

# BAB I

## PENDAHULUAN

### I.1 Latar Belakang

Indonesia merupakan salah satu negara penghasil mangan. Pada tahun 2015 dilaporkan jumlah sumber daya mangan di Indonesia sebanyak 61.631.820 ton berupa bijih dan 28.295.896 ton berupa logam. Data tersebut belum termasuk total sumber daya mangan cadangan sebanyak 87.236.536 ton berupa bijih dan 43.134.791 ton berupa logam (Supriadi, dkk., 2017). Sumber daya mangan tersebar di beberapa wilayah di Indonesia yaitu Pulau Sumatera, Kepulauan Riau, Jawa, Kalimantan, Sulawesi, Nusa Tenggara, Maluku, dan Papua. Provinsi Nusa Tenggara Barat merupakan daerah yang memiliki potensi sumber daya mangan cukup besar khususnya di wilayah Sumbawa. Daerah Sumbawa tercatat memiliki sumber daya hipotetik bijih mangan tipe sedimenter 147.510,60 m<sup>3</sup> atau sebanding dengan 735.553 ton dan sumber daya hipotetik endapan deluvial tipe *gossan* besi *manganese* sebesar 9.625 m<sup>3</sup> atau sebanding dengan 37.500 ton (Moe'tamar, 2006). Berdasarkan laporan Kusumaningrum (2018) bijih mangan asal Sumbawa merupakan mineral pirolusit (MnO<sub>2</sub>) dan mengandung mangan sebesar 78,80%; besi 17,77%; aluminium 1,20%; silikon 1,16%; kobalt 0,37%; titanium 0,32%; seng 0,21%; vanadium 0,10% dan zirkon 0,06%.

Sampai saat ini, sumber daya mangan bijih mangan Sumbawa belum dimanfaatkan dengan optimal. Masyarakat di sekitar pertambangan menjual bijih mangan dalam bentuk batu dengan harga rendah yaitu berkisar US\$ 1,7-2,1 per kg pada pasar internasional/pasar global dan Rp.1.200 per kg (Supriadi, dkk., 2017). Sedangkan jika diolah menjadi serbuk mangan oksida dengan ukuran 100-400 mesh dan kemurnian 20-80% harganya berkisar Rp. 3.000- Rp 90.000 per kg. Sementara untuk mangan oksida berukuran nano (50 nm) dan kemurniannya ± 99% dijual dengan harga antara Rp.600.000 – Rp.2.775.000 per kg ([www.alibaba.com](http://www.alibaba.com)).

Melihat hal ini, maka bijih mangan perlu dimanfaatkan secara optimal agar dapat menaikkan harga jualnya dan memajukan perekonomian Indonesia sebab

bijih mangan dalam produk turunannya sangat bermanfaat bagi kehidupan sehari-hari. Pada bidang kesehatan,  $\text{KMnO}_4$  digunakan sebagai obat-obatan, bidang peternakan/pertanian  $\text{MnSO}_4$  digunakan sebagai pupuk atau pakan (Sumardi, dkk., 2013), bidang energi mangan oksida digunakan sebagai depolarisator dalam baterai kering (Zhang dan Cheng, 2007), bidang material logam mangan digunakan sebagai bahan pembuatan *alloy* yang bersifat ferromagnetik (Panjaitan, 2011), bidang lingkungan  $\text{MnO}_2$  digunakan sebagai adsorben limbah B3 (Nuraeni, 2017 dan Utami 2017).

Pengembangan senyawa mangan dalam ukuran nano juga telah banyak dilakukan karena nanopartikel senyawa mangan memiliki kelebihan dibandingkan senyawa berukuran mikro. Nanopartikel adalah suatu zat yang memiliki ukuran lebih kecil dari 100 nanometer dan sangat menarik karena pada skala nano banyak sifat-sifat zat yang muncul seperti sifat optik, magnetik, listrik dan tidak dimiliki oleh material berukuran mikro ataupun makro. Sifat-sifat tersebut menyebabkan nanopartikel memiliki kontribusi besar dalam bidang elektronik, kedokteran, pertanian, kesehatan lingkungan dan bidang lainnya (Alagarasi, 2011).

