak serapan pada 1494 cm^{-1} menandakan serapan gugus C-N aromatis stretching dan puncak serapan pada 744 cm^{-1} menandakan serapan gugus $-\text{NH}_2$ dari anilin.

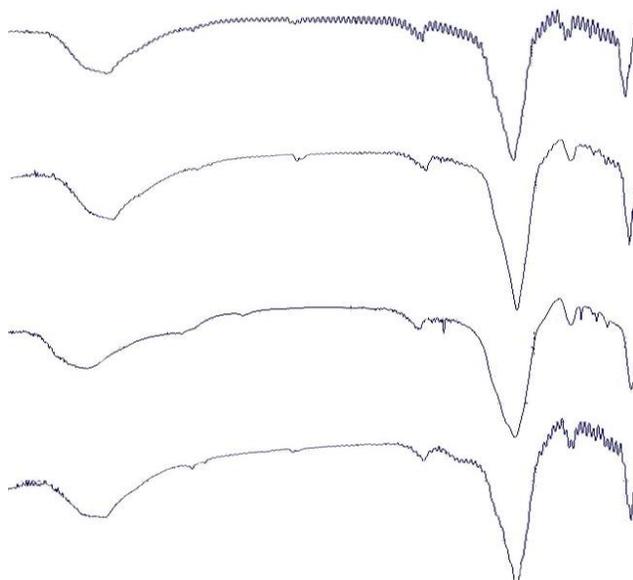


Gambar 4. Spektrum FTIR **a.** Silika Murni **b.** Silika Modifikasi **c.** $\text{SiO}_2\text{-[AlCl}_3\text{]-Fe(CH}_3\text{CN)}_6$ Grafting langsung **d.** $\text{SiO}_2\text{-[AlCl}_3\text{]-Fe(CH}_3\text{CN)}_6$

Grafting tidak langsung Gambar 4 c dan 4 d memperlihatkan spektrum FTIR Komplek $[\text{Fe}(\text{asetonitril})_6]^{2+}$ yang diimobilisasi pada permukaan silika modifikasi pada daerah pita serapan serapan antara 400 – 3750 cm^{-1} . Gambar 4 c grafting langsung dan gambar 4 d grafting tidak langsung. Keberhasilan proses grafting ditandai dengan terjadinya pergeseran puncak serapan, munculnya puncak serapan baru dan hilangnya serapan puncak yang lama. Puncak serapan yang bergeser yaitu puncak serapan gugus Si-O-Si dari 1103 cm^{-1} ke 1109 cm^{-1} pada grafting langsung dan 1101 cm^{-1} pada grafting tidak langsung.

Puncak serapan Si-OH dari 797 dan 3445 cm^{-1} ke 792 dan 3418 cm^{-1} pada grafting langsung serta 785 dan 3425 cm^{-1} pada grafting tidak langsung. Puncak serapan baru yang muncul yaitu puncak C-N dari asetnitril yaitu pada 2360 cm^{-1} pada grafting langsung dan 2375 cm^{-1} pada grafting tidak langsung dan C-H stretching dari asetnitril pada 2900 cm^{-1} pada grafting tidak langsung dan grafting langsung. Puncak serapan yang hilang yaitu pada 1494 cm^{-1} menandakan serapan gugus C-N aromatik stretching dan puncak serapan pada 744 cm^{-1} menandakan serapan gugus $-\text{NH}_2$ dari anilin.

