

IMPREGNASI BASAH Fe³⁺ KE DALAM SILIKAT MESOPORI MCM-41-TERSILILASI**Suyanta, Agus Kuncaka**

Jurusan Kimia FMIPA UGM Yogyakarta

Hp. : 085743671933 e-mail : suyantakimiaugm@yahoo.co.id

Diterima 1 Nopember 2012, diterima dalam bentuk perbaikan 18 Januari 2013, disetujui 21 Januari 2013

ABSTRAK

IMPREGNASI BASAH Fe³⁺ KE DALAM SILIKAT MESOPORI MCM-41-TERSILILASI. Dalam penelitian ini dilakukan impregnasi basah (*wet impregnation*) Fe³⁺ ke dalam MCM-41-*tersililasi* dengan optimasi konsentrasi Fe³⁺, waktu dan temperatur. Analisis kristalinitas inang didasarkan pada intensitas puncak bidang [100] difraktogram, analisis kuantitatif Fe dalam MCM-41-*tersililasi* dilakukan dengan metode AAS, sedang karakterisasi Fe-MCM-41-*tersililasi* dilakukan dengan metode-metode spektroskopi DRUV-Vis, spektroskopi EPR, dan FTIR. Diperoleh kesimpulan bahwa semakin besar konsentrasi Fe³⁺ dalam larutan prekursor cenderung meningkatkan kandungan Fe dalam Fe-MCM-41-*tersililasi*, namun jika digunakan larutan prekursor dengan konsentrasi Fe³⁺ ≥ 0,1 M berakibat terjadinya kerusakan struktur heksagonal MCM-41-*tersililasi*. Waktu kontak optimal adalah 8 jam, sedang temperatur optimalnya 40 °C. Impregnasi basah Fe³⁺ ke dalam MCM-41-*tersililasi* dapat mengakibatkan substitusi isomorfis Fe³⁺ menggantikan Si⁴⁺ pada jaringan silikat dan juga menghasilkan nanopartikel oksida besi diluar jaringan silikat, yaitu mengisi sebagian pori MCM-41-*tersililasi*.

Kata-kata kunci: *impregnasi, substitusi isomorfis, nanopartikel, oksida besi*

ABSTRACT

WET IMPREGNATION OF Fe³⁺ INTO SYLLILLATED-MCM-41 MESOPOROUS SILICATES. In this research Fe³⁺ was wet impregnated into pore of syllillated-MCM-41 with optimization of concentration, contact time and temperature. The host crystallinity was based on the intensity of [100] peak on its diffractogram, the content of Fe in syllillated-Fe-MCM-41 was analyzed by AAS method, while its properties were characterized by DRUV-Vis spectroscopy, EPR spectroscopy and FTIR spectroscopy methods. The results showed that Fe content in the host increased with the increasing of [Fe³⁺] in precursor solution, but the structure of MCM-41 was destroyed when [Fe³⁺] ≥ 0,1 M. The optimal contact time was 8 h, while the optimal temperature was 40 °C. Wet impregnation of Fe³⁺ into syllillated-MCM-41 could lead both of isomorphouse substitution in wich Si⁴⁺ in the silicates framework was substituted by Fe³⁺, and the formation of iron oxide nanoparticle filled the pores of syllillated-MCM-41. .

Keywords: *wet impregnation, isomorphouse substitution, nanoparticle, iron oxide*

PENDAHULUAN

Si-MCM-41 murni dengan komposisi SiO₂ tidak memiliki muatan kelistrikan, sehingga tidak memiliki sifat keasaman maupun redoks permukaan intrinsik yang kuat. Kedua sifat tersebut dapat dihasilkan setelah dilakukan suatu modifikasi, diantaranya dengan memasukkan Fe³⁺ sehingga dihasilkan Fe-MCM-41. Material mesopori MCM-41 yang tersubstitusi isomorfis oleh Fe³⁺ dilaporkan memiliki aktifitas katalitik dalam reaksi-reaksi tertentu misalnya epoksidasi stiren dengan H₂O₂⁽¹⁾ dan pirolisis asetilen menghasilkan *carbon nanotubes*⁽²⁾. MCM-41 memiliki banyak gugus silanol pada permukaannya, baik permukaan eksternal maupun permukaan internal. Gugus-gugus silanol tersebut cukup reaktif, sehingga untuk tujuan-tujuan tertentu perlu dilakukan deaktivasi selektif, yaitu deaktivasi khusus pada gugus-gugus silanol eksternalnya. Suyanta *et al.* telah melaporkan sililasi eksternal MCM-41 menggunakan trimetilklorosilan⁽³⁾, sedang dalam paper ini penulis melaporkan kajian impregnasi Fe³⁺ ke dalam MCM-41-*tersililasi*. Secara garis besar dapat disimpulkan bahwa

Fe³⁺ yang diimpregnasikan ke dalam MCM-41-terasililasi sebagian mensubstitusi isomorfis Si⁴⁺ pada dinding pori dan sebagian yang lain membentuk nanopartikel oksida besi pada pori-porinya.

METODOLOGI

Bahan dan Alat

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari: MCM-41-terasililasi, HNO₃ pekat, Fe(NO₃)₃·9H₂O dan akuades. HNO₃ pekat dan Fe(NO₃)₃·9H₂O berkualitas analitik (*analytical grade*) buatan Merck, MCM-41-terasililasi telah disintesis sebelumnya dilaporkan dalam paper lain⁽³⁾, sedang akuades diproduksi oleh laboratorium Kimia Dasar Jurusan Kimia FMIPA UGM.

