

# STUDI XRD MANGAN OKSIDA *BIRNESSITE* YANG DIPREPARASI MELALUI METODE SOL-GEL DAN KERAMIK

Dian Anggraini, Amir Awaluddin, Pepi Helza Yanti  
Laboratorium Riset Material Anorganik, Geokimia dan Mineralogi  
Jurusan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Kampus Bina Widya Pekanbaru, 28293, Indonesia  
*dyananggraini37@yahoo.com*

## ABSTRACT

Birnessite is a naturally occurring layered manganese oxide found as a manganese nodules in sea floor or soil deposit. In this study, birnessite was synthesized using two types of methods, solid state ceramic approach and sol-gel reaction both  $\text{KMnO}_4$  and maltose were used as reactants in these two methods. The products were then characterized using XRD for determination of phases, crystallinity and purity. The results showed the both techniques lead to the formation of birnessite with different crystallinity and purity. The ceramic method produced more crystalline and pure birnessite than that of sol-gel. The typical reaction parameters for the synthesis birnessite by the ceramic method were 3:1 mole ratio ( $\text{KMnO}_4$  over maltose) calcination at  $700^\circ\text{C}$  for 7 hours with the 93,7% purity of birnessite. However, by the sol-gel method birnessite produced only 31,8% with the following condition 4:1 mole ratio ( $\text{KMnO}_4$  over maltose) and calcination temperature of  $450^\circ\text{C}$  for 2 hours.

Keywords: Birnessite, sol-gel method, ceramic method.

## ABSTRAK

*Birnessite* adalah salah satu jenis mangan oksida yang memiliki struktur berlapis, ditemukan di dasar laut dan di deposit tanah yang berbentuk kumpulan dan mengendap yang disebut *manganese nodule*. Pada penelitian ini, *birnessite* disintesis melalui dua metode, yaitu metode keramik dan metode sol-gel dengan  $\text{KMnO}_4$  dan maltosa digunakan sebagai prekursor pada kedua metode. Produk yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD untuk menentukan kristalinitas dan tingkat kemurniannya. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa perbedaan metode sintesis *birnessite* yang dilakukan menyebabkan perbedaan kristalinitas dan kemurnian. Pada metode keramik, kristalinitas dan kemurnian *birnessite* hasil sintesis lebih baik dibandingkan dengan metode sol-gel. Parameter reaksi untuk sintesis *birnessite* melalui metode keramik yaitu dengan perbandingan mol 3:1 ( $\text{KMnO}_4$  : Maltosa) yang dikalsinasi pada temperatur  $700^\circ\text{C}$  selama 7 jam, dengan kemurnian *birnessite* yang dihasilkan sebesar 93,7%. Namun pada metode sol-gel kemurnian *birnessite* yang dihasilkan hanya 31,8%, dengan perbandingan mol 4:1 ( $\text{KMnO}_4$  : Maltosa) yang dikalsinasi pada temperatur  $450^\circ\text{C}$  selama 2 jam.

Kata kunci: *Birnessite*, metode sol-gel, metode keramik.

## PENDAHULUAN

Mangan oksida terdiri dari berbagai struktur, salah satunya adalah struktur berlapis seperti *busserite*, *chalcophanite*, *lithiophorite* dan *birnessite*. *Birnessite* merupakan material multi fungsi karena dapat digunakan sebagai adsorben (Feng dkk., 2006), prekursor dalam sintesis *todorokite* (Luo dkk., 1998), katoda reversibel pada baterai lithium, penukar ion dan sebagai katalis heterogen (Xionghan dkk., 2005). *Birnessite* juga dapat digunakan untuk mendegradasi senyawa organik yang terdapat pada air limbah yang mencemari lingkungan. Hal ini karena aktifitasnya yang sangat baik untuk mendegradasi (Golden dkk., 1986). Namun demikian, salah satu permasalahan yang muncul adalah *birnessite* sangat sulit ditemui dalam keadaan murni di alam, sehingga untuk mempelajari dan menganalisis tingkat kemurnian dan kristalinitas digunakan *birnessite* yang telah disintesis.

