SINTESIS MANGAN OKSIDA MENGGUNAKAN PREKURSOR $H_2C_2O_4$ dan $KMnO_4$ DENGAN METODE SOL-GEL

Pepi Helza Yanti*, Amir Awaluddin, Hendra, Firman

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam
Jl.HR. Soebrantas KM 12,5 Panam Pekanbaru 28293
email: peppyhelza@yahoo.com

Abstrak

Telah dilakukan sintesis mangan oksida dengan prekursor $H_2C_2O_4$ dan $KMnO_4$ menggunakan metode *sol-gel*. Parameter perbandingan mol prekursor, serta suhu dan waktu kalsinasi digunakan untuk mempelajari jenis mangan oksida. Variasi perbandingan mol $KMnO_4$: $H_2C_2O_4$ adalah 1:1, 1:2, 2:3. Pengaruh waktu dan suhu pada proses kalsinasi juga dilakukan dalam penelitian ini yaitu suhu 450^oC selama 2 dan 8 jam serta 500^oC selama 8 jam. Untuk mempelajari pengaruh konsentrasi $KMnO_4$, dengan perbandingan mol prekursor 2:3, digunakan konsentrasi $KMnO_4$ 0,5 M. Hasil karakterisasi menggunakan XRD menunjukkan bahwa perbandingan mol prekursor berpengaruh terhadap jenis mangan oksida yang dihasilkan dengan tingkat kristalinitas yang berbeda. Struktur *amorphous* pada mangan oksida akan berkurang dengan kenaikan suhu dan waktu pada proses kalsinasi. Luas permukaan mangan oksida dari perbandingan mol $KMnO_4$: $H_2C_2O_4$ 2:3 dengan konsentrasi $KMnO_4$ (0,5M) kalsinasi 500^oC selama 8 jam adalah $8,929 m^2$/gram.

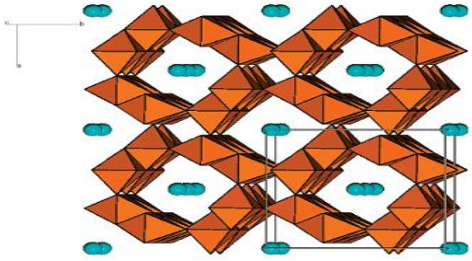
Kata kunci : *$H_2C_2O_4$, Mangan oksida, Sol gel*

PENDAHULUAN

Mineral mangan oksida memiliki berbagai struktur yaitu struktur berlapis seperti *busserite*, *birnessite* dan struktur berongga seperti *hollandite*, *cryptomelane*, *todorokite*, *pyrolusite*. Adanya struktur berlapis dan berongga ini, menyebabkan ketertarikan peneliti dalam mengembangkannya untuk berbagai aplikasi terutama bidang industri. Struktur berongga dari mangan oksida tersusun dari kerangka oktahedral MnO_6 yang saling sambung menyambung pada sisi dan ujungnya membentuk rongga yang mengandung sejumLah molekul air dan ion-ion seperti K^+, Ba^{2+}, dan Pb^{2+} (Baudrin dkk., 2007). Salah satu contoh mangan oksida berongga adalah *cryptomelane* (Gambar 1). *Cryptomelane* merupakan mangan oksida yang banyak digunakan para ahli sebagai katalis dan absorben. Fernandes dkk. (2006) menggunakan *cryptomelane* sebagai katalis untuk mempercepat reaksi oksidasi etil asetat.

