

ANALISIS SIFAT PERMUKAAN *BIRNESSITE* HASIL SINTESIS MENGGUNAKAN *SOLID STATE METHOD*

Pepi Helza Yanti*, Amir Awaluddin, Dian Anggraini

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam
Jl.HR. Soebrantas KM 12,5 Panam Pekanbaru 28293
email: peppyhelza@yahoo.com

Abstrak

Analisis sifat-sifat permukaan *birnessite* hasil sintesis menggunakan maltosa sebagai prekursor telah dilakukan. Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, *birnessite* hasil sintesis dengan prekursor maltosa dan KMnO_4 menggunakan *solid state method* memiliki tingkat kemurnian yang cukup tinggi yaitu 93,712%. *Birnessite* yang diperoleh ini, dianalisis sifat-sifatnya menggunakan metode absorpsi metilen biru, SEM, FTIR serta keasaman piridin. Berdasarkan kemampuan adsorpsi terhadap metilen biru luas permukaan *birnessite* yang diperoleh yaitu $23,09 \text{ m}^2/\text{g}$. Analisis menggunakan SEM menunjukkan morfologi *birnessite* yang diperoleh berbentuk *spherical cotton* atau bulatan kapas yang seragam dengan diameter berkisar $0,5\text{-}2 \mu\text{m}$. Analisis gugus fungsi menggunakan FTIR menunjukkan adanya pita serapan khas Mn-O pada bilangan gelombang 400 cm^{-1} . Untuk analisis keasaman dengan piridin menunjukkan situs asam Bronsted berada pada daerah bilangan gelombang 1620 cm^{-1} , sedangkan situs asam Lewis pada bilangan 1460 cm^{-1} .

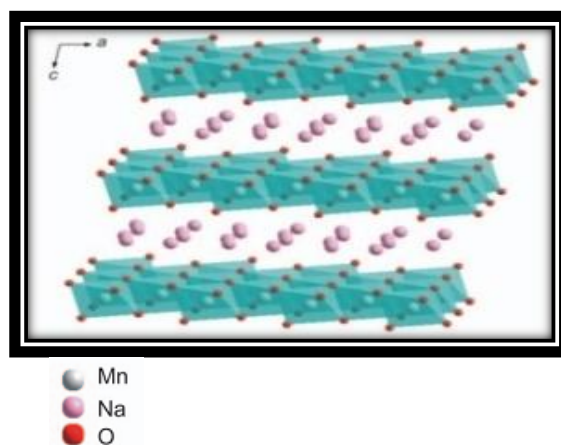
Kata kunci: *Birnessite*, Luas permukaan, Morfologi, Situs asam

PENDAHULUAN

Aplikasi dari mangan oksida sangat berhubungan dengan jenis dan struktur yang dimilikinya. *Birnessite* merupakan salah satu jenis mangan oksida berlapis yang memiliki aplikasi luas. *Birnessite* merupakan material multifungsi 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 aktivitasnya yang sangat baik untuk mendegradasi (Golden dkk., 1986).

Birnessite pertama kali diidentifikasi oleh Jones dan Milne pada tahun 1956 (Wang dan Yang, 2001). *Birnessite* memiliki jarak lapisan $7\text{\AA}$ dengan molekul air dan kation-kation Na^+ , K^+ , dan Ca^{2+} yang ditemukan pada jarak antar lapisan ini. *Birnessite*

banyak digunakan sebagai material penukar ion dan sebagai material katoda untuk pengisian ulang pada baterai lithium (Cai dkk., 2002).



Gambar 1. Struktur *birnessite* (sumber: Luo dkk., 2008).

