

SINTESIS MANGAN OKSIDA TIPE BIRNESSITE DENGAN METODE KERAMIK

Amir Awaluddin¹, Muhdarina,¹Prasetya², Linda Novera¹, Meri Sriwahyuni¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Riau

²Program Studi Kimia, Fakultas MIPA dan Kesehatan, Universitas Muhammadiyah Riau

Email: amirawaluddin01@gmail.com

ABSTRACT

Manganese oxide material have been studied extensive lydue to their potential applications in a wide variety of areas. This leads to a searchfor novel methods, which are more efficient and environmentally friendly with desired properties to synthesize these materials. This paper reports the novel synthesis of layered manganese oxide with birnessite-type structure using ceramic method. The effect of synthetic parameters such as reductant types, mol rasio of precursor, reaction temperatura and reaction time were studied to optimize the product. As-synthesized products were characterized using X-ray diffraction to determine their structure, phases and crystallinity, while SEM wasusedto determine their morphology. Other characterization includes Gas Sorption Analyzer (GSA) forsurface area and FT-IR foracidity. There sultsindicated that both reductants (Glucose and fructose) led to the formation of birnessite with different purityde pending the condition of reaction. For glucose as reducing agent, the optimum conditions with desired properties were as follows; KMnO_4 :glukosa (3 : 1), calcination temperatura of 700°C for 7 hours. The birnessite obtained has the following properties such as flat appereance, particleize of 0.3-2 μm , and surface area of 2,6515 m^2/gram . On the other hand, fructose produced the optimum condition with mol rasio of KMnO_4 :fruktosa (3 : 1), calcination temperature of 500°C and reaction time of 5 hours with the following properties of birnessite: particlesize of 2,5 – 5 μm , surface area of 2,5781 m^2/gram , and acidicsites, Lewis site at 1460 cm^{-1} and Bronstedsite at 1640 cm^{-1} .

Key Words: *Manganese oxide, ceramic, birnessite, reducing agent, characterization.*

ABSTRAK

Aplikasi mangan oksida yang semakin berkembang mendorong penelitian pada pencarian metode baru sintesis yang lebih efektif, ramah lingkungan, dan kualitas material yang baik. Pada penelitian ini, sintesis mangan oksida tipe berlapis (birnessite) telah berhasil dilakukan menggunakan metode keramik. Optimalisasi kondisi sintesis diketahui melalui variasi jenis reduktor, variasi rasio mol prekursor, suhu, dan waktu kalsinasi. Karakterisasi mangan oksida terdiri dari struktur dan kemurnian, morfologi, luas permukaan, serta sifat asam, dianalisis dengan X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Gas Sorption Analyzer (GSA) serta spektrofotometer FT-IR. Hasil penelitian menggunakan metode keramik menunjukkan kecenderungan pembentukan birnessite untuk semua jenis karbohidrat yang digunakan sebagai reduktor. Diketahui variasi mol, suhu dan waktu kalsinasi mempengaruhi tingkat kristalinitas birnessite yang disintesis. Penggunaan glukosa sebagai reduktor menunjukkan kondisi optimum sintesis pada variasi mol KMnO_4 :glukosa (3 : 1), suhu kalsinasi 700°C selama 7 jam menghasilkan birnessite dengan morfologi menyerupai lempengan dengan ukuran partikel 0,3 – 2 μm dan luas permukaan 2,6515 m^2/gram . Penggunaan fruktosa sebagai reduktor menunjukkan kondisi optimum sintesis pada variasi mol KMnO_4 :fruktosa (3 : 1), suhu kalsinasi 500°C selama 5 jam menghasilkan birnessite dengan ukuran partikel 2,5 – 5 μm , luas permukaan 2,5781 m^2/gram , serta menunjukkan sifat asam melalui situs asam Lewis pada 1460 cm^{-1} dan situs asam Bronsted pada 1640 cm^{-1} .