Mangan oksida lainnya yaitu mangan oksida berlapis seperti *birnessite* banyak digunakan para ahli sebagai prekursor untuk mensintesis mangan oksida lainnya yaitu *todorokite*. Ching dkk (1997) telah berhasil mensintesis mangan oksida jenis *cryptomelane* dengan metode *sol-gel* menggunakan prekursor $KMnO_4$ dan asam fumarat. Asam fumarat berfungsi sebagai reduktor. *Cryptomelane* juga telah disintesis menggunakan metode *hydrothermal* (Fjellvag dkk., 2008). Berbagai metode sintesis, jenis prekursor serta parameter reaksi mempengaruhi jenis mangan oksida yang dihasilkan. Konsentrasi $KMnO_4$ dapat mempengaruhi jenis mangan oksida yang dihasilkan. Konsentrasi $KMnO_4$ yang tinggi akan menghasilkan mangan oksida dengan struktur berlapis, sedangkan konsentrasi $KMnO_4$ rendah akan menghasilkan mangan oksida dengan struktur berongga (Hashem-

zadeh dkk. 2009). Maka untuk mempelajari pengaruh prekursor, pada penelitian ini dilakukan sintesis mangan oksida menggunakan reduktor $H_2C_2O_4$. Parameter reaksi seperti variasi mol prekursor dan konsentrasi $KMnO_4$ yang digunakan dilakukan dengan menggunakan metode sol-gel



Gambar 1. Struktur *Cryptomelane* (Chen dkk., 2008)

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Difraktometer (XRD) (*Philips PW 3710 based)*, Spektrofotometer Serapan Atom (*Shimadzu model AA-700F)*, Spektronik 20D (*Genesis)*, Neraca analitik (*METTLER tipe AE 200*), Oven (*Memmert*), pH meter *(Hanna HI 991003),* Furnace (*Snol IP 20 No.10747),* Desikator, *Hot plate*, lumpang, dan peralatan gelas lainnya.

Bahan-bahan yang digunakan untuk penelitian ini adalah $KMnO_4$ (p.a), HCl pekat (p.a), $H_2C_2O_4$ (p.a), H_2SO_4 pekat (p.a), metilen biru (p.a), kertas saring Whatman No. 42, dan akuades.

Sintesis mangan oksida

$H_2C_2O_4$ ditambahkan ke dalam larutan $KMnO_4$ (0,1 M), dengan perbandingan 1:1, setelah beberapa menit, terbentuk sol yang kemudian berubah menjadi gel. 1 jam kemudian, gel dicuci 4x dengan 250 mL akuades, dikeringkan pada temperatur 110^{o}C selama semalaman menghasilkan *xerogel. Xerogel* dikalinasi pada temperatur 450^{o}C selama 2 jam. Produk yang terbentuk dihaluskan, dicuci dengan HCl 0,1 M dan akuades sebanyak 3 kali. Produk dikeringkan pada temperatur 110^{o}C untuk dikarakterisasi. Dengan cara yang sama seperti di atas, divariasikan perbandingan mol $KMnO_4$: $H_2C_2O_4$ 1:2, 2:3

Dengan menggunakan perbandingan $KMnO_4$:$H_2C_2O_4$ (2:3) dilakukan variasi suhu dan waktu kalsinasi yaitu suhu 450^{o}C-8 jam 500^{o}C-8 jam. Untuk mempelajari pengaruh konsentrasi, dilakukan dengan kenaikan konsentrasi $KMnO_4$ 0,5 M dengan perbandingan mol $KMnO_4$: $H_2C_2O_4$ 2:3 yang dikalsinasi pada 500^{o}C selama 8 jam.

Penentuan struktur, kristalinitas, tingkat kemurnian mangan oksida

Penentuan struktur, kristalinitas, dan tingkat kemurnian mangan oksida dilakukan dengan difraksi sinar-X. Data diambil menggunakan difraktometer sinar-X Philips PW 3710 based, menggunakan radiasi Cu Kα dengan kecepatan scan 1^o setiap 0,2 detik dan sudut 2θ berkisar dari 0-60^o, mengguna kan voltase 40 kV dengan kuat arus 30 mA.

Penentuan luas permukaan mangan oksida

Penentuan luas permukaan mangan oksida ini berdasarkan data adsorpsi dari metilen biru yang diukur menggunakan Spektronik 20D (Genesis).

