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

Afra Juwita, Amir Awaluddin, Akmal Muchtar

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

ABSTRACT

Todorokite is a family of tunneled manganese oxide with 3x3 tunnel framework. It could be prepared through a precursor *Mg-birnessite* by reflux method. In this study, *K-birnessite* was prepared by ceramic routes using glucose as reducing agent. *K-birnessite* was then ion-exchanged with Mg^{2+} to form *Mg-birnessite*. The typical reaction conditions for ion-exchanged K^+ with Mg^{2+} were as follows: contact times of 10, 12, 14, 16 and 18 hours with 16 hours for the optimum replacement ion K^+ with ion Mg^{2+}. The total replacement of ion K^+ by ion Mg^{2+} was 94,32%. Data from the X-ray diffraction pattern showed the formation of *todorokite* at 2Θ = 9,02º with *d-spacing* 9,79Å, but the peak for *K-birnessite* also appeared at an angle 2Θ = 12,57º with *d-spacing* 7,03Å. Thermal analysis of *Mg-birnessite* was observed by TG-DTA curve that showed the weight loss of *Mg-birnessite* about 20%. DTA curve also showed endotermic peak at 900ºC, which indicated the transformation phase from layered to tunneled structure.

Keywords :*todorokite, birnessite, d-spacing*

ABSTRAK

Todorokite merupakan salah satu mangan oksida berongga dengan ukuran rongga 3x3. *Todorokite* dapat disintesis melalui prekursor yaitu *Mg-birnessite* dengan metode refluks. Pada penelitian ini, *K-birnessite* disintesis dengan metode keramik menggunakan reduktor glukosa. *K-birnessite* dilakukan pertukaran kation dengan ion Mg^{2+} untuk membentuk *Mg-birnessite.* Kondisi reaksi untuk pertukaran ion K^+ dengan ion Mg^{2+}: waktu kontak 10, 12, 14, 16 dan 18 jam, dengan waktu kontak optimum pada 16 jam. Total pergantion ion K^+ oleh Mg^{2+} adalah 94,32%. Pola difraksi sinar-X menunjukkan puncak sampel *todorokite* berada pada sudut 2Θ 9,02º dengan *d-spacing* 9,79Å, namun masih terdapat puncak *K-birnessite* pada sudut 2Θ 12,57º dengan *d-spacing* 7,03Å. Analisis termal *Mg-birnessite* diamati melalui kurva TG-DTA. Kurva TGA menunjukkan bahwa *Mg-birnessite* mengalami penurunan berat sebesar 20%. Kurva DTA menunjukkan puncak endotermis

pada temperatur mencapai 900ºC. Hal ini menunjukkan terjadinya transformasi fasa dari struktur berlapis menjadi struktur berongga.

Katakunci : *todorokite, birnessite , d-spacing*

PENDAHULUAN

Todorokite merupakan mangan oksida yang banyak terdapat pada deposit bijih mangan dan juga merupakan komponen penting yang terdapat di dasar laut. *Todorokite* memiliki struktur berongga yang stabil sehingga dapat digunakan sebagai ayakan molekul. Selain itu, kemampuan tukar kationnya memegang peranan penting dalam mempertahankan kesetimbangan logam berat yang ada di lautan. Keunggulan lain yang dimilikinya dapat digunakan sebagai absorben, material dalam baterai litium dan katalis asam. Sifat katalis ini didukung oleh situs asam Lewis dan Bronsted pada permukaan *todorokite* yang berperan dalam proses oksidasi, dehidrogenasi, reaksi polimerisasi dan isomerisasi (Xionghan dkk., 2004).

Kelimpahan mineral *todorokite* sangat sedikit di alam dan tingkat kristalinitasnya rendah sehingga sulit untuk dikarakterisasi dengan sinar-X serta bercampur dengan mineral lainnya sehingga sulit untuk dipisahkan. Oleh sebab itu, untuk mendapatkan mangan oksida *todorokite* perlu dilakukan proses sintesis di laboratorium.

