

PREPARASI MANGAN OKSIDA HASIL PERTUKARAN KATION Mg^{2+} DENGAN K-*BIRNESSITE* YANG DISINTESIS MENGGUNAKAN REDUKTOR MALTOSA

Anna Ridha Utami, Amir Awaluddin, Pepi Helza Yanti

Mahasiswa Program S1 Kimia
Bidang Kimia Anorganik Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Kampus Bina Widya Pekanbaru, 28293, Indonesia
annaridhautami@gmail.com

ABSTRACT

Todorokite is a naturally occurring manganese oxides having tunnelled structure (3x3) with pore size of 6,9 Å. This type of manganese oxide could be synthesized from birnessite precursor by reflux method. The exchangeable cation K^+ in interlayer of birnessite can be replaced with Mg^{2+} ions to produce a Mg-birnessite, which then could be converted into todorokite through calcination. The products were then characterized by X-ray Powder Diffraction (XRD) to determine their phases, crystallinity and purity. Data from Absorption Atomic Spectroscopy (AAS) indicated that the 70,63% replacement of K^+ with Mg^{2+} was achieved within contact time of 14 h. Analysis for todorokite have been done with different contact time of 18, 20 and 24 hours. The results of XRD showed that the main phases were birnessite with todorokite as minor product that was obtained at reaction time of 20 hours.

Keywords : Todorokite, birnessite, manganese oxide, reflux.

ABSTRAK

Todorokite merupakan mangan oksida yang terjadi secara alami memiliki struktur berongga (3x3) dengan ukuran pori 6,9 Å. Mangan oksida jenis ini dapat disintesis dari prekursor *birnessite* melalui metode refluks. Pertukaran kation K^+ dalam interlayer *birnessite* dapat digantikan dengan ion Mg^{2+} untuk menghasilkan Mg-*birnessite*, yang dapat dikonversi menjadi *todorokite* melalui kalsinasi. Produk yang dihasilkan dikarakterisasi dengan *X-ray Powder diffraction* (XRD) untuk menentukan fasa, kristalinitas dan kemurnian. Data dari *Absorption Atomic Spectroscopy* (AAS) menunjukkan bahwa pergantian ion K^+ dengan Mg^{2+} mencapai 70,63% pada waktu kontak 14 jam. Analisis *todorokite* dilakukan dengan waktu kontak yang berbeda yaitu 18, 20 dan 24 jam. Hasil dari XRD menunjukkan bahwa fasa utama yang terbentuk adalah *birnessite* dengan *todorokite* sebagai produk minor yang diperoleh pada waktu reaksi 20 jam.

Katakunci: *Todorokite*, *birnessite*, mangan oksida, refluks.

PENDAHULUAN

Todorokite adalah salah satu mineral mangan oksida yang banyak terdapat dalam deposit bijih mangan, proses pelapukan batuan, tanah dan sedimen. Mineral *todorokite* merupakan komponen penting yang berlimpah di dasar laut berupa *manganese nodule*. *Todorokite* pertama kali ditemukan dipertambangan Todoroki Jepang pada tahun 1934, mineral *todorokite* yang ditemukan ini memiliki sifat-sifat yang menarik sehingga menyebabkan ketertarikan para ahli kimia untuk menelitinya.

Todorokite memiliki struktur berongga yang stabil sehingga dapat digunakan sebagai ayakan molekul. Kemampuan tukar kation yang baik dari *todorokite* menyebabkan *todorokite* memiliki peranan penting dalam mempertahankan kesetimbangan logam berat di lautan dan sistem perairan. Selain itu *todorokite* memiliki aplikasi sebagai absorben, material dalam baterai lithium dan katalis. Aplikasi *todorokite* sebagai katalis disebabkan karena pada permukaan *todorokite* memiliki situs asam Lewis dan Bronsted. Hal ini menyebabkan aktifitas dan selektifitas *todorokite* sebagai katalis lebih baik sehingga banyak digunakan dalam industri, seperti aplikasi *todorokite* sebagai katalis dalam reaksi oksidasi (Vileno dkk., 1999) dan dehidrogenasi dari NH_3 , CO dan etanol (Zhou dkk., 1998).