Alat-alat utama yang digunakan adalah meliputi: Difraktometer sinar-X Shimadzu-8201 PC, spektrometer FTIR Shimadzu-8201 PC, spektrofotometer serapan atom 3110 Perkin-Elmer, spektrometer ESR JEOL tipe JES R1X, spektrometer *specular reflectance ultraviolet-visible* (DRUV-Vis) UV 1700 Pharmaspec, dan oven. Semua instrumen tersebut berada di Jurusan Kimia FMIPA UGM, kecuali spektrometer ESR yang berada di PPBTM-BATAN Jl. Pasar Jumat Jakarta.

Prosedur

MCM-41-terasililasi diaktivasi dengan pemanasan pada 120 °C selama 3 jam. Sebanyak 1 gr sampel yang telah diaktivasi dimasukkan ke dalam larutan Fe(NO₃)₃·9H₂O 0,01 M yang telah diasamkan dengan larutan HNO₃ hingga pH 1, kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik pada temperatur kamar selama 2 jam, dan diinkubasi selama 2 jam. Selanjutnya disaring, dicuci dengan akuades, dikeringkan pada temperatur kamar, dan dikalsinasi dalam udara pada temperatur 500 °C selama 8 jam. Karakterisasi produk dilakukan dengan metode spektroskopi inframerah dan difraksi sinar-X. Kandungan Fe dalam Fe-MCM-41-terasililasi ditentukan dengan metode spektroskopi serapan atom. Kajian pengaruh konsentrasi Fe³⁺ terhadap kristalinitas MCM-41-terasililasi dilakukan dengan memvariasi konsentrasi Fe(NO₃)₃·9H₂O, yaitu masing-masing 0,05 ; 0,10 ; 0,5 dan 1 M. Kajian pengaruh waktu reaksi terhadap kristalinitas MCM-41-terasililasi dilakukan dengan memvariasi waktu reaksi, yaitu masing-masing 2, 4, 6, 8 dan 10 jam pada konsentrasi Fe³⁺ optimal. Kajian pengaruh temperatur terhadap kristalinitas MCM-41-terasililasi dilakukan dengan memvariasi temperatur, yaitu masing-masing pada temperatur kamar, 40, 60, dan 80 °C pada konsentrasi Fe³⁺ serta waktu reaksi optimal. Analisis kristalinitas inang dilakukan dengan metode difraksi sinar-X, analisis kuantitatif Fe dalam MCM-41-terasililasi dilakukan dengan metode AAS, sedang karakterisasi Fe-MCM-41-terasililasi untuk mengetahui interaksi Fe dengan inang dilakukan dengan metode-metode spektroskopi DRUV-Vis, spektroskopi EPR, dan FTIR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kondisi optimal impregnasi

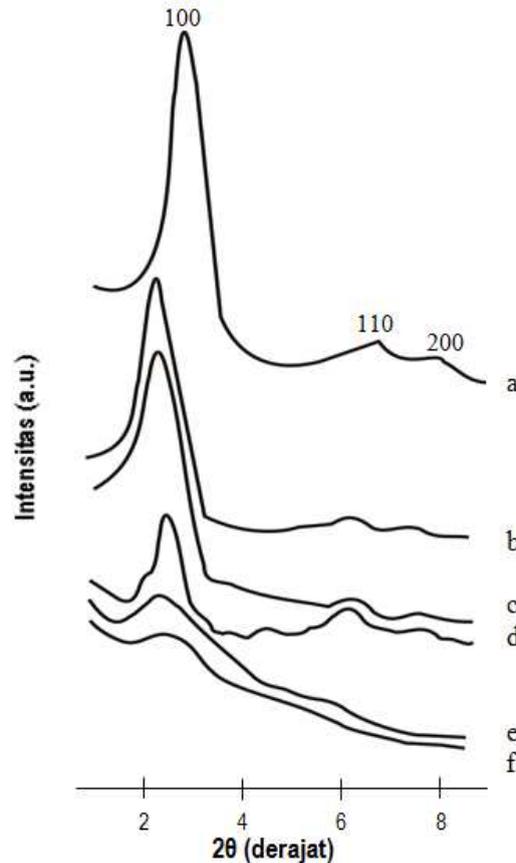
Konsentrasi optimal

Pola difraktogram XRD sampel MCM-41-terasililasi dan Fe-MCM-41-terasililasi hasil impregnasi Fe³⁺ ke dalam MCM-41-terasililasi dengan konsentrasi Fe³⁺ masing-masing 0,01, 0,05, 0,10, 0,5, dan 1M disajikan pada Gambar 1.

Pada gambar 1 tersebut terlihat jelas terjadinya penurunan intensitas puncak bidang d₁₀₀ seiring dengan bertambahnya konsentrasi Fe³⁺. Penurunan intensitas puncak difraktogram setelah impregnasi tersebut juga dilaporkan oleh beberapa peneliti sebelumnya^(4,5,6). Huang⁽⁴⁾ menyatakan bahwa berkurangnya intensitas puncak difraktogram berhubungan dengan berkurangnya kontras penghamburan atau meningkatnya interferensi destruktif yang disebabkan oleh pengisian kanal-kanal silikat mesopori oleh suatu partikel.

Gambar 1 juga memperlihatkan terjadinya sedikit pergeseran puncak difraktogram ke arah sudut difraksi (2θ) yang lebih kecil setelah proses impregnasi. Hal ini mengindikasikan terjadinya peningkatan jarak antar bidang kristal (d) sesuai dengan Persamaan Bragg: $d = n\lambda / 2\sin\theta$, dan juga peningkatan parameter sel satuan (a₀) sesuai dengan persamaan: $a_0 = 2d/\sqrt{3}$. Hasil penelitian serupa juga dilaporkan oleh Amama *et al.*⁽⁷⁾ dan Dapurkar *et al.*⁽⁸⁾. Pergeseran puncak difraktogram ke arah 2θ yang lebih kecil tersebut mengindikasikan adanya penambahan panjang ikatan yang bisa disebabkan oleh terjadinya substitusi isomorfis suatu spesies pada

permukaan kerangka MCM-41 oleh spesies lain yang berukuran lebih besar^(7,8). Substitusi isomorfis dalam penelitian ini dimungkinkan, yaitu bilamana sebagian Si^{4+} ($r=0,039$ nm) digantikan oleh Fe^{3+} ($r=0,063$ nm). Fe^{3+} yang terubstitusi pada permukaan kerangka MCM-41 inilah yang menimbulkan sifat keasaman dan menjadi situs-situs aktif katalis⁽¹⁾.