Banyaknya aplikasi dan manfaat dari *birnessite* sangat ditentukan oleh sifat-sifat permukaan yang dimilikinya seperti luas permukaan, morfologi serta sifat keasamannya. Maka untuk mempelajari sifat-sifat yang dimilikinya, dilakukan sintesis *birnessite* menggunakan prekursor KMnO_4 dan maltosa menggunakan *solid state method*. Maltosa merupakan gula pereduksi. Keunggulan dari metode ini adalah tidak membutuhkan pelarut, waktu sintesis yang cukup singkat, sehingga dapat mengurangi biaya produksi. *Birnessite* hasil sintesis yang diperoleh akan dianalisis sifat-sifat permukaannya seperti luas permukaan menggunakan adsorpsi metilen biru, analisis morfologi menggunakan SEM serta analisis gugus fungsi dan keasaman piridin menggunakan FTIR.

BAHAN DAN METODA

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah XRD (X-Ray Diffractometer-Shimadzu XRD 7000 Maxima), Spektrometri (20D-Genesis), SEM (Scanning Electron Microscopy-ZEISS-EVO-50, FT-IR (Fourier Transform Infra Red Shimadzu IR Prestige 21), Neraca analitik (Mettler-tipe AE 200), Furnace (Snol IP 20 No.10747), Oven (Mettler), Desikator, Hot plate, lumpang, dan peralatan gelas lainnya sesuai dengan prosedur kerja.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Maltosa (merck), KMnO_4 (merck), piridin, HCl (merck), kertas saring Whatman No.42, metilen biru dan akuabides.

Sintesis *birnessite*

Pada penelitian ini dilakukan sintesis mangan oksida dengan prekursor KMnO_4 dan maltosa melalui *solid state method* menggunakan perbandingan prekursor 3:1. Masing masing KMnO_4 dan maltosa digerus dilumpang yang berbeda, kemudian dilanjutkan dengan proses pengayakan dengan ayakan berukuran 200 mesh, dilanjutkan dengan pencampuran prekursor. Campuran tersebut dikalsinasi pada temperatur 700°C selama 7 jam. Produk yang terbentuk kemudian dicuci dengan HCl 0,1 N dan akuabides sebanyak 3 kali. Produk yang dihasilkan kemudian dikeringkan pada temperatur 105°C dengan oven dan selanjutnya dikarakterisasi (Yanti dkk, 2014)

Penentuan struktur dan tingkat kristalinitas *birnessite*

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

Penentuan luas permukaan *birnessite* menggunakan adsorpsi metilen biru

Penentuan luas permukaan *birnessite* dilakukan menggunakan adsorpsi dari metilen biru yang kemudian diukur menggunakan Spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu).

Analisis morfologi menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM)

Analisis morfologi mangan oksida dilakukan menggunakan SEM. SEM merupakan salah satu jenis mikroskop elektron yang menggunakan berkas elektron untuk menggambarkan permukaan sampel melalui proses scan dengan menggunakan pancaran energi yang tinggi dari elektron dalam suatu pola scan. Elektron berinteraksi dengan atom-atom yang membuat sampel menghasilkan sinyal yang memberikan informasi mengenai permukaan topografi sampel, komposisi dan sifat-sifat lainnya (Abdullah dan Khairurrijal, 2009).

Analisis gugus fungsi dan keasamaan menggunakan Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Penentuan gugus fungsi mangan oksida dan penentuan keasamaan pada sampel mangan oksida jenis *birnessite* diamati dengan menggunakan FTIR. Untuk penentuan gugus fungsi mangan oksida, dilakukan pemanasan sampel mangan oksida di dalam oven selama 2 jam pada suhu 110°C . Sampel yang telah dipanaskan, kemudian dianalisis permukaannya dengan FTIR. Dalam hal ini, sebanyak 0,5 gram sampel diambil dan diletakkan di sebuah plat, lalu dilakukan proses pencampuran sampel dengan KBr di dalam wadah. Setelah itu, dilanjutkan dengan mengkarakterisasi sampel menggunakan FTIR. Untuk analisis sifat

keasaman, sampel yang telah dipanaskan kemudian dimasukkan ke dalam desikator selama 2 jam yang telah dijenuhkan sebelumnya dengan uap piridin selama 24 jam. Jumlah piridin yang teradsorpsi diamati dengan menggunakan FTIR pada daerah $1400-1700\text{ cm}^{-1}$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis *birnessite*

Mangan oksida berlapis (*birnessite*) disintesis dari KMnO_4 dan maltosa. Jumlah mangan oksida yang dihasilkan ditimbang, dan diperoleh sebanyak 3,892 gram. Mangan oksida hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X untuk menentukan jenis mangan oksida yang diperoleh. Hasil analisis difraksi sinar-X dari sintesis mangan oksida menggunakan *solid state method* dapat dilihat pada Gambar 2.

