Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan sumber:
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan Universitas Riau.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Universitas Riau.

Repository University of Riau
http://repository.unri.ac.id
© Hak cipta milik Universitas Riau

SINTESIS Ag-MnO_2 DUA TAHAP DAN AKTIVITAS KATALITIKNYA UNTUK DEGRADASI METILEN BIRU

Ervina, Amir Awaluddin

Mahasiswa Program S1 Kimia
Bidang Kimia Anorganik Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Kampus Binawidya Pekanbaru, 28293, Indonesia
ervina.e@student.unri.ac.id

ABSTRACT

Doping by transition metal ions is conducted as an effort to reduce the bandgap and shift the light absorption region. In this study, the manganese oxides were first synthesized by reflux method and doped with ion Ag^+ by wet impregnation technique. The effect of doping Ag^+ on the structure of the manganese oxide was investigated by XRD. The XRD results indicated that the doping 1% and 10% Ag^+ with time reflux of 6 hours tend to produce the tunnel structure of cryptomelane, whereas higher Ag^+ dopant concentration generated the mixture of cryptomelane and birnessite-type manganese oxide. Under optimum condition, the maximum degradation of MB was 94.798% achieved using Ag-MnO_2 doped with 10% Ag^+.

Keywords : impregnation, methylene blue, reflux

ABSTRAK

Doping oleh ion logam transisi dilakukan sebagai upaya untuk mengurangi celah pita dan menggeser daerah serapan cahaya. Pada penelitian ini, oksida mangan pertama kali disintesis dengan metode refluks dan didoping dengan ion Ag^+ dengan teknik impregnasi basah. Pengaruh doping Ag^+ pada struktur oksida mangan dikarakterisasi dengan XRD. Hasil XRD menunjukkan bahwa doping 1% dan Ag^+ 10% dengan waktu refluks 6 jam cenderung menghasilkan struktur berongga kriptomelan, sedangkan konsentrasi dopan Ag^+ yang lebih tinggi menghasilkan campuran oksida mangan jenis *cryptomelane* dan *birnessite*. Pada kondisi optimum, degradasi MB maksimum mencapai 94,798% dengan menggunakan Ag-MnO_2 yang didoping dengan Ag^+ 10%.

Kata Kunci : impregnasi, metilen biru, refluk

Repository Universitas Riau https://repository.unrias.id Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan sumber:
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan Universitas Riau.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Universitas Riau.

PENDAHULUAN

Mangan oksida memiliki aplikasi yang beragam sebagai material baterai, katalis untuk berbagai reaksi, penyimpanan magnetic dengan densitas tinggi, fotokalis untuk produksi bahan bakar hidrogen, fotokatalis dan Fenton katalis degradasi limbah cair, gas dan padat, material untuk superkapasitor, *binary* dan *ternary junction*. (Wahyuni,2017). Mangan oksida diketahui memiliki beberapa struktur yaitu berongga dan berlapis. Reaktivitas mangan oksida sebagai katalis selain ditentukan oleh strukturnya (berongga dan berlapis) juga tergantung oleh metoda preparasi dari mangan oksida tersebut (Awaluddin, 2013).

Disamping melakukan berbagai metode sintesis untuk memperoleh mangan oksida dengan karakteristik yang unik, upaya melakukan modifikasi terhadap mangan oksida juga dilakukan oleh berbagi ahli, salah satunya adalah dengan melakukan doping. Doping akan mengakibatkan terbentunya cacat pada mangan oksida sehingga dapat memodifikasi struktur, morfologi dan karakter-karakter lainnya pada material ini. Doping dilaporkan juga dapat meningkatkan aktivitas katalitik dari mangan oksida (Macala ,et al.,2008). Pemberian dopan mampu meningkatkan luas permukaan katalis (Macala et al.,2008), meningkatkan morfologi (Wang et al., 2012), memperkecil jarak antar lapisan (Zhao ,et al.,2010).