Tingkat kemurnian dan kristalinitas *birnessite* hasil sintesis sangat ditentukan oleh beberapa faktor salah satunya adalah metode preparatif. Sintesis *birnessite* dengan metode sol-gel telah dilakukan oleh Yunendra (2011) menggunakan reduktor asam sitrat. Sementara melalui metode keramik dilakukan oleh Lianjar (2012) menggunakan reduktor maltosa. Hasil analisis menggunakan XRD menunjukkan kristalinitas *birnessite* optimum diperoleh dengan perbandingan mol  $\text{KMnO}_4$ : Maltosa 3:1

yang dikalsinasi pada suhu  $700^\circ\text{C}$  selama 7 jam. Pada penelitian ini, sintesis *birnessite* dilakukan terlebih dahulu dari  $\text{KMnO}_4$  dan maltosa. Maltosa merupakan gula pereduksi, karena masih mempunyai  $-\text{OH}$  glikosida pada atom C-1 dan atom C-4, sehingga bersifat mereduksi. Selanjutnya, *birnessite* yang telah disintesis dikarakterisasi tingkat kemurniannya melalui metode sol-gel dan metode keramik menggunakan XRD. Keunggulan dari metode sol-gel adalah diperolehnya produk yang lebih murni dan banyak, waktu yang dibutuhkan relatif singkat dan juga peralatan yang digunakan relatif sederhana. Keunggulan dari metode keramik adalah tidak membutuhkan pelarut, waktu sintesis yang cukup singkat, sehingga dapat mengurangi biaya produksi. Diharapkan dengan metode sintesis yang dilakukan, akan memberikan tingkat kemurnian *birnessite* yang lebih baik.

## METODE PENELITIAN

### a. Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah XRD (Difraktometer Shimadzu XRD 7000 *Maxima*), Neraca analitik (Mettler tipe AE 200), *Furnace* (Snol IP 20 No.10747), Oven (*Memmert*), Desikator, *Hot plate*, Ayakan 200 mesh, lumpang, dan peralatan gelas lainnya yang sesuai dengan prosedur kerja.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain Maltosa (merck),  $\text{KMnO}_4$  (merck), piridin, HCl

(merck), Kertas saring Whatman No.42, metilen biru dan akuabides.

#### **b. Sintesis mangan oksida dengan metode sol-gel**

Masing-masing  $\text{KMnO}_4$  dan maltosa di gerus dilumpang yang berbeda, kemudian dilanjutkan dengan proses pengayakan dengan ayakan berukuran 200 mesh. Setelah itu, masing-masing  $\text{KMnO}_4$  dan maltosa dari hasil pengayakan ditimbang sebanyak 9,008 gram (0,025 mol) maltosa ditambahkan dengan larutan  $\text{KMnO}_4$  yang dibuat dengan melarutkan 15,804 gram (0,1 mol)  $\text{KMnO}_4$  dalam 1L akuabides sambil diaduk. Setelah beberapa menit, terbentuk sol yang kemudian berubah menjadi gel. Satu jam kemudian, gel dikeringkan pada temperatur  $110^\circ\text{C}$ . Hasil yang berupa *xerogel* dikalsinasi pada temperatur  $450^\circ\text{C}$  selama dua jam. Produk yang terbentuk dihaluskan, dicuci masing-masing dengan HCl 0,1M dan akuabides. Produk dikeringkan pada temperatur  $110^\circ\text{C}$  dan selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD (Ching dkk., 1997).

#### **c. Sintesis mangan oksida dengan metode keramik**

Masing-masing  $\text{KMnO}_4$  dan maltosa di gerus dilumpang yang berbeda, kemudian dilanjutkan dengan proses pengayakan dengan ayakan berukuran 200 mesh. Setelah itu, masing-masing  $\text{KMnO}_4$  dan maltosa dari hasil pengayakan ditimbang sebanyak 4,7412 gram (0,03 mol)  $\text{KMnO}_4$  dan 3,6032 gram (0,01 mol) maltosa. Selanjutnya,  $\text{KMnO}_4$  dan maltosa dicampurkan dalam satu lumpang. Setelah itu, campuran

dihomogenkan dengan cara diaduk rata. Campuran tersebut dikalsinasi pada temperatur  $700^\circ\text{C}$  selama 7 jam. Produk yang terbentuk kemudian dicuci dengan HCl 0,1M dan akuabides sebanyak 3 kali secara bergantian antara HCl dan akuabides. Produk kemudian dikeringkan pada temperatur  $105^\circ\text{C}$  didalam oven untuk selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD (Lianjar, 2012).