Difraktogram *birnessite* hasil sintesis dibandingkan dengan difraktogram XRD standar *birnessite* yaitu *Joint Commite On Powder Diffraction Standards* (JCPDS)-*American Mineralogist* 75 (1990) 477-489. Dari difraktogram XRD tersebut kita juga dapat melihat tingkat kristalinitas dari mangan oksida. *Birnessite* yang dihasilkan sebanyak 93,712%. Puncak utama *birnessite* yang dihasilkan dari spektrum XRD yaitu pada nilai $2\theta=12.531^\circ$ dan diikuti dengan puncak-puncak pendukung lainnya pada $2\theta=25.226^\circ$, 37.242° , 42.619° , 51.145° . Semakin tinggi intensitas *birnessite* dan hilangnya struktur amorf menunjukkan semakin tingginya tingkat kristalinitas dari mangan oksida tersebut (Malingier dkk., 2004), hal ini disebabkan karena banyaknya jumlah sudut 2θ khas *birnessite* yang muncul. Tingginya intensitas *birnessite* ($I=100$) dan semakin banyaknya jumlah ion K^+ , sangat mempengaruhi terbentuknya struktur berlapis (Cormie dkk., 2010). Hasil yang sama juga ditunjukkan oleh Novera (2012) yang mendapatkan *birnessite* dari prekursor KMnO_4 dan glukosa.

Penentuan luas permukaan *birnessite* dengan metode adsorpsi metilen biru.

Penentuan luas permukaan merupakan salah satu cara yang digunakan untuk

mengetahui sifat permukaan suatu material. Luas permukaan mangan oksida pada penelitian ini ditentukan berdasarkan kemampuan adsorpsi mangan oksida terhadap larutan metilen biru. Intensitas warna metilen biru yang terserap oleh sampel diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664 nm. Dari hasil pengukuran, maka didapatkan luas permukaan *birnessite* yang disintesis luas permukaannya yaitu $\pm 23,09\text{ m}^2/\text{g}$. Semakin kecil pori-pori dari suatu sampel mengakibatkan luas permukaannya semakin besar (Matsuda dkk., 2007),

Penentuan luas permukaan dengan metode adsorpsi metilen biru ini merupakan cara yang sangat sederhana, yakni berdasarkan adsorpsi sampel terhadap larutan metilen biru. Penelitian sebelumnya Tang dkk. (2011), melakukan pengukuran luas permukaan mangan oksida menggunakan metoda BET. Mangan oksida yang diperoleh adalah jenis *birnessite* dengan prekursor KMnO_4 dan glukosa dan memperoleh dengan luas permukaan sebesar $38\text{ m}^2/\text{gram}$. Perbedaan prekursor, metode dan teknik analisis terhadap luas permukaan *birnessite* menyebabkan luas permukaan yang dihasilkan juga berbeda.

Penentuan morfologi *birnessite* dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

Untuk mengetahui morfologi dari *birnessite* hasil sintesis, maka dilakukan karakterisasi menggunakan SEM. Pada penelitian ini, analisis morfologi dilakukan pada sampel dengan perbesaran 3000x, 6000x dan 9000x. Hasil analisis morfologi permukaan *birnessite* hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 3.