Zat warna merupakan gabungan dari senyawa organik tidak jenuh (umumnya memiliki cincin benzene) yang memiliki kromofor sebagai penyedia warna. Salah satu zat warna yang banyak dipakai pada proses industri adalah metilen biru. Penggunaan metilen biru dapat menimbulkan beberapa efek, seperti iritasi saluran pencernaan jika tertelan, menimbulkan sianosis jika terhirup, dan iritasi pada kulit jika tersentuh oleh kulit (Purwamargapratala, 2013).

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis Ag-MnO_2 dengan terlebih dahulu mensintesis MnO_2 dengan metode refluk pada berbagai waktu refluk. Produk MnO_2 yang dihasilkan kemudian dilakukan doping ion Ag^+ menggunakan $AgNO_3$ pada berbagai konsentrasi Ag^+. Katalis Ag-MnO_2 kemudian dilakukan uji katalitik untuk degradasi metilen biru. Berdasarkan uraian diatas, maka pada penelitian ini akan dilakukan sintesis mangan oksida dengan kalium permanganat ($KMnO_4$) dan asam sitrat ($C_6H_8O_7$) 3:1 menggunakan metode refluk dengan waktu refluk 6 jam untuk mendapatkan mangan oksida dengan struktur tertentu yang memiliki karakteristik yang khas seperti ukuran kristal tertentu. Mangan oksida yang dihasilkan kemudian dilakukan doping dengan ion Ag^+ (1%, dan 10%).

METODE PENELITIAN

a. Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat refluks, *furnace* (Vulcan A-130), oven (Memmert), timbangan analitik (KERN ABJ-NM/ABS-N), seperangkat gelas beaker, pipet volume, corong, seperangkat labu ukur, spatula, batang pengaduk, cawan porselen 50 mL, kaca arloji, *crussible*, *hot plate*, pengaduk magnet, *X-Ray Diffraction* (XRD), *sentrifuge* (LC-04R), Spektrofotometer UV-Vis (SP-300).

Adapun bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah $KMnO_4$ (Kalium Permanganat), $C_6H_8O_7$ (Asam Sitrat), $AgNO_3$ (Perak Nitrat), kertas saring Whattman No.42, aluminium foil, Aquademinalisata, metilen biru, H_2O_2 (asam peroksida).

b. Sintesis Mangan Oksida

Sebanyak 9,4824 g (0.06 mol) kalium permanganat ($KMnO_4$) dilarutkan ke dalam 100 mL Aqua DM, kemudian dicampurkan dengan asam sitrat hidrat ($C_6H_8O_7.H_2O$) sebanyak 4,2028 g (0,02 mol) yang telah dilarutkan dalam 100 mL aqua DM (perbandingan $KMnO_4$ dan $C_6H_8O_7.H_2O$ 3:1). Campuran kemudian dimasukkan ke dalam labu leher tiga untuk disintesis. Larutan tersebut direfluk pada suhu 110°C dengan *oil batch* selama 6 jam. Hasil sintesis disaring dengan menggunakan kertas saring Whatman No.42 dan dicuci dengan 100 mL aqua DM, kemudian di keringkan dengan menggunakan oven pada suhu 110°C selama 12 jam. Setelah dikeringkan didalam oven sampel dikalsinasi menggunakan *furnace* pada suhu 700°C selama 5 jam.

c. Doping $AgNO_3$

Produk MnO_2 yang dihasilkan ditambahkan dopan $AgNO_3$ sebanyak 0,0629 gram (1% dopan) dan dilakukan pengadukan pada kecepatan 180 rpm selama 2 jam. Kemudian sampel di saring dengan menggunakan kertas saring Whatman No.42 dan dikeringkan dengan menggunakan oven pada suhu 110°C selama 1 jam kemudian dikalsinasi selama 5 jam pada suhu 700°C. Dengan cara yang sama dilakukan juga dengan penambahan variasi logam Ag 10%.