Umumnya, *todorokite* disintesis melalui *birnessite* yaitu suatu mangan oksida berlapis. Preparasi *birnessite* banyak dilakukan dan dapat dibuat dengan berbagai metode seperti sol-gel, keramik, hidrotermal dan *microwave*. Sejauh ini belum ada laporan mengenai sintesis *todorokite* via *birnessite* menggunakan metode keramik-refluks, oleh sebab itu pada penelitian ini peneliti telah mensintesis *birnessite* melalui metode keramik yang kemudian dilanjutkan dengan sintesis *todorokite* dengan metode refluks. Diharapkan dengan sintesis awal *birnessite* yang berbeda maka *todorokite* yang terbentuk memiliki sifat-sifat yang berbeda dengan *todorokite* yang pernah dilaporkan selama ini.

METODE PENELITIAN

a. Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah XRD (Difraktometer PHILIPS PW 3710 BASED), TG-DTA (Perkin Elmer), Spektroskopi Serapan Atom (tipe AA 7000). Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu $KMnO_4$ (Merck), D-Glukosa (Merck), $MgCl_2$ (Merck), HCl pekat (Merck), reagen $HClO_4$,kertas saring Whatman No.42, akuabides dan *deionized water*.

b. Sintesis *K-birnessite*

Sintesis mangan oksida dengan menggunakan prekursor $KMnO_4$ dan glukosa dengan metode keramik ini telah dilakukan sebelumnya oleh Novera (2012) menghasilkan mangan oksida *birnessite* dengan perbandingan mol optimum $KMnO_4$ dan glukosa yaitu 3:1 yang dikalsinasi pada suhu 700^oC selama 7 jam (Novera, 2012).

$KMnO_4$ dan glukosa masing-masing digerus halus dalam lumpang yang berbeda dan diayak menggunakan ayakan berukuran 200 mesh. Reaktan yang digunakan adalah yang lolos pada 200 mesh. Sebanyak 47,4 gram (0,3 mol) $KMnO_4$ dan 18 gram (0,1 mol) glukosa yang telah halus dicampurkan dalam satu lumpang hingga terbentuk campuran yang homogen. Campuran tersebut dikalsinasi pada temperatur 700^oC selama 7 jam. Produk yang terbentuk 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 padatan dikeringkan didalam oven pada temperatur 105^oC.

c. Sintesis *Mg-birnessite*

K-birnessite ditimbang sebanyak 3 gram dan didispersikan kedalam 1mol/L larutan $MgCl_2$ sebanyak 60 mL. Campuran diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 10 jam. *Birnessite* yang telah dikontakkan dengan ion Mg^{2+}disaring, kemudian filtratnya diukur dengan SSA untuk menentukan konsentrasi ion Mg^{2+} yang tersisa dan ion K^+ yang tergantikan. *Mg-birnessite* yang telah disaring dan dicuci dengan *deionized water* diberi perlakuan berbeda. Pertama, *Mg-birnessite* dikeringkan pada suhu 105ºC untuk menentukan stabilitas termalnya menggunakan TG-DTA, kemudian sampel *Mg-birnessite* yang lain dikeringkan didalam oven pada suhu 140ºC selama 12 jam untuk dianalisis dengan difraksi sinar-X. Kedua, *Mg-birnessite* yang tidak dikeringkan didalam oven digunakan sebagai prekursor untuk sintesis *todorokite*. Dengan cara yang sama, dilakukan variasi waktu kontak selama 12 jam, 14 jam, 16 jam dan 18 jam.

d. Konversi *Mg-birnessite* melalui metode refluks

Mg-birnessite didispersikan kedalam 90 mL *deionized water*. Suspensi yang terbentuk dipindahkan kedalam labu leher tiga kemudian direfluks sambil terus diaduk menggunakan *magnetic strirer* selama 18 jam. Setelah itu, suspensi didinginkan pada suhu ruang, dicuci dengan *deionized water* dan dikeringkan didalam oven pada suhu 105ºC. Dengan cara yang sama, dilakukan variasi proses refluks selama 20 jam dan 24 jam.

