

ANALISIS KAPASITAS TUKAR KATION *BIRNESSITE*

Pepi Helza Yanti¹, Amir Awaluddin¹ dan Defri¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Riau

ABSTRACT

Yanti et al., 2014. Analysis of cation exchange capacity (cec) of *birnessite*

The synthesis of manganese oxide materials have been done largely due to their applications in a wide variety of areas. In this research *birnessite* was prepared by sol-gel method using citric acid as reductor. *Birnessite* synthesized can be used as precursor to synthesize other manganese oxide such as *todorokite*. Thus to learn this, time of reaction and concentration of $MgCl_2$ were used as parameters reaction. The optimum condition for *birnessite* synthesis was at mol ratio of precursor 3 ($KMnO_4= 0,6 M$) : 1 (citric acid) with calcination temperature was at $450^\circ C$ for two hours. The results showed that cation exchange capacity of *birnessite* was obtained at time reaction of 17 hours and $MgCl_2$ concentration of 2000 ppm.

Keywords : Birnessite, CEC, sol-gel

ABSTRAK

Yanti et al., 2014. Analisis kapasitas tukar kation *birnessite*.

Sintesis mangan oksida telah dilakukan secara luas karena memiliki banyak aplikasi pada berbagai bidang. Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis *birnessite* melalui metode sol-gel menggunakan asam sitrat sebagai reduktor. *Birnessite* yang telah disintesis dapat digunakan sebagai prekursor untuk sintesis mangan oksida lainnya seperti *todorokite*. Maka untuk mempelajarinya, waktu kontak reaksi serta konsentrasi $MgCl_2$ yang digunakan pada Kapasitas Tukar kation (KTK) divariasikan. Kondisi optimum sintesis *birnessite* adalah dengan perbandingan mol prekursor 3 ($KMnO_4= 0,6 M$) : 1 (asam sitrat) dengan temperatur kalsinasi $450^\circ C$ selama 2 jam. Hasil menunjukkan bahwa KTK *birnessite* diperoleh pada saat waktu reaksi 17 jam dan konsentrasi $MgCl_2$ 2000 ppm.

Kata kunci : Birnessite, CEC, sol-gel

PENDAHULUAN

Mineral mangan oksida merupakan mineral yang banyak terdapat di dasar laut (Murray, 1974). Mineral mangan oksida memiliki struktur yang beragam seperti struktur berongga, berlapis dan amorfous. Mangan oksida yang terdapat di alam tersebut merupakan mangan oksida berongga dan berlapis yaitu kelompok *hollandite*, *romanichite* dan *todorokite* yang mempunyai bentuk berongga oktahedral dengan $(2 \times n)$ dan $(3 \times n)$, dalam hal ini n = bilangan bulat yang sesuai dengan struktur berongga dan $n = \infty$ untuk struktur berlapis (Feng et al., 1998). Jenis mangan oksida berlapis yaitu *birnessite* dan *buserite* dengan formula MnO_6 . *Birnessite* merupakan jenis mangan oksida berlapis dengan molekul air dan ion seperti Na^+ terdapat pada lapisannya. *Buserite* yang mengalami pelepasan molekul air akan membentuk *birnessite* dengan jarak antar lapisannya 10\AA .

Mangan oksida dengan berbagai struktur ini sangat banyak menarik perhatian para ahli terutama *birnessite*, karena memiliki beberapa keistimewaan

yang dimilikinya. *Birnessite* merupakan kelompok mangan oksida dengan struktur berlapis yang di antara lapisannya terdapat kation-kation. Kation pada *birnessite* ini dapat dipertukarkan, kemampuan *birnessite* untuk tukar kation ini menjadikan *birnessite* dapat digunakan sebagai prekursor dalam proses sintesis *todorokite*. *Todorokite* merupakan jenis mangan oksida berongga yang mempunyai struktur halus yang stabil yang mirip dengan zeolite. Hal ini menjadikan *birnessite* merupakan material penting dan menarik untuk disintesis. *Birnessite* dapat pula dimanfaatkan sebagai material di dalam baterai dan juga sebagai material katalis (Fritch et al., 1998), *birnessite* juga digunakan sebagai katoda reversibel pada baterai lithium, sebagai penukar ion, dan juga sebagai katalis heterogen (Xionghan et al., 2005).