Gambar 1. Pola difraktogram MCM-41-tersililasi (a) dan Fe-MCM-41-tersililasi hasil impregnasi dengan konsentrasi Fe^{3+} masing-masing 0,01 (b), 0,05 (c), 0,10 (d), 0,5 (e), dan 1M (f).

Selain puncak-puncak yang berhubungan dengan MCM-41 tersebut tidak teramati puncak-puncak lain yang berhubungan dengan oksida besi, yaitu pada $2\theta=30-70^\circ$ (tidak ditunjukkan pada gambar). Ketiadaan puncak-puncak yang berhubungan dengan oksida besi ini menunjukkan bahwa tidak terbentuk fasa kristal oksida besi yang cukup besar di luar struktur pori⁽⁸⁾. Tidak terbentuknya fasa kristal oksida besi di luar struktur pori dapat difahami mengingat gugus-gugus yang berpotensi mengikat Fe^{3+} , yaitu gugus silanol sudah dideaktivasi dengan gugus trimetilklorosilan.

Difraktogram pada Gambar 1 juga memperlihatkan bahwa jika konsentrasi Fe^{3+} dalam larutan prekursor relatif kecil, yaitu : 0,01 dan 0,05 M maka puncak bidang [100] masih cukup tajam walaupun intensitasnya menurun; hal ini menunjukkan bahwa struktur heksagonal MCM-41-tersililasi masih baik. Namun jika konsentrasi Fe^{3+} dalam larutan prekursor $\geq 0,1$ M, maka terjadi penurunan intensitas dan pelebaran puncak yang sangat drastis, yang mengindikasikan terjadinya kerusakan pada struktur heksagonal MCM-41. Kerusakan struktur heksagonal MCM-41 yang disebabkan oleh kandungan Fe yang terlalu besar juga dilaporkan oleh beberapa peneliti lain, di antaranya He *et al.*⁽⁹⁾ dan Pasqua *et al.*⁽¹⁰⁾ yang mensintesis Fe-MCM-41 secara *in situ*.

Kandungan Fe dalam Fe-MCM-41 disajikan dalam Tabel 1. Data tersebut memperlihatkan bertambahnya % massa Fe dalam Fe-MCM-41 jika konsentrasi Fe^{3+} dalam larutan prekursor semakin besar. Kandungan Fe maksimal dengan tanpa menimbulkan kerusakan struktur MCM-41-tersililasi dalam penelitian ini adalah 1,92% massa, yaitu jika digunakan larutan prekursor dengan konsentrasi Fe^{3+} 0,05 M. Angka tersebut tidak jauh berbeda dengan yang dilaporkan oleh para peneliti sebelumnya. He *et al.*⁽⁹⁾ melaporkan bahwa

Impregnasi Basah Fe³⁺ ke dalam Silikat Mesopori MCM-41-Tersililasi (Suyanta, dkk.)

kandungan maksimum Fe dalam Fe-MCM-41 yang disintesis secara *in situ* adalah 1 % massa, dan jika lebih dari 1 % massa telah terjadi kerusakan struktur heksagonal MCM-41. Dengan modifikasi metode yang digunakan, Pasqua *et al.*⁽¹⁰⁾ dapat mengontrol pemasukan Fe hingga kandungannya mencapai 5 % massa dengan tanpa menimbulkan kerusakan pada struktur MCM-41.

Tabel 1. Pengaruh konsentrasi Fe³⁺ dalam larutan prekursor terhadap % massa Fe yang terkandung dalam Fe-MCM-41-tersililasi.

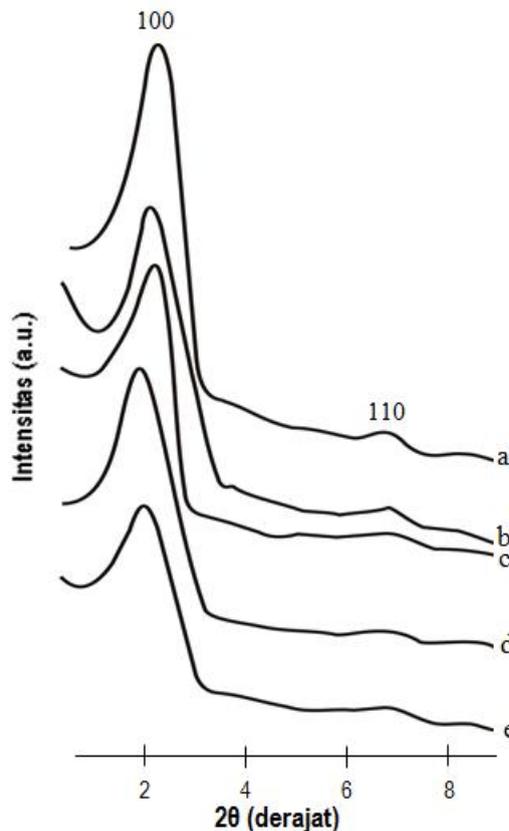
Kode katalis	Konsentrasi Fe ³⁺ , (M)	Kandungan Fe, (% massa)
MCM-41-t	0	0
Fe-MCM-1	0,01	1,10
Fe-MCM-2	0,05	1,92
Fe-MCM-3	0,10	2,59
Fe-MCM-4	0,50	*)
Fe-MCM-5	1,00	*)

Keterangan: *) tidak dilakukan analisis karena struktur kristal telah rusak

Pada tahap penelitian selanjutnya, yaitu optimasi waktu kontak dan temperatur dalam impregnasi Fe³⁺, digunakan larutan prekursor Fe³⁺ dengan konsentrasi 0,05 M, karena menghasilkan Fe-MCM-41-tersililasi dengan kandungan Fe maksimal, dengan tidak menimbulkan kerusakan struktur MCM-41.