Birnessite yang didapat melalui *solid state method* memperlihatkan bentuk seperti bulatan-bulatan kapas yang seragam dengan diameter yang dihasilkan berkisar antara $0,5-2\text{ }\mu\text{m}$. Hal ini sesuai dengan morfologi mangan oksida yang dihasilkan oleh Cheney dkk. (2008) yang melakukan sintesis mangan oksida dari KMnO_4 dan H_2SO_4 sehingga menghasilkan mangan oksida jenis *birnessite* dengan bentuk morfologi seperti bulatan-bulatan kapas dengan diameter $1-2\text{ }\mu\text{m}$. Tang dkk. (2011) menggunakan KMnO_4 dan glukosa menghasilkan jenis *birnessite* tetapi dengan bentuk morfologi seperti piring tidak

teratur dengan diameter 8-10 μm seperti terlihat pada Gambar 4.

Bentuk morfologi *birnessite* yang disintesis dengan metode dan prekursor yang berbeda akan menghasilkan morfologi yang berbeda pula. Jadi, metode sintesis dan prekursor yang digunakan sangat mempengaruhi bentuk morfologi dari mangan oksida hasil sintesis.

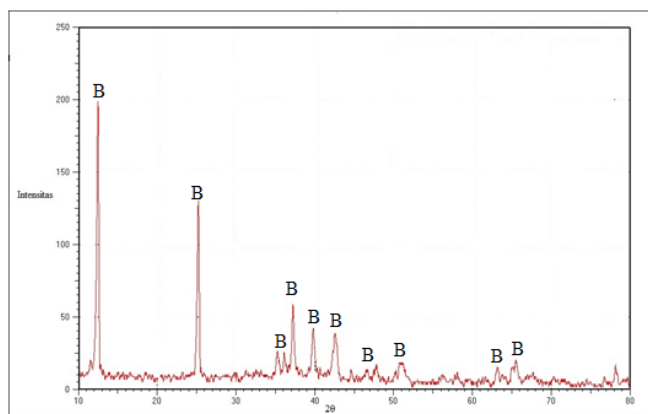
Analisis gugus fungsi *birnessite* dan identifikasi situs asam serapan piridin menggunakan FTIR.

Hasil karakterisasi gugus fungsi *birnessite* dengan FTIR dapat dilihat pada Gambar 5 dan *birnessite* yang dikontakkan dengan piridin dapat dilihat pada Gambar 6.

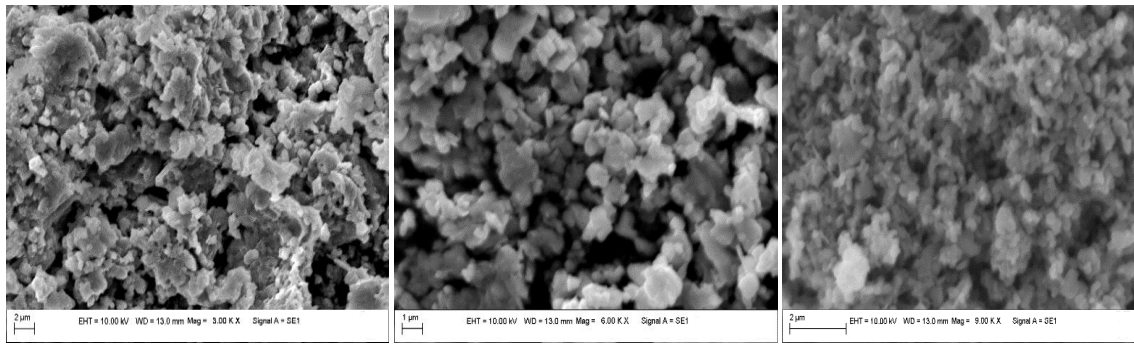
Spektrum FTIR pada Gambar 5 menunjukkan adanya puncak serapan dari mangan oksida pada bilangan gelombang sekitar 400 cm^{-1} . Menurut Prieto (2003) pada wilayah serapan antara $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ merupakan pita serapan yang khas dari mangan oksida. Pada bilangan gelombang 3300 cm^{-1} terdapat pita serapan gugus fungsi OH dari molekul air yang terletak diantara lapisan. Pada pita serapan sekitar 3400 cm^{-1} tersebut terjadi tumpang tindih pada pita serapan dari *stretching* asimetris dan simetris pada molekul air yang terletak pada interlayer. Pita serapan yang lebar pada panjang gelombang tersebut disebabkan oleh adanya hidrat pada interlayer dan molekul air yang berikatan langsung dengan kation penyeimbang pada interlayer. Prasetya (2011) juga menunjukkan pita serapan mangan oksida berada pada