Untuk mendapatkan mineral mangan oksida dengan struktur yang diinginkan dan dalam keadaan murni, para ahli melakukan beberapa metoda untuk mensintesis mineral mangan oksida, diantaranya metoda hidrotermal, refluks, microwave dan sol-gel.

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis mangan oksida jenis *birnessite* dengan metoda sol-gel karena beberapa keunggulan diantaranya metoda yang sederhana, dapat dilakukan pada suhu kamar, produk yang dihasilkan lebih banyak dan lebih murni, dan cara kerjanya yang mudah. Mangan oksida *birnessite* akan disintesis dengan mereduksi KMnO_4 dengan reduktor asam sitrat, dan untuk mempelajari kemampuan KTK *birnessite* ini dilakukan variasi waktu kontak reaksi dan konsentrasi MgCl_2 yang digunakan.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan adalah Asam Sitrat, KMnO_4 , MgCl_2 (Merck, Jerman), HCl, kertas saring Whatman no. 42 dan akuades.

Peralatan yang digunakan yaitu Difraktometer (*Philips Pw1710 Based*), Spektroskopi Serapan Atom (*Simadzu tipe AA 7000*), Neraca analitik (*Mettler*), dan alat-alat gelas yang biasa digunakan dalam penelitian kimia.

Sintesis mangan oksida

Sebanyak 19,2 gram (0,1 mol) asam sitrat ditambahkan ke dalam larutan KMnO_4 (0,6M) yang dibuat dengan melarutkan 47,403 gram KMnO_4 dalam 500 mL akuades (0,3 mol). Setelah 2 menit, terbentuk sol yang kemudian berubah setelah 2 menit menjadi gel. Satu jam kemudian, dikeringkan pada temperatur 110 °C sampai kering. Hasilnya xerogel, dikalsinasi pada temperatur 450 °C selama dua jam. Produk yang terbentuk / produk yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan XRD (Ching et al., 1997).

Kapasitas tukar kation

Pengaruh waktu kontak

Sebanyak 0,25 gram mangan oksida yang terbentuk dikontakkan ke dalam 25 mL MgCl_2 1000 ppm. Campuran diaduk dengan stirer selama 12 jam. Campuran disaring, dan filtratnya diukur dengan SSA untuk menentukan Mg^+ yang tersisa dan K^+ yang tergantikan pada filtrat (Prieto et al., 2003). Dengan cara yang sama, divariasikan waktu kontak selama 17 jam dan 24 jam.

Pengaruh konsentrasi

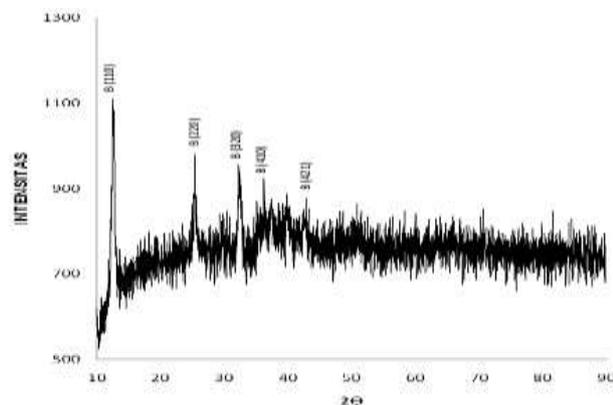
Sebanyak 0,25 gram mangan oksida yang terbentuk dikontakkan ke dalam 25 mL MgCl_2 1000 ppm. Campuran diaduk dengan stirer selama waktu optimum. Campuran disaring, dan filtratnya diukur

dengan SSA untuk menentukan Mg^{2+} yang tersisa dan K^+ yang tergantikan pada filtrate (Prieto et al., 2003). Dengan cara yang sama, divariasikan konsentrasi MgCl_2 500 ppm, dan 2000 ppm untuk waktu kontak optimum.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Birnessite

