

STUDI SPEKTROSKOPI BLENDING ZnO-MANGAN(II)ASETONITRILKLORIDA

Hidayaturrahmat^a, Syukri^b, Emdeniz^c

^aLaboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

^bLaboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

^cLaboratorium Kimia Fisika, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

e-mail: syukri.darajat@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

Synthesis and characterization of ZnO which blended with MnCl₂ salt and preliminary test of its catalytic activity in the transesterification reaction has been carried out. MnCl₂ salt with various molar dissolved in acetonitrile to form complexes of Mn (II) acetonitrile. The complex was blended with ZnO to form Mn (II) acetonitrile - ZnO. The characterization of the compound by *Fourier transform Infra Red* (FT - IR) showed the presence of CN vibrations in acetonitrile lead to the shifting that shows the interaction between the complex and ZnO. Catalyst stability test was carried out by stirring the catalyst with acetonitrile for 24 h. Leaching value of the catalyst metal is relatively small (< 0.1 %) showed Mn metal in the catalyst is quite stable.

Keywords: blending, catalyst, metal complexes, zinc oxide, manganese chloride

I. Pendahuluan

Katalis memainkan peranan penting dalam berbagai proses industri, seperti industri energi, bahan bakar, farmasi dan bahan kimia. Senyawa katalis sebagai salah satu unsur terpenting dalam proses sintesis, baik organik maupun anorganik akan sangat menarik untuk diteliti dan dimodifikasi, sehingga kegunaannya dapat ditingkatkan dan efek samping yang ditimbulkan ke lingkungan dapat ditekan seminimal mungkin.¹

Senyawa kompleks logam transisi telah banyak dipelajari sebagai katalis dalam beberapa reaksi organik, baik sebagai katalis homogen maupun katalis heterogen. Logam transisi banyak digunakan sebagai katalis terkait dari sifat kimianya. Hal ini disebabkan Karena logam transisi dapat mengalami perubahan biloks dan sifat-sifat atom pusat seperti muatan, tingkat oksidasi, dan geometri akan memberikan pengaruh pada kereaktifan dari senyawa kompleks tersebut.²

Mayoritas jenis katalis yang diaplikasikan didunia industri adalah katalis heterogen (kadang sering juga disebut katalis padat). Katalis-katalis seperti Fe, Ni, Fe₂O₃, zeolit, Pt, Pt-Ir, Ag dan lain sebagainya menempati ranking utama dalam pemakaiannya di industri. Namun akhir-akhir ini, senyawa kompleks logam transisi dengan ligan pelarut organik menjadi pusat kajian intensif terkait sifat kimianya yang dapat diaplikasikan sebagai katalis.⁴ Dalam beberapa pelarut organik seperti tetrahidrofur, diklorometan atau toluen, katalis-katalis tersebut dapat larut dengan mudah membentuk sistem homogen. Untuk mengheterogenkannya dilakukan proses immobilisasi pada material support sehingga diperoleh sistem tak larut.²

Kompleks logam transisi menjadi sangat menarik terkait sifat kimianya yang dapat diaplikasikan sebagai katalis. Sifat-sifat logam pusat seperti muatan, tingkat oksidasi, konfigurasi elektron dan geometri memberikan pengaruh pada reaktifitas senyawa kompleks tersebut. Katalis senyawa kompleks logam transisi dengan

rumus umum $[M(L)_n][A]_y$ dimana M adalah ion logam pusat, L adalah ligan lemah dan A adalah anion lawan berdaya koordinasi lemah atau sama sekali non koordinasi.³

Pada katalis homogen, terdapat masalah utama yaitu sulitnya memisahkan katalis dari produk sehingga katalis tidak dapat dipakai ulang dan akumulasi logam transisi yang bersifat toksik akan mempengaruhi lingkungan. Usaha alternatif yang terus dikembangkan yaitu dengan mengambobilisasi suatu katalis pada suatu *material support* sehingga menghasilkan suatu katalis heterogen.

