

## Kegiatan 1

### a. Judul Penelitian

Sintesis dan Analisis Sifat permukaan Mangan Oksida (*Birnesite*)

### b. Bidang Ilmu: Kimia

### c. Latar Belakang Masalah

Mangan oksida sangat menarik untuk diteliti karena memiliki aplikasi yang sangat beragam. Aplikasi mangan oksida sangat erat kaitannya dengan struktur yang dimiliki oleh mangan oksida tersebut. Mineral mangan oksida terdiri atas berbagai struktur yaitu struktur berongga seperti *hollandite*, *todorokite*, *cryptomelane*, *pyrolusite* dan *coronadite*; struktur berlapis seperti *busserite*, *birnessite*, *chalcophanite*, dan *lithiophorite*; serta struktur *amorphous*. Mangan oksida dengan bentuk struktur berongga seperti *cryptomelane* (2x2) dapat dimanfaatkan sebagai katalis, penukar ion, dan adsorben<sup>[1]</sup>. Mangan oksida berongga lainnya, dengan bentuk struktur rongga yang lebih besar adalah *todorokite*. *Todorokite* dengan ukuran rongga (3x3) memiliki luas permukaan yang relatif besar (hingga 250 m<sup>2</sup>/g) sangat potensial digunakan sebagai katalis dan adsorben<sup>[2]</sup>. Mangan oksida dengan rongga paling kecil (1x1) adalah *pyrolusite* yang banyak digunakan pada industri gelas dan baterai.

Mangan oksida dengan bentuk setruktur berlapis seperti *birnessite* dapat digunakan sebagai material penukar ion, material katoda untuk baterai lithium dan adsorben [3]. *Birnesite* juga digunakan sebagai prekursor yang digunakan dalam sintesis *todorokite* [4]. Pemanfaatan *birnessite* ini sangat ditentukan oleh sifat-sifat permukaan khas yang dimilikinya, seperti luas permukaan, morfologi, dari material *birnessite*. Namun demikian, salah satu permasalahan yang timbul adalah *birnessite* sulit ditemui dalam keadaan murni di alam, sehingga perlu analisis sifat permukaan digunakan *birnessite* yang telah disintesis. Sintesis mangan oksida dapat dilakukan dengan berbagai metoda, pada penelitian sebelumnya dengan menggunakan KMnO<sub>4</sub> dan MnSO<sub>4</sub> telah disintesis mangan oksida *Hollandite* menggunakan metode hidrotermal [5], dengan metode yang sama prekursor Na-birnesite dan MgCl telah dihasilkan *todorokite* [6]. *Birnesite* juga telah berhasil disintesis dengan menggunakan KOH untuk mempelajari morfologi oleh mangan oksida berlapis dari *cotton* menjadi *had platelike* [7]. Berdasarkan latar belakang di atas maka pada penelitian ini akan dilakukan sintesis dan analisis sifat permukaan mangan oksida –*berlapis*- dengan menggunakan prekursor maltosa sebagai reduktor. Analisis terhadap sifat *birnessite* diamati terhadap karakterisasi, XRD, FTIR, TGA-DTA dan AAS.

### c. Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis mangan oksida (*Birnesite*) serta menganalisis karakteristik sifat permukaannya, sehingga dapat menunjukkan kemampuan atau potensinya untuk dipalिकासikan sebagai katalis ataupun adsorben

#### d. Luaran

Dari penelitian ini, diharapkan dapat menghasilkan luaran artikel ilmiah yang akan dipublikasikan melalui seminar atau jurnal. Luaran penelitian ini diharapkan juga akan menghasilkan seorang sarjana kimia.

#### e. Metode

##### Bahan penelitian

Bahan-bahan yang digunakan pada Penelitian ini adalah  $\text{KMnO}_4$  (merck), maltosa HCl (merck), Kertas saring Whatman No.42, dan akuabides.

##### Rancangan penelitian

Mangan Oksida yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan XRD dan FTIR (struktur), TGA-DTA dan AAS

##### Prosedur Kerja

Sintesis birmessite menggunakan prekursor  $\text{KMnO}_4$  dan maltosa melalui metode keramik dilakukan dengan merujuk kondisi optimum penelitian oleh Lianjar (2012) dengan perbandingan mol prekursor  $\text{KMnO}_4$  dan maltosa yaitu 3:1 yang dikalsinasi pada suhu  $700^\circ\text{C}$  selama 7 jam. Metode keramik dilakukan dengan pengerusan prekursor dengan perbandingan (0,24 mol)  $\text{KMnO}_4$  dan (0,08 mol) maltosa yang telah halus dan dicampurkan dalam satu lumpang hingga terbentuk campuran yang homogen. Campuran tersebut dikalsinasi pada temperatur  $700^\circ\text{C}$  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  $\text{HClO}_4$  untuk mengetahui adanya ion  $\text{K}^+$  di dalam filtrat yang ditandai dengan terbentuknya endapan putih  $\text{KClO}_4$ . Produk dikeringkan di dalam oven pada temperatur  $110^\circ\text{C}$  untuk dikarakterisasi.

