

SINTESIS DAN KARAKTERISASI MANGAN OKSIDA BERLAPIS *BIRNESSITE* DARI ASAM OKSALAT DAN KMnO_4 MENGGUNAKAN METODA KERAMIK

N. Suraya¹, A. Awaluddin², E. M. Tamboesai³

nabellasureya@yahoo.com

¹Mahasiswa Program Studi S1 Kimia

²Dosen Bidang Kimia Anorganik Jurusan Kimia

³Dosen Bidang Kimia Anorganik Jurusan Kimia

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Riau
Kampus Binawidya Pekanbaru, 28293, Indonesia

ABSTRACT

Birnessite is one phase of manganese oxides with layered structure. The formation of birnessite has been studied using ceramic method by reacting solids of KMnO_4 with oxalic acid. The synthetic methods employed in the production of *birnessite* include variations of KMnO_4 and oxalic acid mol ratios, temperature and calcination time. The products were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) to determine crystallinity and purity. The surface area was determined by Spectrofotometer UV-Vis using methylen blue method. Scanning Electron Microscopy (SEM) is used to determine morphology and particle size. Whereas Absorption Atomic spectroscopy (AAS) was used to determine the concentration of Mn and K, and Fourier Transform Infrared (FTIR) is used to determine functional groups and acidity. The results showed improvement of crystallinity and purity in a 2:3 mol ratio, this is calcined at a temperature of 700°C for 7 hours as indicated by the data from XRD. This condition also produce the surface areas between of 0,1585 to 2,008 m^2/g . The SEM data showed the particle has granule form with diameters ranging from 0,5 to 2,5 μm . The AAS measurement showed that Mn content is higher than K, ie Mn 88,06% and K 25,88%, respectively. Characterization of functional groups and acidity using FTIR showed that the absorption bands of the Mn-O vibration are about $418,57\text{ cm}^{-1}$. The bands at 1540 cm^{-1} is a Bronsted acid sites while those at 1633 cm^{-1} is a Lewis acid sites representing protonated and coordinated pyridine, respectively.

Key Words : Manganese oxide, ceramic method, *birnessite*.

PENDAHULUAN

Sintesis mangan oksida berlapis merupakan kajian yang banyak dilakukan oleh para ahli saat ini. Hal itu disebabkan karena mangan oksida berlapis merupakan material multi-fungsi, diantaranya sebagai katalis heterogen, penukar kation dan adsorben, serta sebagai prekursor pada sintesis *todorokite* (Xu dkk, 2009). Selain itu, *birnessite* juga dapat digunakan sebagai katoda reversibel pada baterai lithium karena memiliki *discharge voltase* yang tinggi (Fritsch dkk, 1998). *Birnessite* dan *buserite* merupakan mineral mangan oksida struktur berlapis. Xionghan dkk, telah berhasil menggunakan

birnessite sebagai katoda reversibel pada baterai lithium, sebagai penukar ion, dan juga sebagai katalis heterogen (Xionghan, 2005).

Namun mangan oksida berlapis *birnessite* sulit didapatkan dalam keadaan murni dan proses pemisahan *birnessite* alam dari campuran mineral lain sangat sulit dilakukan serta tidak ekonomis. Disamping itu, karakterisasi *birnessite* alam kadang sulit dilakukan. Hal ini disebabkan karena puncak-puncak mineral mangan oksida di alam saling tumpang tindih dengan berbagai mineral lain, termasuk dengan mineral-mineral mangan oksida yang strukturnya berbeda sehingga menyulitkan untuk dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X.

Berdasarkan kondisi di atas, peneliti tertarik untuk mensintesis mangan oksida dengan struktur berlapis dalam keadaan yang murni. Pada penelitian ini mangan oksida akan disintesis dengan menggunakan metoda keramik dari prekursor KMnO_4 dan Asam oksalat. Metoda ini memiliki beberapa keunggulan, yaitu tidak membutuhkan pelarut, produk hasil sintesis yang diperoleh murni, cara kerjanya mudah, menggunakan peralatan yang sederhana dan waktu yang dibutuhkan untuk proses sintesis relatif singkat. Pemilihan metoda keramik ini mengacu pada penelitian sebelumnya yaitu Astria (2012) dan Lianjar (2012) yang telah berhasil mensintesis *birnessite*. Astria (2012) mensintesis *birnessite* dengan menggunakan KMnO_4 : Asam sitrat memperoleh tingkat kristalinitas paling baik pada perbandingan mol 3:1 dengan suhu kalsinasi 700°C selama 5 jam, dan Lianjar (2012) menggunakan KMnO_4 : Maltosa memperoleh tingkat kristalinitas paling baik pada perbandingan mol 3:1 dengan suhu kalsinasi 700°C selama 7 jam.

Meskipun metoda keramik telah pernah digunakan sebelumnya, namun penggunaan reduktor Asam oksalat belum pernah digunakan. Hasil dari penelitian pendahulu yang dianalisis menggunakan difraksi sinar-X (XRD) mengindikasikan bahwa penggunaan prekursor KMnO_4 dan Asam oksalat dapat menghasilkan mangan oksida tipe *birnessite*. Pada penelitian ini untuk mendapatkan *birnessite* dengan tingkat kemurnian dan kristalinitas yang relatif baik maka dilakukan variasi terhadap parameter reaksi, yaitu variasi perbandingan mol, suhu dan waktu kalsinasi.