e. Karakterisasi Mangan Oksida

Penentuan tingkat kemurnian dan tingkat kristalinitas mangan oksida hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X. Data diperoleh menggunakan difraktometer sinar-X PHILIPS PW1710 BASED. Kondisi peralatan diatur sebagai berikut:

Sudut 2θ awal	: 10^o
Sudut 2θ akhir	:70^o
Kecepatan scan	:1^o/0,05 detik
Sumber radiasi	:Kα Cu

f. Analisis termal *Mg-birnessite*

Mangan oksida *Mg-birnessite* hasil sintesis ditentukan stabilitas termalnya menggunakan TG-DTA. Sampel diambil sebanyak 11,288 mg dan analisis dilakukan dengan kecepatan suhu

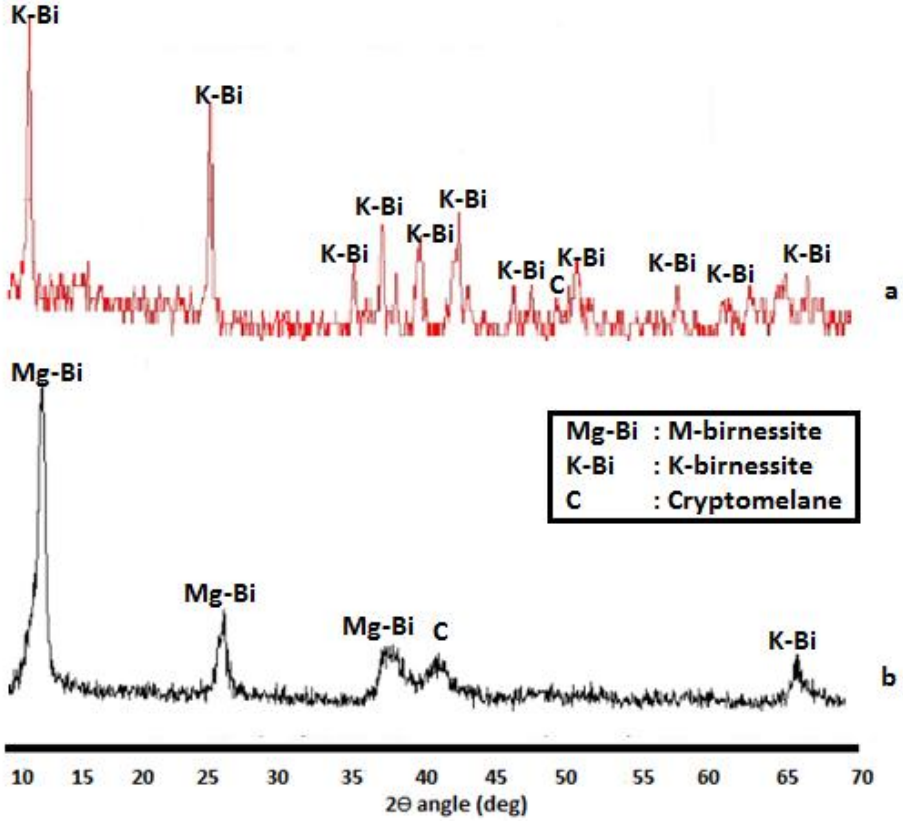
10ºC/menit dari suhu 25ºC-900ºC pada atmosfer nitrogen.