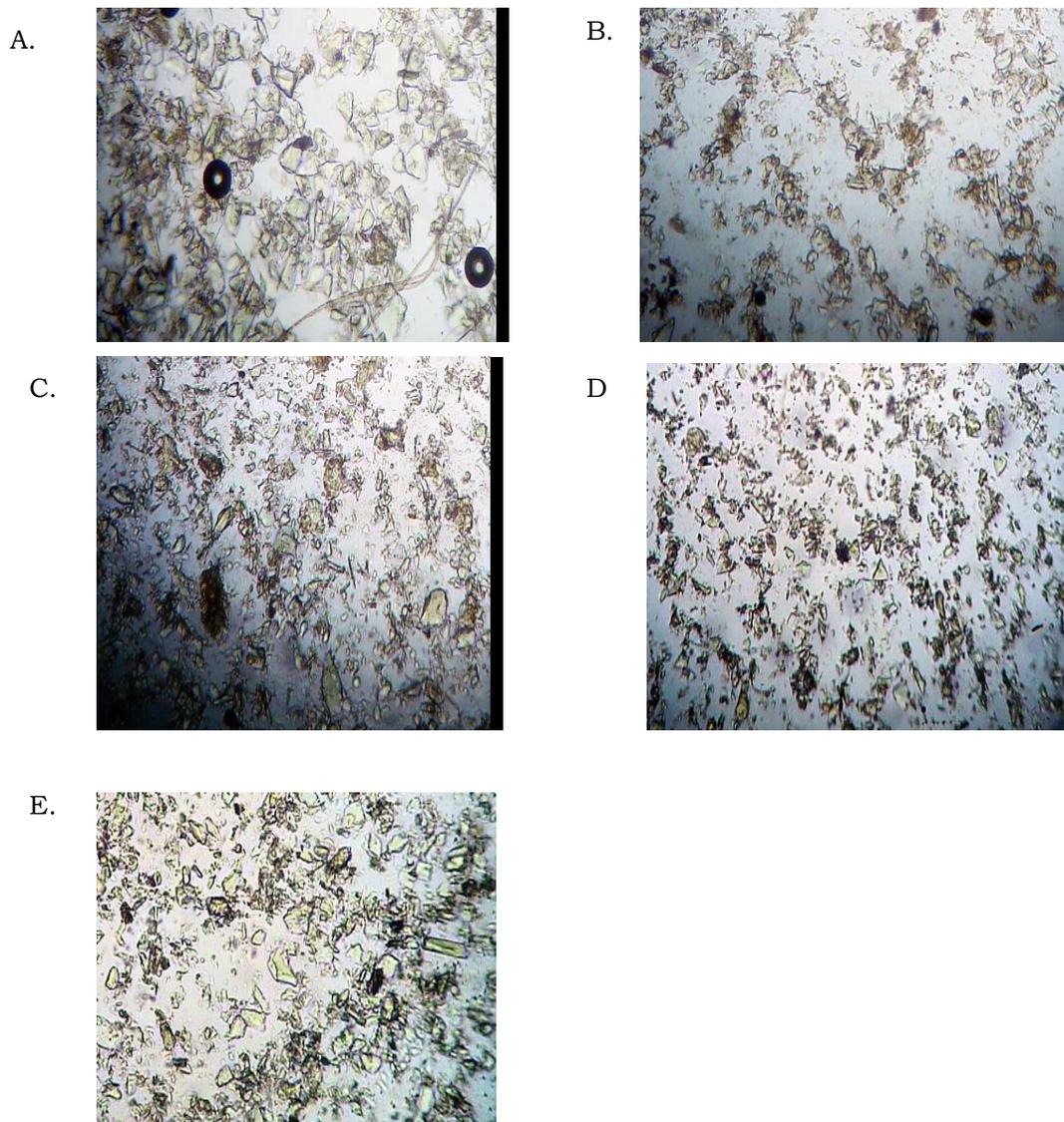
Gambar 5 c dan 5 d adalah spektrum FTIR $\text{SiO}_2\text{-[AlCl}_3\text{]-Fe(H}_2\text{O)}_6$ Grafting langsung dan FTIR $\text{SiO}_2\text{-[AlCl}_3\text{]-Fe(H}_2\text{O)}_6$ Grafting Tidak langsung. Setelah dilakukan proses grafting maka adanya puncak – puncak baru yang muncul, hilangnya puncak lama dan terjadi pergeseran puncak. Puncak serapan yang bergeser yaitu pada angka gelombang 1103 cm^{-1} ke 1107 cm^{-1} pada grafting langsung dan 1103 cm^{-1} ke 1104 cm^{-1} pada grafting tidak langsung menandakan gugus Si-O-Si . Angka gelombang 797 cm^{-1} ke 801 cm^{-1} pada grafting langsung dan pada 798 cm^{-1} ke 801 cm^{-1} pada grafting tidak langsung menandakan gugus Si-OH dari silika. Puncak serapan pada 1623 cm^{-1} pada grafting langsung dan 1624 pada grafting tidak langsung adalah gugus H-O-H dan puncak serapan pada 3408 cm^{-1} pada grafting langsung dan pada 3419 cm^{-1} pada grafting tidak langsung menandakan gugus $-\text{OH}$ dari air yang terikat pada logam Fe. Puncak yang hilang setelah dilakukan grafting yaitu gugus C-N aromatik stretching dan NH_2 dari anilin pada 1494 cm^{-1} dan 744 cm^{-1} .