Waktu kontak optimal

Pola difraktogram XRD sampel Fe-MCM-41-tersililasi hasil impregnasi Fe³⁺ 0,05 M ke dalam MCM-41-tersililasi dengan waktu kontak masing-masing 2, 4, 6, 8 dan 10 jam disajikan pada Gambar 2.



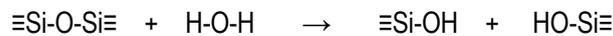
Gambar 2. Pola difraktogram XRD Fe-MCM-41-tersililasi hasil impregnasi Fe³⁺ 0,05 M ke dalam MCM-41-tersililasi dengan waktu kontak masing-masing 2 jam (a), 4 jam (b), 6 jam (c), 8 jam (d) dan 10 jam (e).

Pada gambar tersebut teramati jelas terjadinya pengurangan intensitas puncak bidang d_{100} sebanding dengan bertambahnya waktu kontak, hal ini mungkin dikarenakan oleh semakin banyaknya Fe^{3+} yang tersubstitusi isomorfis pada permukaan jaringan MCM-41 atau semakin banyaknya partikel oksida besi yang terbentuk dalam pori. Walaupun demikian secara umum puncak bidang d_{100} masih cukup tinggi baik intensitas maupun ketajamannya. Hal ini menunjukkan bahwa struktur heksagonal MCM-41 masih baik dan tidak terlalu terpengaruh oleh bertambahnya waktu kontak hingga 10 jam. Pada tahap penelitian selanjutnya yaitu optimasi temperatur dipilih waktu kontak 8 jam.

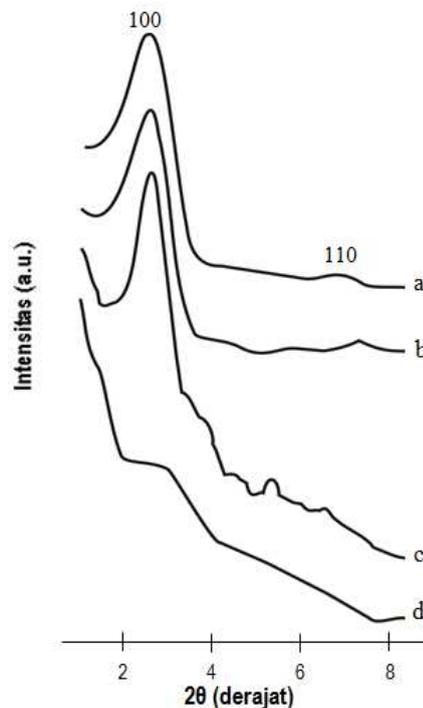
Temperatur optimal

Pola difraktogram XRD sampel Fe-MCM-41-tersililasi yang dihasilkan dari impregnasi Fe^{3+} 0,05 M ke dalam MCM-41-tersililasi dengan waktu kontak 8 jam pada temperatur kamar, 40, 60 dan 80 °C disajikan pada Gambar 3.

Kenaikan temperatur hingga 60 °C tidak menimbulkan kerusakan yang berarti pada struktur MCM-41, namun pada temperatur 80 °C telah terjadi kerusakan yang cukup fatal; yang ditandai dengan hampir hilangnya puncak bidang d_{100} . Hal ini terkait dengan stabilitas hidrotermal MCM-41 yang buruk walaupun telah dilakukan sililasi. Hidrolisis yang menyebabkan kerusakan struktur MCM-41 ini diduga merupakan pemutusan jembatan siloksan menghasilkan gugus silanol sesuai dengan persamaan reaksi berikut:



Berdasarkan pada hasil optimasi dengan beberapa variabel, yaitu konsentrasi Fe^{3+} , waktu kontak dan temperatur reaksi tersebut di atas, maka dapat ditentukan kondisi optimal dalam impregasi ini, yaitu dengan konsentrasi Fe^{3+} 0,05 M, waktu kontak 8 jam, dan pada temperatur 40 °C. Sampel yang dihasilkan pada kondisi inilah yang dikaji lebih lanjut dengan beberapa teknik karakterisasi, yaitu spektroskopi DRUV-Vis, dan spektroskopi ESR.



Gambar 3. Pola difraktogram XRD Fe-MCM-41-tersililasi hasil impregnasi Fe^{3+} 0,05 M ke dalam MCM-41-tersililasi dengan waktu kontak 8 jam pada temperatur kamar, 40, 60 dan 80 °C.

