STUDI INTERAKSI ANTARA BESI(III) DENGAN TANIN SECARA SPEKTROFOTOMETRI DAN TITRASI ASAM BASA

Rahmayeni, Emriadi dan Desi Febrilyanti
Laboratorium Kimia Anorganik Jurusan Kimia FMIPA Unand

INTISARI

Telah dilakukan penelitian tentang interaksi besi(III) dengan tanin dalam bentuk kompleksnya. Tanin merupakan senyawa polifenol yang dapat berfungsi sebagai zat aditif yang ditambahkan ke dalam bahan dasar cat, untuk mencegah terjadinya korosi.

Besi(III) dan tanin akan membentuk kompleks khelat dimana besi(III) sebagai atom pusat dan tanin merupakan ligan yang terikat padanya. Interaksi antara besi dengan tanin ini dipelajari dengan metoda titrasi asam basa menggunakan pH meter, spektofotometri UV-Visible dan IR.

Hasil titrasi kompleks besi(III)-tanin dengan KOH menunjukkan kompleks Fe(LH) berwarna abu-abu yang terjadi pada range pH 2.63-3,95, kompleks $Fe(LH)_2^{-1}$ berwarna merah anggur dan range pH 6.13-6.46 sedangkan kompleks $Fe(LH)_3^{-2}$ berwarna coklat tua pada range pH 8.84-10.03. Spektrum serapan UV-Vis kompleks terbentuk pada panjang gelombang 500-700 nm yang disebabkan karena adanya transisi elektron pada orbital d atom pusat.

ABSTRACT

The research about interaction between iron(III) and tannin has been conducted in its complex form. Tannin is a polyphenol compound used as additive that added into the primary paint to inhibit the corrosion process.

Iron(III) and tannin formed a chelate complex while the iron(III) as a center atom and tannin as a ligand were mixed. The interaction between them was studied by acid-base titration method using pH meter, UV-Vis and infra red spectrophotometer.

The result showed that the complexes were titrated by KOH forming gray color complex Fe(LH) at pH 2.63-3,95, maroon $Fe(LH)_2^{-1}$ at pH 6.13-6.76 and dark chocolate $Fe(LH)_3^{-2}$ at pH 8.84-10.03. The absorbtivity spectra of UV-Vis of iron(III) and tannin complex formed at the wavelength 500-700 nm.

PENDAHULUAN

Besi merupakan salah satu unsur transisi deret pertama yang dalam bentuk aliasinya mempunyai banyak manfaat bagi kehidupan manusia. Dengan semakin berkembangnya teknologi dan industri kebutuhan akan besi dan baja semakin meningkat. Besi banyak digunakan untuk industri otomotif, kimia, permiyakan, perabot rumah tangga, elektronik, dan kontruksi bangunan. Agar mempunyai ketahanan yang lebih baik biasanya besi sering dicampur dengan bahan-bahan lain seperti karbon dan unsur transisi lain sesuai dengan kebutuhan.[1,2]

Penggunaan besi dan baja ini, meskipun telah memasyarakat, namun pemakaian besi sebagai bahan dasar mempunyai beberapa kelemahan. Hal ini disebabkan karena sifat dari besi yang mudah berinteraksi dengan lingkungan seperti dengan gas limbah, oksigen, asam, subu, kelembaban, dan aktivitas mikroba yang merubah besi/baja menjadi oksidanya atau yang lebih dikenal dengan karat. Proses disebut juga dengan korosi. Pembentukan karat akan terjadi terus menerus selama besi dan baja masih berinteraksi dengan lingkungan tadi.[1,2,3]

Selama ini sudah banyak usaha yang dilakukan untuk mengurangi dampak dari proses perkaratan besi ini. Salah satunya dengan cara melapisi besi dengan zat yang bahan dasarnya mengandung zat anti korosi. Zat yang biasa digunakan adalah kromat dan timbal merah yang

bersifat racun dan tidak bersahabat dengan lingkungan. Sifat toksik dari kromat dan timbal merah ini mendorong para peneliti untuk mencari alternatif lain yang lebih aman dan bersifat non toksik.[2,3]