METODE PENELITIAN

Sintesis Mangan Oksida Berlapis

Sintesis mangan oksida berlapis pada penelitian ini dilakukan dengan metoda keramik. Metoda keramik merupakan metoda sintesis dengan cara pencampuran padatan tanpa pelarut yang dipanaskan pada suhu tinggi dan dilakukan penggerusan terlebih dahulu agar campuran menjadi homogen (Smart dan Moore, 2005). Dalam proses sintesis, sebanyak 3,1616 g (0,02 mol) KMnO_4 di campurkan dengan 7,5642 g (0,06 mol) asam oksalat yang masing-masing telah digerus halus pada lumpang yang berbeda, sehingga terbentuk campuran yang sempurna. Kemudian campuran dari asam oksalat dan KMnO_4 dikalsinasi selama 5 jam pada temperatur 500°C . Produk yang terbentuk dihaluskan, dicuci dengan HCl (0,1 M) dan akuades sebanyak 3 kali secara bergantian. Produk dikeringkan pada temperatur 110°C untuk dikarakterisasi. Dengan cara yang sama seperti di atas, divariasikan perbandingan mol KMnO_4 : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3:1 dan 2:3. Hasil kristalinitas optimum dari variasi perbandingan mol dilanjutkan dengan variasi suhu kalsinasi, yaitu pada suhu kalsinasi 300°C dan 700°C selama 5 jam. Kemudian

setelah diperoleh suhu kalsinasi optimum dilakukan juga variasi waktu kalsinasi yaitu 3 jam dan 7 jam.

Karakterisasi

Karakterisasi struktur dilakukan dengan difraksi sinar-X. Data diambil menggunakan difraktometer sinar-X PHILIPS PW 1710 BASED, radiasi Cu K α ($\lambda = 1.54060$ dan 1.54439 Å) dengan kecepatan scan 1° dan sudut 2θ berkisar dari $10-89,98^{\circ}$, voltase 40 kV dan kuat arus 30 mA. Luas permukaan mangan oksida ditentukan dengan metode adsorpsi metilen biru yang diukur dengan spektrometri 20D (Milton Roy Co. USA), komposisi unsur Mn dan K dengan AAS Model AA-700F, morfologi dan ukuran partikel menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) tipe JEOL-JSM-6510LV, serta gugus fungsi dan jenis keasaman menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (Shimadzu) dengan compartment *Diffuse Reflectance Attachment* (DRS), Shimadzu.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Mangan Oksida Berlapis

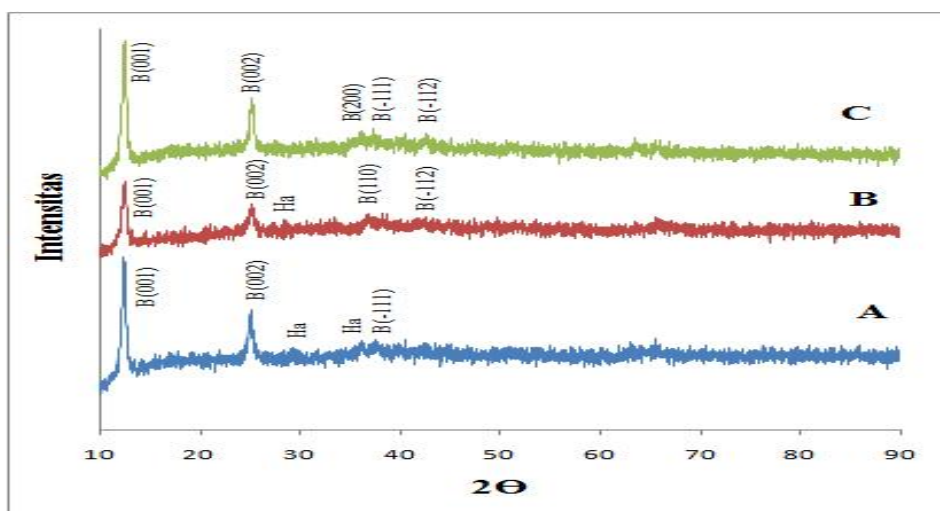
Pada penelitian ini, sintesis mangan oksida berlapis dilakukan dengan mencampurkan KMnO_4 dan asam oksalat dengan perbandingan mol 1:3 dan digerus pada lumpang yang berbeda sebelum dicampurkan. Penggerusan yang dilakukan bertujuan agar ketika dicampurkan kedua prekursor menjadi lebih homogen. Campuran kedua prekursor tersebut dikalsinasi menggunakan *furnace*. Tujuan dari kalsinasi tersebut adalah untuk pembentukan kristalin dengan cara pembakaran dibawah titik leburnya. Mangan oksida yang dihasilkan kemudian dicuci dengan HCl 0,1 M dan akuades secara bergantian. Pencucian dengan HCl bertujuan untuk menghilangkan ion K^+ yang masih tersisa pada permukaan mangan oksida, sedangkan pencucian menggunakan akuades bertujuan untuk menghilangkan ion Cl^- dari HCl (Brock dkk, 1998). Mangan oksida selanjutnya dikeringkan pada suhu 110°C untuk menghilangkan molekul air sebelum dilakukan karakterisasi.

Karakterisasi Mangan Oksida Berlapis

Difraksi sinar-X (XRD)

Mangan oksida hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X untuk menentukan jenis mangan oksida yang diperoleh. Data yang diperoleh dari instrument ini adalah berupa spektrum difraksi sinar-X atau difraktogram yang dapat digunakan untuk menentukan tingkat kristalinitas dari mangan oksida yang dihasilkan secara kualitatif. Hasil analisis difraksi sinar-X dari sintesis mangan oksida pada perbandingan mol $\text{KMnO}_4:\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dapat dilihat pada Gambar 1 dan sudut 2θ khas mangan oksida *birnessite* dijelaskan pada Tabel 1. Pengaruh suhu dan waktu kalsinasi pada dapat dilihat pada Gambar 2 dan Gambar 3, dan sudut 2θ khas mangan oksida *birnessite* dijelaskan pada Tabel 2 dan 3.

Pengaruh variasi mol dapat dilihat pada Gambar 1 dan puncak-puncak khas dari mangan oksida yang diperoleh dapat dilihat pada Tabel 1.



Gambar 1. Difraktogram XRD pengaruh variasi perbandingan mol KMnO_4 dan Asam oksalat dengan suhu kalsinasi 500°C selama 5 jam.

Ket: **A** = KMnO_4 : Asam oksalat (1:3)
B = KMnO_4 : Asam oksalat (3:1)
C = KMnO_4 : Asam oksalat (2:3)
B = *Birnessite*
Ha = *Hausmanite*

Tabel 1. Sudut 2θ khas mangan oksida yang diperoleh dari hasil XRD pada variasi mol.