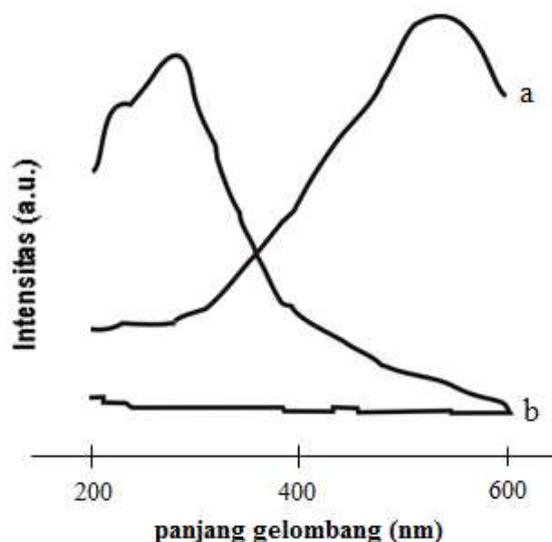
Karakter Fe-MCM-41-tesililasi

Konfirmasi spektra DRUV-Vis

Pada Gambar 4(b) disajikan spektra DRUV-Vis Fe-MCM-41-tesililasi yang disintesis dengan konsentrasi Fe³⁺ 0,05M, waktu kontak 8 jam, dan pada temperatur 40 °C. Sebagai pembandingan, disajikan pula spektra untuk MCM-41-tesililasi (Gambar 4a) dan spektra untuk Fe₂O₃ fasa ruah (Gambar 4c). Spektra Fe-MCM-41-tesililasi tersebut memperlihatkan serapan pada panjang gelombang 200-400 nm dengan puncak pada 229 dan 256 nm.

Pola serapan ganda ini mirip dengan serapan Fe-HMS yang dilaporkan oleh Tuel *et al.*⁽¹¹⁾, yang juga berupa serapan ganda, yaitu pada panjang gelombang 219 dan 255 nm. Menurut Tuel *et al.*⁽¹¹⁾ serapan tersebut berhubungan dengan transfer muatan dari ligan ke logam (*ligand to metal charge transfer*) yang karakteristik untuk Fe³⁺ dengan bilangan koordinasi 4 (tetrahedral). Kedua serapan tersebut masing-masing mengindikasikan transisi elektronik dari anion (yaitu O²⁻) ke orbital-orbital t_{2g} dan e_g pada Fe³⁺ dalam tetrahedra [FeO₄]⁻. Intensitas pita serapan dalam hal ini sebanding dengan dominasi Fe tetrahedral dalam material yang diamati⁽¹²⁾.

Indikasi adanya Fe³⁺ tetrahedral berdasarkan spektra DRUV-Vis tersebut memperkuat terjadinya substitusi isomorfis yang terindikasi pada difraktogram sebagaimana telah dikemukakan pada pembahasan sebelumnya.



Gambar 4. Spektra DRUV-Vis: (a) α-Fe₂O₃ fasa ruah (b) Fe-MCM-41-tesililasi yang disintesis dengan konsentrasi Fe³⁺ 0,05 M, waktu kontak 8 jam, dan pada temperatur 40 °C, dan (c) MCM-41-tesililasi.

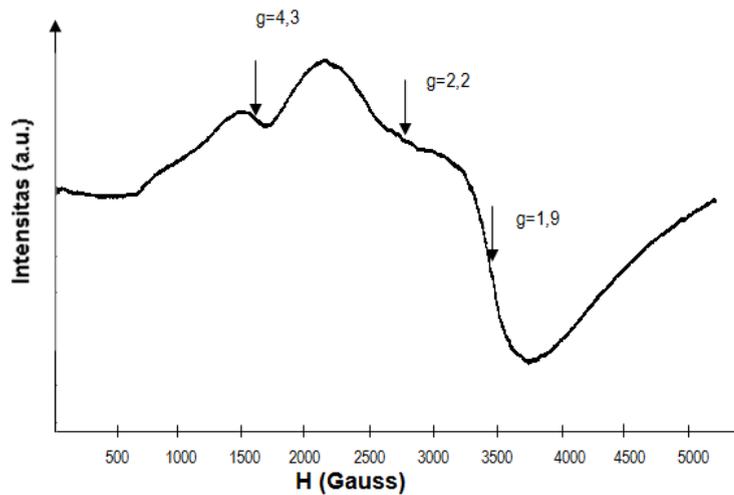
Pada spektra MCM-41-tesililasi (Gambar 4c) tidak teramati adanya serapan, hal itu dapat difahami mengingat MCM-41 tidak mengandung logam, dalam hal ini Fe. Oksida dan hidroksida besi fasa ruah selalu memperlihatkan pita serapan melebar pada panjang gelombang 320-670 nm dengan puncak serapan di sekitar 560 nm, misalnya hematit (α-Fe₂O₃) dengan pita serapan yang disajikan pada Gambar 4(b). Menurut Iwamoto *et al.*⁽¹³⁾ serapan ini berasal dari semua transisi elektronik d-d yang dimungkinkan. Dibandingkan dengan serapan Fe-MCM-41 (Gambar 4a), nampak adanya pergeseran panjang gelombang puncak serapan yang cukup signifikan. Pergeseran panjang gelombang puncak serapan tersebut merupakan efek ukuran kuantum (*quantum size effect*), yang juga dikenal sebagai pergeseran biru (*blue shift*), diduga berhubungan dengan transisi dalam ukuran partikel dari fasa ruah ke tingkat molekuler⁽¹³⁾. Dengan demikian timbulnya serapan pada bilangan gelombang 200-400 nm mungkin mengindikasikan terjadinya substitusi isomorfis Si⁴⁺ oleh Fe³⁺ pada permukaan kerangka silikat mesopori, atau terbentuknya nanopartikel oksida besi dalam kanal mesopori, atau keduanya. Untuk mengklarifikasi hal ini perlu dilakukan karakterisasi dengan spektroskopi ESR.