HASIL DAN PEMBAHASAN

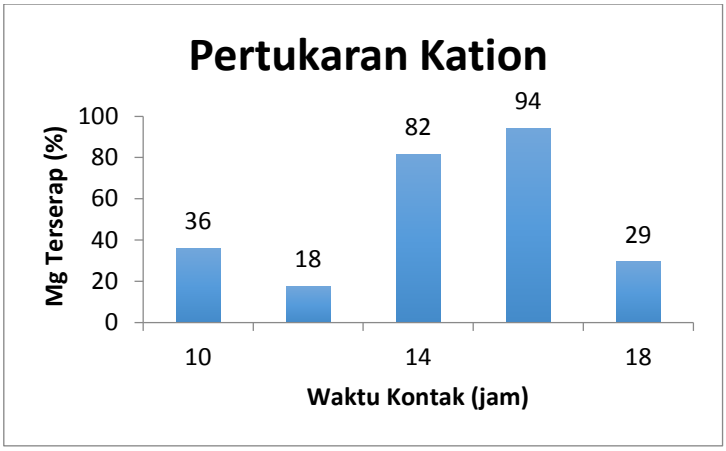
a. Sintesis dan karakterisasi mangan oksida *K-birnessite* dan *Mg-birnessite*

Pola difraksi sinar-X dari *K-birnessite* dengan *Mg-birnessite* terlihat pada Gambar 1. Pada penelitian ini puncak khas untuk mangan oksida *K-birnessite* dengan intensitas tertinggi ditunjukkan pada sudut 2Θ dan *d-spacing* 12,5420º (7.05) ; 25,2005º (3.53) dan dengan intensitas yang rendah pada 37,2724º (2.41); 39,8007º (2.26); 42,6590º (2.11) ; 47,7565º (1.90) ; 67,2202º (1.39), namun terdapat puncak mangan oksida *cryptomelane* dengan intensitas yang rendah pada sudut 2Θ dan *d-spacing* 49,5558 (1.83).

Puncak khas untuk mangan oksida *Mg-birnessite* dengan intensitas tertinggi yang ditunjukkan pada sudut 2Θ dan *d-spacing* 12,619º (7.00); 25,447º (3.49) dan dengan intensitas yang rendah pada sudut 2Θ dan *d-spacing* 36,789º (2.44). Namun terdapat puncak mangan oksida berongga yaitu *cryptomelane* dengan intensitas yang rendah pada sudut 2Θ dan *d-spacing* 40,345º (2.23) dan puncak mangan oksida *K-birnessite* pada sudut 2Θ dan *d-spacing* 65,771º (1.42).



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X (a) *K-birnessite* (b) *Mg-birnessite*



Gambar 2. Grafik Pertukaran Kation

b. Pertukaran kation

Mangan oksida *K-birnessite* dilakukan reaksi pertukaran kation dengan $MgCl_2$ 1M dengan variasi waktu kontak yaitu 10 jam, 12 jam, 14 jam, 16 jam dan 18 jam. Gambar 2. ditunjukkan bahwa Mg terserap tertinggi sekitar 94% padawaktu kontak 16 jam dan Mg terserap paling rendah pada waktu kontak 12 jam. Waktu kontak 18 jam, Mg terserap mengalami penurunan karena ion Mg yang terserap terlepas di *interlayer birnessite.*