d. Degradasi Metilen Biru

Larutan metilen biru 50 ppm sebanyak 25 ml dan aqua DM sebanyak 70 ml dimasukkan ke dalam beaker gelas. Katalis doping mangan hasil refluk 6 jam dengan konsentrasi 1% sebanyak 0.05 g ditambahkan ke dalam larutan metilen biru. Selanjutnya, campuran larutan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada kecepatan 3600 rpm selama 30 menit dan larutan H_2O_2 30% sebanyak 5 ml ditambahkan ke dalam larutan metilen biru. Pengadukan dilanjutkan sampai ke menit 120. Larutan di pipet pada menit ke 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, hingga 120 menit kemudian di *sentrifuce* pada kecepatan 3000 rpm selama 10 menit. Nilai absorbansi dari larutan metilen biru tersebut diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 660 nm (diulangi untuk katalis doping pada konsentrasi 10%).

e. Analisis Data

Data karakterisasi dari XRD yang diperoleh pada Ag-MnO_2 waktu 6 jam dan konsentrasi doping 1% dan 10% digunakan untuk melihat struktur, ukuran kristal dan degradasi metilen biru.

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan sumber:
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan Universitas Riau.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Universitas Riau.
Repository University of Riau
http://repository.unri.ac.id
© Hak Cipta milik Universitas Riau

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan sumber:
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan Universitas Riau.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Universitas Riau.
Repository University of Riau http://repository.unri.ac.id
© Hak cipta milik Universitas Riau

HASIL DAN PEMBAHASAN

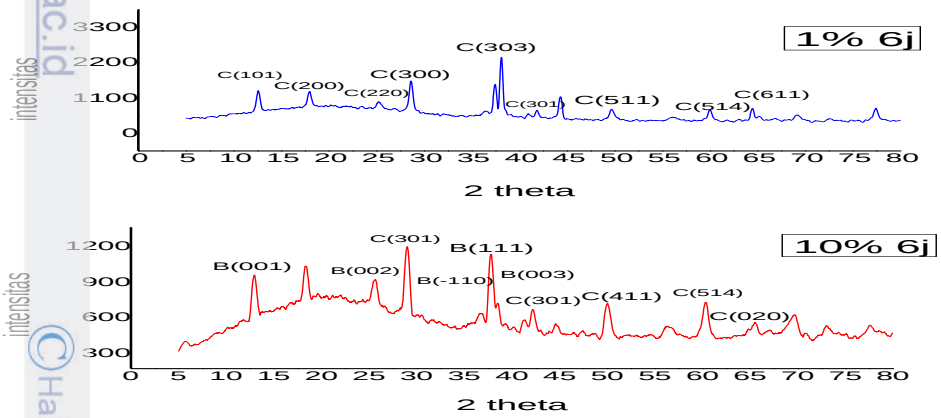
a. Sintesis Mangan Oksida

Pada penelitan ini sintesis *birnessite* dan *cryptomelane* dilakukan menggunakan metode refluk pada waktu 6 jam. Perbandingan mol $KMnO_4$: asam sitrat yaitu 3 : 1 dan di kalsinasi selama 5 jam pada suhu 700^0C. Pada penelitian ini dilakukan sintesis dengan penambahan dopan $AgNO_3$. Penambahan dopan $AgNO_3$ dilakukan setelah selesai di sintesis. Variasi konsentrasi dopan $AgNO_3$ yang digunakan yaitu (1%, dan 10%). Pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Anggita (2020), yang melakukan deposisi ZnO dengan doping logam Ag mampu meningkatkan efisiensi fotokatalitik.

b. Karakterisasi Mangan Oksida

Metode difraksi sinar-x memberikan informasi mengenai struktur dan tingkat kristalinitas dari suatu padatan yang dihasilkan dalam bentuk pola difraksi (difaktogram). Hasil karakterisasi dengan XRD dapat dilihat pada **Gambar 1**. Gambar tersebut menunjukkan bahwa jenis mangan oksida yang dihasilkan adalah mangan oksida berongga *cryptomelane* dengan *birnessite.*

Mangan oksida yang dihasilkan melalui proses refluk dan menggunakan doping $AgNO_3$ kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD untuk menentukan fasa, ukuran rata-rata kristal dan tingkat kristalinitas dari mangan oksida tersebut yaitu dengan cara membandingkan hasil penelitian dengan data standar JCPDS *birnessite* dan *cryptomelane*.