##### Karakterisasi mangan oksida

Penentuan tingkat kemurnian dan kristalinitas sintesis mangan oksida *K-birnessite*, *Mg-birnessite* dan *todorokite* dilakukan dengan difraksi sinar-X. Data diambil menggunakan difraktometer sinar-X PHILIPS PW1710 BASED. Kondisi peralatan diatur sebagai berikut

Sudut $2\theta$ awal	:	$5^\circ$
Sudut $2\theta$ akhir	:	$80^\circ$
Kecepatan scan	:	$1^\circ/0,05$ detik
Sumber radiasi	:	$\text{K}\alpha$ Cu

##### Analisis Pertukaran kation $\text{Mg}^{2+}$ dengan *K-birnessite*

Sebanyak 3 gram *K-birnessite* didispersikan ke dalam 1 mol/L larutan  $\text{MgCl}_2$  sebanyak 60 mL diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 10 jam. *Birnessite* yang telah dikontakkan dengan ion  $\text{Mg}^{2+}$  disaring menggunakan kertas whatman No. 42, kemudian filtratnya diukur dengan SSA untuk menentukan  $\text{Mg}^{2+}$  yang tersisa dan  $\text{K}^+$  yang tergantikan. *Mg-birnessite* yang telah disaring dan dicuci dengan DDW diberi perlakuan yang berbeda. Pertama *Mg-birnessite* dikeringkan dalam oven pada suhu  $140^\circ\text{C}$  selama 12

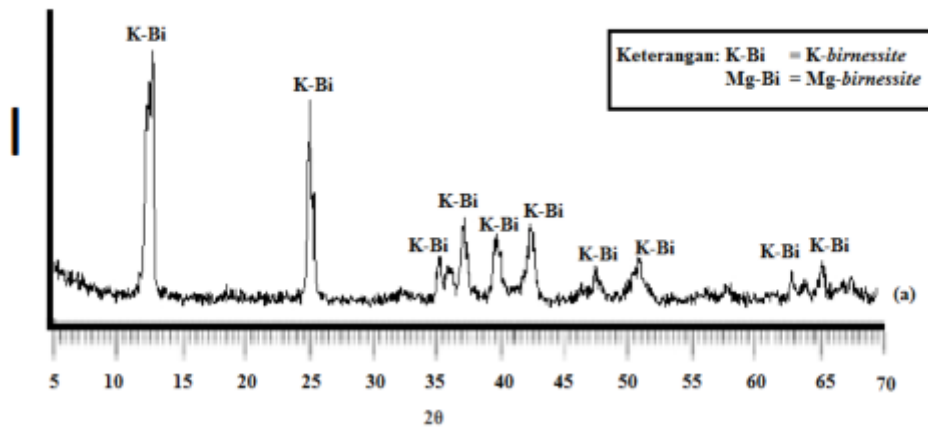
jam untuk dianalisis dengan XRD dan untuk analisis termal menggunakan TGA/DTA Mg-*birnessite* dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C. Kedua, Mg-*birnessite* yang tidak dikeringkan didalam oven digunakan sebagai prekursor untuk sintesis *todorokite*. Dengan cara yang sama, lama pengadukan divariasikan selama 12, 14 dan 16 jam.

#### Analisis termal Mg-*birnessite*

Mangan oksida Mg-*birnessite* yang diperoleh ditentukan analisis termal dengan *Thermogravimetric Analysis* (TGA) dan *Differential Thermal Analysis* (DTA). Analisis termal TGA dan DTA dilakukan dengan instrumen Perkin Elmer menggunakan 9,850 mg sampel bubuk dengan suhu pemanasan 25°C sampai 900°C dan laju pemanasan pada suhu 10°C/menit pada atmosfer nitrogen.

#### Hasil dan Pembahasan

Hasil XRD sintesis mangan oksida yang dihasilkan adalah K-Bi.