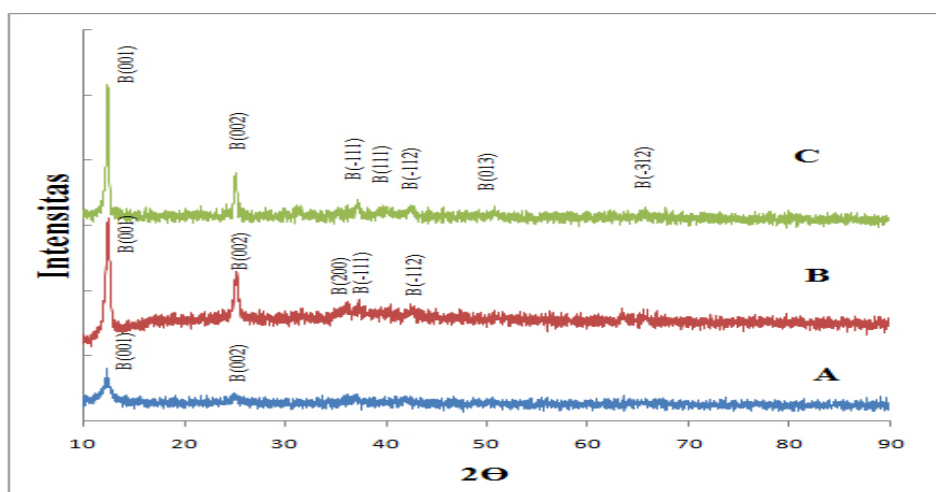
Perbandingan mol KMnO_4 : Asam oksalat	Waktu kalsinasi (Jam)	Suhu Kalsinasi ($^\circ\text{C}$)	2θ	Pengamatan
1:3	5 jam	500°C	$12,5^0, 25,1^0, 32,9^0, 36,1^0, 37,4^0$	<i>Birnessite</i> <i>Hausmanite</i> (Amorphous)
3:1	5 jam	500°C	$12,6^0, 25,3^0, 28,5^0, 36,8^0, 42,5^0$	<i>Birnessite</i> <i>Hausmanite</i> (Amorphous)
2:3	5 jam	500°C	$12,5^0, 25,3^0, 35,7^0, 37,2^0, 42,6^0$	<i>Birnessite</i> (Amorphous)

Berdasarkan difraktogram XRD dari variasi mol pada Gambar 1 dan puncak-puncak khas dari mangan oksida yang dihasilkan pada Tabel 1 dapat dilihat bahwa pada variasi mol 1:3 terlihat beberapa puncak khas dari *birnessite* yang memiliki intensitas yang cukup tinggi, masih terlihatnya struktur *amorphous* dan terdapatnya puncak *hausmanite* pada $32,9^0$ dan $36,1^0$. Hal ini menunjukkan bahwa *birnessite* yang dihasilkan masih belum murni, karena masih bercampur dengan mangan oksida jenis lain yaitu *hausmanite*. Pada variasi mol 3:1, terlihat puncak khas *birnessite* lebih sedikit, intensitas lebih rendah dan masih banyaknya struktur *amorphous* yang terbentuk. Pada variasi mol 2:3 puncak khas *birnessite* yang dihasilkan banyak dan memiliki intensitas yang tinggi, walaupun struktur *amorphous* masih terlihat, namun *birnessite* yang

dihasilkan pada variasi mol 2:3 sudah murni karena hanya terdapat mangan oksida jenis *birnessite*.

Dari data tersebut dapat dilihat bahwa mangan oksida *birnessite* yang paling baik adalah pada perbandingan mol KMnO_4 : Asam oksalat 2:3. Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Pratama (2011) yang mensintesis KMnO_4 dan Asam oksalat dengan menggunakan metoda sol gel. Pratama (2011) mendapatkan bahwa perbandingan mol 2:3 memiliki tingkat kristalinitas yang lebih baik. Sedangkan Astria (2012) mensintesis KMnO_4 : Asam sitrat menggunakan metoda keramik memperoleh *birnessite* dengan tingkat kristalinitas paling baik pada perbandingan mol 3:1. Dari hasil penelitian tersebut dapat disimpulkan bahwa prekursor yang berbeda akan menghasilkan tingkat kristalinitas yang berbeda pada setiap perbandingan mol.

Pengaruh variasi suhu kalsinasi dapat dilihat pada Gambar 2 dan puncak-puncak khas dari mangan oksida *birnessite* dapat dilihat pada Tabel 2.



Gambar 2. Difraktogram XRD pengaruh variasi suhu kalsinasi dengan perbandingan mol KMnO_4 : Asam oksalat (2:3) selama 5 jam terhadap pembentukan mangan oksida.

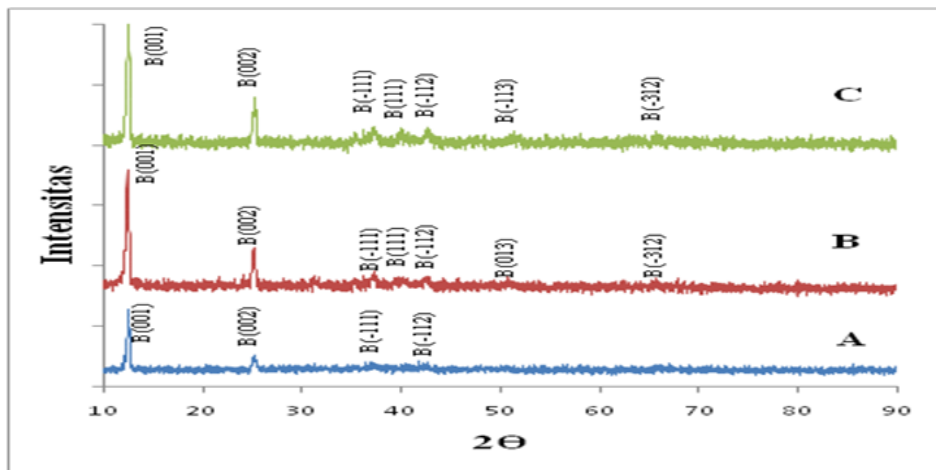
Ket: A = Suhu kalsinasi 300°C
 B = Suhu kalsinasi 500°C
 C = Suhu kalsinasi 700°C
 B = *Birnessite*

Tabel 2. Sudut 2θ khas mangan oksida *birnessite* dari hasil XRD pada variasi suhu kalsinasi.