Gambar 5. Spektrum FTIR **a.** Silika Murni **b.** Silika Modifikasi **c.** $\text{SiO}_2\text{-[AlCl}_3\text{]-Fe(H}_2\text{O)}_6$ Grafting langsung **d.** $\text{SiO}_2\text{-[AlCl}_3\text{]-Fe(H}_2\text{O)}_6$ Grafting Tak langsung

Mikroskop Optik

Mikroskop optik digunakan untuk melihat permukaan atau morfologi dari silika dan immobilat. Dari hasil analisa dengan mikroskop optik sampel terlebih dahulu ditreatment dengan air sebelum difoto agar permukaannya semakin jelas. Terlihat permukaan silika sebelum drafting bersih tidak ditutupi senyawa lain namun setelah grafting menjadi ditutupi oleh senyawa kompleks (gambar 6).



Gambar 6. Foto mikroskop optik **a.** Silika modifikasi. **b.** Grafting tak langsung menggunakan *ligan solvent* aquabidest. **c.** Grafting langsung menggunakan *ligan solvent* aquabidest. **d.** Grafting langsung menggunakan *ligan solvent* asetonitril. **e.** Grafting tak langsung menggunakan *ligan solvent* asetonitril.

Karakterisasi AAS (Atomic Absorption Spectrophotometry)

Sampel yang diukur dengan AAS adalah sampel immobilat dari kompleks Fe-asetonitril dan Fe-aquabidest sebelum dan sesudah uji stabilitas. Dari Pengukuran didapatkan data sebagai berikut :

Tabel 1. Data hasil pengukuran sampel dengan AAS

Sampel	Konsentrasi (mg/L)	Absorban	Keterangan
Blanko	0	0,000	
Larutan Standar Fe	5	0,068	
Larutan Standar Fe	10	0,122	
Larutan Standar Fe	15	0,183	
Larutan Standar Fe	20	0,246	
Larutan Standar Fe	25	0,310	
Larutan Standar Fe	50	0,586	
Immobilat SiO ₂ -[AlCl ₃]-Fe(CH ₃ CN) ₆ Grafting langsung	-	17,333	Sebelum Uji Stabilitas
Immobilat SiO ₂ -[AlCl ₃]-Fe(CH ₃ CN) ₆ Grafting Tak langsung	-	9,182	Sebelum Uji Stabilitas
Immobilat SiO ₂ -[AlCl ₃]-Fe(H ₂ O) ₆ Grafting langsung	-	10,000	Sebelum Uji Stabilitas
Immobilat SiO ₂ -[AlCl ₃]-Fe(H ₂ O) ₆ Grafting Tak langsung	-	9,111	Sebelum Uji Stabilitas
Immobilat SiO ₂ -[AlCl ₃]-Fe(CH ₃ CN) ₆ Grafting langsung	-	10,000	Setelah Uji Stabilitas
Immobilat SiO ₂ -[AlCl ₃]-Fe(CH ₃ CN) ₆ Grafting Tak langsung	--	10,333	Setelah Uji Stabilitas
Immobilat SiO ₂ -[AlCl ₃]-Fe(H ₂ O) ₆ Grafting langsung	-	10,333	Setelah Uji Stabilitas
Immobilat SiO ₂ -[AlCl ₃]-Fe(H ₂ O) ₆ Grafting Tak langsung	-	8,667	Setelah Uji Stabilitas

Pembuatan kurva kalibrasi menggunakan larutan standar Fe dengan konsentrasi 0 mg/L; 5 mg/L; 10 mg/L; 15 mg/L; 20 mg/L; 25 mg/L; 50 mg/L. Semua konsentrasi larutan standar digunakan untuk kurva kalibrasi (gambar 8).