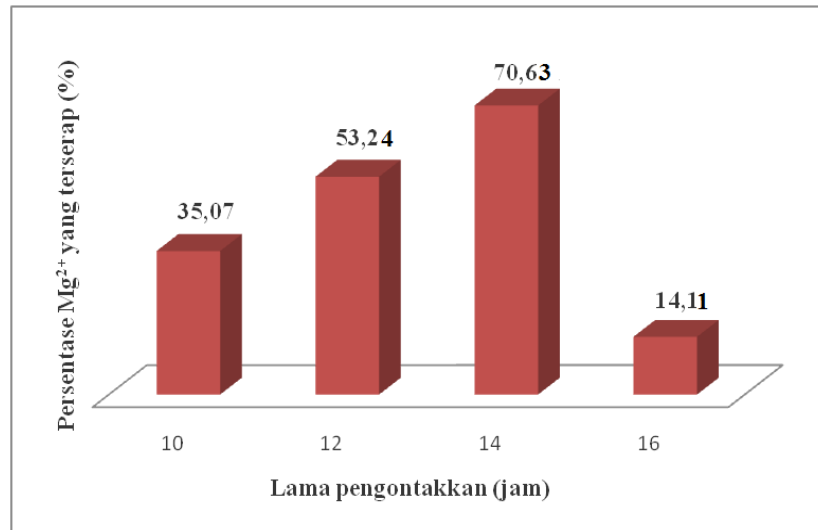
**Gambar 1.** Difraktogram XRD Birnessite

Hasil difraktogram difraksi sinar-X pada **Gambar 1**, memperlihatkan terbentuknya K-*birnessite* yang muncul pada sudut  $2\theta$  dengan intensitas tertinggi pada  $12,573^\circ$  dan  $25,273^\circ$  yang juga didukung pada sudut  $2\theta$   $35,494^\circ$ ,  $36,218^\circ$ ,  $40,072^\circ$ ,  $42,703^\circ$ ,  $51,245^\circ$ ,  $63,290^\circ$  dan  $65,665^\circ$ . Hasil difraktogram menunjukkan 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 oleh [12] dengan sudut  $2\theta$  pada  $12,5^\circ$ ,  $25,1^\circ$ ,  $36,4^\circ$ ,  $38,5^\circ$ ,  $41,2^\circ$  dan  $44,6^\circ$  yang spesifik

#### Pertukaran kation K-*birnessite* menjadi Mg-*birnessite*

Penentuan pertukaran kation dilakukan dengan mengontakkan K-*birnessite* terhadap larutan  $\text{MgCl}_2$  1M [12]. Hasil pertukaran kation dari K-*birnessite* menjadi Mg-*birnessite* berdasarkan variasi waktu kontak pada 10, 12, 14 dan 16 jam dapat dilihat pada **Tabel 1 dan 2**. Hasil dari tabel menunjukkan terjadinya peningkatan konsentrasi  $\text{Mg}^{2+}$  yang terserap pada waktu kontak 10, 12 dan 14 jam dan penurunan konsentrasi  $\text{Mg}^{2+}$  yang terserap pada waktu kontak 16 jam.

Hasil SSA menunjukkan pertukaran kation optimum pada waktu kontak 14 jam dengan konsentrasi  $Mg^{2+}$  yang terserap sebesar 70,63% yang dapat dilihat pada **Gambar 2** di bawah .



**Gambar 2.** Grafik hasil KTK pengaruh waktu kontak

**Tabel 1.** Hasil SSA pengukuran kation  $Mg^{2+}$  terhadap pengaruh waktu kontak.

Konsentrasi	Sebelum Kontak (ppm)	Sesudah Kontak			
		10 jam (ppm)	12 jam (ppm)	14 jam (ppm)	16 jam (ppm)
Terbaca alat	0,1035	0,0672	0,0484	0,0304	0,0889
Mg yang terserap	-	0,0363	0,0551	0,0731	0,0146
% Mg yang terserap	-	35,07	53,24	70,63	14,11

**Tabel 2.** Hasil SSA pengukuran kation  $K^+$  terhadap pengaruh waktu kontak.

Konsentrasi	Sebelum Kontak (ppm)	Sesudah Kontak			
		10 jam (ppm)	12 jam (ppm)	14 jam (ppm)	16 jam (ppm)
Terbaca alat	-	0,0763	0,1436	0,1351	0,0950