Ketiadaan puncak di atas bilangan gelombang 320 nm pada spektra Fe-MCM-41-tesililasi (Gambar 4a) menunjukkan bahwa material ini tidak mengandung oksida dan hidroksida besi fasa ruah pada permukaan eksternalnya, karena menurut Dapukar *et al.*, oksida dan hidroksida besi fasa ruah memberikan serapan pada

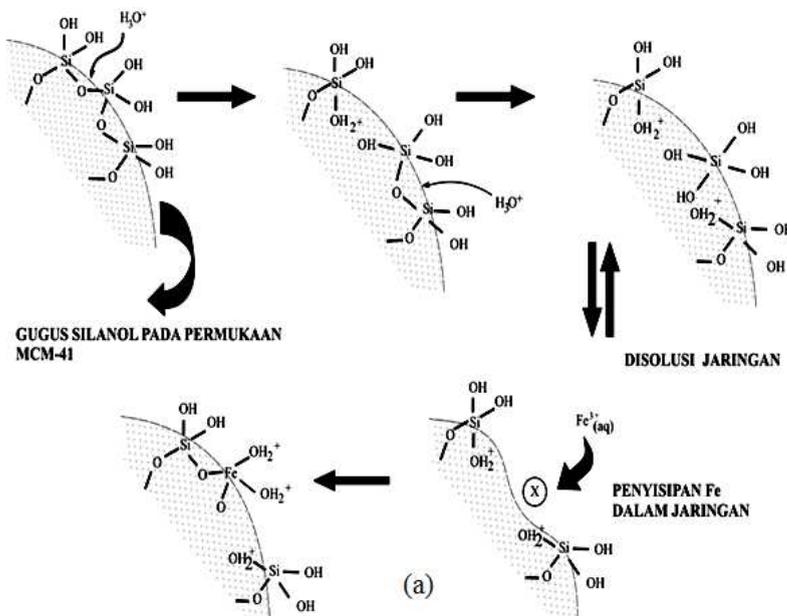
bilangan gelombang 320-670 nm dengan puncak serapan di sekitar 560 nm⁽⁶⁾. Hal ini memperkuat interpretasi berdasarkan difraktogram sinar-X yang telah dikemukakan sebelumnya.

Konfirmasi spektra ESR

Spektra ESR sampel Fe-MCM-41 yang disintesis dengan konsentrasi Fe³⁺ 0,05 M, waktu kontak 8 jam, dan pada temperatur 40 °C disajikan pada Gambar 5. Pada gambar tersebut terlihat jelas adanya dua sinyal utama, yaitu pada g = 4,3 dan 1,9. Spektra dengan pola serupa juga diperlihatkan oleh Fe-HMS⁽¹¹⁾, Fe-MCM-41⁽¹⁴⁾ dan Fe-SBA-1⁽¹⁵⁾. Pada umumnya sinyal ESR pada g=4,3 mengindikasikan spesies besi dengan koordinasi tetrahedral terdistorsi yaitu Fe³⁺ yang mensubstitusi Si⁴⁺ pada dinding mesopori⁽⁸⁾. Adapun sinyal pada g=1,9 karakteristik untuk Fe³⁺ yang simetris dengan geometri tetrahedral atau oktahedral⁽⁸⁾. Menurut Xin *et al.*⁽⁵⁾, intensitas kedua sinyal tersebut akan semakin tinggi jika kandungan Fe semakin besar. Interpretasi bahwa terjadi substitusi isomorfis Si⁴⁺ oleh Fe³⁺ berdasarkan spektra ESR tersebut sesuai dengan interpretasi berdasarkan difraktogram sinar-X maupun interpretasi berdasarkan spektra DRUV-Vis yang telah dikemukakan pada paragraf sebelumnya.



Gambar 5 Spektra ESR sampel Fe-MCM-41 yang disintesis dengan konsentrasi Fe³⁺ 0,05 M, waktu kontak 8 jam, dan pada temperatur 40 °C.



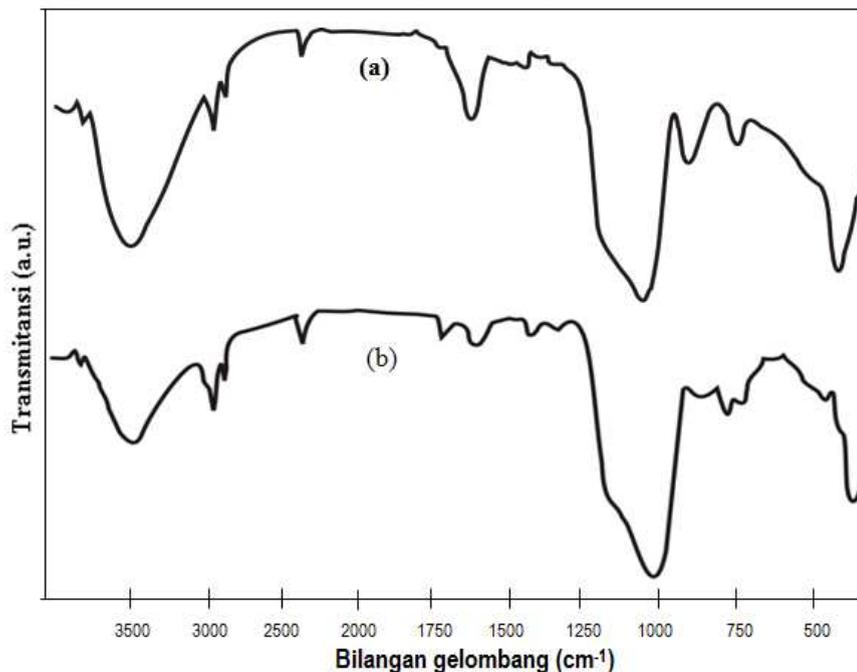
Gambar 6. Mekanisme penggantian Si⁴⁺ oleh Fe³⁺ dalam dinding pori MCM-41 yang diusulkan⁽¹⁷⁾.