Di dalam penelitian yang telah dilakukan sebelumnya, *material support* yang digunakan yaitu silika dan silika yang telah dimodifikasi dengan anilin ($C_6H_5NH_2$) dan aluminium triklorida ($AlCl_3$)⁶. Dari penelitian tersebut didapatkan bahwa material yang dihasilkan dapat digunakan sebagai katalis dan telah dilakukan uji pendahuluan dengan reaksi transesterifikasi dari triasilgliserida dari minyak jalantah sehingga menghasilkan biodiesel. Pada penelitian ini akan diamobilisasi suatu katalis senyawa kompleks tembaga(II) dengan ligan pelarut asetonitril pada material support ZnO sehingga dihasilkan suatu kompleks tersupport yang dapat digunakan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi untuk mensintesis biodiesel.^{4,5}

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Peralatan yang digunakan diantaranya adalah beberapa peralatan gelas, *magnetic stirrer*, peralatan refluks, neraca analitis, oven, corong *Buchner*, desikator, dan corong pisah. Instrumen yang digunakan adalah *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR Perkin Elmer 1600 series), *Atomic Absorption Spectrophotometry* (Youngling 8020 AAS).

Adapun bahan yang akan digunakan adalah seng oksida (ZnO), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, asetonitril (CH_3CN), dan akuades yang semuanya dalam keadaan murni (p.a) dan dalam merek MERCK.

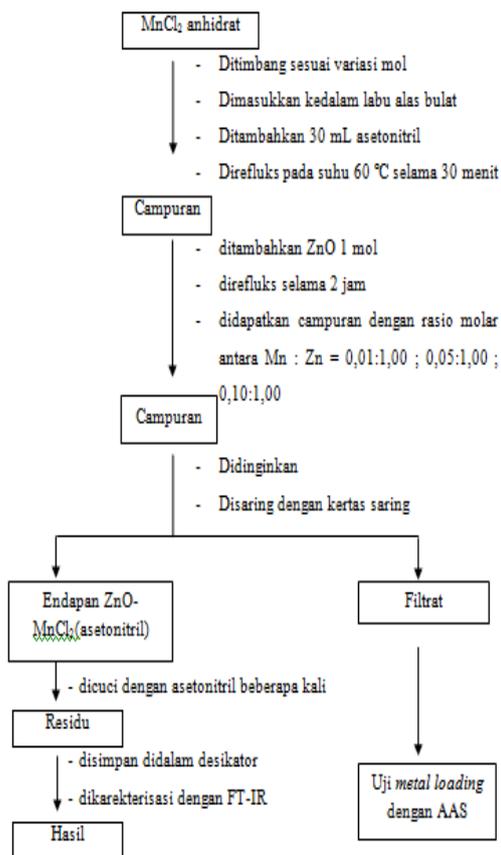
2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Aktivasi terhadap ZnO

Mula-mula, sejumlah ZnO dihaluskan menggunakan nano milling selama 1 jam yang bertujuan untuk memperhalus serta memperluas permukaan spesifiknya. Kemudian ZnO diaktivasi dengan cara pemanasan pada suhu 200 °C yang bertujuan untuk membuka pori serta membuang fisisorpsi yang menempel pada permukaannya. Hasil ZnO teraktivasi kemudian disimpan dalam botol tertutup dan dikarakterisasi dengan menggunakan FT-IR.

2.2.2 Sintesis Blending Katalis ZnO- $MnCl_2$

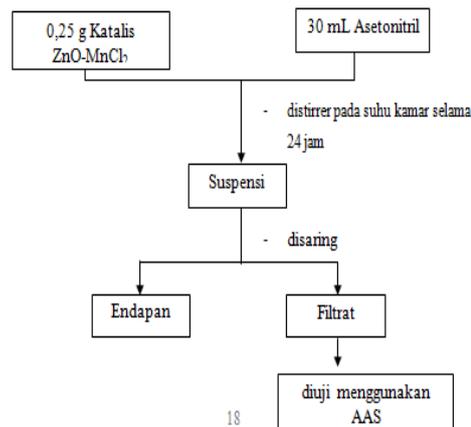
Pertama, suatu deret rasio molar $MnCl_2$ anhidrat terhadap ZnO disiapkan menurut urutan Mn : Zn = 0,01 : 1,00 ; 0,05 : 1,00 ; dan 0,10 : 1. Untuk perbandingan 0,01 : 1,00, prosedurnya diawali dengan melarutkan 0,01 mol $MnCl_2$ anhidrat dalam 30 mL asetonitril melalui refluks pada suhu 60 °C sampai seluruh $MnCl_2$ anhidrat larut. Selanjutnya 1 mol ZnO ditambahkan. Setelah seluruh ZnO ditambahkan, proses refluks diteruskan sampai selama 2 jam. Padatan dipisahkan secara sederhana melalui penyaringan menggunakan corong pisah dan kertas saring. Padatan yang diperoleh (misalnya diberi nama **Mn-ZnO** dicuci dengan asetonitril beberapa kali. Residu yang diperoleh (Mn-ZnO) kemudian disimpan dalam desikator untuk kemudian dilakukan karakterisasi dengan FTIR dan uji AAS pada filtratnya. Setelah seluruh perbandingan Mn : Zn selesai dilakukan maka dan seluruh padatan katalis yang diperoleh diberi kode Mn-ZnO(0,01:1,00), Mn-ZnO(0,05:1,00) dan Mn-ZnO(0,10:1,00).