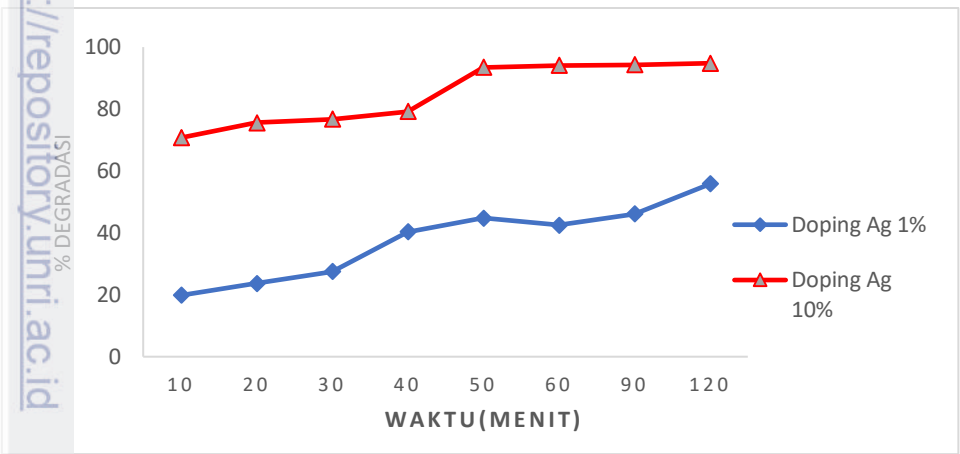


Gambar 1. Pola difaktogram XRD mangan oksida tipe *birnessite* dan *cryptomelane* dengan konsentrasi doping $AgNO_3$ 1% dan 10% pada waktu refluk 6 jam.

Repository Universitas Riau
https://repository.unri.ac.id
Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan sumber:
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan Universitas Riau.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Universitas Riau.
© Hak cipta milik Universitas Riau

Pada **Gambar 1** menyajikan data difaktogram untuk konsentrasi doping logam Ag^+ 1% dan 10% pada waktu refluk 6 jam. Terlihat pada waktu refluks 6 jam dengan konsentrasi doping Ag 1% membentuk sudut 2θ = 38.45° puncak ini identik dengan puncak mangan oksida berongga (*cryptomelane*) sesuai dengan data JCPDS No.74-1451 dan puncak-puncak yang lainnya membentuk sudut 2θ = 12.89° 18.33° 25.66° 29.00° 42.25° 50.07° 60.28° dan 65.46°. Puncak-puncak ini identik dengan puncak mangan oksida berongga (*cryptomelane*). Hal ini menunjukkan bahwa konsentrasi doping dan waktu refluk sangat berpengaruh terhadap pembentukan mangan oksida berongga (*cryptomelane*) dan berlapis (*birnessite*).

c. Pengaruh Doping Ion Ag^+



Gambar 2. Persen degradasi metilen biru katalis Ag-*birnessite-cryptomelane* pada waktu refluk 6 jam.

Pada Gambar 2 dapat dilihat untuk proses degradasi metilen biru pada konsentrasi doping 1% dan 10% dengan waktu refluk 6 jam mampu mendegradasi metilen biru sebesar 55,782% dan 94,798%. Pada konsentrasi doping 10% memiliki kemampuan yang sangat baik untuk mendegradsi metilen biru yaitu sebesar 94,798 % karena mangan oksida yang dihasilkan adalah mangan oksida fasa campuran (*birnessite-cryptomelane*) yang memiliki *surface area* yang besar sehingga mampu mendegradasi metilen biru dengan baik. Besarnya kemampuan degradasi metilen biru didasarkan pada penambahan logam pada nanopartikel semikonduktor yang merupakan salah satu cara untuk meningkatkan efisiensi fotokatalitik. Penambahan doping logam transisi seperti Ag^+ mampu meningkatkan jumlah *electron* yang terjebak agar menghambat proses rekombinasi *electron*

hole selama radiasi. Penurunan proses rekombinasi pada penambahan doping logam transisi dapat meningkatkan aktivitas katalitiknya (Zaleska, 2008).