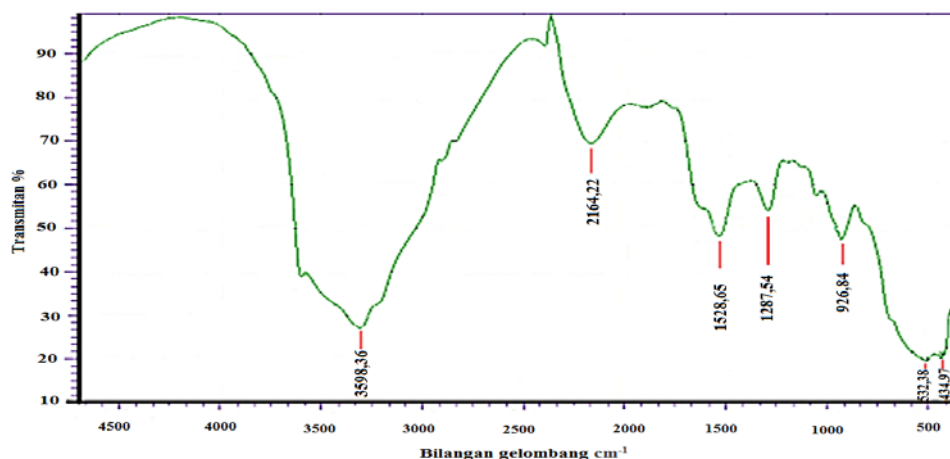
### Pertukaran kation *K-birnessite* menjadi *Mg-birnessite*

Pertukaran kation *K-birnessite* bertujuan untuk mensintesis *Mg-birnessite* dengan menukar kation  $K^+$  dalam interlayer *birnessite* dengan kation  $Mg^{2+}$ . *Mg-birnessite* dihasilkan dari pengontakkan *K-birnessite* dengan larutan  $MgCl_2$  1M yang mengacu pada penelitian yang dilakukan sebelumnya [13] dengan waktu kontak 12 jam. Untuk melihat pengaruh waktu kontak terhadap pembentukan *Mg-birnessite* dengan melakukan variasi waktu kontak pada 10, 12, 14 dan 16 jam. Analisis dalam menentukan banyaknya kation  $Mg^{2+}$  dan  $K^+$  yang tertukar dapat diketahui dengan Spektroskopi Serapan Atom (SSA).

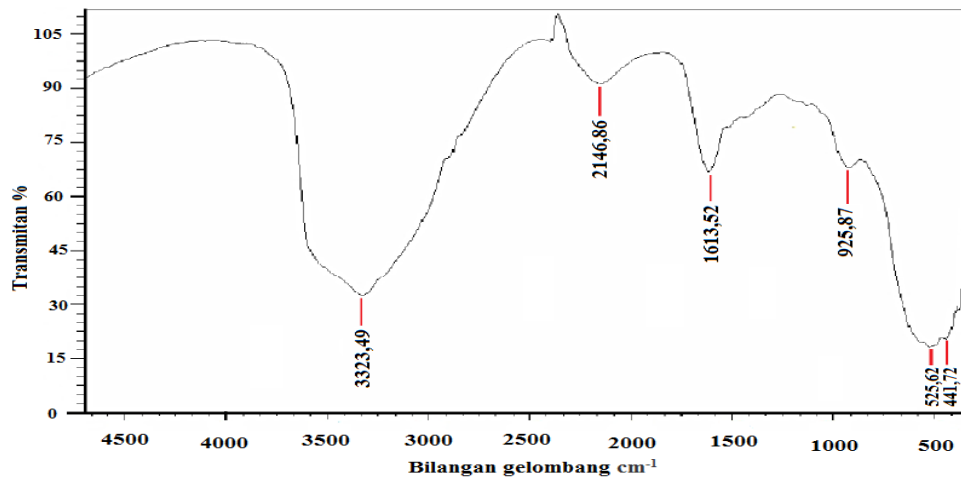
Analisis konsentrasi  $K^+$  dan  $Mg^{2+}$  diperoleh dari pengukuran filtrat larutan  $MgCl_2$  1M setelah dikontakkan dengan *birnessite*. Hasil SSA menunjukkan bahwa waktu kontak 10, 12, dan 14 jam terjadi peningkatan konsentrasi  $Mg^{2+}$ , hal ini **menandakan bahwa masih terjadi pertukaran kation, tetapi pada waktu kontak 16 jam terjadi penurunan konsentrasi  $Mg^{2+}$** . Hal ini disebabkan karena pengadukan secara terus-menerus menyebabkan ion  $K^+$  yang telah digantikan oleh  $Mg^{2+}$  kembali mengalami kompetisi untuk masuk ke lapisan *birnessite*. Hasil SSA dari pengukuran kation  $Mg^{2+}$  terhadap pengaruh waktu kontak dapat dilihat secara lengkap pada **Tabel 1 dan 2**. Pada **Gambar 2** menunjukkan pertukaran kation optimum terdapat pada waktu kontak 14 jam dengan Konsentrasi  $Mg^{2+}$  yang terserap sebesar 70,63%. Hasil pertukaran kation K-*birnessite* menunjukkan bahwa pada penelitian ini memerlukan waktu yang lebih lama untuk bertukar kation dari pada penelitian sebelumnya [13], Hal ini disebabkan karena perbedaan prekursor yang digunakan. Penelitian sebelumnya [13] mensintesis Mg-*birnessite* melalui Na-*birnessite*. Kation  $Na^+$  dalam interlayer *birnessite* memiliki jari-jari atom yang hampir sama dengan jari-jari kation  $Mg^{2+}$ , sehingga kation tersebut lebih mudah untuk bertukar. Namun, pada penelitian ini kation  $K^+$  pada *birnessite* memiliki jari-jari atom yang besar sehingga membutuhkan waktu lebih lama untuk bertukar. Pertukaran kation K-*birnessite* dengan kation  $Mg^{2+}$  dengan melakukan variasi konsentrasi 500, 1000 dan 2000 ppm larutan  $MgCl_2$  dan waktu kontak, hasil optimum diperoleh pada waktu kontak 17 jam [14], sedangkan pada penelitian ini optimum pada waktu kontak 12 jam. Hal ini disebabkan karena konsentrasi dari larutan  $MgCl_2$  yang rendah yaitu 500, 1000 dan 2000 ppm sedangkan pada penelitian ini konsentrasi larutan  $MgCl_2$  yang digunakan yaitu 1M. Konsentrasi yang tinggi dari larutan  $MgCl_2$  menyebabkan kation  $Mg^{2+}$  memberikan tekanan yang lebih kuat pada ion  $K^+$  dalam interlayer *birnessite* untuk dapat keluar dari lapisan *birnessite*, sehingga waktu yang dibutuhkan semakin sedikit untuk melakukan pertukaran kation.