Pengukuran serapan larutan sampel

0,5 gram mangan oksida yang disintetis direndam dalam 25 mL metilen biru 30 mg/L selama 30 menit. Kemudian disaring dengan kertas saring Whatman No. 42 yang bersifat bebas abu, diukur absorbansi filtratnya. Luas permukaan mangan oksida dihitung menurut rumus:

$$S = \frac{Xm\ x\ N\ x\ A}{BM}$$

Keterangan:

S	=	luas permukaan mangan oksida (m^2/g)
Xm	=	jumlah metilen biru yang diserap oleh tiap gram mangan oksida (g/g)
N	=	bilangan Avogadro (6,02x10^{23} molekul/mol)
A	=	197.10^{-20} m^2/molekul = 197.10^{-16} cm^{-2}/molekul metilen biru
BM	=	berat molekul metilen biru = 319,86 gr/mol = 319,86.10^3 mg/mol

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh variasi mol prekursor

Pada penelitian ini dilakukan variasi perbandingan mol prekursor $KMnO_4$ dan

$H_2C_2O_4$, yaitu pada perbandingan 1:1, 1:2, 2:3. Perbandingan mol prekursor mempengaruhi struktur mangan oksida yang dihasilkan. Hasil sintesis mangan oksida dengan variasi mol prekursor dapat dilihat pada Gambar 2.

Berdasarkan Gambar 2 dapat dilihat struktur mangan oksida yang dihasilkan dari ketiga perbandingan mol masih banyak mengandung struktur *amorphous*. Pada Gambar 2.a terdapat puncak *birnessite* dengan sudut 2θ=25,21^o sedangkan pada Gambar 2.b menunjukkan hilangnya struktur berlapis pada mangan oksida dan digantikan dengan struktur berongga yaitu *cryptomelane* pada sudut 2θ=37,5^o. Ketika mol $H_2C_2O_4$ sedikit diperbesar terdapat dua buah puncak yaitu puncak *cryptomelane* yang bertumpang tindih dengan puncak *birnessite* yang muncul pada sudut 2θ=12.6^o dan puncak *birnessite* pada sudut 2θ=12.6^o dan 25,2^o. Hal ini membuktikan bahwa adanya pengaruh ion K^+ pada pembentukan struktur berlapis. Ching dkk, (1997) telah mensintesis *cryptomelane* dari asam fumarat dan $KMnO_4$ dengan perbandingan 1:3 dalam $KMnO_4$ 0,1 M dan hasil yang diperoleh tidak berbeda secara signifikan. Doloksaribu (2005) juga telah mensintesis mangan oksida *hollandite* dari glukosa dan $KMnO_4$ 3:2 dalam $KMnO_4$ 0,25 M.

Pengaruh waktu dan suhu kalsinasi

Untuk mempelajari pengaruh suhu dan waktu pada proses kalsinasi, maka dilakukan variasi suhu dan waktu kalsinasi pada perbandingan mol $KMnO_4$: $H_2C_2O_4$ 2:3, karena perbandingan 2:3 memiliki lebih banyak puncak yang dihasilkan dari pada perbandingan mol yang lain. Suhu dan waktu kalsinasi sangat mempengaruhi struktur mangan oksida yang dihasilkan, hal ini bisa dilihat pada Gambar 3

Suhu kalsinasi yang tinggi dan waktu kalsinasi yang lebih lama akan mengubah struktur *amorphous* pada mangan oksida menjadi strukur berongga. Hashemzadeh dkk. (2009) menyatakan bahwa tingginya suhu dan lamanya proses kalsinasi akan mempengaruhi struktur dari mangan oksida yang dihasilkan. Puncak *cryptomelane* yang awalnya bertumpang tindih dengan puncak *birnessite*, kini muncul dominan karena adanya peningkatan waktu pada proses kalsinasi. Pada Gambar 3.b menunjukkan semakin berkurangnya struktur *amorphous*. Puncak *birnessite* yang ada pada Gambar 3.a juga hilang, menjadi struktur berongga yaitu pada sudut 2θ=12,5^o; 37.4^o; 41.5^o yang menandakan senyawa tersebut adalah *cryptomelane.* Pada Gambar 3.c menunjukkan semakin hilangnya struktur *amorphous* dari mangan oksida hasil sintesis. Mangan oksida yang dihasilkan adalah jenis *cryptomelane* dengan sudut 2θ yang memiliki intensitas yang cukup banyak dan memiliki intensitas tertinggi pada 37.4^o dengan bidang refleksi 4 1 0. Puncak mangan oksida jenis lain juga terlihat pada Gambar 2.c yaitu *hollandite* pada 2θ =57.1^o.