bilangan gelombang pada $444,16\text{ cm}^{-1}$, $520,98\text{ cm}^{-1}$, dan $3449,50\text{ cm}^{-1}$.

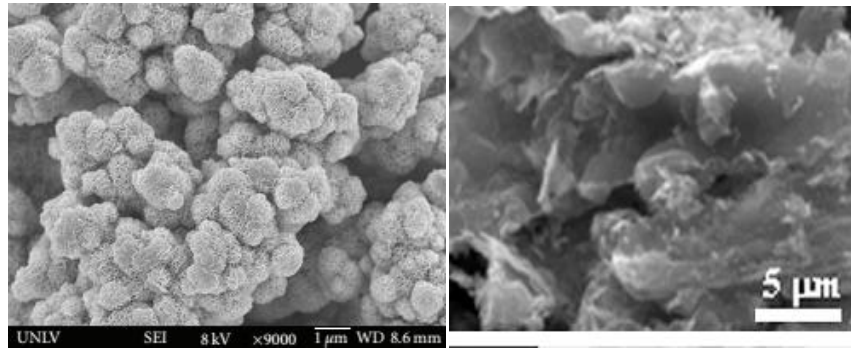
Penentuan situs asam pada permukaan material yang diindikasikan dalam situs asam Lewis dan asam Bronsted merupakan syarat utama untuk mengetahui potensi penyerapan dan aplikasinya sebagai katalis (Zaki dkk., 2001). Keasaman material hasil sintesis dapat diketahui melalui metode penyerapan menggunakan piridin sebagai basa adsorbatnya. Berdasarkan spektrum FTIR yang diperoleh interaksi piridin dengan asam Bronsted berada pada daerah bilangan gelombang sekitar 1620 cm^{-1} , dan interaksi piridin dengan asam Lewis berada pada daerah bilangan gelombang sekitar 1460 cm^{-1} . Hasil ini sesuai dengan pendapat Tanabe (1981) yang menyatakan interaksi molekul piridin akan terprotonasi dan teradsorpsi pada bilangan gelombang infra merah spesifik dengan situs asam Bronsted berada pada daerah bilangan gelombang sekitar $1485\text{-}1500$, 1540 , 1620 dan 1640 cm^{-1} . Untuk interaksi molekul piridin dengan situs asam Lewis akan muncul pada daerah bilangan gelombang sekitar $1447\text{-}1460$, $1488\text{-}1503$, 1580 , dan $1600\text{-}1633\text{ cm}^{-1}$. Interaksi piridin dengan asam Lewis disebabkan adanya pembentukan kompleks ikatan koordinasi antara pasangan elektron bebas molekul piridin dengan orbital kosong dari permukaan *birnessite*.