#### **d. Penentuan struktur, kristalinitas dan tingkat kemurnian mangan oksida**

Penentuan struktur, kristalinitas dan tingkat kemurnian mangan oksida dilakukan menggunakan difraksi sinar-X. Kondisi operasional difraktometer (Shimadzu XRD 7000 MAXIMA) menggunakan radiasi Cu K $\alpha$  dengan kecepatan *scan*  $1^\circ$  setiap 0,2 detik dan sudut  $2\theta$  berkisar  $0-90^\circ$ , menggunakan voltase 40 kV dan kuat arus yang digunakan 30 mA (Lianjar, 2012).

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **a. Sintesis mangan oksida *birnessite* metode sol-gel dan keramik**

Reaksi antara  $\text{KMnO}_4$  dengan maltosa merupakan suatu bentuk reaksi oksidasi-reduksi (reaksi redoks). Mangan oksida berlapis *birnessite* disintesis dari  $\text{KMnO}_4$  dan maltosa. Pada penelitian ini, karakterisasi *birnessite* dilakukan dengan XRD melalui perbandingan metode preparatif, yaitu metode sol-gel dan metode keramik, dengan reduktor maltosa. Pada kedua metode yang dilakukan, digunakan  $\text{KMnO}_4$  dan maltosa dengan perbandingan optimum yang telah dilakukan oleh peneliti

sebelumnya. Melalui metode sol gel perbandingan optimum  $\text{KMnO}_4$  : maltosa (4:1) dilakukan oleh (Ginting, 2012), metode keramik dengan perbandingan  $\text{KMnO}_4$  : maltosa (3:1) (Lianjar, 2012). Hal yang membedakannya adalah  $\text{KMnO}_4$  dan maltosa yang digunakan terlebih dahulu digerus dan diayak menggunakan ayakan berukuran 200 mesh.

Pada metode sol-gel, larutan  $\text{KMnO}_4$  yang berwarna ungu tua setelah ditambahkan maltosa dan diaduk selama  $\pm 2$  menit terjadi peningkatan suhu yang ditandai dengan terbentuknya gelembung gas pada campuran tersebut. Warna campuran tersebut berubah menjadi coklat kehitaman yang membentuk sol ( $\pm 7$  menit) dengan pH campuran 7,15. Sol ini akan mengalami polimerisasi membentuk gel. Gel yang terbentuk mempunyai tingkat kepadatan yang berbeda-beda. Sol coklat yang terbentuk berubah menjadi flokulan gel dengan waktu yang lambat, karena konsentrasi larutan  $\text{KMnO}_4$  yang digunakan cukup rendah, yaitu 0,1M. Waktu yang dibutuhkan untuk membentuk gel yakni  $\pm 19$  menit. Setelah terbentuk gel dengan sempurna atau sampai tidak ada lagi reaksi yang ditandai dengan tidak adanya gelembung gas, gel yang dihasilkan disaring dan dikeringkan di dalam oven pada suhu  $110^\circ\text{C}$  selama 24 jam sehingga membentuk *xerogel*.

Selanjutnya *xerogel* yang dihasilkan dikalsinasi pada suhu  $450^\circ\text{C}$  selama 2 jam dan dihasilkan material yang berbentuk gumpalan padatan berwarna hitam ke abu-abuan, dengan bau yang menyengat dan berat yang dihasilkan 9,1753 gram. Material tersebut dicuci kembali dengan  $\text{HCl}$  0,1M dan akuabides (Ching dkk., 1997),

kemudian dikeringkan pada temperatur  $110^\circ\text{C}$  sebelum dikarakterisasi. Setelah kering, jumlah mangan oksida yang dihasilkan ditimbang dan diperoleh sebanyak 7,1554 gram.

Pada metode sol-gel Ching dkk. (1997) telah mensintesis *cryptomelane* dari  $\text{KMnO}_4$  dan asam fumarat 3:1 dalam  $\text{KMnO}_4$  0,1M dan Doloksaribu (2005) mensintesis *hollandite* dari  $\text{KMnO}_4$  dan glukosa 2:3 dalam  $\text{KMnO}_4$  0,25M. Penelitian lainnya juga telah dilakukan oleh Ginting (2012) yang mensintesis *cryptomelane* dari  $\text{KMnO}_4$  dan maltosa 4:1 dan dihasilkan mangan oksida *cryptomelane* murni. Pada penelitian ini, peneliti juga melakukan sintesis *birnessite* dengan perbandingan  $\text{KMnO}_4$  dan maltosa 4:1 dan dihasilkan *birnessite* namun dengan campuran *cryptomelane* dan *hollandite*. Hal yang membedakannya adalah dalam penelitian ini tidak dilakukan pencucian terhadap gel yang didapat yang bertujuan agar ion  $\text{K}^+$  tidak hilang karena semakin tinggi ion  $\text{K}^+$  maka akan terjadi pembentukan *birnessite*. Hal yang sama juga dilakukan oleh Ching dkk. (1997) dalam penelitiannya yang tidak melakukan pencucian terhadap gel yang terbentuk dengan hasil yang sama. Hasil ini menunjukkan bahwa ion kalium memfasilitasi terbentuknya *birnessite*.