### **Fourier Transform Infra Red (FT-IR)**

Analisis gugus fungsi K-*birnessite*, Mg-*birnessite* dilakukan dengan menggunakan instrumen *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR). Analisis ini dilakukan untuk mendukung pembentukan mangan oksida dan residu organik pada sintesis K-*birnessite* setelah dilakukan pertukaran kation menjadi Mg-*birnessite*. Pada **Gambar 3** ( K-Bi) **dan 4** (Mg-Bi)



**Gambar 3.** Spektrum FT-IR dari K-*birnessite*

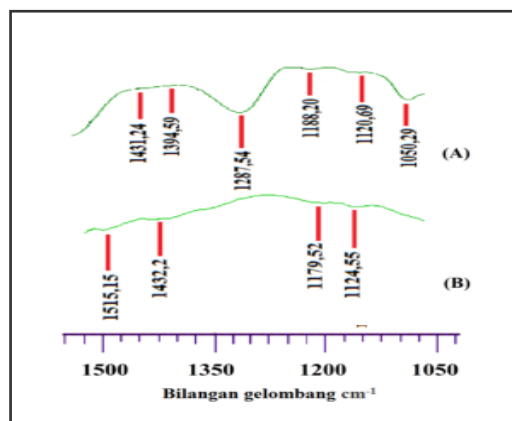


**Gambar 4.** Spektrum FT-IR dari Mg-birnessite

**Tabel 3.** Data spektrum FT-IR mangan oksida hasil sintesis

Gugus Fungsi	Mangan Oksida Hasil Sintesis (cm <sup>-1</sup> )	
	K-Birnessite	Mg-Birnessite
Mn-O	532,38	525,62
Mn-O	926,84	925,87
CO	1287,54	-
OH Bending	1528,65	1613,52
CH Streching	2164,22	2146,86
OH Streching	3598,36	3323,49

Mangan oksida yang telah dikarakterisasi dengan FT-IR menunjukkan pola spektrum yang sedikit berbeda. Perbedaan dari spektrum FT-IR yang dihasilkan ini dapat diketahui dari pergeseran pita absorpsi dan terdapat puncak yang hilang pada Mg-birnessite yang dihasilkan. Perbedaan hasil spektrum FT-IR dari K-birnessite, Mg-birnessite dapat dilihat pada **Gambar 5** dan **Tabel 3**.