Kata kunci: *Mangan oksida, keramik, birnessite, reduktor, karakterisasi*

PENDAHULUAN

Mangan oksida adalah material yang sangat menarik perhatian para ahli karena memiliki banyak aplikasi. Pemanfaatan mangan oksida untuk berbagai aplikasi tersebut sangat tergantung kepada struktur yang dimilikinya. Material ini mempunyai dua tipe struktur yaitu berlapis (layer) dan berongga (tunnel). Aplikasi mangan oksida yang semakin berkembang mendorong penelitian pada pencarian metode baru sintesis yang lebih efektif, ramah lingkungan, dan kualitas material

yang baik. Pada penelitian ini, sintesis mangan oksida tipe berlapis (*birnessite*) telah berhasil dilakukan menggunakan metode keramik.

Birnessite pertama kali diidentifikasi oleh Jones dan Milne, pada tahun 1956 (Wang et al., 2001). Rumus molekul *birnessite* adalah $A_xMnO_{2\pm y} \cdot zH_2O$, dimana A merupakan logam alkali. Bilangan oksidasi mangan antara 3,6 dan 3,8 yang terdiri dari Mn^{4+} dan sedikit Mn^{3+} (Tang et al., 2007). *Birnessite* merupakan jenis mangan oksida non-stoikiometri yang tersusun oleh rangkaian lapisan-lapisan oktahedral MnO_6 . Diantara lapisan *birnessite* terdapat jenis kation yang berbeda seperti natrium (Na^+), kalsium (Ca^{2+}), dan kalium (K^+). Sebuah contoh yang khas adalah seperti *potassium birnessite* ($K_{0,46-0,5}Mn_{0,54}Mn_{1,46}O_4 \cdot (H_2O)_{0,5-1,4}$). Umumnya, *d-spacing* antara lapisan adalah sekitar 7 Å, dan meningkat menjadi 10 Å jika terdapat molekul air di antara lapisan (Frias et al., 2007).

Birnessite banyak digunakan sebagai material penukar ion dan sebagai material katoda untuk pengisian ulang pada baterai lithium. Selain itu *birnessite* juga merupakan material yang sangat penting untuk mensintesis mangan oksida tipe lain seperti *todorokite*. Para ahli telah berhasil mensintesis *birnessite* dengan mengoksidasi Mn^{+2} dengan oksigen atau $KMnO_4$ (Cai et al., 2002). Sintesis *birnessite* juga dapat dilakukan dengan berbagai cara diantaranya adalah oksidasi $Mn(II)$ oleh $KMnO_4$, H_2O_2 atau O_2 , metode sol-gel dengan reaksi $KMnO_4$ dan gula serta dekomposisi temperature tinggi $KMnO_4$, reaksi MnO_4 dengan etanol dalam suasana basa dan pemanasan (Tang et al., 2007).

Perbedaan sedikit saja dalam parameter sintesis dapat menghasilkan produk dengan sifat katalitik, elektrokimia dan sifat pertukaran ion yang berbeda (Koivula, 2009). Untuk mendapatkan mangan oksida yang murni dan memiliki sifat kimia dan fisika yang baik, maka pada penelitian dilakukan beberapa variasi antara lain: jenis reduktor, variasi rasio mol prekursor, suhu, dan waktu kalsinasi.

METODE PENELITIAN

Sintesis mangan oksidatipe *birnessite* menggunakan $KMnO_4$ sebagai oksidator dan jenis reduktor menggunakan glukosa atau fruktosa. Sintesis dilakukan menggunakan metode keramik. Masing-masing prekursor dicampurkan sambil di gerus pada cawan porselen hingga homogen. Kemudian dilakukan kalsinasi dan pencucian menggunakan HCl 0,1 M. Optimalisasi kondisi sintesis diketahui melalui variasi jenis reduktor (glukosa dan fruktosa), variasi rasio mol prekursor (1 : 3, 1 : 1, dan 3 : 1), suhu kalsinasi (300, 500, dan 700 °C), serta waktu kalsinasi (3, 5, dan 7 jam). Karakterisasi mangan oksida terdiri dari struktur dan kemurnian, morfologi, luas permukaan, serta sifat asam, dianalisis dengan *X-ray diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *Gas Sorption Analyzer* (GSA) serta *spektrofotometer* FT-IR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