Mineral *todorokite* memiliki tingkat kristalinitas rendah dan bercampur dengan mineral lain seperti mineral mangan oksida, oksida besi dan lempung. Hal ini menyebabkan mineral *todorokite* sulit untuk dikarakterisasi serta memiliki kandungan yang rendah sehingga sulit untuk dipisahkan.

Berdasarkan latar belakang tersebut perlu dilakukan sintesis di laboratorium untuk memperoleh jenis mangan oksida *todorokite* yang murni.

Umumnya *todorokite* dapat disintesis melalui prekursor mangan oksida berlapis yaitu *birnessite*. Preparasi *birnessite* dapat dilakukan dengan berbagai metode seperti metode sol-gel, hidrotermal dan refluks. *Todorokite* dalam penelitian ini disintesis via *birnessite* menggunakan metode keramik-refluks. Sejauh ini belum ada laporan mengenai sintesis *todorokite* melalui metode keramik yang kemudian akan dilanjutkan untuk sintesis *todorokite* melalui metode refluks. Preparasi awal *birnessite* yang berbeda diharapkan menghasilkan *todorokite* dengan sifat-sifat yang berbeda dengan *todorokite* yang pernah dilaporkan sebelumnya.

METODE PENELITIAN

a. Alat dan bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah XRD (Difraktometer PHILIPS PW 1710 BASED) dan Spektroskopi Serapan Atom (Shimadzu tipe AA 7000). Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Maltosa (Merck), KMnO_4 (Merck), MgCl_2 (Merck), HCl pekat (Merck), reagen HClO_4 , kertas saring whatman no.42, akuabides dan *distilled deionized water* (DDW).

b. Sintesis mangan oksida K-*birnessite*

Sintesis mangan oksida dengan menggunakan prekursor KMnO_4 dan maltosa melalui metode keramik ini telah dilakukan sebelumnya oleh

Lianjar (2012). Hasil dari penelitiannya menghasilkan mangan oksida *birnessite* dengan perbandingan mol optimum KMnO_4 dan maltosa yaitu 3:1 yang dikalsinasi pada suhu 700°C selama 7 jam.

KMnO_4 dan maltosa masing-masing digerus halus dalam lumpang yang berbeda dan diayak menggunakan ayakan berukuran 200 mesh. Sebanyak 37,9282 gram (0,24 mol) KMnO_4 dan 28,8256 gram (0,08 mol) maltosa yang telah halus dicampurkan dalam satu lumpang hingga terbentuk campuran yang homogen. Campuran tersebut dikalsinasi pada temperatur 700°C selama 7 jam. Produk yang terbentuk dihaluskan, dicuci dengan HCl 0,1 N dan akuabides secara bergantian. Filtrat dari proses pencucian produk dianalisis secara kualitatif menggunakan reagen HClO_4 untuk mengetahui adanya ion K^+ didalam filtrat yang ditandai dengan terbentuknya endapan putih KClO_4 . Produk dikeringkan didalam oven pada temperatur 110°C untuk dikarakterisasi. *K-birnessite* hasil sintesis dikontakkan dengan MgCl_2 pada waktu kontak 14 jam untuk menghasilkan *Mg-birnessite*.

c. Konversi *Mg-birnessite* menjadi *odorokite*

K-birnessite hasil sintesis dikontakkan dengan MgCl_2 sambil diaduk selama 14 jam untuk menghasilkan *Mg-birnessite*. *Mg-birnessite* yang dihasilkan didispersikan dalam 90 mL DDW, suspensi yang terbentuk dipindahkan ke dalam labu leher tiga kemudian direfluks disertai dengan proses pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* selama 18 jam. Hasil produk yang telah direfluks didinginkan pada suhu kamar, kemudian dicuci dengan DDW dan

dilakukan pengeringan pada suhu 110°C untuk dikarakterisasi menggunakan XRD. Dengan cara yang sama proses refluks divariasikan selama 18 jam, 20 jam dan 24 jam.