Perbandingan mol KMnO_4 : Asam oksalat	Waktu kalsinasi (Jam)	Suhu Kalsinasi ($^{\circ}\text{C}$)	2θ	Pengamatan
2:3	5 jam	300°C	$12,4^{\circ}, 25,1^{\circ}$	<i>Birnessite</i> (Amourphous)
2:3	5 jam	500°C	$12,5^{\circ}, 25,3^{\circ}, 35,7^{\circ}, 37,2^{\circ}, 42,6^{\circ}$	<i>Birnessite</i> (Amourphous)
2:3	5 jam	700°C	$12,5^{\circ}, 25,1^{\circ}, 37,2^{\circ}, 39,8^{\circ}, 42,6^{\circ}, 51,2^{\circ}, 65,5^{\circ}$	<i>Birnessite</i>

Pengaruh variasi suhu kalsinasi dilakukan pada suhu 300⁰C, 500⁰C dan 700⁰C. Difraktogram XRD dari variasi suhu KMnO₄ : Asam oksalat dapat dilihat pada Gambar 2, dan puncak-puncak khas mangan oksida yang dihasilkan pada variasi suhu dapat dilihat pada Tabel 2. Pada suhu kalsinasi 300⁰C dapat dilihat bahwa puncak *birnessite* yang dihasilkan sangat sedikit, intensitas yang dihasilkan rendah, dan struktur *amorphous* masih terlihat. Pada suhu kalsinasi 500⁰C, puncak *birnessite* lebih banyak, intensitas yang dihasilkan lebih tinggi walaupun struktur *amorphous* masih terlihat. Pada suhu kalsinasi 700⁰C, puncak *birnessite* lebih banyak dan memiliki intensitas yang lebih tinggi, selain itu *birnessite* yang dihasilkan juga lebih murni, karena hanya terdapat puncak khas dari *birnessite*. Hal ini menjelaskan bahwa suhu kalsinasi mempengaruhi struktur yang dihasilkan. Suhu yang tinggi akan mengubah struktur *amorphous* menjadi struktur berlapis.

Pengaruh variasi waktu kalsinasi dapat dilihat pada Gambar 3 dan puncak-puncak khas yang dihasilkan pada Tabel 3.



Gambar 3. Difraktogram XRD pengaruh variasi waktu kalsinasi dengan perbandingan mol KMnO₄ : Asam oksalat (2:3) dan suhu kalsinasi 700⁰C.

- Ket: A = Waktu kalsinasi 3 jam
 B = Waktu kalsinasi 5 jam
 C = Waktu kalsinasi 7 jam
 B = *Birnessite*

Tabel 3. Sudut 2θ khas mangan oksida *birnessite* dari hasil XRD pada variasi waktu kalsinasi.

Perbandingan mol KMnO ₄ : Asam oksalat	Waktu kalsinasi (Jam)	Suhu Kalsinasi (°C)	2θ	Pengamatan
2:3	3 jam	700 ⁰ C	12,6 ⁰ , 25,2 ⁰ , 37,2 ⁰ , 42,5 ⁰	<i>Birnessite</i>
2:3	5 jam	700 ⁰ C	12,5 ⁰ , 25,1 ⁰ , 37,2 ⁰ , 39,8 ⁰ , 42,6 ⁰ , 50,8 ⁰ , 65,5 ⁰	<i>Birnessite</i>
2:3	7 jam	700 ⁰ C	12,6 ⁰ , 25,2 ⁰ , 37,2 ⁰ , 39,8 ⁰ , 42,6 ⁰ , 51,3 ⁰ , 65,5 ⁰	<i>Birnessite</i>

Berdasarkan hasil difraktogram XRD dari variasi waktu kalsinasi pada Gambar 3 dan puncak-puncak khas mangan oksida pada Tabel 3, dapat dilihat bahwa pada waktu kalsinasi 3 jam terlihat beberapa puncak *birnessite* yang memiliki intensitas yang rendah. Hal ini menunjukkan bahwa tingkat kristalinitas dan kemurnian yang dihasilkan sangat rendah. Pada waktu kalsinasi 5 jam, puncak *birnessite* yang dihasilkan lebih banyak dan memiliki intensitas yang jauh lebih tinggi. Sedangkan pada waktu kalsinasi 7 jam, puncak khas *birnessite* yang dihasilkan banyak, intensitas yang dihasilkan sedikit lebih rendah dibandingkan pada waktu kalsinasi 5 jam, namun memiliki lebar puncak yang lebih sempit. Hal ini menunjukkan bahwa waktu mempengaruhi pembentukan struktur dan tingkat kristalinitas yang dihasilkan. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Lianjar (2012) dan Novera (2012). Lianjar (2012) mensintesis *birnessite* dari KMnO_4 : Maltosa dan Novera (2012) dari KMnO_4 : Glukosa juga mendapatkan bahwa kristalinitas optimum didapat pada waktu kalsinasi 7 jam. Sehingga dapat disimpulkan bahwa hasil kristalinitas optimum pada penelitian ini didapat dengan mensintesis KMnO_4 :Asam oksalat pada perbandingan mol 2:3 dengan suhu kalsinasi 700°C selama 7 jam.

Luas Permukaan Mangan Oksida Berlapis

Luas permukaan mangan oksida dihitung berdasarkan adsorpsi material mangan oksida terhadap larutan metilen biru 5 ppm, yang diukur menggunakan spektrometri sinar tampak 20D. Luas permukaan mangan oksida dapat dilihat pada Tabel 4, Tabel 5 dan Tabel 6.