Mekanisme substitusi isomorfis Si⁴⁺ oleh Fe³⁺ pada dinding pori MCM-41 diperkirakan diawali dengan protonasi atom O pada jembatan siloksan Si-O-Si yang menyebabkan salah satu ikatan Si-O pada jembatan tersebut putus. Protonasi juga terjadi pada atom O yang lain sehingga berakibat terlepasnya salah satu atom Si, disertai dengan masuknya ion Fe³⁺ menggantikan posisi Si yang terlepas, sebagaimana diilustrasikan dengan skema pada Gambar 6. Hal tersebut mirip dengan mekanisme aluminasi pada material yang sama, yang dikemukakan oleh Endud⁽¹⁶⁾.

Selain kedua sinyal tersebut teramati pula sinyal pada $g=2,2$, yang menunjukkan adanya sifat supraparamagnetik karena terbentuknya nanopartikel oksida besi dalam kanal mesopori⁽¹²⁾. Dengan demikian dapat dinyatakan bahwa munculnya spektra DRUV-Vis pada bilangan gelombang 200-400 nm sebagaimana telah dikemukakan di atas bukan hanya indikasi terjadinya substitusi isomorfis Si⁴⁺ oleh Fe³⁺ pada dinding pori, melainkan juga indikasi terbentuknya nanopartikel oksida besi dalam kanal mesopori.

Konfirmasi spektra FTIR

Spektra FTIR sampel Fe_xO_y/MCM-41-terasililasi-eksternal yang disintesis dengan konsentrasi Fe³⁺ 0,05 M, waktu reaksi 8 jam, dan pada temperatur 40 °C disajikan pada Gambar 7b. Sebagai pembandingan disajikan pula spektra FTIR sampel MCM-41-terasililasi-eksternal (Gambar 7a).



Gambar 7. Spektra FTIR sampel: (a) MCM-41-terasililasi-eksternal dan (b) Fe_xO_y/MCM-41-terasililasi-eksternal yang disintesis dengan konsentrasi Fe³⁺ 0,05 M, waktu reaksi 8 jam, pada temperatur 40 °C.

Kedua spektra memperlihatkan serapan berbentuk bahu pada bilangan gelombang sekitar 1230 cm⁻¹ serta serapan tajam masing-masing pada bilangan gelombang 1087 dan 1080 cm⁻¹. Serapan berbentuk bahu pada bilangan gelombang sekitar 1230 cm⁻¹ karakteristik untuk vibrasi ulur asimetri jembatan Si-O-Si, sedang serapan tajam pada bilangan gelombang 1087 dan 1080 cm⁻¹ karakteristik untuk vibrasi ulur asimetri Si-O⁽⁵⁾. Parfenov dan Kirik⁽¹⁸⁾ menyatakan bahwa jembatan Si-O-Si merupakan bagian dari polimer silikat dan merupakan penyusun dinding MCM-41 yang terbentuk setelah proses hidrotermal. Pengurangan bilangan gelombang serapan setelah perlakuan impregnasi (dari 1087 menjadi 1080 cm⁻¹) merupakan konsekuensi berkurangnya massa tereduksi, yang dapat mengindikasikan terjadinya substitusi isomorfis suatu spesies oleh spesies lain yang massanya lebih besar, dalam hal ini sebagian Si⁴⁺ (Mr=28) digantikan oleh Fe³⁺ (Mr=56). Hal ini memperkuat interpretasi berdasarkan data yang dihasilkan oleh metode lainnya, yaitu difraksi XRD, spektroskopi DRUV-Vis dan spektroskopi EPR.

Serapan melebar pada bilangan gelombang 3000-3700 cm^{-1} dengan puncak serapan di sekitar bilangan gelombang 3500 cm^{-1} menandai vibrasi ulur O-H yang dapat berasal dari gugus silanol maupun molekul H_2O yang terserap secara fisik⁽⁵⁾. Intensitas serapan pita ini berkurang secara signifikan setelah impregnasi, hal ini diduga disebabkan oleh karena sebagian H pada gugus silanol tergantikan oleh Fe. Interpretasi ini diperkuat oleh berkurangnya intensitas serapan pada bilangan gelombang 960 cm^{-1} . Berkurangnya intensitas serapan tersebut menandai terjadinya interaksi antara gugus silanol Si-OH dengan Fe_xO_y , mungkin membentuk ikatan Si-O-Fe⁽⁵⁾. Serapan pada bilangan gelombang 960 cm^{-1} , selain berkurang intensitasnya juga bergeser ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil (941 cm^{-1}), hal ini merupakan konsekuensi berkurangnya massa tereduksi setelah sebagian H pada gugus silanol tergantikan oleh Fe. Hal yang sama juga terjadi dalam hal serapan pada bilangan gelombang 750 cm^{-1} , yang karakteristik untuk vibrasi ulur simetri Si-O. Serapan tersebut bergeser ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil (740 cm^{-1}), diduga karena substitusi isomorfis sebagian Si oleh Fe.

Spektra tersebut juga memperlihatkan munculnya serapan baru, yaitu pada bilangan gelombang sekitar 460 dan 785 cm^{-1} . Serapan pada bilangan gelombang sekitar 460 cm^{-1} mengindikasikan terbentuknya gugus Fe-O, adapun serapan baru pada bilangan gelombang 848 cm^{-1} diduga masih terkait dengan interaksi antara gugus silanol Si-OH dengan Fe_xO_y ^(5,6).

Molekul H_2O yang terserap juga memberikan vibrasi tekuk H-O-H yang menimbulkan pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1635 cm^{-1} . Serapan ini berkurang intensitasnya setelah impregnasi, karena berlanjutnya pemanasan pada perlakuan kalsinasi. Serapan tajam pada bilangan gelombang sekitar 450 cm^{-1} berasal dari vibrasi tekuk gugus Si-O-Si⁽⁶⁾. Serapan pada bilangan gelombang 2924 cm^{-1} dan 2854 cm^{-1} berhubungan dengan gugus metil yang berasal dari trimetilsilan^(19,20).