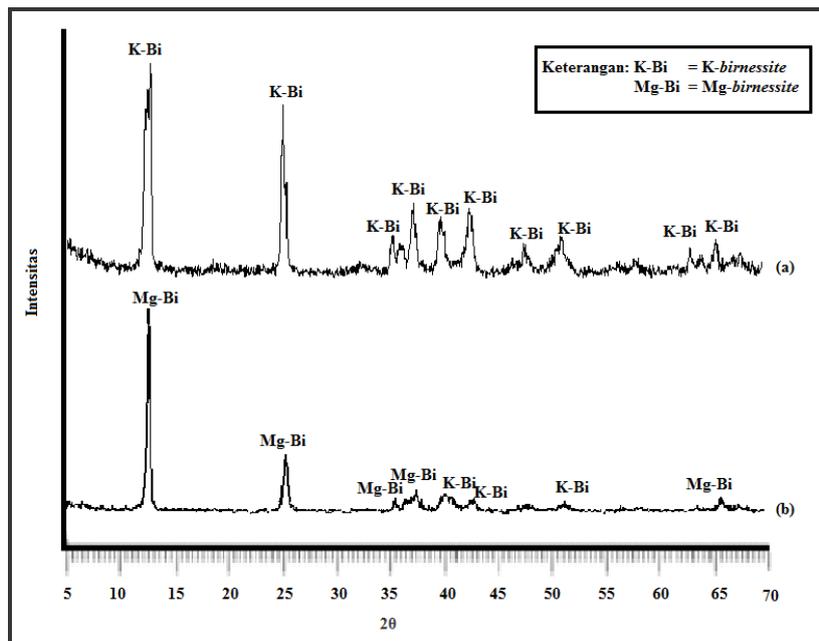
d. Karakterisasi mangan oksida

Mangan oksida yang dihasilkan diidentifikasi dengan menentukan tingkat kristalinitas dan kemurnian dengan diraksi sinar-X. Data diambil menggunakan difraktometer sinar-X PHILIPS PW 1710 BASED dengan sumber radiasi $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54060$ dan 1.54439 \AA), kecepatan scan $1^\circ/0,05$ detik, dan sudut 2θ awal dan akhir dari $5-80^\circ$. Pertukaran kation pada interlayer *birnessite* dianalisis dengan SSA Shimadzu tipe AA 7000.

HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Sintesis dan karakterisasi mangan oksida *K-birnessite* dan *Mg-birnessite*

Mangan oksida hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X untuk mengetahui jenis mangan oksida yang dihasilkan. Pola difraksi sinar-X Gambar 1.a menunjukkan adanya *K-birnessite* yang muncul pada sudut 2θ dengan intensitas tertinggi pada $12,573^\circ$ dan $25,273^\circ$ yang juga didukung pada sudut 2θ $35,494^\circ$, $36,218^\circ$, $40,072^\circ$, $42,703^\circ$, $51,245^\circ$, $63,290^\circ$ dan $65,665^\circ$. Hasil difraktogram menunjukkan bahwa mangan oksida yang dihasilkan merupakan jenis *K-birnessite* yang sesuai dengan difraktogram standar yaitu JCPDS. Difraktogram mangan oksida *K-birnessite* hasil sintesis ini juga memiliki pola difraktogram yang sama dengan penelitian yang dilakukan



Gambar 1. Difraktogram XRD dari (a) *K-birnessite* dan (b) *Mg-birnessite*

oleh Kamimura dkk. (2011) dengan sudut 2θ pada $12,5^\circ$, $25,1^\circ$, $36,4^\circ$, $38,5^\circ$, $41,2^\circ$ dan $44,6^\circ$ yang spesifik untuk *K-birnessite*.