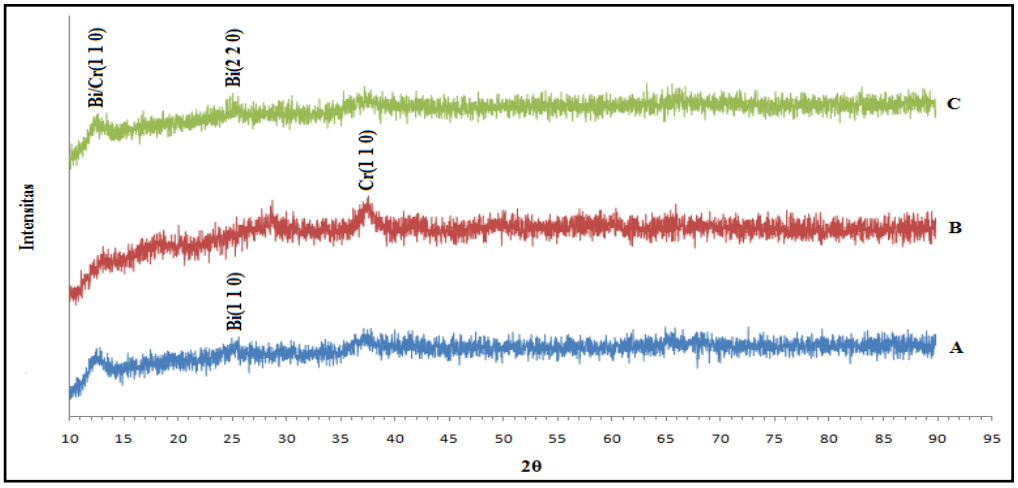
Pengaruh konsentrasi $KMnO_4$

Untuk mempelajari pengaruh konsentrasi $KMnO_4$ terhadap struktur mangan oksida hasil sintesis, dengan perbandingan $KMnO_4$:$H_2C_2O_4$ 2:3 dikalsinasi 8 jam dan suhu kalsinasi 500^{o}C. Variasi tersebut dipilih karena mangan oksida yang dihasilkan lebih bagus dari pada mangan oksida yang dikalsinasi pada suhu 450^{o}C selama 2 jam. Hasil sintesis menggunakan perbandingan konsentrasi dapat dilihat pada Gambar 4

Berdasarkan Gambar 4 belum menunjukkan perubahan struktur mangan oksida dari struktur berongga menjadi berlapis. Mangan oksida yang dihasilkan tetap jenis *cryptomelane* tetapi dengan kristalinitas yang lebih baik daripada menggunakan konsentrasi $KMnO_4$ 0,1 M. Peningkatan konsentrasi $KMnO_4$ ditunjukkan pada Gambar 4.b. Puncak refleksi yang dihasilkan adalah pada 2θ= 12,4^o; 17,8^o; 28,5^o; 37,4^o; 41,9^o; 49,5^o; 59,8^o; 69,3^o; 72,5^o yang menyatakan bahwa senyawa yang dihasilkan adalah *cryptomelane* dengan bidang refleksi 1 1 0 , 2 0 0 , 3 1 0 , 3 3 0 , 3 3 2 , 5 2 1 , 5 3 3 , 6 4 4 , 6 5 3. Bidang refleksi paling tinggi intensitasnya adalah 3,3,0. Berdasarkan sudut 2θ yang dihasilkan juga teridentifikasi jenis mangan oksida lain yaitu jenis *birnessite.* Pola difraktogram mangan oksida yang dihasilkan dengan perbandingan $KMnO_4$ (0,1 M) dan $H_2C_2O_4$ 2:3 yang dikalsinasi pada 500^{o}C selama 8 jam sesuai dengan pola difraktogram yang didapatkan Ching dkk. (1997). Bentuk pola difraksi pada penelitian ini menunjukkan bahwa mangan oksida yang dihasilkan adalah *cryptomelane* dengan puncak difraksi yang khas pada 2θ= 12,6^o; 28,7^o dan 37,4^o.