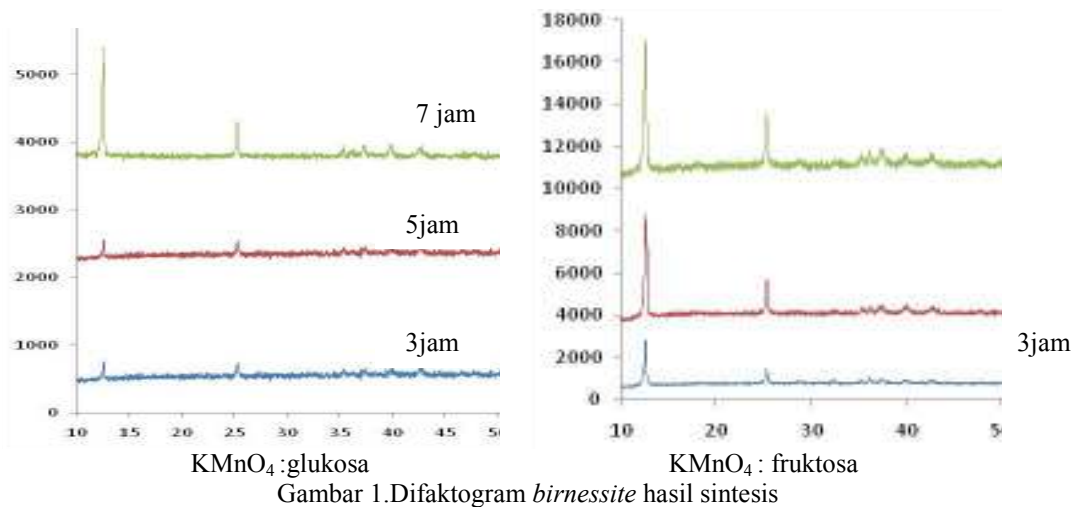
Kristalinitas: Kondisi sintesis berperan besar dalam pembentukan *birnessite*. Mol precursor sangat mempengaruhi pembentukan Kristal *birnessite*. Untuk kedua jenis reduktor, terdapat kecenderungan peningkatan kristalinitas *birnessite* dengan semakin tingginya perbandingan kadar $KMnO_4$. Kecenderungan yang sama juga terjadi pada saat optimalisasi suhu kalsinasi dan waktu kalsinasi. Semakin tinggi suhu dan semakin lama waktu kalsinasi akan menghasilkan kristalinitas *birnessite*. Penggunaan glukosa sebagai reduktor menunjukkan kondisi optimum sintesis pada variasi mol $KMnO_4$: glukosa (3 : 1), suhu kalsinasi 700°C selama 7 jam. Penggunaan fruktosa sebagai reduktor menunjukkan kondisi optimum sintesis pada variasi mol $KMnO_4$: fruktosa (3 : 1), suhu kalsinasi 500°C selama 5 jam. Pengaruh kondisi sintesis terhadap kristalinitas *birnessite* ditunjukkan pada Gambar 1.

Luas Permukaan: Hasil karakterisasi luas permukaan pada *birnessite* menggunakan variasi jenis reduktor ternyata tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan terhadap luas permukaan. Luas permukaan *birnessite* hasil sintesis ditampilkan pada Tabel 1.

Sifat Asam: Penggunaan fruktosa sebagai reduktor menunjukkan kondisi optimum sintesis pada variasi mol $KMnO_4$: fruktosa (3 : 1), suhu kalsinasi 500°C selama 5 jam menghasilkan *birnessite* yang memiliki sifat asam dan dibuktikan melalui situs asam Lewis pada 1460 cm^{-1} dan situs asam Bronsted pada 1640 cm^{-1} .