Karakterisasi AAS ini bertujuan untuk menentukan kandungan Fe dalam immobilat sebelum dan sesudah uji stabilitas. Sebelum dilakukan uji stabilitas maka banyaknya kandungan Fe yang dapat berikatan dengan suport disebut dengan *metal loading*. Sedangkan setelah dilakukan uji stabilitas jumlah kandungan kompleks Fe(II) yang lepas kepelarut disebut dengan *leaching*. Nilai *leaching* dan *metal loading* dapat dilihat dari tabel 5.

Tabel 2 Nilai *Metal Loading* dan *Leaching* dari masing – masing sampel

Immobilat	Sebelum Uji Stabilitas			Setelah Uji Stabilitas			Leaching (%)
	Y	X (mg/L)	Metal Loading (%)	Y	X (mg/L)	Massa (%)	
Immobilat SiO ₂ -[AlCl ₃]-Fe(CH ₃ CN) ₆							
Grafting langsung	0,153	17,333	3,56	0,087	10,000	3,54	0,56
Immobilat SiO ₂ -[AlCl ₃]-Fe(CH ₃ CN) ₆							
Grafting Tak langsung	0,108	9,182	2,75	0,090	10,333	2,73	0,72
Immobilat SiO ₂ -[AlCl ₃]-Fe(H ₂ O) ₆							
Grafting langsung	0,087	10,000	3,56	0,090	10,333	3,55	0,28
Immobilat SiO ₂ -[AlCl ₃]-Fe(H ₂ O) ₆							
Grafting Tak langsung	0,079	9,111	2,83	0,075	8,667	2,82	0,35

Berdasarkan data diatas maka nilai metal loading yang terbesar terdapat pada grafting langsung SiO₂-[AlCl₃]-Fe(CH₃CN)₆ dan SiO₂-[AlCl₃]-Fe(H₂O)₆ yaitu sebesar 3,56% jadi hanya sedikit sekali logam Fe yang dapat berikatan dengan support. Nilai leaching yang terendah terdapat pada grafting langsung SiO₂-[AlCl₃]-Fe(H₂O)₆ yaitu sebesar 0,28% dan secara umum semua immobilat cukup stabil (< 10%) terhadap terjadinya leaching kompleks Besi(II) ke pelarut.

Analisa TGA

Termogravimetri analisis (TGA) adalah jenis pengujian yang dilakukan pada sampel untuk menentukan perubahan berat-susut (*weight-loss*) dalam kaitannya dengan perubahan suhu. Berdasarkan data TGA, katalis ini disarankan untuk digunakan pada temperature di bawah 144,6 °C.

KESIMPULAN

Proses immobilisasi kompleks Besi (II) dengan *ligan solvent* asetonitril dan aquabidest pada silika modifikasi dapat dihasilkan. Metoda immobilisasi dilakukan secara langsung dan tak langsung. Metoda immobilisasi yang baik dilakukan secara langsung terlihat dari hasil *metal loading* yang besar terdapat pada metoda langsung yaitu sebesar 3,56%. Nilai leaching yang terendah terdapat pada grafting langsung SiO₂-[AlCl₃]-Fe(H₂O)₆ yaitu sebesar 0,28% . Pada umumnya semua immobilat cukup stabil karena nilai leachingnya dibawah 10%.

DAFTAR PUSTAKA

- H. Yorimitsu., K. Oshima, **2006**, *New Synthetic Reactions Catalyzed by Cobalt Complexes*, Pure Appl. Chem, Vol. 78, No. 2, p.441
- X. S. Zhao, X. Ying Bao, Waping Guo, and Fang Yin Lee, **2006**, *Immobilizing Catalysts on Porous Materials*, Materials Today, Vol. 9, No. 3, p. 32
- Syukri, C. E. Fischer, A. I. Al-Hmaideen, Yang Li, Ying Zheng, F. E. Kühn, **2008**, *Modified MCM-41-Supported Acetonitrile Ligated Copper(II) and its Catalytic Activity in Cyclopropanation of Olefins*, Microporous and Mesoporous Materials, 113, p. 171
- S. Syukri., A. K. Hijazi., A. Sakthivel., A. I. Al-Hmaideen., F. E. Kuhn, **2006**, *Heterogenization of Solvent-Ligated Copper(II) Complexes on Poly(4-*