Gambar 1. Skema Kerja Sintesis *Blending Katalis*

2.2.1 Uji Kestabilan Katalis/ Uji *Leaching*

Sejumlah Mn-ZnO (misalkan untuk perbandingan Mn : Zn = 0,01 : 1,00) dicampurkan dengan 30 mL asetonitril dalam erlenmeyer dan distirer selama 24 jam. Filtrat yang diprediksi mengandung ion Mn(II) dipisahkan dari padatnya dengan penyaringan untuk ditentukan jumlahnya dengan AAS. Berdasarkan kandungan mangan yang diperoleh pada percobaan 3.3.3 dan jumlah mangan pada filtrat yang diperoleh pada pengukuran dengan AAS maka tingkat *leaching* bisa ditentukan. Hal yang sama juga dilakukan untuk perbandingan Mn : Zn lainnya.



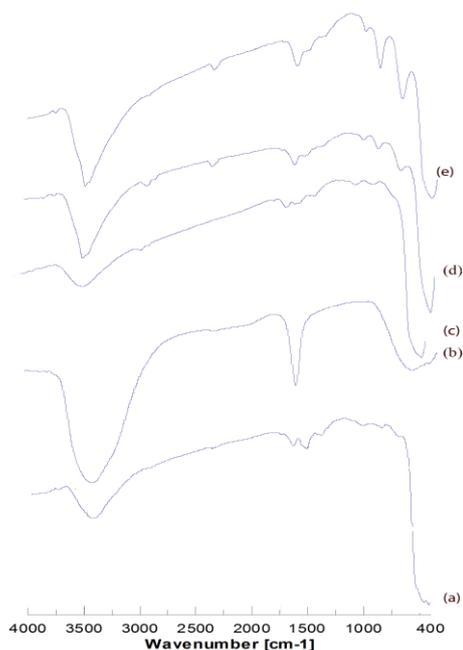
Gambar 2. Skema Kerja Uji *Leaching*

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Analisis hasil karakterisasi atau hasil pengukuran

Pada penelitian ini, analisis FT-IR dilakukan untuk MnCl₂, ZnO, dan senyawa kompleks mangan (II) asetonitril yang telah diamobilisasi pada permukaan ZnO (selanjutnya disebut sebagai amobilat). Adapun hasil pengukuran FT-IR dapat memberikan informasi mengenai katalis teramobilisasi yang telah disintesis dengan berbagai variasi molar.

Berdasarkan spektra FT-IR, pita serapan utama yang menunjukkan gugus fungsi pada ZnO adalah pada angka gelombang 436 cm⁻¹ - 455 cm⁻¹. Disini terlihat vibrasi Zn-O. Pada daerah 1250-1750 cm⁻¹ mengindikasikan vibrasi dari Zn-O-Zn. Pada spektra tersebut terjadi pergeseran angka gelombang seiring meningkatnya rasio mol dari garam MnCl₂ yang membentuk kompleks asetonitril dan diblending dengan ZnO.⁶



Gambar 3. Spektrum FT-IR a. ZnO b. MnCl₂
 c. ZnO-MnCl₂(asetonitril) 1,00 : 0,01
 d. ZnO-MnCl₂(asetonitril) 1,00 : 0,05
 e. ZnO-MnCl₂(asetonitril) 1,00 : 0,1

Adapun pada angka gelombang 3433 cm⁻¹-3492 cm⁻¹ terdeteksi adanya vibrasi dari H-O-H. Hal ini menunjukkan bahwa ada molekul air yang terserap pada proses pengerjaan sintesis katalis ini. Artinya, terdapat gugus OH yang menandakan adanya molekul air yang terserap pada permukaan ZnO.⁷ Hal ini juga ditandai dengan adanya serapan pada daerah serapan 1632 cm⁻¹ yang mengindikasikan H-O-H bending dari H₂O.^{7 8} Katalis yang disintesis diuji aktivitas katalitiknya dalam reaksi transesterifikasi untuk memproduksi biodiesel.