Tabel 4. Luas permukaan mangan oksida pada variasi perbandingan mol KMnO_4 :Asam oksalat.

Perbandingan mol KMnO_4 : Asam oksalat	Suhu Kalsinasi ($^\circ\text{C}$)	Waktu Kalsinasi (Jam)	Luas Permukaan (m^2/g)
1:3	500	5	0,2521
2:3	500	5	2,0080
3:1	500	5	0,1585

Tabel 5. Luas permukaan mangan oksida pada variasi suhu kalsinasi.

Perbandingan mol KMnO_4 : Asam oksalat	Suhu Kalsinasi ($^\circ\text{C}$)	Waktu Kalsinasi (Jam)	Luas Permukaan (m^2/g)
2:3	300	5	1,4135
2:3	500	5	2,0080
2:3	700	5	0,7452

Tabel 6. Luas permukaan mangan oksida pada variasi waktu kalsinasi.

Perbandingan mol KMnO_4 : Asam oksalat	Suhu Kalsinasi ($^\circ\text{C}$)	Waktu Kalsinasi (Jam)	Luas Permukaan (m^2/g)
2:3	700	3	0,7100
2:3	700	5	0,7452
2:3	700	7	1,4840

Luas permukaan mangan oksida dapat ditentukan dengan metoda adsorpsi metilen biru dan juga BET. Pada penelitian ini luas permukaan ditentukan berdasarkan kemampuan

adsorpsi mangan oksida 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 dapat dilihat pada Tabel 4, Tabel 5 dan Tabel 6 yang dihitung berdasarkan rumus pada persamaan (1).

$$S = \frac{X_m \times N \times A}{BM} \dots\dots\dots(1)$$

Keterangan:

- S = luas permukaan mangan oksida (m²/g)
- X_m = jumlah metilen biru yang diserap oleh tiap gram mangan oksida(g/g)
- N = bilangan Avogadro (6,02x10²³ molekul/mol)
- A = 197.10⁻²⁰ m²/molekul = 197.10⁻¹⁶ cm⁻²/molekul metilen biru
- BM = berat molekul metilen biru = 319,86 g/mol = 319,86.10³ mg/mol

Hasil pengukuran mangan oksida yang diperoleh pada penelitian ini relatif kecil bila dibandingkan dengan penelitian yang dilakukan oleh Pratama (2011) yaitu berkisar 0,1585-2,008 m²/g, sedangkan luas permukaan yang diperoleh oleh Pratama (2011) berkisar antara 0,1709-8,9292 m²/g. Relatif kecilnya luas permukaan yang diperoleh dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu karena permukaan pori mangan oksida *birnessite* ditutupi oleh ion K⁺, adanya kompetisi antara metilen biru dengan air untuk menempati situs aktif pada *birnessite* dan juga karena relatif besarnya ukuran partikel yang didapatkan. Semakin besar ukuran partikel maka semakin kecil luas permukaannya dan sebaliknya.

Pengukuran luas permukaan menggunakan metode adsorpsi metilen biru relatif lebih kecil dibandingkan dengan metode BET. Perbedaan yang diperoleh tersebut dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti perbedaan metode dan prekursor yang digunakan dalam proses sintesis. Pada metode metilen biru permukaan pori mangan oksida berlapis ditutupi oleh ion K⁺ dan adanya kompetisi antara metilen biru sebagai zat terlarut dan akuades sebagai zat pelarut untuk menempati sisi aktif dari mangan oksida, sehingga jumlah metilen biru yang terserap sedikit karena sisi aktif yang telah ditempati oleh akuades tidak mungkin ditempati oleh metilen biru (Shaw, 1991). Sedangkan pada metode BET, langkah awal yang dilakukan pada sampel adalah *degassing*. Tujuan dilakukannya *degassing* ini adalah untuk melepaskan uap air ataupun molekul lain pada sampel dengan cara pemanasan hingga temperatur 140⁰C. Metode BET ini tidak menggunakan pelarut tetapi menggunakan gas nitrogen, sehingga tidak terjadi kompetisi untuk menempati sisi aktif seperti yang terjadi pada metode adsorpsi metilen biru, sehingga penyerapan yang terjadi lebih maksimal (Pratama, 2011).

Komposisi Kimia Unsur Mn dan K pada Mangan Oksida Berlapis

Untuk mengetahui persentase kandungan Mn dan K pada mangan oksida dapat dilakukan dengan menggunakan *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS). Pada penelitian ini, analisa unsur dilakukan pada sampel mangan oksida dengan tingkat kristalinitas dan kemurnian yang terbaik, yaitu mangan oksida yang disintesis pada perbandingan mol KMnO₄ : Asam oksalat 2:3 dengan suhu kalsinasi 700⁰C selama 7 jam. Sampel mangan oksida yang akan dianalisis harus dilarutkan terlebih dahulu, hal tersebut dikarenakan AAS hanya dapat menganalisis sampel dalam bentuk larutan. Mangan oksida yang akan dianalisis dilarutkan terlebih dahulu dengan menggunakan

asam sulfat pekat, tetapi sebelumnya ditambahkan sedikit akuades agar antara mangan oksida dan asam sulfat pekat tidak terjadi kontak langsung. Pada penelitian ini pelarutan mangan oksida dilakukan dengan menggunakan asam sulfat pekat, hal tersebut dikarenakan pelarutan dengan menggunakan asam sulfat pekat tidak menghasilkan reaksi samping berupa gas yang berbahaya. Berbeda dengan HCl pekat yang dapat menghasilkan gas klor. Persentase komposisi kimia dapat dilihat pada Tabel 7.