Tanin adalah senyawa organik non toksik yang tergolong polifenol yang bisa diperoleh dari ekstrak tumbuh-tumbuhan seperti gambir, kacang-kacangan, teh anggur dan lain-lain. Tanin dapat berfungsi sebagai zat anti korosi yang dapat menggantikan fungsi kromat dan timbal merah dalam zat dasar. Dalam senyawa tanin, terdapat gugus fungsi hidroksi yang melekat pada cincin aromatis sehingga tanin dapat membentuk kompleks khelat dengan kation besi dan logam lainnya.[1]

Senyawa tanin dapat membentuk kompleks dengan besi(II) dan besi(III). Kompleks besi(III)-tanin tidak berwarna dan sangat mudah larut dan teroksidasi. Dengan adanya oksigen, kompleks ini berubah menjadi kompleks besi(III)-tanat yang disebut tanat.[1] Kompleks inilah yang akan melekat pada permukaan besi yang akan menghalangi terjadinya proses korosi lebih lanjut karena kompleks tersebut akan terserap pada permukaan besi dan melindungi permukaan besi.[2,4]

Dalam pembentukan suatu senyawa kompleks banyak faktor yang harus diperhatikan yaitu sifat atom pusat, ligan, kondisi lingkungan (pH, pelarut, dan konsentrasi).[5,6] Untuk mengetahui bagaimana sifat dari kompleks besi(III)-tanin maka dilakukan penelitian tentang bagaimana interaksi antara besi(III) dengan tanin dalam pembentukan kompleksnya. Selain itu reaksi antara besi(III) dengan polifenol (benzen 1,2 diols dan 1,2,3 triol) menarik untuk dipelajari karena kemungkinan peranan dari turunan fenolat ini memobilisasi besi dalam tanah yang masam.[7] Penelitian dilakukan dengan menggunakan metoda titrasi asam-basa menggunakan pH meter, spektrofotometri UV-Vis dan IR.

METODOLOGI

Alat-alat dan Bahan-bahan yang digunakan

Alat-alat digunakan dalam penelitian ini adalah pH meter, magnetik stirer, stirer, spektrofotometer UV, FTIR, neraca analitis dan alat-alat gelas yang relevan. Sedangkan bahan-bahan yang digunakan adalah: tannin (Wako Pure Chemical Industries Ltd.), HCl, KOH, $FeCl_3.6H_2O$, aluminium foil, kertas saring dan aquades.

Metoda

Interaksi yang terjadi antara besi dan tanin diamati dengan metoda titrasi asam basa menggunakan pH meter dan pengambilan spektrum UV-visibel dari kompleks. Titrasi dengan pH meter dilakukan dengan membuat larutan kompleks besi-tanin dengan perbandingan larutan besi:tanin secara stoikiometri 1:1, 1:2 dan 1:3. Selanjutnya larutan yang sudah dibuat masing-masingnya dititrasi dengan larutan KOH pada berbagai variasi pH. Data dikumpulkan setiap penambahan sejumlah tertentu KOH dan perubahan pH dari larutan kompleks. Perubahan warna yang terjadi pada pH tertentu juga diamati dengan penambahan sejumlah tertentu volume KOH. Kurva titrasi volume KOH dengan pH menunjukkan hubungan tentang tahap-tahap pembentukan kompleks yang berkaitan dengan jumlah ligan yang terikat pada atom pusat.

Untuk melihat spektrum UV-Vis kompleks besi(III)-tanin dan spektrum tahap-tahap pembentukan kompleks maka dilakukan pengukuran larutan kompleks secara spektrofotometri UV-Vis.

Analisis dengan FTIR dilakukan terhadap kompleks yang sebelumnya sudah dipersiapkan dengan cara melarutkan sejumlah garam $FeCl_3$ dalam aquadest. Larutan garam dipanaskan hingga 60-80° C lalu tambahkan larutan tanin 1 M kemudian campuran dipanaskan sampai mendidih lalu dilakukan rekristalisasi.

HASIL DAN DISKUSI

Dari penelitian yang telah dilakukan untuk mempelajari interaksi besi(III) dengan tanin dalam bentuk kompleksnya didapatkan data-data seperti yang terdapat dalam tabel-tabel dan kurva-kurva di bawah ini. Dalam tabel.1 dapat dilihat perubahan warna yang terjadi dengan berubahnya pH larutan kompleks.