Informasi lain yang didapat pada hasil FT-IR ini adalah adanya vibrasi lemah dari C-N asetonitril pada angka gelombang 2357 cm⁻¹. Adapun asetonitril bebas memiliki pita serapan pada kisaran angka gelombang 2200 cm⁻¹-229 cm⁻¹. Dari semua katalis yang diukur, hanya katalis dengan rasio molar 0,01 : 1 saja yang tidak menunjukkan adanya vibrasi ulur dari C-N asetonitril, sedangkan selebihnya menunjukkan adanya serapan dengan intensitas yang lemah.^{7 8}

Berdasarkan hasil pengukuran FT-IR ini terlihat bahwa terjadi pergeseran pita serapan dari asetonitril yaitu pada angka gelombang 2357 cm⁻¹. Merujuk dari adanya shifting tersebut mengindikasikan terbentuknya kompleks Mn-asetonitril yang melengket pada permukaan ZnO.^{7 8}

Keberhasilan proses amobilisasi kompleks logam Mn(II)-Asetonitril ditandai dengan munculnya pita serapan pada 2357 cm⁻¹, yang menunjukkan vibrasi *stretching* CN dari CH₃CN terikat pada atom logam pusat, dimana telah mengalami pergeseran pita serapan dari vibrasi *stretching* CH₃CN bebas. Vibrasi dari CH₃CN bebas itu sendiri berada pada pita serapan 2250-2290 cm⁻¹. Pergeseran pita serapan ke angka gelombang yang lebih besar disebabkan oleh adanya koordinasi asetonitril sebagai ligan pada ion pusat Mn (II).^{6 7 8}

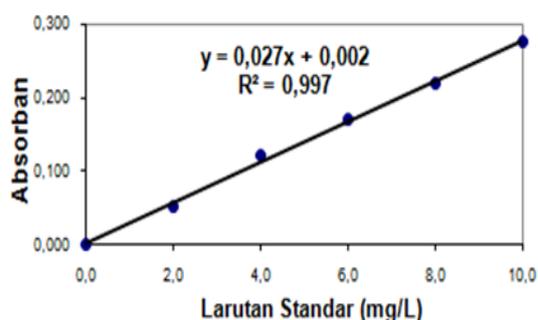
Secara teoritis, adanya ligan asetonitril pada garam MnCl₂ ini akan memberikan suatu kontribusi aktifitas katalitik yang lebih tinggi karena dapat memancing substrat untuk secara aktif mengikat pusat aktif katalis (ion Mn²⁺). Artinya, blending dari ZnO-MnCl₂ cukup menjanjikan untuk aplikasi sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi.

3.2. Uji Leaching dan Penentuan Kadar Logam (metal loading) Menggunakan AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer)

Leaching adalah suatu proses lepasnya ion logam ke dalam pelarut. Jadi, salah satu tujuan dilakukannya uji *leaching* yaitu melihat kestabilan dari atom/ion pusat untuk bertahan pada suatu support. Artinya, semakin kecil atau sedikit ion logam yang lepas ke pelarut, maka semakin stabil kompleks tersebut teramobilisasi pada support.^{4 5}

Pengukuran menggunakan AAS bertujuan untuk menentukan kadar Mn dalam amobilat sebelum dan sesudah uji stabilitas. Sebelum dilakukan uji stabilitas maka banyaknya kadar Mn yang dapat berikatan dengan support disebut dengan *metal loading*. Setelah dilakukan uji stabilitas,

jumlah kadar kompleks Mn yang lepas ke pelarut disebut dengan *leaching*.³



Gambar 4. Kurva Kalibrasi Larutan Standar Mn

Berdasarkan kurva larutan standar diatas, dapat diketahui nilai R yaitu 0,994. Menurut data statistika dengan nilai tingkat kepercayaan 95 %, nilai r hitung > r tabel sehingga persamaan regresi larutan standar tersebut dapat digunakan.