Pertukaran kation *K-birnessite* bertujuan untuk menghasilkan *Mg-birnessite*. Karakterisasi dengan difraksi sinar-X dilakukan untuk melihat pembentukan *Mg-birnessite* yang dihasilkan. Hasil difraksi sinar-X menunjukkan adanya puncak yang spesifik untuk *Mg-birnessite* pada sudut 2θ dengan intensitas tertinggi pada $12,781^\circ$ dan $25,449^\circ$, pembentukan *Mg-birnessite* ini juga didukung pada sudut 2θ $35,561^\circ$, $36,635^\circ$ dan $65,839^\circ$ (Gambar 1.b). Spektrum ini menunjukkan telah terjadi transformasi dari *K-birnessite* menjadi *Mg-birnessite*. Namun, *Mg-birnessite* yang dihasilkan masih bercampur dengan *K-birnessite* yang diketahui dari munculnya puncak dengan intensitas yang rendah pada sudut 2θ $40,195^\circ$, $42,898^\circ$ dan $51,303^\circ$.

b. Konversi *Mg-birnessite* menjadi *todorokite*

K-birnessite dikontakkan dengan $MgCl_2$ pada waktu kontak 14 jam yang kemudian dikonversikan menjadi *todorokite* melalui metode refluks. Pola XRD mangan oksida hasil sintesis melalui metode refluks dengan variasi waktu reaksi 18, 20 dan 24 jam ditunjukkan pada Gambar 2. Gambar 2.a merupakan mangan oksida hasil refluks 18 jam yang menunjukkan bahwa telah terbentuk *todorokite*, namun dengan intensitas yang rendah. Intensitas rendah dari pembentukan *todorokite* ini ditunjukkan dengan munculnya puncak pada sudut 2θ $37,718^\circ$, $38,288^\circ$, $40,359^\circ$, $43,341^\circ$, $60,103^\circ$ dan $65,437^\circ$. Spektrum menunjukkan mangan oksida yang dihasilkan masih dalam bentuk *birnessite* yang ditunjukkan munculnya puncak dengan intensitas tertinggi pada sudut 2θ $12,157^\circ$ dan $24,645^\circ$ yang khas untuk *K-birnessite* dan pada sudut 2θ

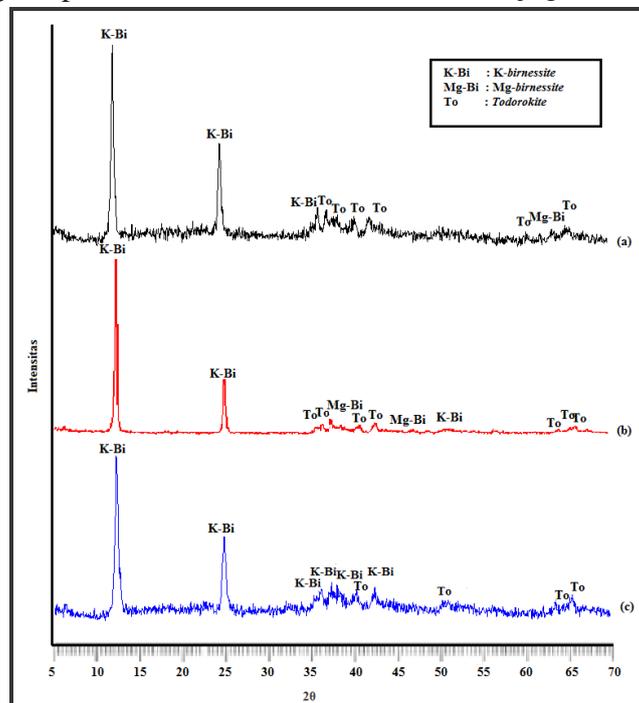
64,955° menunjukkan adanya *Mg-birnessite*.