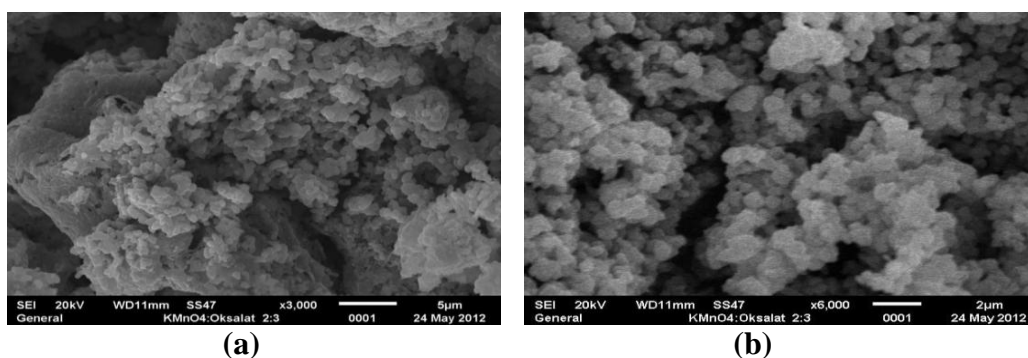
Tabel 7. Hasil pengukuran sampel mangan oksida hasil sintesis perbandingan KMnO_4 : Asam oksalat 2 : 3 yang dikalsinasi pada suhu 700°C selama 7 jam.

Unsur	Konsentrasi terbaca alat (ppm)	Pengenceran	Konsentrasi sebenarnya (ppm)	Persentase unsur
Mn	0,8806	1000 kali	880,6	88,06%
K	0,2588	1000 kali	258,8	25,88%

Berdasarkan Tabel 7, diketahui persentase kandungan Mn sebesar 88,06%, sedangkan kandungan untuk K sebesar 25,88%. Dari hasil pengukuran menggunakan AAS tersebut menunjukkan bahwa kandungan Mn lebih tinggi dari pada kandungan ion K, hal ini disebabkan karena faktor pencucian yang menyebabkan unsur K dapat larut dalam air, sehingga pada saat dicuci ada beberapa atom K yang hilang. Selain itu suhu dan waktu kalsinasi juga mempengaruhi kandungan ion K pada mangan oksida yang dihasilkan, karena atom K memiliki titik lebur yang sangat rendah bila dibandingkan dengan Mn.

Morfologi dan Ukuran Butiran Mangan Oksida Berlapis

Morfologi mangan oksida yang telah disintesis dikarakterisasi dengan menggunakan *Scanning electron microscopy* (SEM) dengan ukuran yang berbeda-beda. Pada penelitian ini, karakterisasi morfologi dilakukan pada sampel dengan tingkat kristalinitas yang terbaik. Hasil karakterisasi mangan oksida dapat dilihat pada Gambar 4 (a) dan (b).



Gambar 4. SEM (*Scanning Electron Microscopy*) mangan oksida hasil sintesis dengan perbandingan mol KMnO_4 : Asam oksalat (2:3) pada suhu kalsinasi 700°C selama 7 jam.

(a) perbesaran 3.000x

(b) perbesaran 6.000x

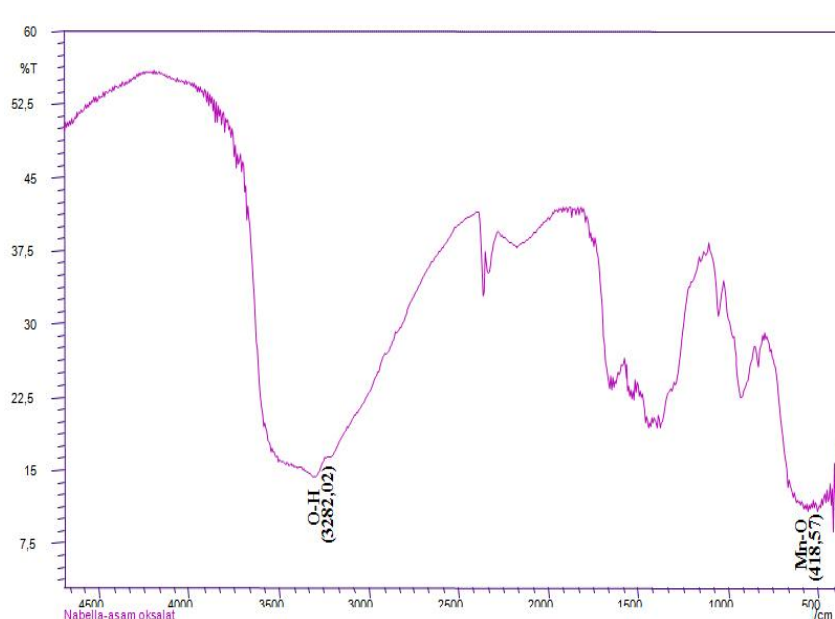
Dari hasil SEM pada Gambar 4 (a) dan (b), partikel yang dihasilkan berbentuk butiran dengan ukuran butiran antara $0,5 - 2,5 \mu\text{m}$. Pada perbesaran 3000 kali memperlihatkan

bentuk butiran yang saling berhubungan membentuk pola yang lebih baik, dan pada perbesaran 6000 kali kumpulan butiran lebih terlihat jelas yang membentuk kumpulan butiran yang tidak beraturan.