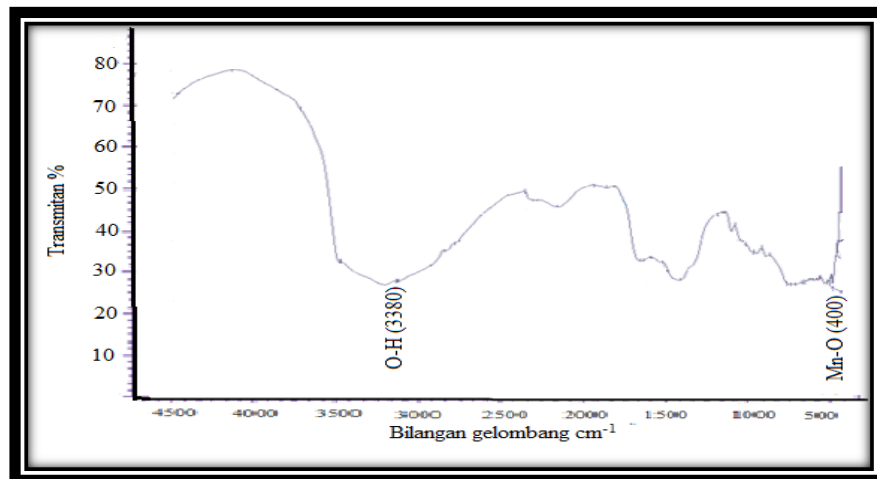
Gambar 2. Difraktogram XRD *Birnessite* hasil sintesis



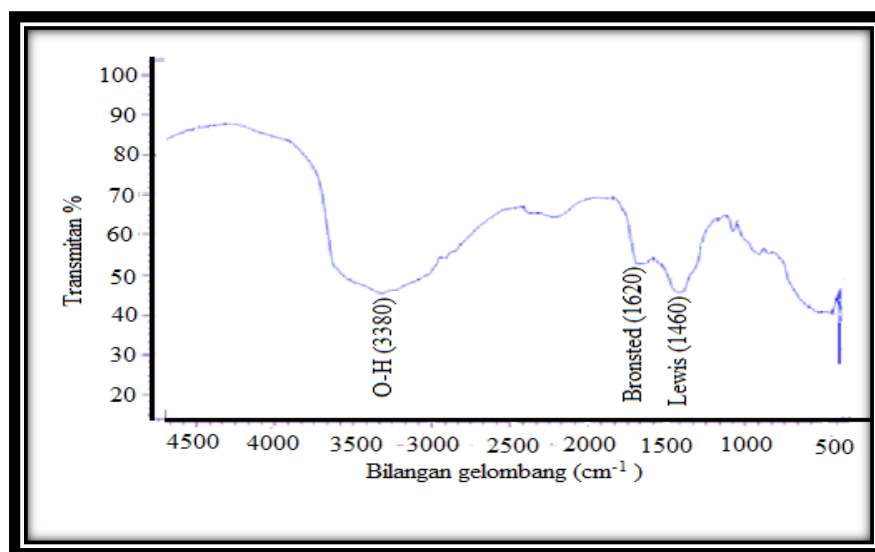
Gambar 3. SEM *birnessite* hasil sintesis perbesaran (a) 3000x; (b) 6000x, (c) 9000x



Gambar 4. Hasil SEM peneliti sebelumnya (a) Cheney dkk. (2008), (b) Tang dkk. (2011),



Gambar 5. Gugus Fungsi *birnessite* hasil sintesis



Gambar 6. Situs asam Bronsted dan Lewis *birnessite* hasil sintesis yang dikontakkan dengan piridin

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa *birnessite* hasil sintesis yang diperoleh memiliki tingkat kemurnian 93,712%. Luas permukaan berdasarkan kemampuan adsorpsi terhadap metilen biru yaitu 23,09 m²/g. Analisis menggunakan SEM menunjukkan morfologi berbentuk seperti bulatan-bulatan