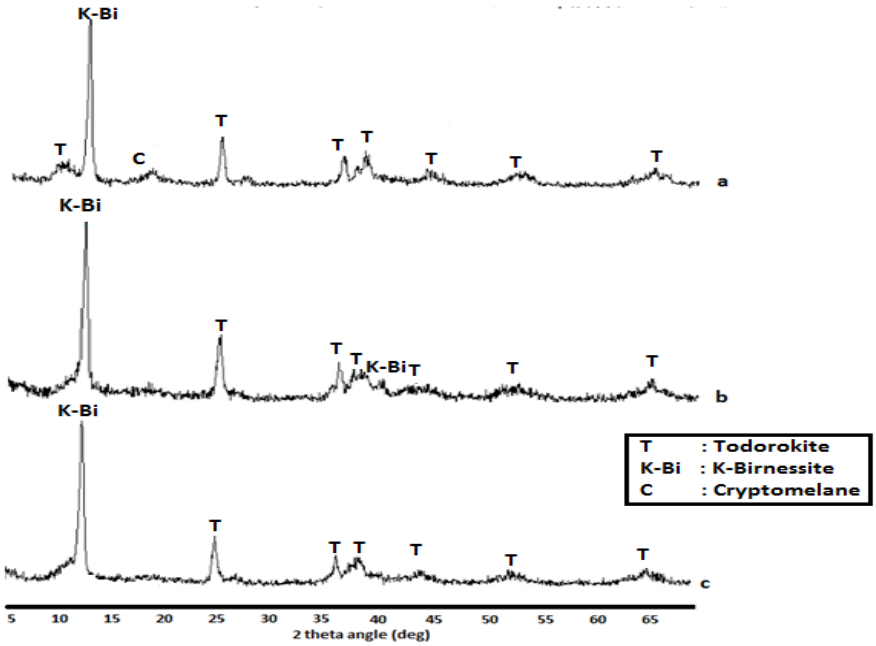
c. Konversi *Mg-birnessite* melalui metode refluks

Pola difraksi sinar-X mangan oksida yang disintesis dengan variasi lama proses refluks ditunjukkan pada Gambar 3(a). Pada penelitian ini puncak khas untuk mangan oksida yang direfluks selama 18 jam dengan intensitas yang tinggi ditunjukkan pada sudut 2Ɵ dan *d-spacing* 24,997º (3.55) dan intensitas yang rendah pada 9,021º (9.79) ; 36,440º (2.46) ; 38,497º (2.33) ; 44,353º (2.04) ; 53,495º (1.71) dan 64,895º (1.43). Namun, masih terdapat puncak mangan oksida*K-birnessite* dengan intensitas tertinggi pada 12,578º (7.03), selain itu pada 17,769º (4.98) menunjukkan puncak *cryptomelane*.

Pada Gambar 3(b) puncak khas untuk mangan oksida yang direfluks selama 20 jam dengan intensitas yang tinggi ditunjukkan pada sudut 2Ɵ dan *d-spacing* 25,125º (3.54) dan intensitas yang rendah pada 36,305º (2.47); 38,311º (2.34); 43,756º (2.06) ; 53,005º (1.72) dan 65,662º (1.42). Namun, masih terdapat puncak mangan oksida *K-birnessite* dengan intensitas tertinggi pada 12,571º (7.03) dan intensitas yang rendah pada 40,005º (2.25).

Pada Gambar 3(c) puncak khas untuk mangan oksida yang direfluks selama 24 jam dengan intensitas yang tinggi ditunjukkan pada sudut 2Ɵ dan *d-spacing* 25,059º (3,55) dan intensitas yang rendah pada 36,475º (2.46) ; 38,556º (2.33) ; 44,559º (2.03) dan 65,458º (1.42). Namun, masih terdapat puncak mangan oksida *K-birnessite* dengan intensitas tertinggi pada 12,585º (7.02).

Konversi *Mg-birnessite* menjadi *todorokite* dipengaruhi oleh temperatur reaksi. Berdasarkan pola difraksi sinar-X dari mangan oksida hasil refluks menunjukkan bahwa ada sedikit perbedaan berdasarkan puncak yang terbentuk. Mangan oksida hasil refluks berupa mangan oksida *todorokite* namun masih terdapat *K-birnessite* dengan intensitas yang tinggi. Peneliti Xionghan dkk. (2004) telah berhasil mensintesis *todorokite* dengan melakukan variasi waktu refluks yaitu 2 jam, 6 jam, 8 jam dan 24 jam.