Berdasarkan pembahasan dan analisis data karakterisasi dengan metode-metode spektroskopi DRUV-Vis, spektroskopi EPR dan spektroskopi FTIR tersebut di atas; dapat dinyatakan bahwa gugus trimetilsilan dapat menimbulkan hambatan ruang yang signifikan, sehingga oksida besi hanya terbentuk di dalam pori dan memiliki ukuran dalam skala nanometer.

KESIMPULAN

Berdasarkan pada hasil penelitian dan pembahasan yang telah diuraikan, maka dapat disimpulkan bahwa Impregnasi Fe^{3+} ke dalam kanal MCM-41-tersililasi dapat mengakibatkan substitusi isomorfis, yaitu Fe^{3+} menggantikan Si^{4+} pada permukaan kerangka MCM-41, dan juga terbentuk nanopartikel oksida besi diluar jaringan silikat, yaitu mengisi kanal-kanal MCM-41. Semakin besar konsentrasi Fe^{3+} dalam larutan prekursor cenderung meningkatkan kandungan Fe dalam Fe-MCM-41-tersililasi, namun jika digunakan larutan prekursor dengan konsentrasi $\text{Fe}^{3+} \geq 0,1$ M berakibat terjadinya kerusakan struktur heksagonal MCM-41. Gugus trimetilsilan dapat menimbulkan hambatan ruang yang signifikan, sehingga oksida besi hanya terbentuk di dalam pori dan memiliki ukuran dalam skala nanometer.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada LPPM UGM yang telah membiayai penelitian terkait dengan paper ini, yaitu Penelitian Hibah Bersaing melalui DIPA LPPM UGM tahun anggaran 2009-2010.

DAFTAR PUSTAKA

1. Y. WANG, Q. ZHANG, T. SHISHIDO, K. TAKEHIRA, *J. Catal.*, 209 (2002) 186-200.
2. P. B. AMAMA, S. LIM, D. CIUPARU, Y. YANG, L. PFEFFERLE, and G. L. HALLER, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 2645-2656
3. SUYANTA, NARSITO, E.T. WAHYUNI, TRIYONO, "Sililasi Eksternal Pada Silikat Mesopori MCM-41 Menggunakan Trimetilklorosilan", *Prosiding Seminar Nasional Kimia Jurusan Pendidikan Kimia UNY*, Yogyakarta (2011) 293-300.
4. S. HUANG, Y. FAN, Z. CHENG, D. KONG, P. YANG, Z. QUAN, C., ZHANG, J. LIN, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 1775-1784.

5. H. XIN, J. LIU, F. FAN, Z. FENG, G. JIA, Q. YANG, C. LI, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 113 (2008) 231–239.
6. X. CHEN, K.F.LAM, Q. ZHANG, B. PAN, M. ARRUEBO, K.L.YEUNG, *J.Phys.Chem.C*, 113 (2009) 9804-9813.
7. P.B. AMAMA, S. LIM, D. CIUPARU, Y. YANG, L. PFEFFERLE, G.L. HALLER, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 2645-2656.
8. S.E. DAPURKAR, S.K. BADAMALI, A. SAKTHIVEL, P. SELVAM, *Bull. of Catal. Soc. of India*, 4 (2005) 63–67.
9. N.Y. HE, J.M. CAO, S.L. BAO, Q.H. XU, *Mater. Lett.*, 31 (1997)133-140.
10. L. PASQUA, F. TESTA, R. AIELLO, F.D. RENZO, F. FAJULA, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45 (2001) 111-116.
11. A. TUEL, I. ARCON, J. M. M. MILLET, *J. Chem. Soc.*, 94 (1998) 3501-3507.
12. S. SAMANTA, S. GIRI, P.U. SASTRY, N.K. MAL, A. MANNA, A. BHAUMIK, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (13) (2003) 3012-3018.
13. M. IWAMOTO, T. ABE, Y. TACHIBANA, *J. Mol. Catal. A* 155 (2000) 143-153
14. A. VINU *et al.* (2006) dalam XIN.H, LIU.J, FAN.F., FENG.Z, JIA.G, YANG.Q, LI.C, *Micropor. Mesopor. Mater.* Vol.113 (2008) 231-239.
15. A. VINU, D.P. SAWANT, K. ARIGA, K.Z.HOSSAIN, S.B.HALLIGUDI, M.HARTMANN, M.NOMURA, *Chem.Mater.* 2005, 17 (2005), 5339-5345.
16. S. ENDUD, *Secondary Aluminated Mesoporous Molecular Sieves Al-MCM-41: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity*, Thesis, Universiti Teknologi Malaysia, (2000).
17. SUYANTA, *Sintesis Nanopartikel Oksida Besi Terdispersi Dalam Pori MCM-41-tersililasi-eksternal*, Disertasi, Sekolah Pasca Sarjana UGM, Yogyakarta, (2012).
18. V.A. PARFENOV, S.D. KIRIK, *Chem. for Sustainable Develop.*, 11 (2003) 735–740.
19. S. CHIARAKORN, T. AREEROB, N. GRISDANURAK, *Sci. and Tech. of Adv. Mat.* 8 (2007)110–115.
20. T. AREEROB, S. CHIARAKORN. N. GRISANDURAK, “RH-MCM-41 Surface Modified By In-Situ Silylation: Conditions and Its Characteristics”, *International Symposium on Environmental Management: Hazardous-Environmental Management Toward Sustainability, Nakorn Nayok, Thailand (2008)*.