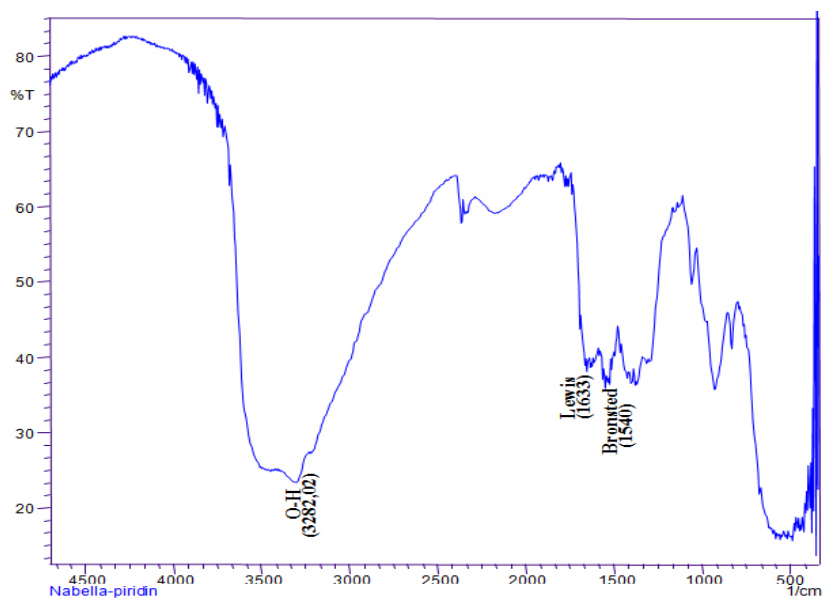
Bentuk morfologi yang dihasilkan pada penelitian ini hampir sama dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Prasetya (2011) yang mensintesis *birnessite* dari KMnO_4 dan Asam sitrat dengan metode sol gel, dan Frias, dkk (2007) yang mensintesis *birnessite* dari KMnO_4 dan *polyvinyl alcohol* dengan metode yang sama, juga menghasilkan morfologi yang berbentuk kumpulan butiran yang tidak beraturan. Astria (2012) juga mensintesis *birnessite* dari KMnO_4 dan Asam sitrat namun menggunakan metode keramik juga menghasilkan morfologi berbentuk butiran. Ukuran butiran partikel *birnessite* yang dihasilkan oleh Prasetya relatif lebih kecil dari penelitian yang telah dilakukan oleh Astria. Ukuran butiran partikel *birnessite* hasil sintesis yang dilakukan oleh Prasetya adalah 0,4 - 0,12 μm , sedangkan ukuran butiran yang dihasilkan oleh Astria lebih besar yaitu 0,7 - 4 μm .

Gugus Fungsi dan Keasaman Mangan Oksida Berlapis dengan Serapan Piridin

Hasil karakterisasi *birnessite* dengan FTIR dapat dilihat pada Gambar 5 dan *birnessite* yang dikontakkan dengan piridin dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 5. FTIR mangan oksida *birnessite* hasil sintesis



Gambar 6. FTIR mangan oksida *birnessite* yang telah dikontakka piridin

Spektrum inframerah mangan oksida hasil sintesis mangan oksida pada penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 5. Menurut Prieto (2003) wilayah serapan yang merupakan pita khas dari *birnessite* berada pada wilayah serapan antara $700 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Berdasarkan Gambar 5 dapat dilihat spektrum inframerah yang menunjukkan puncak khas dari mangan oksida pada penelitian ini berada pada bilangan gelombang sekitar $418,57 \text{ cm}^{-1}$ dan $3282,02 \text{ cm}^{-1}$. Hasil ini hampir sama dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Prieto (2003) dan Prasetya (2011). Pada penelitian yang dilakukan oleh Prieto (2003), pita serapan mangan oksida berada pada 412 cm^{-1} dan 3400 cm^{-1} , sedangkan Prasetya (2011) berada pada $444,16 \text{ cm}^{-1}$, $520,98 \text{ cm}^{-1}$ dan $3449,50 \text{ cm}^{-1}$.

Pita serapan pada $418,57 \text{ cm}^{-1}$ merupakan pita khas dari *birnessite* yang menunjukkan vibrasi Mn-O, sedangkan pita serapan pada $3282,02 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus fungsi OH dari molekul air yang terletak diantara lapisan mangan oksida. Menurut Prieto (2003) serapan pada daerah sekitar 3400 cm^{-1} pada mangan oksida disebabkan oleh tumpang tindih antara vibrasi *stretching* antisimetri dan simetri pada molekul air yang terletak pada interlayer.

Spektrum inframerah pada Gambar 6 menunjukkan pengaruh penyerapan piridin terhadap *birnessite* yang diperoleh. Jumlah piridin yang teradsorpsi diamati dengan menggunakan teknik spektroskopi Inframerah (IR) pada daerah 1400 cm^{-1} - 1700 cm^{-1} . Pada penelitian ini interaksi piridin dengan asam Bronsted berada pada daerah bilangan gelombang sekitar 1540 cm^{-1} yang semakin tajam, dan interaksi piridin dengan asam Lewis berada pada daerah bilangan gelombang sekitar 1633 cm^{-1} . Hasil ini sesuai dengan pendapat Tanabe (1981) yang menyatakan interaksi molekul piridin akan terprotonasi dan teradsorpsi pada bilangan gelombang Inframerah spesifik dengan situs asam Bronsted pada daerah bilangan gelombang sekitar $1485 \text{ cm}^{-1} - 1500 \text{ cm}^{-1}$, 1540 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} dan 1640 cm^{-1} . Sedangkan interaksi molekul piridin dengan situs asam Lewis akan muncul pada daerah bilangan gelombang sekitar $1447 \text{ cm}^{-1} - 1460 \text{ cm}^{-1}$, $1488 \text{ cm}^{-1} - 1503 \text{ cm}^{-1}$, 1580 cm^{-1} , $1600 \text{ cm}^{-1} - 1633 \text{ cm}^{-1}$. Interaksi piridin yang terjadi dengan asam Lewis terjadi karena pembentukan kompleks ikatan koordinasi antara

pasangan elektron bebas molekul piridin dengan orbital kosong dari permukaan *birnessite*. Interaksi piridin dengan situs asam Lewis dan Bronsted-Lowry dapat dilihat pada Tabel 9.

Tabel 9. Interaksi molekul piridin pada situs asam Lewis dan Bronsted-Lowry menurut Tanabe.