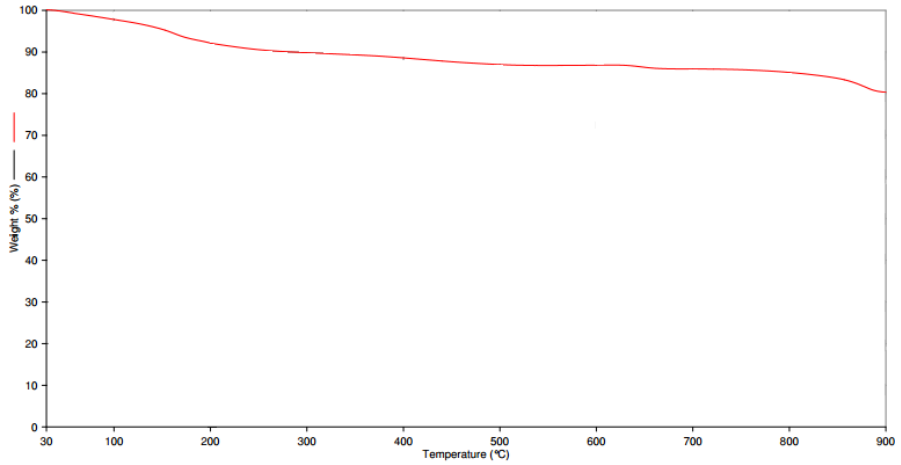


Gambar 3. Pola Difraksi Sinar-X mangan oksida hasil refluks (a) 18 jam(b) 20 jam (c) 24 jam

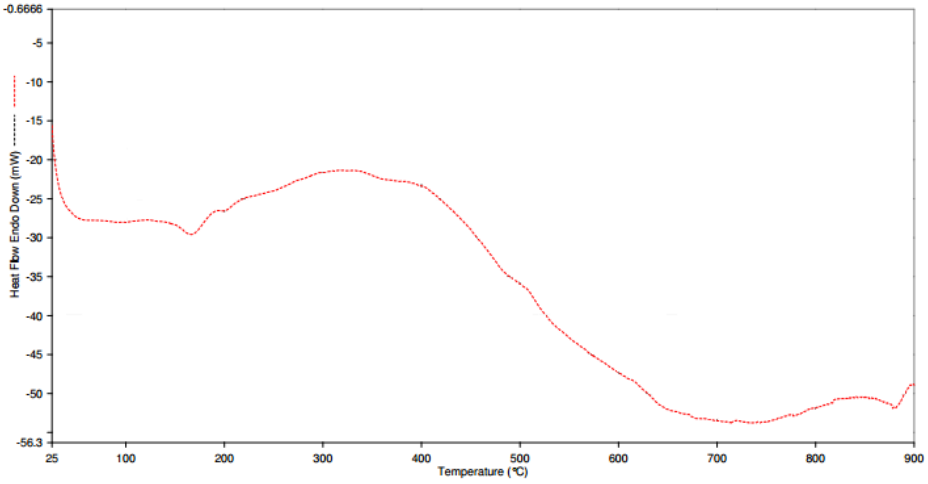
Konversi *Mg-birnessite* menjadi *todorokite* dipengaruhi oleh temperatur reaksi. Berdasarkan pola difraksi sinar-X dari mangan oksida hasil refluks menunjukkan bahwa ada sedikit perbedaan berdasarkan puncak yang terbentuk. Mangan oksida hasil refluks berupa mangan oksida *todorokite* namun masih terdapat *K-birnessite* dengan intensitas yang tinggi. Peneliti Xionghan dkk. (2004) telah berhasil mensintesis *todorokite* dengan melakukan variasi waktu refluks yaitu 2 jam, 6 jam, 8 jam dan 24 jam. Menurut Xionghan dkk. (2004) semakin lama proses refluks maka akan semakin tinggi tingkat kristalinitas *todorokite.* Namun hal ini tidak terlalu berpengaruh terhadap tingkat kristalinitas *todorokite* yang diperoleh. Parameter yang mempengaruhi hasil penelitian ini adalah temperatur reaksi pada proses refluks yang masih rendah. Xionghan dkk. (2004) menggunakan temperatur 140ºC dalam proses refluks sedangkan pada penelitian ini proses refluks hanya mencapai suhu ±80ºC, sehingga proses konversi *Mg-birnessite* menjadi *todorokite* tidak optimal dengan intensitas *todorokite* yang masih rendah.