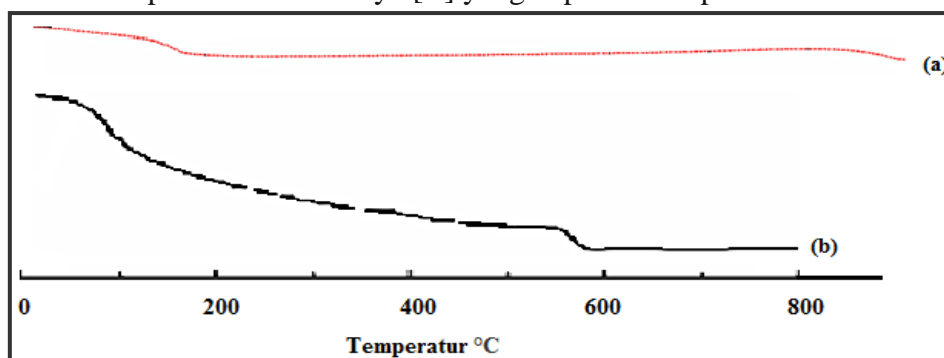
**Gambar 5.** Perbedaan spektrum FT-IR dari mangan oksida (a) K-birnessite, (b) Mg-birnessite

Penentuan gugus fungsi mangan oksida jenis *K-birnessite*, *Mg-birnessite* ditentukan secara kualitatif menggunakan spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FT-IR). **Gambar 3** merupakan spektrum inframerah dari mangan oksida jenis *K-birnessite* menunjukkan puncak khas berada pada bilangan gelombang  $434,97\text{ cm}^{-1}$ ,  $532,38\text{ cm}^{-1}$  dan  $926,84\text{ cm}^{-1}$ , hal ini menandakan adanya peregangan ikatan Mn-O pada lapisan oktahedral dalam struktur *birnessite*. Hasil ini juga didukung dari hasil penelitian sebelumnya yang menjelaskan bahwa pada bilangan gelombang  $513, 478\text{ cm}^{-1}$  dan  $413\text{ cm}^{-1}$  spesifik untuk ikatan Mn-O [15]. Pita serapan juga muncul pada bilangan gelombang  $1287,54\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya gugus CO. Data ini juga didukung oleh penelitian terdahulu yang menunjukkan adanya peregangan CO (hidroksil, eter, ester atau asam karboksilat) pada bilangan gelombang  $1200-1300\text{ cm}^{-1}$  [16]. Pita serapan yang berada pada bilangan gelombang  $1528,65\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi *bending* dari gugus OH, sedangkan pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang  $2164,22\text{ cm}^{-1}$  disebabkan karena adanya residu organik dari *stretching* ikatan C-H pada ikatan organik [17]. Pita serapan yang berada pada bilangan gelombang  $3305,17\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi *stretching* OH vibrasi ini menjelaskan pita serapan pada bilangan gelombang  $3310\text{ cm}^{-1}$  dan menunjukkan adanya gugus OH dari molekul air atau gugus OH yang berikatan dengan logam pada interlayer[15].

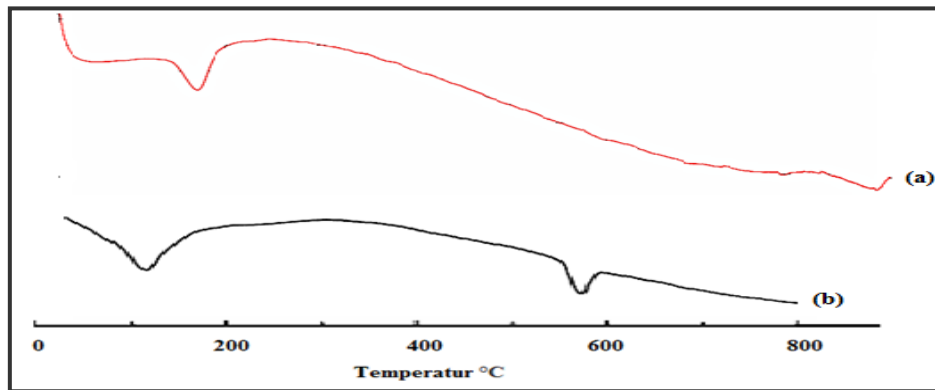
Spektrum *Mg-birnessite* pada penelitian ini ditunjukkan pada **Gambar 4**. Spektrum FT-IR menunjukkan puncak yang hampir sama dengan *K-birnessite* dengan sedikit pergeseran pita absorpsi dan juga terdapat puncak yang hilang. Spektrum *Mg-birnessite* juga menunjukkan adanya pita serapan yang khas dari pembentukan Mn-O pada bilangan gelombang  $441,72\text{ cm}^{-1}$ ,  $525,62\text{ cm}^{-1}$  dan  $925,87\text{ cm}^{-1}$  dengan sedikit pergeseran pita absorpsi dari *K-birnessite*. Spektrum FT-IR juga menunjukkan serapan kuat pada bilangan gelombang  $1613,52\text{ cm}^{-1}$ ,  $2146,86\text{ cm}^{-1}$  dan  $3323,49\text{ cm}^{-1}$  yang sama dengan spektru *K-birnessite*.