Keasaman	Bilangan gelombang	Referensi
Lewis	1447-1460, 1488-1503, 1580, dan 1600-1633 cm^{-1}	Rodiansono (2007)
Bronsted-Lowry	1485-1500, 1540, 1620, dan 1640 cm^{-1}	Rodiansono (2007)

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Dari penelitian yang dilakukan, diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

1. Sintesis mangan oksida berlapis jenis *birnessite* dapat diperoleh melalui metoda keramik dengan menggunakan KMnO_4 dan Asam oksalat.
2. Perbandingan mol, suhu dan waktu kalsinasi dari KMnO_4 : Asam oksalat berpengaruh terhadap struktur mangan oksida yang dihasilkan.
3. Pembentukan *birnessite* dengan tingkat kristalinitas yang paling baik diperoleh dari KMnO_4 : Asam oksalat 2:3 yang dikalsinasi pada suhu 700°C selama 7 jam.
4. Luas permukaan mangan oksida yang diperoleh berdasarkan adsorpsi metilen biru berkisar antara 0,1585 - 2,008 m^2/g .
5. Hasil pengukuran SSA diperoleh persentase kandungan ion Mn dan K yaitu sebesar 88,06% dan 25,88%.
6. Karakterisasi morfologi mangan oksida yang disintesis dengan perbandingan mol KMnO_4 : Asam oksalat (2:3) dengan suhu kalsinasi 700°C selama 7 jam menggunakan SEM adalah berbentuk butiran.
7. Karakterisasi gugus fungsi menunjukkan pita serapan *birnessite* pada bilangan gelombang $418,57 \text{ cm}^{-1}$, dan karakterisasi keasaman dengan piridin menunjukkan situs asam Bronsted berada pada daerah bilangan gelombang sekitar pada 1540 cm^{-1} dan situs asam Lewis berada pada daerah bilangan gelombang sekitar 1633 cm^{-1} .

Saran

Sebaiknya dilakukan penentuan luas permukaan mangan oksida dengan menggunakan metoda *Brunauer Emmet Teller* (BET), morfologi dengan *Transmission Electron Microscopy* (TEM), ketahanan termal dengan *Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis* (TG-DTA), dan juga perlu dipelajari tentang sintesis mangan oksida jenis *todorokite* menggunakan mangan oksida jenis *birnessite*.

UCAPAN TERIMA KASIH

1. Prof. Dr. Amir Awaluddin, M.Sc sebagai pembimbing satu yang banyak memberikan saran, kritikan, dan bantuan moril sehingga penelitian ini dapat diselesaikan.
2. Drs. Emrizal M. Tamboesai, M.Si, M.H sebagai pembimbing dua yang banyak memberikan saran dan perbaikan selama berdiskusi dengan beliau.

DAFTAR PUSTAKA

- Astria, V. 2012. Sintesis Dan Karakterisasi Mangan Oksida Berlapis Tipe *Birnessite* Dari KMnO_4 Dan Asam Sitrat Dengan Menggunakan Metode Keramik. *Skripsi*. Jurusan Kimia. FMIPA-UR, Pekanbaru.
- Brock, S.L., Duan, N., Gilardo, O., dan Tian, Z. R. 1998. A review of porous manganese oxide materials. *Chem. Mater.* 10:2619-2628.
- Frías, D., Nouisir. S., Barrio, I., Montes .M., Lopez. T., Centeno. M.A., dan Odriozola. J.A. 2007. Synthesis and characterization of cryptomelane- and birnessite-type oxides: Precursor effect. *Materials Characterization* 58:776781.
- Fritch, S., Post, J. E., Suib, S. L., dan Navrotsky, A. 1998. Thermochemistry of Framework Layer Manganese Dioxide related Phases. *J. Chem. Mater.* 10, 2, 474-479.
- Lianjar, F.E. 2012. Sintesis Mangan Oksida Birnessite Dari Maltosa Dan KMnO_4 Dengan Metode Keramik. *Skripsi*. Jurusan Kimia. FMIPA-UR, Pekanbaru.
- Novera, L. 2012. Sintesis dan Karakterisasi Mangan Oksida Tipe *Birnessite* dari KMnO_4 dan Glukosa dengan Metoda Keramik. *Skripsi*. Jurusan Kimia FMIPA-UR, Pekanbaru.
- Prasetya, 2011. Sintesis mangan oksida berlapis tipe *birnessite* dengan menggunakan metode sol-gel. *Tesis*. Jurusan Kimia FMIPA-UR, Pekanbaru.
- Pratama, H. S. 2011. Penggunaan Reduktor Asam Oksalat Untuk Pembuatan Mangan Oksida Dengan Struktur Berongga. *Skripsi*. Jurusan Kimia FMIPA-UR, Pekanbaru.
- Prieto, O., Del arco M., dan Rives V. 2003. Characterisation of K, Na, and Li birnessites prepared by oxidation with H_2O_2 in a basic medium. Ion exchange properties and study of the calcined products. *Journal Of Materials Science* 38;2815-2824.
- Rodiansono., Trisunaryanti,W., dan Triyono. 2007. Pembuatan, Karakterisasi dan Uji Aktivitas Katalis NiMo/Z dan NiMo/Z-Nb 2O_5 pada Reaksi Hidrorengkah fraksi sampah plastik menjadi fraksi bensin. 2007. *Berkala MIPA*. UGM, Yogyakarta.
- Shaw, D. J. 1991. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry 4th edition*. Butterworth Heinemann.
- Smart, L. E dan Moore, E. A. 2005. Solid State Chemistry. Third edition. Taylor and Francis Group, LLC.
- Tanabe, K. 1981, Solid Acid and Base Catalyst in Catalysis Science and Technology, John R Anderson and Michael Boudart (eds) Vol. 2, *Springer-Link Berlin*, 231-273.
- Xionghan, F., Wenfeng, T., Fan, L., Qiaoyun, H., Xiangwan, L. 2005. Pathways of Birnessite Formation in Alkali Medium. *China University of Geosciences*. China. Xionghan, F., Wenfeng, T., Fan, L., Qiaoyun, H., Xiangwan, L. 2005. Pathways of Birnessite Formation in Alkali Medium. *China University of Geosciences*. China.
- Xu, N., Liu, Z., Ma, X., Qiao, S., dan Yuan, J. 2009. Controlled Synthesis and Characterization of Layered Manganese Oxide Nanostructures with Different Morphologies. *J Nanopart Res* 11:1107–1115.