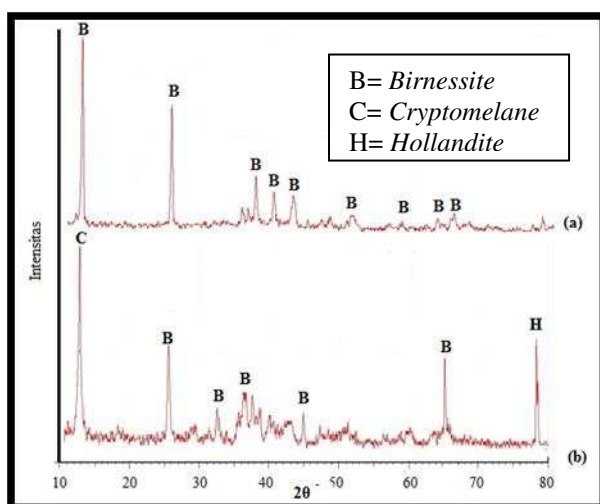
Pada metode keramik, pencampuran antara  $\text{KMnO}_4$  dan maltosa yang dimasukkan kedalam satu lumpang, dilakukan pengadukan hingga homogen selama  $\pm 8$  menit. Saat proses pengadukan, bau yang ditimbulkan menyengat dan warna campuran menjadi abu-abu keunguan. Kemudian campuran tersebut dikalsinasi pada suhu  $700^\circ\text{C}$  selama 7 jam dan terbentuklah mangan oksida berwarna hitam keunguan, dengan struktur berbentuk

bulatan. Selanjutnya dicuci dengan HCl 0,1M dan akuabides sebanyak 3 kali, kemudian dilakukan penyaringan (Chingdkk.,1997). Material ini dikeringkan pada temperatur 105°C selama  $\pm 2$  jam. Setelah kering, jumlah mangan oksida yang dihasilkan ditimbang dan diperoleh sebanyak 3,892 gram.

#### b. Karakterisasi mangan oksida menggunakan 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. Data difraktogram juga dapat digunakan untuk menentukan tingkat kristalinitas mangan oksida secara kualitatif.

Hasil analisis difraksi sinar-X dari sintesis mangan oksida melalui metode sol-gel dan metode keramik dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Difraktogram XRD dengan metode (a) keramik (b) sol-gel.

Dari Gambar 1 dapat dilihat, ternyata perbandingan metode preparatif mempengaruhi jenis mangan oksida yang dihasilkan, walaupun tingkat kristalinitas mangan oksida *birnessite* melalui metode sol-gel yang dihasilkan masih rendah dibandingkan dengan metode keramik. Pada metode sol-gel diperoleh mangan oksida *birnessite* 31,8%. Pada metode keramik, mangan oksida *birnessite* yang dihasilkan sebanyak 93,7%. Data XRD untuk mangan oksida yang dihasilkan pada metode keramik dapat dilihat pada Gambar 1.a dan untuk mangan oksida yang dihasilkan pada metode sol-gel pada Gambar 1.b. Jenis mangan oksida yang dihasilkan dari kedua metode preparatif dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Jenis mangan oksida yang dihasilkan dari metode sol-gel dan keramik

Metode Sintesis	Jenis Mangan Oksida Yang Dihasilkan
Sol-gel	<i>Cryptomelane</i> (40,05%), <b><i>Birnessite</i> (31,817%),</b> <i>Hollandite</i> (22,6%)
Keramik	<b><i>Birnessite</i> (93,712%),</b> <i>Cryptomelane</i> (2,94%), <i>Hollandite</i> (3,24%)

Berdasarkan data tersebut pada metode sol-gel terlihat bahwa *birnessite* yang dihasilkan hanya sedikit dan masih adanya jenis mangan oksida lain seperti *Cryptomelane* dan *Hollandite*. Namun pada metode keramik, *birnessite* yang dihasilkan lebih banyak dibandingkan dengan metode sol-gel.