kapas yang seragam dengan diameter berkisar antara 0,5-2 μm . Analisis gugus fungsi menggunakan FTIR menunjukkan adanya pita serapan khas Mn-O pada 400 cm⁻¹. Untuk analisis keasaman dengan piridin menunjukkan situs asam Bronsted berada pada daerah bilangan gelombang 1620 cm⁻¹, sedangkan situs asam Lewis pada bilangan 1460 cm⁻¹.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, M., Khairurrijal. 2009. Karakterisasi nanomaterial. *J. Nano Saintek*. **1**:1979-0880.
- Cai, J., Liu, J., & Suib, S. L. (2002). Preparative parameters and framework dopant effects in the synthesis of layer-structure birnessite by air oxidation. *Chemistry of Materials*, **14**(5): 2071-2077.
- Ching, S., Roark, J. L., Duan, N., & Suib, S. L. (1997). Sol-gel route to the tunneled manganese oxide cryptomelane. *Chemistry of materials*, **9**(3): 750-754.
- Cormie, A., Cross, A., Hollenkamp, A. F., & Donne, S. W. (2010). Cycle stability of birnessite manganese dioxide for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, **55**(25): 7470-7478.
- Feng, Q. I., Yanagisawa, K., & Yamasaki, N. (1998). Hydrothermal soft chemical process for synthesis of manganese oxides with tunnel structures. *Journal of Porous Materials*, **5**(2): 153-162.

- Feng, X., Tan, W., Liu, F., Huang, Q., & Liu, X. (2005). Pathways of birnessite formation in alkali medium. *Science in China Series D: Earth Sciences*, **48**(9): 1438-1451.
- Golden, D. C., Dixon, J. B., & Chen, C. C. (1986). Ion exchange, thermal transformations, and oxidizing properties of birnessite. *Clays and Clay Minerals*, **34**(5): 511-520.
- Luo, J., Huang, A., Park, S. H., Suib, S. L., & O'Young, C. L. (1998). Crystallization of sodium-birnessite and accompanied phase transformation. *Chemistry of materials*, **10**(6): 1561-1568.
- Malinge, K. A., Laubernds, K., Son, Y. C., & Suib, S. L. (2004). Effects of microwave processing on chemical, physical, and catalytic properties of todorokite-type manganese oxide. *Chemistry of materials*, **16**(22): 4296-4303.
- Matsuda, E., Tanaka, S., Koike, K., Tanaka, A., Sano, M., & Miyake, T. (2008). Synthesis of one-dimensional microporous todorokite and its catalytic activity in CO oxidation. *Research on Chemical Intermediates*, **34**(5): 535-549.
- Novera, L. 2012. Sintesis dan Karakterisasi Mangan Oksida Tipe *Birnessite* dari KMnO_4 dan Glukosa dengan Metoda Keramik. *Skripsi*. Pekanbaru: Universitas Riau.
- Nyutu, E. K., Chen, C. H., Sithambaram, S., Crisostomo, V. M. B., & Suib, S. L. (2008). Systematic control of particle size in rapid open-vessel microwave synthesis of K-OMS-2 nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**(17): 6786-6793.
- Prasetya, 2011. Sintesis Mangan Oksida Berlapis Tipe *Birnessite* dengan Menggunakan Metode Sol-Gel. *Tesis-S₂*. Pekanbaru : Universitas Riau.
- Prieto, O., Del Arco, M., & Rives, V. (2003). Characterisation of K, Na, and Li birnessites prepared by oxidation with H_2O_2 in a basic medium. Ion exchange properties and study of the calcined products. *Journal of materials science*, **38**(13): 2815-2824.
- Tang, X., Li, H., Liu, Z. H., Yang, Z., & Wang, Z. (2011). Preparation and capacitive property of manganese oxide nanobelt bundles with birnessite-type structure. *Journal of Power Sources*, **196**(2): 855-859.
- Xu, N., Liu, Z. H., Ma, X., Qiao, S., & Yuan, J. (2009). Controlled synthesis and characterization of layered manganese oxide nanostructures with different morphologies. *Journal of Nanoparticle Research*, **11**(5): 1107-1115.
- Yang, D. S., & Wang, M. K. (2001). Syntheses and characterization of well-crystallized birnessite. *Chemistry of materials*, **13**(8): 2589-2594.
- Yanti. P.H, Amir A. Edwin Synthesis and characterization of birnessite using Ceramic method. *Prosiding semirata 2014*. Bogor.IPB
- Zaki, M. I., Hasan, M. A., Al-Sagheer, F. A., & Pasupulety, L. (2001). In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2 : general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **190**(3): 261-274.