Morfologi: Pada variasi mol $KMnO_4$: glukosa (3 : 1), suhu kalsinasi 700°C selama 7 jam menghasilkan *birnessite* dengan morfologi menyerupai lempengan dengan ukuran partikel 0,3 – 2 µm. Morfologi seperti lempengan ini juga dibuktikan oleh Tang, et al, 2011, namun dengan diameter sekitar 8 – 10 µm. Sedangkan pada variasi mol $KMnO_4$: fruktosa (3 : 1), suhu kalsinasi

500°C selama 5 jam menghasilkan *birnessite* dengan ukuran partikel 2,5 – 5 μm . Xu, et. al. 2009, melaporkan bentuk partikel yang sama dengan hasil penelitian. Berdasarkan fakta ini diketahui bahwa bentuk partikel sangat dipengaruhi oleh perbedaan struktur senyawa prekursorinya.

Gambar 1. Difaktogram *birnessite* hasil sintesisTabel 1. Perbandingan Luas Permukaan *Birnessite* Hasil Sintesis

Jenis Prekursor	Perbandingan	Luas permukaan (m^2/gram)	Volume pori (Cm^3/gram)	Ukuran pori (A°C)
KMnO_4 : glukosa	3 : 1	2.6515	0.011838	178.5908
KMnO_4 : fruktosa	3 : 1	2.5781	0.012369	191.9059

KESIMPULAN

Hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa sintesis mangan oksida menggunakan metode keramik menunjukkan kecenderungan pembentukan mangan oksida tipe berlapis (*birnessite*) untuk semua jenis karbohidrat yang digunakan sebagai reduktor. Variasi mol, suhu dan waktu kalsinasi mempengaruhi tingkat kristalinitas *birnessite* yang disintesis. Penggunaan glukosa sebagai reduktor menunjukkan kondisi optimum sintesis pada variasi mol KMnO_4 : glukosa (3 : 1), suhu kalsinasi 700°C selama 7 jam menghasilkan *birnessite* dengan morfologi menyerupai lempengan dengan ukuran partikel 0,3 – 2 μm dan luas permukaan 2,6515 m^2/gram . Penggunaan fruktosa sebagai reduktor menunjukkan kondisi optimum sintesis pada variasi mol KMnO_4 : fruktosa (3 : 1), suhu kalsinasi 500°C selama 5 jam menghasilkan *birnessite* dengan ukuran partikel 2,5 – 5 μm , luas permukaan 2,5781 m^2/gram , serta menunjukkan sifat asam melalui situs asam Lewis pada 1460 cm^{-1} dan situs asam Bronsted pada 1640 cm^{-1} .

DAFTAR PUSTAKA

- Cai, J. dan Suib, S.L. 2002. *Preparative Parameters and Framework Dopant Effects in the Synthesis of Layer-Structure Birnessite by Air Oxidation*. USA: Departments of Chemistry and Chemical Engineering and Institute of Materials Science, Unit 3060, University of Connecticut, Storrs, Connecticut 06269-3060.
- Frías, D., Nouisir, S., Barrio, I., Montes, M., López, T., Centeno, M.A., Odriozola, J.A. 2007. *Materials Characterization* 58, 776–781.
- Koivula, R., Pakarinen, J., Sivenius, M., Sirola, M., Harjula, R., Paatero, E. 2009. *Separation and Purification Technology*, 70, 53–57.
- Tang, X., Li, Y., Chen, J., Xu, Y., Shen, W. 2007. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103, 250–256.
- Wang, M.K. dan Yang, D.S. 2001. *Syntheses and Characterization of Well-Crystallized Birnessite*. Taipei: Department of Agricultural Chemistry, National Taiwan University.
- Xu, N. Liu, Z., Ma, X., Qiao, S., Yuan, J. 2009. *J. Nanopart res* 11:1107-1115.