Hasil sintesis mangan oksida dengan perbandingan mol 3 (KMnO_4) : 1 (asam sitrat) yang dikalsinasi pada suhu 450 °C dapat dilihat pada Gambar 1 dibawah. Kristal mangan oksida yang didapat lebih kurang sebanyak 15 gram. Pembentukan gel berlangsung sangat cepat yaitu sekitar 4 menit dan gel yang dihasilkan merupakan gel yang sangat padat. Produk yang dihasilkan tidak dilakukan pencucian dengan akuades untuk mendapatkan hasil yang diharapkan yaitu mangan oksida berlapis yang dibuktikan dengan munculnya puncak-puncak refleksi *birnessite* pada difraktogram XRD. Puncak-puncak refleksi *birnessite* memiliki bidang 110, 220, 320, 410, dan 421 pada $2\theta = 12,520^\circ$ yang merupakan puncak khas dari *birnessite*, diikuti $2\theta = 25,405^\circ$ yang intensitasnya juga tinggi yang merupakan puncak refleksi *birnessite*. Puncak-puncak refleksi *birnessite* lainnya juga muncul dengan intensitas yang tidak terlalu tinggi pada $2\theta = 32,315^\circ$, $36,265^\circ$, $37,330^\circ$, dan $39,965^\circ$. Pada penggunaan konsentrasi KMnO_4 kurang dari 0,6 M yaitu 0,5 M terbentuk *cryptomelane* (Yanti dkk., 2013). Dalam penelitian Ching (1997) *birnessite* disintesis dari asam fumarat dan KMnO_4 dengan metoda sol-gel yaitu dengan perbandingan mol asam fumarat: KMnO_4 1: 3. Dengan konsentrasi KMnO_4 0,25 M Ching mendapatkan *K-birnessite*. Apabila konsentrasi diturunkan kecil dari 0,25M maka akan didapatkan *cryptomelane*



Gambar 1. Pola XRD dari Sampel Hasil Sintesis

Analisis Kapasitas tukar kation

Kapasitas tukar kation merupakan jumlah total kation yang dapat dipertukarkan (*cation exchangeable*)

pada suatu bahan, misalnya tanah, mineral dan resin. Dalam penelitian ini pertukaran kation dilakukan untuk mempelajari kemampuan kapasitas tukar kation birnessite yang menggantikan kation K^+ di dalam sampel *birnessite* untuk mendapatkan *Mg-birnessite* yang dapat dijadikan untuk prekursor sintesis mangan oksida jenis *todorokite* (*penelitian lebih lanjut*). Ion K^+ merupakan salah satu kation yang sangat sulit untuk dilepaskan dari ikatan *birnessite*. Oleh karena itu terlebih dahulu ditentukan waktu kontak dan konsentrasi Mg^{2+} optimum untuk penggantian kationnya.

Pengaruh waktu kontak

Untuk melihat pengaruh waktu kontak reaksi. 0,25 g sampel yang dikontakkan dengan 25 ml larutan $MgCl_2$ dengan variasi waktu memberikan hasil yang berbeda. Filtrat yang didapat diencerkan sampai 500 kali dan diukur konsentrasi K^+ dengan SSA. Selain konsentrasi K^+ juga dianalisa konsentrasi Mg^{2+} apakah ada penurunan atau tidak.

Tabel 1. Hasil KTK Pengaruh Waktu Kontak

Waktu (Jam)	Konsentrasi K^+ terbaca (mg/L)	Konsentrasi $MgCl_2$ (mg/L)	Konsentrasi K^+ sebenarnya (mg/L)	KTK (meq/100g)
12	3,316	1000	1658,05	106
17	3,416	1000	1708,25	109,2
24	3,390	1000	1695,35	108,4

Berdasarkan Tabel 1 dapat dilihat bahwa waktu 17 jam terjadi pertukaran kation lebih besar dibandingkan yang lainnya yaitu 109,2 meq/100g. Hal ini sama terjadi dengan penelitian Golden & Chen (1986). Dari Table 1 juga dapat dilihat bahwa terjadi sedikit penurunan pertukaran kation pada waktu 24 jam. Hal ini mungkin saja diakibatkan oleh pengadukan yang terus-menerus, dalam hal ini ion K^+ yang telah digantikan oleh Mg^{2+} kembali mengalami kompetisi untuk kembali masuk ke lapisan *birnessite*. Dalam penelitian ini dapat dilihat bahwa waktu kontak 17 jam memberikan KTK yang paling besar

yaitu 109,2 meq/100g. Oleh karena itu waktu 17 jam dijadikan waktu optimum untuk penentuan KTK selanjutnya.