Pada pentitrasian senyawa tanin murni, perubahan warna dari kuning muda menjadi merah muda sampai hijau anggur menunjukkan terjadinya proses deprotonasi H^+ yang reaksinya:

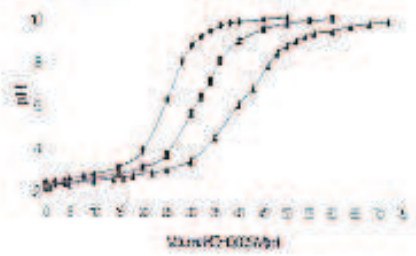
$$LH_{n-1} + H^+ \rightarrow LH_n$$

Untuk kompleks besi(III)-tanin dengan perbandingan stoikiometri 1:3, perubahan warna awal dari hijau muda menjadi abu-abu pada range pH 2,23 - 2,63 , yang menunjukkan terjadinya tahap 1 pembentukan kompleks, dimana satu logam mengikat satu ligan membentuk $Fe(LH)_3$.

Pada pH 6.13 menunjukkan terjadinya tahap 2 pembentukan kompleks dimana warnanya menjadi merah anggur, dimana 1 logam mengikat 2 ligan membentuk $Fe(LH)_2$. Selanjutnya untuk tahap 3, terjadi pengikatan 3 ligan oleh satu logam, warnanya menjadi coklat tua pada pH 10,03.

Tabel 1. Data perubahan warna kompleks dan ligan terhadap pH larutan

No	Senyawa	pH	Warna	Keterangan
1	Tanin	2.01	Kuning muda	
		5.83	Merah muda	
		8.66	Coklat muda	
		9.45	Hijau anggur	
2	Fe-tanin (1:3)	2.23	Hijau muda	Logam-ligan
		2,65	Abu-abu	Tahap 1
		5.15	Merah anggur	Tahap 2
		10.03	Coklat tua	Tahap 3
3	Fe-tanin (1:2)	2.25	Hijau muda	Logam-ligan
		3.14	Abu-abu	Tahap 1
		6.46	Merah anggur	Tahap 2
		9.63	Coklat tua	Tahap 3
4	Fe-tanin (1:1)	2.42	Hijau muda	Logam-ligan
		3.67	Abu-abu	Tahap 1
		6.33	Merah anggur	Tahap 2
		8.84	Coklat tua	Tahap 3



Gambar 1. Kurva Titrasi kompleks Fe(III)-tanin (—◆— 1:1, —■— 1:2 , —▲— 1:3)

Untuk kompleks dengan perbandingan stoikiometri 1:2, reaksi tahap 1 warnanya berubah dari hijau muda menjadi abu-abu pada pH 3.14 membentuk $Fe(LH)$ dan tahap 2 mengalami perubahan warna menjadi merah anggur pada pH 6,46 membentuk $Fe(LH)_2$. Kemudian untuk tahap 3 warnanya berubah menjadi coklat tua pada pH 9,63. Hal yang sama juga terjadi untuk kompleks dengan perbandingan stoikiometri 1:1 , dimana juga mengalami tahap-tahap dan perubahan yang sama pada pH yang sedikit berbeda. Hal ini dapat disebabkan karena pada perbandingan stoikiometri 1:1 ligannya tidak berlebihan.

Dalam Gambar 1. dapat dilihat semakin besar perbandingan atom pusat dan ligan, kemungkinan ligan untuk berikatan dengan atom pusat semakin besar dan jumlah KOH yang diperlukan untuk menetralkan H^+ dari hasil reaksi semakin besar.

Pada titik akhir diperkirakan terjadi reaksi sebagai berikut :

$$Fe^{+3} + 2LHn^- + (2n\text{-}2)OH^- \rightarrow Fe(LH)_2^{+3} + (2n\text{-}2)H_2O \quad \ldots\ldots(1)$$

Di samping itu juga terjadi reaksi KOH dengan kelebihan ligan yang reaksinya dapat digambarkan seperti:

$$LH_n + OH^- \rightarrow LH_{n-1} + H_2O \quad \ldots\ldots(2)$$

Meskipun dengan adanya ligan pada reaksi (2), diperkirakan semua logam-ligan bereaksi tapi sistem dipengaruhi oleh reaksi (1) pada pH rendah. Sedangkan pada pH tinggi reaksi yang terjadi adalah :

$$Fe^{+3} + 3LH_n + (3n\text{-}3)OH^- \rightarrow Fe(LH_n)_3^{+n} + (3n\text{-}3)H_2O \quad \ldots\ldots(3)$$