Tabel 1. Nilai *Metal Loading* dan *Leaching* dari masing-masing sampel

Amobilat dengan berbagai variasi molar	% <i>Metal Loading</i>	% <i>Metal Loading</i> pada amobilat setelah <i>leaching</i>	% <i>Metal Leaching</i>
0,01 : 1,00	0,918	0,917	0,100
0,05 : 1,00	3,410	3,409	0,029
0,1 : 1,00	6,310	6,309	0,016

Berdasarkan data diatas maka nilai *metal loading* yang terdapat pada amobilat $[Mn(NCCH_3)_6]Cl_2$ meningkat seiring dengan naiknya rasio molar. Hal ini mengindikasikan bahwa rasio molar tertinggi memiliki *metal loading* terbesar. Besarnya nilai ini menyatakan jumlah logam Mn yang dapat berikatan dengan material ZnO relatif banyak. Artinya semakin banyak jumlah logam Mn yang berikatan dengan material ZnO tersebut.⁴⁵

Selain itu, uji *leaching* yang mengindikasikan pengurangan % massa sebelum dan setelah uji stabilitas yang relatif kecil juga menunjukkan kestabilan dari amobilat. Informasi yang dapat diketengahkan dari data diatas adalah

amobilat $[Mn(NCCH_3)_6]Cl_2 - ZnO$ cukup stabil terhadap terjadinya *leaching* kompleks Mangan(II) ke pelarut. Tingkat kestabilan ini diketahui berdasarkan nilai *leaching* yang kecil dari 10 % (0,01 % - 0,1 %).

IV. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa sintesis *blending* katalis ZnO-MnCl₂(asetonitril) dapat dilakukan yang dibuktikan dengan pengukuran AAS dimana adanya kandungan Mn pada material tersebut. Interaksi yang terjadi antara ZnO dengan garam MnCl₂ pada *blending* tersebut dapat ditentukan dengan FT-IR dimana garam Mangan diprediksi berada sebagai mangan(II)asetonitril klorida. Selain itu, logam Mn yang *dibinding* dengan ZnO menunjukkan kestabilan yang cukup bagus dimana berdasarkan uji *leaching* yang dilakukan didapatkan kadar logam Mn yang terlepas ke pelarut kecil dari 0,1 %.

V. Ucapan terima kasih

Terimakasih kepada Analis Laboratorium Kimia Material dan Laboratorium Pengukuran Kimia FMIPA Unand.

Referensi

- Syukri, S., A. K. Hijazi., A. Shaktivel., A. I. Al-Hmaideen., F. E. Khun, 2007. Heterogenization of Solvent-ligated Copper(II) Complexes on Poly(4-Vinyl Pyridine) for the catalytic Cyclopropanation of Olefins. *Inorganic Chimica Acta*. Vol.360, p.197.
- Housecroft, E. Chaterine and Sharpe, G. Alan. 2005. *Inorganic Chemistry*, Ed kedua. England : Ashford Colour Press Ltd
- Eka Putri, Gusliani. 2012. Sintesis dan Karakterisasi Katalis Kobal dan tembaga yang diamobilisasi pada silika mesopori dan Uji Aktivitas Katalitiknya dalam reaksi Transesterifikasi Minyak Sawit. *Pascasarjana UNAND*
- R. S. Pratikha., Syukri, Admi. 2013. Synthesis and Characterization of

- acetonitrile ligated Cu(II)-Complex and its catalytic application for transesterification of frying oil in heterogeneous phase. *Indonesian J. of Chem.*
5. Syukri, Emdeniz, Fauzan, R. **2012**. Optimasi Aktifitas Katalitik Co(II) Asetonitril Yang Diamobilisasi Pada Silica Modifikasi Dalam Reaksi Transesterifikasi. *Jurnal Kimia Unand Vol. 1(1)*.
 6. Stuart, B. **2004**. Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications. Jhon Wiley&Sons, Ltd
 7. Syukri, et al. **2013**. Studi spektroskopi blending garam MCl_2 (M=Mn,Fe,Co.Ni) dengan ZnO. *Universitas Andalas*
 8. Fessenden, Fessenden. **1986**. Kimia Organik Jilid II. Edisi Ketiga . Jakarta : Erlangga