Semakin tinggi intensitas dan hilangnya struktur amorf menunjukkan semakin tingginya tingkat kristalinitas dari mangan oksida tersebut (Malingier

dkk., 2004). Dari data tersebut dapat dilihat bahwa mangan oksida *birnessite* yang paling baik dihasilkan pada metode keramik. Hal ini disebabkan karena banyaknya jumlah sudut  $2\theta$  khas *birnessite* yang muncul dan juga karena semakin banyaknya jumlah ion  $K^+$ , karena ion  $K^+$  sangat mempengaruhi terbentuknya struktur berlapis (Cormie dkk., 2010). Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Lianjar (2012) yang mensintesis mangan oksida *birnessite* dari  $KMnO_4$  dan maltosa. Lianjar (2012) mendapatkan bahwa perbandingan mol  $KMnO_4$  yang lebih besar daripada maltosa menghasilkan kristalinitas yang lebih baik. Selain itu, hasil yang sama juga ditunjukkan oleh Novera (2012) yang mensintesis mangan oksida *birnessite* dari  $KMnO_4$  dan glukosa.

## KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian di atas dapat diambil kesimpulan bahwa metode preparatif mempengaruhi jenis mangan oksida yang dihasilkan. Pada metode sol-gel diperoleh mangan oksida *birnessite* 31,8%. Pada metode keramik, mangan oksida *birnessite* yang dihasilkan sebanyak 93,7%.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada pembimbing penelitian yaitu Bapak Prof. Dr. H. Amir Awaluddin dan Ibu Pepi Helza Yanti, M.Si. Ucapan terima kasih juga disampaikan kepada pihak yang telah membantu terselesaikannya penelitian ini yaitu: Laboratorium Riset Material Anorganik, Geokimia dan Mineralogi dan Laboratorium Kimia Material FMIPA Universitas Riau,

Laboratorium PUSLITBANG Keteknikan dan Pengelolaan Hasil Hutan Bogor.

## DAFTAR PUSTAKA

- Ching, S., Duan, N., Roark, J.L and Suib, S.L. 1997. Sol-gel route to the tunneled manganese oxide cryptomelane. *J. Chem. Mater.* 9: 750-754.
- Cormie, A., Cross, A., Hollenkamp, A. F and Donnea, S. W. 2010. Cycle Stability of Birnessite Manganese Dioxide for Electrochemical Capacitors. *Electrochimica Acta.* 55:7470–7478.
- Doloksaribu, D. R. 2005. Karakterisasi Mangan Oksida Hasil Sintesis dari Glukosa dan  $KMnO_4$  dengan Metoda Sol-Gel. *Skripsi.* Jurusan Kimia. Pekanbaru : Universitas Riau.
- Feng, Q., Yanagisawa, K and Yamasaki, N. 2006. Hydrothermal soft chemical process for synthesis of manganese oxides with tunnel structures. *J. Chem. Mater.* 5 : 153–161.
- Ginting, N.S. 2012. Pembuatan Mangan Oksida *Cryptomelane* dari Maltosa dan  $KMnO_4$  dengan Metoda Sol-Gel. *Skripsi.* Pekanbaru: Universitas Riau.
- Golden, D.C. dan Chen, C.C. 1986. Ion Exchange, Thermal Transformations, and Oxidizing Properties of Birnessite. *J.*



*Clay and Clay Mineral*.5, 564-571.

Lianjar, E.F. 2012. Sintesis Mangan Oksida dari Maltosa dan  $\text{KMnO}_4$  dengan Metoda Keramik. *Skripsi*. Pekanbaru: Universitas Riau.

Luo, J., Huang, A., Park, S.H., Suib, S.L and O'Young, C. 1998. Crystallization of sodiumbirnessite and accompanied phase transformation. *Chem. Mater.* 10:1561-1568.

Novera, L. 2012. Sintesis dan Karakterisasi Mangan Oksida Tipe *Birnessite* dari  $\text{KMnO}_4$  dan Glukosa dengan Metoda Keramik. *Skripsi*. Pekanbaru: Universitas Riau.

Xionghan, F.,Wenfeng, T., Fan, L.,Qiaoyun, H and Xiangwan, L. 2005. Pathways of birnessite formation in alkali medium. *China University of Geosciences*. China.

Yunendra, D. 2011. Sintesis Mangan Oksida Berlapis dari Asam Sitrat dan  $\text{KMnO}_4$  Berkonsentrasi Tinggi dengan Menggunakan Metode sol-gel. *Skripsi*. Pekanbaru: Universitas Riau.