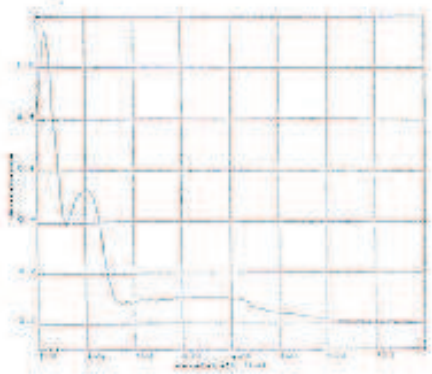
Tabel 2. Data spektrofotometri UV dari Tanin dan kompleks Fe(III)-Tanin

Senyawa	Tanin	Fe(III)-Tanin (1:3)	Fe(III)-Tanin (1:2)	Fe(III)-Tanin (1:1)
λ maks (nm)	214.9 277.8 382.5	216.4 , 380.1 564 , 698.3	216.8 , 380 514.8 , 698	222, 1.31 515.5 , 698.7

Pada Tabel 2 dapat diamati data spektrofotometri UV dari tanin dan kompleksnya. Dari tabel ini terlihat larutan tanin murni mempunyai puncak maksimum pada 214.9 , 277.8 , dan 382.5 nm. Sedangkan untuk kompleks besi(III)-tanin terjadi pergeseran puncak spektrum UV dari tanin yang menunjukkan perubahan polifenol menjadi o-quinon dengan reaksi sebagai berikut:

$$Fe^{+3} + \tfrac{1}{2}\,Phenol \rightarrow Fe^{+2} + \tfrac{1}{2}\,(o\text{-quinon}) + H^+$$

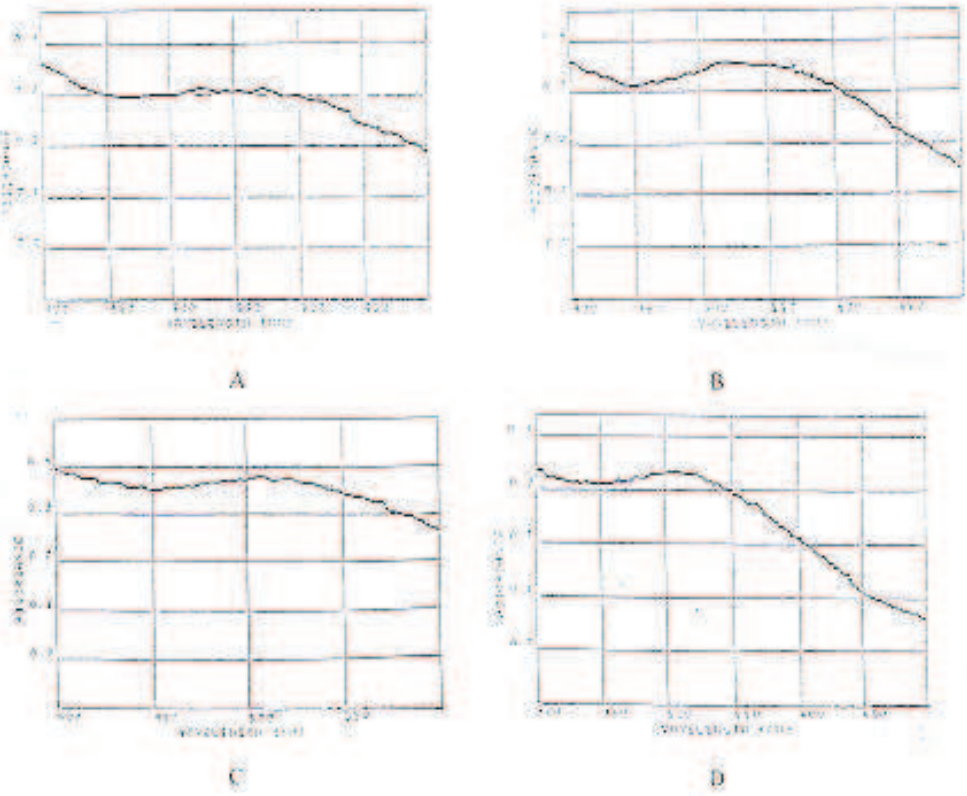
Sedangkan puncak spektrum (Gambar 3) kompleks terjadi pada daerah sinar tampak.. Untuk kompleks 1:3 terjadi pada panjang gelombang 564 dan 698,3 nm, untuk kompleks 1:2



Gambar 2. Spektrum UV kompleks Fe(III) – Tarin 1:3

pada panjang gelombang 514.8 dan 698.0 nm dan 1:1 pada panjang gelombang 513.5 dan 698.7 nm. Serapan kompleks pada daerah sinar tampak diperkirakan karena terjadinya transisi elektron pada orbital d atom pusat karena pengaruh ligan.