Gambar 2.b merupakan difraktogram XRD dari mangan oksida hasil sintesis dengan lama waktu refluks 20 jam. Hasil difraktogram XRD menunjukkan *todorokite* yang dihasilkan muncul dengan intensitas rendah pada sudut 2θ 36,454°, 37,439°, 40,601°, 42,537°, 63,785°, 65,763° dan 67,132°. Namun, difraktogram hasil difraksi sinar-X masih dominan pada *K-birnessite* yang ditandai dengan munculnya puncak pada sudut 2θ 12,605°, 25,081° dan 51,108°. Selain *K-birnessite* juga terdapat *Mg-birnessite* yang muncul pada sudut 2θ 35,839° dan 47,019°.

Gambar 2.c merupakan difraktogram XRD dari mangan oksida hasil sintesis dengan lama waktu refluks 24 jam. Spektrum yang dihasilkan menunjukkan masih dominan terhadap *K-birnessite* yang dapat dilihat dari

adanya puncak dengan intensitas yang tinggi pada bidang 2θ 12,298° dan 24,846° kemudian juga terdapat puncak pendukung pada sudut 2θ 35,642°, 36,149° dan 37,365°. Puncak *todorokite* muncul pada sudut 2θ , 40,229°, 50,931°, 64,397° dan 65,414° dengan intensitas puncak yang rendah.

Hasil difraktogram XRD menunjukkan bahwa mangan oksida *todorokite* yang dihasilkan memiliki tingkat kristalinitas dan kemurnian yang rendah. Hal ini disebabkan karena suhu dalam sintesis melalui metode refluks hanya sekitar 80-88°C sedangkan pada penelitian yang dilakukan oleh Xionghan dkk. (2004) suhu refluks yang digunakan mencapai 140°C. Akibat suhu yang masih relatif rendah, maka migrasi tidak berjalan sempurna dan pembentukan mangan oksida *todorokite* juga tidak murni.



Gambar 2. Difraktogram XRD pengaruh waktu refluks terhadap pembentukan mangan oksida *todorokite* (a) mangan oksida hasil sintesis melalui refluks 18 jam, (b) 20 jam, dan (c) 24 jam

KESIMPULAN

Hasil dari penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa Mangan oksida *todorokite* hasil sintesis berhasil disintesis. Dengan waktu kontak pertukaran kation *K-birnessite* menjadi *Mg-birnessite* adalah 14 jam. Pola difraksi sinar-X yang dilakukan pada variasi waktu refluks 18, 20 dan 24 jam menunjukkan bahwa *todorokite* yang disintesis memiliki tingkat kristalinitas yang rendah dan bercampur dengan mangan oksida *K-birnessite* dan *Mg-birnessite*. Hal ini disebabkan karena penggunaan suhu yang rendah.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Bapak Prof. Dr. H. Amir Awaluddin M.Sc dan Ibu Pepi Helza Yanti M.Si sebagai dosen pembimbing yang selalu memberikan arahan, saran dan kritikan dalam penulisan karya ilmiah ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Kamimura, A., Nozaki, Y., Ishikawa, S., Inoue, R., dan Nakayama, M. 2011. *K-birnessite MnO₂: a new selective oxidant for benzylic and allylic alcohols. Tetrahedron Letters* 52: 538–540.
- Lianjar, E.F. 2012. *Sintesis Mangan Oksida Birnessite dari Maltosa dan KMnO₄ dengan Metoda Keramik. Skripsi. Pekanbaru: FMIPA-Universitas Riau.*
- Vileno, E., Zhou, H., dan Zhang, Q. 1999. *Synthetic todorokite produced by microwave*

heating an active oxidation catalyst. J. of Catalyst. 187: 285-297.

- Xionghan, F., Fan, L., Wenfeng, T., Xiangwen, L., dan Hongqing, H. 2004. *Synthesis of todorokite by refluxing process and its primary characteristics. D earth sciences.* Vol.47, No. 8: 760-768.
- Zhou, H., Wang, J.Y., dan Chen, X. 1888. *Studies of oxidative dehydrogenation of ethanol over manganese oxide octahedral molecular sieve catalyst, Microporous and Mesoporous Materials.* 21: 315-324.