### Analisis Tga-Dta

Analisis termal dari *Mg-birnessite* dikarakterisasi dengan *Thermogravimetric Analysis* (TGA) dan *Differential Thermal Analysis* (DTA). Analisis termal dengan TGA dan DTA digunakan untuk mengukur perubahan berat suatu material, jika temperatur berubah dengan laju tertentu, mengetahui kestabilan termal suatu senyawa dan transformasi fase. Termogram TGA dan DTA *Mg-birnessite* yang dihasilkan dari penelitian dibandingkan dengan penelitian yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya [18] yang dapat dilihat pada **Gambar 5** di bawah .



**Gambar 5.** Termogram TGA dari (a) *Mg-birnessite* hasil penelitian dan (b) hasil penelitian [18]



**Gambar 6.** Termogram DTA dari Mg-*birnessite* hasil penelitian [17] dengan Mg-*birnessite* hasil sintesis

### Analisis termal Mg-*birnessite*

Analisis termal dari Mg-*birnessite* dilakukan menggunakan TGA dan DTA. Analisis ini bertujuan untuk mengukur perubahan berat suatu material jika temperatur berubah dengan laju tertentu, mengetahui kestabilan termal suatu senyawa dan transformasi fase. Termogram TGA Mg-*birnessite* hasil sintesis ditunjukkan pada **Gambar 5**. Analisis termal melalui TGA ini juga didukung dengan analisis DTA yang ditunjukkan pada **Gambar 5**. Termogram TGA dari Mg-*birnessite* menunjukkan 3 tahap penurunan berat. Tahap pertama terjadi penurunan berat sekitar 2,7% pada suhu 25-150°C, tahap 2 terjadi penurunan berat sekitar 4,6% pada suhu 150-180°C dan tahap ketiga terjadi penurunan berat sekitar 9% pada suhu 850-890°C. Ketiga tahap ini berhubungan dengan termogram DTA yang diketahui dari terbentuknya puncak-puncak endotermik. Puncak endotermik merupakan puncak yang menunjukkan terjadinya peristiwa termal, seperti pelelehan, dekomposisi atau perubahan struktur kristal pada sampel.

Termogram DTA menunjukkan puncak endotermik pada suhu 25-100°C yang didukung melalui termogram TGA pada tahap I menunjukkan evaporasi dari air yang teradsorpsi pada permukaan. Puncak endotermik pada suhu 100-200°C yang didukung oleh termogram TGA pada tahap II menunjukkan dehidrasi air kristal pada interlayer *birnessite*. Puncak endotermik pada 800-900°C yang didukung oleh termogram TGA pada tahap III menunjukkan transformasi fase mangan oksida. Transformasi fase terjadi pada suhu tinggi akan membentuk fase metastabil dan terbentuknya struktur berongga [17]. Termogram DTA menunjukkan terjadinya penurunan puncak yang tajam pada suhu 250-800°C, hal ini disebabkan karena mangan oksida mulai terdekomposisi yang kemudian mengalami transformasi fase. Termogram TGA dan DTA hasil penelitian ini juga memiliki pola termogram yang hampir sama dengan penelitian sebelumnya [18] yang dapat dilihat pada **Gambar 5** dan **6** yang menunjukkan puncak endotermik Mg-*birnessite* ditunjukkan pada suhu 105°C dan 250°C yang sesuai dengan hasil penelitian, namun pada suhu 570°C pada Mg-*birnessite* sudah mengalami transformasi fase dari mangan oksida menjadi  $MgMn_2O_4$  dan  $Mn_2O_3$  dengan melepaskan oksigen.