Pengaruh konsentrasi

Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi $MgCl_2$ terhadap kapasitas tukar kation, maka dilakukan kontak 0,25 gram sampel dengan berbagai variasi konsentrasi $MgCl_2$ selama waktu optimal yaitu 17 jam.

Tabel 2. Hasil KTK Pengaruh Konsentrasi Mg^{2+}

Konsentrasi $MgCl_2$ (mg/L)	Waktu (jam)	Konsentrasi K^+ terbaca (mg/L)	Pengenceran	Konsentrasi K^+ sebenarnya (mg/L)	KTK (meq/100g)
500	17	1,316	\250 kali	329,025	210,4
1000	17	3,416	500 kali	1708,25	109,2
2000	17	2,293	1000 kali	2293	1466,0

Dari Tabel 2 di atas dapat dilihat bahwa KTK terbesar adalah sampel yang dikontakkan dengan Mg^{2+} yang konsentrasinya sebesar 2000 ppm yang merupakan konsentrasi terbesar dari penelitian ini. Hal ini dapat membuktikan bahwa pengaruh konsentrasi cukup signifikan terhadap pertukaran kation. Konsentrasi 2000 ppm memiliki KTK yang lebih tinggi dibandingkan 1000 ppm. Hal ini terjadi karena Mg^{2+} dengan konsentrasi tinggi memberikan tekanan lebih kuat agar ion K^+ bisa keluar dari lapisan

birnessite. Selain waktu dan konsentrasi Mg^{2+} , pengadukan juga memiliki peranan penting dalam pertukaran kation ini. Hal ini telah dibuktikan dengan dilakukannya kontak *birnessite* dengan larutan Mg^{2+} tanpa dilakukannya pengadukan, hasil yang didapat konsentrasi K^+ tidak terdeteksi oleh SSA.

KESIMPULAN

Jenis mangan oksida yang dihasilkan adalah jenis *birnessite*, dengan tidak dilakukannya penyaringan dan pencucian menyebabkan banyaknya ion K^+ pada sampel yang dapat memfasilitasi terbentuknya *birnessite*. Waktu optimal KTK pada 17 jam dan dengan konsentrasi Mg^{2+} sebesar 2000 ppm.

DAFTAR PUSTAKA

- Ching, S., Roark, J. P., Duan, N., Suib, S. L. 1997. Sol-Gel Route to the Tunneled Manganese Oxide Cryptomelane. *J. Chem. Mater.* 9, 750-754.
- Feng, Q., Yanagisawa, K., Yamasaki, N. 1998. Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures. *Journal of Porous Materials.* 5, 153-161.
- Fritch, S., Post, J. E., Suib, S. L., Navrotsky, A. 1998. Thermochemistry of Framework Layer Manganese Dioxide related Phases. *J. Chem. Mater.* 10, 2, 474-479.
- Golden, D. C. and Chen, C. C. 1986. Ion Exchange, Thermal Transformations, and Oxidizing Properties of Birnessite. *J. Clay and Clay Mineral.* 5, 564-571.
- Murray, J.W. 1974. *J. Colloid and Interface Science.* 46: 357.
- 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, 2815 – 2824.
- Xionghan, F., Wenfeng, T., Fan, L., Qiaoyun, H., Xiangwan, L. 2005. Pathways of Birnessite Formation in Alkali Medium. *China University of Geosciences.* China.
- Yanti, P.H . Awaluddin, A. Hedy 2013. Organic acids as Precursor on Synthesis Mangan Oxide (*Prosiding Semirata Unila 2013*)