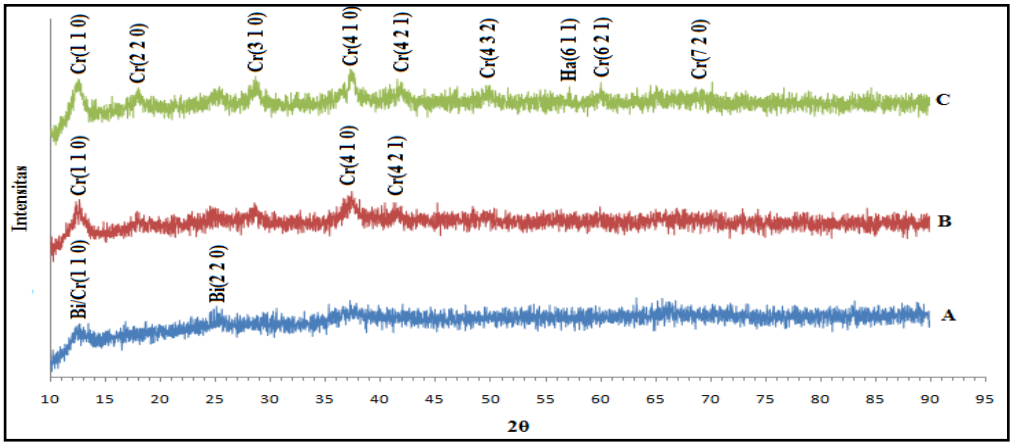
Luas permukaan mangan oksida

Penentuan luas permukaan mangan oksida pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode adsorpsi terhadap larutan metilen biru. Intensitas warna metilen biru yang terserap diukur dengan menggunakan spektrofotometer sinar tampak pada panjang gelombang 664 nm. Luas permukaan mangan oksida yang diperoleh 0,170996-8,929211 m^2/gram, jika dibandingkan dengan mangan oksida hasil sintesis dari asam sitrat dan $KMnO_4$ dengan konsentrasi 0,5 M yang sama tetapi dengan perbandingan prekursor 1:4 diperoleh luas permukaan 10,0812 m^2/g. Penelitian Dolosakaribu (2005) memperoleh luas permukaan mangan oksida berkisar 0,1572-2,4879 m^2/gram menggunakan prekursor $KMnO_4$ dan Glukosa



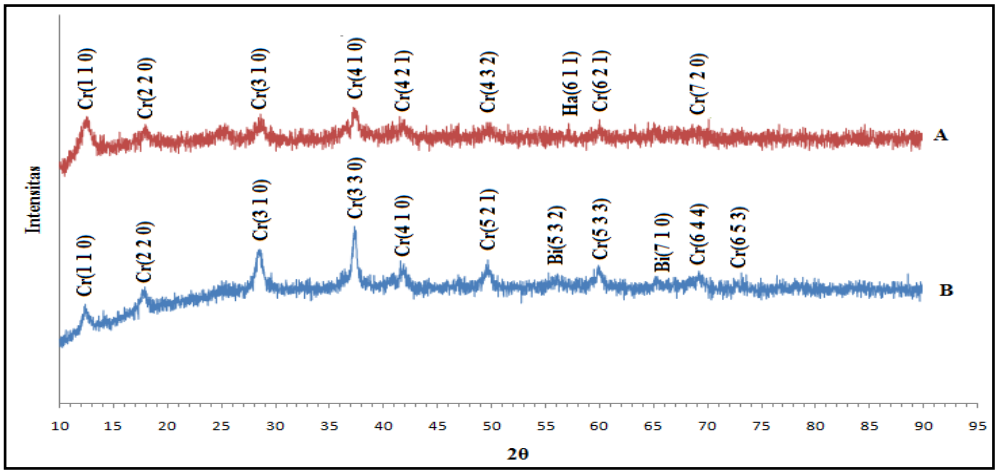
Gambar 2. Difraktogram XRD terhadap pengaruh variasi perbandingan mol $KMnO_4$: $H_2C_2O_4$ (a) 1:1 (b) 1:2 (c) 2:3