Spektrum kompleks pada berbagai pH dapat ditampilkan pada Gambar 3a. b. c dan d. Dari Gambar 3 tersebut dapat diamati terjadinya pergeseran puncak dari spektrum kompleks dengan berubah nya pH. Ini menunjukkan terjadinya transisi elektron pada orbital d ion logam karena pembentukan kompleks antara logam dengan ligan, dimana dengan bertambahnya ligan yang terikat pada atom pusat akan menyebabkan pergeseran puncak dari spektrum. Hal ini berhubungan dengan energi pembelahan medan kristal dari atom pusat akibat terikatnya ligan pada atom pusat. Semakin banyak ligan yang terikat maka energi pembelahan akan semakin besar dan puncak serapan bergeser ke daerah panjang gelombang yang lebih kecil.



A B C D

Gambar 3. Spektrum UV Fe(III)-Tarin 1:3, di mana a. H = 3.00 ; Puncak 570.9 nm ; b. pH =5.02 ; Puncak 519.8 nm ; c. pH = 6.00 ; Puncak 509,6 nm ; c. pH = 7.57 , Puncak 507.3 nm

Analisis kompleks dengan menggunakan FTIR (Fourier Transform Infra Red Spectroscopy) menunjukkan terjadinya pergeseran puncak regangan O-H dimana untuk tanin daerah regangan O-H terjadi pada bilangan gelombang 3750-3000 cm^{-1} dengan spektrum yang agak melebar yang menunjukkan terjadinya ikatan hidrogen dalam molekul tanin. Sedangkan spektrum IR untuk kompleks besi(III)–tanin didapatkan puncak yang tajam pada daerah 3000-3750 cm^{-1} yang menunjukkan perubahan dari polifenol menjadi o-quinon.

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilaksanakan dapat ditarik kesimpulan bahwa besi (III) dapat membentuk kompleks dengan tanin dengan perbandingan 1:1, 1:2 : 1:3 , secara stoikiometri (logam : ligan). Warna larutan kompleks berubah sesuai dengan kenaikan pH yang menunjukkan jumlah ligan yang terikat pada atom pusat pada tahap-tahap perubahan warna tersebut pada pH tertentu. Tahap pembentukan kompleks diikuti dengan perubahan warna, untuk pengikatan satu ligan oleh satu logam berwarna abu-abu, sedangkan pada pengikatan dua ligan oleh satu logam mengalami perubahan warna menjadi merah anggur. Tahap terakhir, terjadi pengikatan satu logam dengan tiga ligan yang membentuk warna coklat tua.

Dapat juga disimpulkan dari spektrum UV, yang memperlihatkan puncak pada panjang gelombang besar dari 500 nm yang menunjukkan keberadaan kompleks besi(III)-tanin pada daerah sinar tampak. Sedangkan spektrum IR menunjukan terjadinya puncak yang tajam pada daerah 3000-3750 yang menunjukan perubahan dari polifenol menjadi o-quinon

DAFTAR PUSTAKA

1. M. Favre, and D. Landolt. *J.Chem. Educ.*, 34, No. 9, 1481-1494 (1993).
2. F. A. Cotton, and G.Wilkinson. *Basic Inorganic Chemistry*, 3rd ed., John Wiley&sons. (1987), hal 157-206.
3. H. J. Kipton, and M. C. Taylor. *Australian Jurnal Chem*, 35.739-752, (1982).
4. Emriadi dan Y. Sriadi. *J. Kimia Andalas*, 8, (1999).
5. Rahmayeni. *J.Kimia Andalas*, 6, (1998).
6. G. M. Escandar, and F. S. Luiz. *Rigorous Potentiometric Determination of Metal Complexes Stability Constants*, 74, (1997), pp. 1329-1332.
7. A. G. Ibanez, Alejandro, and Graciela. *Determination of Equilibrium Constants of Metal Complexes from Spectrophotometric Measurements*, 76, 9, (1999), pp. 1277-1281