## Kesimpulan

Berdasarkan pada penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa Mg-Birnessite yang dianalisa dapat digunakan sebagai prekursor untuk sintesis *todorokite* namun sedikit mengalami *partial decomposition*. Waktu kontak optimum pertukaran kation K-*birnessite* menjadi Mg-*birnessite* adalah 14 jam dengan persentase konsentrasi  $Mg^{2+}$  yang terserap sebesar 70,63%. Analisis FTIR pada Spektrum Mg-*birnessite* menunjukkan adanya pita serapan yang khas dari pembentukan Mn-O pada bilangan gelombang  $441,72\text{ cm}^{-1}$ ,  $525,62\text{ cm}^{-1}$  dan  $925,87\text{ cm}^{-1}$  dengan sedikit pergeseran pita absorpsi. Analisis termal Mg-*birnessite* melalui TGA menunjukkan terjadinya penurunan berat sekitar 10% dengan pemanasan 25-900°C dan analisis termal melalui DTA menunjukkan terjadinya transformasi fase menjadi bentuk berongga pada suhu tinggi yaitu suhu 900°C.

## f. Pustaka

- (1) Ching, S., Roark, J.L., Duan, N., dan Suib, S.L.1997. Sol-Gel to the Tunneled Manganese Oxide Cryptomelane. *Chem. Mater*, 9: 750-754.
- (2) X.H., Tan, W.F., Liu, F., Wang, J.B., dan Ruan, H.D.2004. Synthesis of Todorokite at Atmospheric Pressure. *Chem. Mater*, 16: 4330-4336
- (3) Feng Feng, Q., Yanagisawa, K., Yamasaki, N.2006. Hydrothermal soft chemical process for synthesis of manganese oxides with tunnel structures. *J.Chem.Mater*. 5 : 153–161.
- (4) Cai, J., Liu, J., Willis, S.W., dan Suib, S.L.2001. Framework Doping of Iron in Tunnel Structure Cryptomelane. *Chem. Mater*, 13: 2413-2422
- (5) Cai, J., Liu, J., Suib, S.L. 2002. Preparative parameters and framework dopant effects in the synthesis of layer-structure birnessite by air oxidation. *J.Chem.Mater*. 14: 2071-2077.
- (6) Malinger, K. A., Laubernds, K., Chan, Y.S., Suib, S.L. 2004. Effects of microwave processing on chemical, physical, and catalytic properties of todorokite-type manganese oxide. *J.Chem. Mater*. 16: 4296-4303
- (7) Naicai ,Zong Xiangrong. (2009). Controlled Synthesis and Characteristic of layer manganese oxides nanostructures with different morfologies. *J.Nanopartikel Research* 11, 1107-1115
- (8) Shen, Y.F., Zenger, R.P., dan Suib, S.L. 1993. Manganese oxide octahedral molecular sieves: Preparation, characterization and application. *Science*. 260: 511—515.
- (9) Vilenó, E., Zhou, H., dan Zhang, Q. 1999. Synthetic todorokite produced by microwave heating an active oxidation catalyst. *J. of Catalyst*. 187: 285-297.
- (10) 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.
- (11) Lianjar, E.F. 2012. Sintesis Mangan Oksida Birnessite dari Maltosa dan  $KMnO_4$  dengan Metoda Keramik. *Skripsi*. Pekanbaru: FMIPA-Universitas Riau.

- (12) Kamimura, A., Nozaki, Y., Ishikawa, S., Inoue, R., dan Nakayama, M. 2011. K-birnessite MnO<sub>2</sub>: a new selective oxidant for benzylic and allylic alcohols. *Tetrahedron Letters* 52: 538–540.
- (13) 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.
- (14) Yanti, P.H, awalludin,A. Defri. 2014. Analysis Capacity of Ion Exchange of Birnessite. *J. Chemistry Progress*.
- (15) Yang, L.X., Zhu, Y.J., dan Cheng, G.F. 2007. Synthesis of well-crystallized birnessite using ethylene glycol as reducing reagent. *Materials Research Bulletin*. 42:159-164.
- (16) Prieto O., Del Arco M., dan Rives V. 2003. Characterisation of K, Na, and Li birnessites prepared by oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a basic medium Ion Exchange Properties and Study of the Calcined Products. *J.l Of Materials Science*. 38: 2815–2824.
- (17) Prieto, O., Del Arco M., dan Rives V. 2003. Structural evolution upo heating of sol-gel prepared birnessites. *J. Thermochemica Acta*. 401: 95-109.
- (18) Feng, Q., Yanagisawa, K., dan Yamasaki, N. 1998. Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures. *J. of Porous Materials* 5. 153-161.