Keterangan Bi: *Birnessite* dan Cr: *Cryptomelane*



Gambar 3 Difraktrogram XRD pengaruh suhu dan lama kalsinasi terhadap pembentukan mangan oksida pada perbandingan $KMnO_4$: $H_2C_2O_4$ (2:3) dengan variasi (a) 450-2 jam (b) 450-8 jam (c) 500-8 jam

Keterangan Bi : *Birnessite ;* Cr : *Cryptomelane ;* Ha: *Hollandite*



Gambar 4 Difraktogram pengaruh konsentrasi $KMnO_4$ dalam pembentukan mangan oksida pada perbandingan $KMnO_4$: $H_2C_2O_4$ (2:3) selama 8 jam (a) $KMnO_4$ 0,1 M (b) $KMnO_4$ 0,5 M
Keterangan: Bi : *Birnessite* ; Cr : *Cryptomelane*; Ha : *Hollandite*

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa sintesis mangan oksida dapat dilakukan dengan prekursor H2C2O4 dan $KMnO_4$ menggunakan metode *sol-gel*. Parameter perbandingan mol prekursor, suhu dan waktu kalsinasi serta konsentrasi $KMnO_4$ mempengaruhi jenis mangan oksida yang dihasilkan. Hasil karakterisasi menggunakan XRD menunjukkan bahwa perbandingan mol prekursor berpengaruh terhadap jenis mangan oksida yang dihasilkan dengan tingkat kristalinitas yang berbeda. Struktur *amorphous* pada mangan oksida akan berkurang dengan kenaikan suhu dan waktu pada proses kalsinasi. Luas permukaan tertinggi dari mangan oksida hasil sintesis adalah 8,929m^2/gram dari perbandingan mol $KMnO_4$: $H_2C_2O_4$ 2:3 dengan konsen-trasi $KMnO_4$ (0,5 M) yang dikalsinasi 500^{0}C selama 8 jam.

DAFTAR PUSTAKA

Ching, S., Roark, J. L., Duan, N., & Suib, S. L. (1997). Sol-gel route to the tunneled manganese oxide cryptomelane. *Chemistry of materials*, **9**(3): 750-754.

Doloksaribu, R.D. 2005. Karakterisasi mangan oksida hasil sintesis dari glukosa dan $kmno_4$ dengan metoda sol-gel. *Skripsi.* Pekanbaru: UR.

Gandhe, A. R., Rebello, J. S., Figueiredo, J. L., & Fernandes, J. B. (2007). Manganese oxide OMS-2 as an effective catalyst for total oxidation of ethyl acetate. *Applied Catalysis B: Environmental*, **72**(1): 129-135.

Gao, T., Glerup, M., Krumeich, F., Nesper, R., Fjellvåg, H., & Norby, P. (2008). Microstructures and spectroscopic properties of cryptomelane-type manganese dioxide nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**(34): 13134-13140.

Hashemzadeh, F., Motlagh, M. M. K., & Maghsoudipour, A. (2009). A comparative study of hydrothermal and sol–gel methods in the synthesis of MnO2 nanostructures. *Journal of sol-gel science and technology*, **51**(2): 169-174.

Nyutu, E. K., Chen, C. H., Sithambaram, S., Crisostomo, V. M. B., & Suib, S. L. (2008). Systematic control of particle size in rapid open-vessel microwave synthesis of K-OMS-2 nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry C*,**112**(17): 6786-6793.

Portehault, D., Cassaignon, S., Baudrin, E., & Jolivet, J. P. (2007). Morphology control of cryptomelane type MnO2 nanowires by soft chemistry. Growth mechanisms in aqueous medium. *Chemistry of Materials*, **19**(22): 5410-5417.