d. Analisis Termal *Mg-birnessite*

Analisis termal suatu padatan sangat tergantung pada kation interlayernya. Berdasarkan Gambar 4 terjadi penurunan berat sekitar 20% dari *Mg-birnessite.* Berdasarkan Gambar 5 terbentuk puncak endotermis pada rentang suhu 30-100ºC, 100-200ºC dan 800-900ºC. Penurunan berat suatu material bergantung terhadap proses dehidrasi, dekomposisi serta terjadinya transformasi fasa. Proses yang terjadi karena pengaruh pemanasan diamati dalam beberapa tahapan. Pertama, penurunan kurva TG sekitar 10% pada rentang suhu 30-200ºC terdapat dua puncak endotermis yang lemah yang menandakan terjadinya evaporasi molekul air yang teradsorpsi pada permukaan dan air kristal. Kedua, penurunan kurva TG sekitar 5% pada rentang suhu 300-600ºC terjadi penurunan cukup tajam yang menunjukkan mulai terdekomposisinya mangan oksida yang sesuai dengan hasil penelitian Luo dkk. (2008) yang menyatakan bahwa mangan oksida berlapis terdekomposisi pada temperatur dibawah 400ºC. Ketiga, penurunan kurva TG sekitar 5% pada rentang suhu



Gambar 4. Kurva TGA *Mg-birnessite*



Gambar 5. Kurva DTA *Mg-birnessite*

800-900ºC terdapat puncak endotermis lemah yang menandakan terjadinya perubahan fasa. Menurut Prieto dkk. (2003) puncak endotermis pada temperatur yang tinggi disebabkan karena pembentukan fasa yang metastabil dan terbentuknya suatu material dengan struktur berongga.

KESIMPULAN

Mangan oksida *todorokite* berhasil disintesis namun mengalami *partial decomposition*. Waktu kontak optimum pertukaran kation *K-birnessite* menjadi *Mg-birnessite* yang diperoleh adalah 16 jam dengan persentase Mg yang terserap adalah 94,32%. Pola difraksi sinar-X menunjukkan bahwa *todorokite* yang disintesis memiliki tingkat kristalinitas dan tingkat kemurnian yang rendah dan masih terdapat mangan oksida *K-birnessite.* Stabilitas termal *Mg-birnessite* menunjukkan pada temperatur mendekati 900ºC terjadi transformasi fasa dari berlapis menjadi berongga yang ditandai dengan puncak endotermis.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada bapak Prof. Dr. Amir Awaluddin, M.Sc dan bapak Drs. Akmal Muchtar,M.S sebagai pembimbing yang banyak memberikan arahan, kritikan dan saran dalam penulisan karya ilmiah.

DAFTAR PUSTAKA

Luo, J., Zhang, Q., Martinez,J.G. dan Suib, S.L. 2008. Adsorption and acid properties, reversible lattice oxygen evolution and catalytic mechanism of cryptomelane-type manganese oxides as oxidation catalysts. *J.American Chemical Society.* 130 : 3198 -32007.

Novera, L. 2012. Sintesis dan Karakterisasi Mangan Oksida Tipe *Birnessite* dari $KmnO_4$ dan Glukosa dengan Metode Keramik. *Skripsi.* FMIPA-UR, Pekanbaru.

Prieto O., Del Arco M. dan Rives V. 2003. Structural evolution upon heating of sol-gel prepared birnessites. *J. Thermochimica Acta*. 401: 95-109.

Xionghan, F., Fan, F., Wenfeng, T., Xiangwen, L. dan Hongqing, H. 2004. Synthesis of todorokite by refluxing process and its primary characteristics. *J. D. Earth Science*. 47 : 760-768.