Bertambahnya konsentrasi ion Ag^+ pada saat pendopingan mangan oksida akan meningkatkan laju degradasi metilen biru karena banyaknya situs aktif atau jumlah ion Ag^+ yang bertindak untuk dekomposisi H_2O_2 menjadi OH radikal untuk mengurai metilen biru (Claritta, 2019). Kelebihan konsentrasi ion logam Ag^+ yang didoping pada *birnessite* dan jumlah maksimumnya akan mengurangi laju degradasi metilen biru karena ion Ag^+ akan bereaksi dengan radikal OH yang menghasilkan Ag^{+2} dan -OH sehingga jumlah radikal OH berkurang untuk penguraian metilen biru (Wang, 2008).

KESIMPULAN

Hasil karakterisasi XRD menunjukkan mangan oksida hasil penelitian ini adalah mangan oksida *birnessite-cryptomelane* dengan ukuran kristalnya yaitu 21,0903 nm dan 25,7626 nm. Ag-MnO_2 berhasil digunakan sebagai katalis untuk mendegradasi metilen biru dengan hasil maksimum diperoleh yaitu sebesar 94,798% pada konsentrasi doping 10%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Prof. Dr. Amir Awaluddin, M.Sc dan Dr. Amilia Linggawati, M.Si yang telah membimbing dan memotivasi serta membantu penelitian dan penulisan karya ilmiah ini.

DAFTAR PUSTAKA

Awaluddin, A. dan Helzayanti, P. 2013. The Surface Properties of Manganese Oxide Having Layered Structure Prepared by Solid State Ceramic Method. Jurnal Of Indonesian Chimia Acta. 3.2: 97-112.

Ching, S ., Jeffrey, R. Carmichael., Lauren, A. Eichelberger., David, A. Kriz., Kimberly, A. Alley. 2015. Influence of Fe, Cu, V and Ce Doping on Morphology and Catalytic Activity of Amorphous Manganese Oxide Hollow Spheres. *Department of Chemistry, Connecticut College, New London*. 114:205-212

Claritta P. 2019. Sintesis Birnessite Dengan Aktivitas Katalitik Ag-Birnessite Untuk Degradasi Metilen Biru. *Skripsi*. FMIPA. Universitas Riau. Pekanbaru.

Macala, Zachary, B. Day, Robert, L. Mark, G. and Ford. 2008. Transesterification Catalysts from Iron Doped Hydrotalcite-like Precursors Solid Bases for Biodiesel Production, 122:205-209.

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan sumber:
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan Universitas Riau.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Universitas Riau.
Repository Universitas Riau https://repository.unri.ac.id
©Hak cipta milik Universitas Riau

Wahyuni, A. 2017. Sintesis Nanopartikel Mangan Oksida (MnO_2) Secara Sonokimia Sebagai Adsorben Ion Logam Timbal (Pb^{2+}). *Skripsi*. Universitas Islam Negeri Alauddin. Makassar.

Wang, Q. Tay , Zhanhu, Chen , Liu , Chang,J. Zhong ,Luo ,and Armando, B. 2012. Morphology And Composition Controllable Synthesis of Mg–Al–CO_2 Hydrotalcites By Tuning The Synthesis pH And The CO_2 Capture Capacity. *Applied Clay Science*. 55:18–26.

Zaleska, A. 2008. Doped- TiO_2. Recent Patents on Engineering. 2:157-164

Zhao, YI, Tang, Ning,. 2010. Effect Of Ce-doping on Catalysts Derived From Hydrotalcite Like Precursors For CO2 Hydrolysis. *Journal Of Rare Earths*. 28: 329.

Repository Universitas Riau
https://repository.unri.ac.id
© Hak cipta milik Universitas Riau
Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan sumber:
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan Universitas Riau.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Universitas Riau.