Khusus untuk nanopartikel dari mangan dioksida ( $\text{MnO}_2$ ), dapat dijadikan sebagai adsorben ion (Con, dkk., 2013), katalis dalam proses elektrokimia pada baterai (Truong, dkk., 2012). Sedangkan untuk nanopartikel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dapat dijadikan sebagai magnetik, elektrokimia, penyerap kontaminan udara (Laffont dan Gibot, 2010), superkapasitor (Wang, dkk., 2013) dan lain-lain karena struktur mangan oksida sangat fleksibel dan mudah dikombinasikan dengan sifat fisik ataupun sifat kimia yang baru. Merujuk pada keistimewaan dari nanopartikel mangan oksida dan data kekayaan sumber daya mangan di wilayah Sumbawa maka pengolahan bijih mangan untuk disintesis menjadi nanopartikel merupakan peluang dan solusi bagi peningkatan nilai jual dan guna bijih mangan serta mensuplai kebutuhan mangan oksida di dalam maupun luar negeri.

Sintesis nanopartikel mangan oksida telah dilakukan dengan menggunakan bahan kimia yang memiliki tingkat kemurnian tinggi seperti dengan mereaksikan  $\text{KMnO}_4$  dengan  $\text{MnSO}_4$  (Qiu, dkk., 2011) ataupun dari bahan alam berupa bijih atau mineral mangan (Lian dkk., 2018). Sintesis nanopartikel mangan oksida dari

bijihnya membutuhkan proses pengolahan bijih mangan untuk mendapatkan konsentrat senyawa mangan sebagai material awal dalam sintesis mangan oksida. Pengolahan bijih mangan yang biasa disebut dengan istilah metalurgi dibagi menjadi tiga metode, yaitu biometalurgi, pirometalurgi dan hidrometalurgi.

Biometalurgi adalah suatu proses bioteknologi yang melibatkan interaksi antara mikroorganisme dengan logam atau mineral dimana melalui proses biokimia logam diekstraksi oleh bakteri menjadi senyawa logam sulfat yang dapat larut dalam air. Keuntungan dari proses ini adalah limbah baru hasil biometalurgi lebih sedikit, *specificity*, *energetics*. Kekurangannya yaitu prosesnya relatif lebih lama, cukup sulit dalam menumbuhkan bakteri dan reaksi samping yang dihasilkan dapat bersifat toksik (Zhuang, dkk., 2015). Pirometalurgi merupakan proses pemisahan logam yang dilakukan secara termal dengan menggunakan temperatur yang cukup tinggi yaitu berkisar antara 500°C - 1600°C. Proses ini memiliki kekurangan yaitu logam-logam yang diperoleh masih dalam bentuk logam campuran dan gas hasil ekstraksi logam dapat menimbulkan pencemaran lingkungan yaitu polusi udara (Marwati, 2009). Hidrometalurgi adalah pemisahan logam dari mineralnya dengan menggunakan pelarut baik pelarut asam (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>) maupun pelarut basa (NaOH) dan sangat mudah diterapkan dalam skala industri, energi yang dibutuhkan kecil (Huang, dkk., 2009), dapat diperoleh logam-logam dengan tingkat kemurnian relatif tinggi (Marwati, 2009). Berdasarkan hal-hal ini maka pada penelitian ini, dalam proses ekstraksi bijih mangan digunakan metode hidrometalurgi dengan asam sulfat sebagai pelarutnya.

Setelah melewati proses pelindian, larutan prekursor mangan yang didapatkan kemudian digunakan dalam sintesis nanopartikel mangan oksida. Metode-metode yang dapat dilakukan untuk mensintesis nanopartikel diantaranya metode bebas pelarut (Saridewi, dkk., 2015), metode sonokimia (Utami, 2017), metode sol-gel (Ching dan Roark, 1997), metode hidrotermal (Song, dkk., 2007) dan lain-lain.

Menurut Byrappa dan Adschiri (2007) salah satu metode yang memberikan beberapa keuntungan dalam sintesis nanopartikel adalah metode

hidrotermal karena menggunakan peralatan sederhana, prosedur satu tahap, dapat digunakan untuk berbagai bahan kimia, kebutuhan energi yang lebih rendah, waktu reaksi cepat, hasil partikel dengan ukuran sub-mikron hingga nano, partikel dengan kemurnian tinggi, homogenitas yang baik dan distribusi ukuran partikel yang sempit. Beberapa penelitian tentang sintesis nanopartikel mangan oksida secara hidrotermal diantaranya yaitu Li, dkk., (2008) mensintesis mangan oksida dengan mereaksikan  $\text{MnSO}_4$  (mangan sulfat) dengan  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (ammonium persulfat) pada suhu  $120\text{ }^\circ\text{C}$  selama 48 menit, 2 jam, 4 jam, 24 jam dan 48 jam dimana perubahan waktu pemanasan menyebabkan terjadinya perubahan alotropi ( $\gamma$ ,  $\alpha$  dan  $\beta$ )  $\text{MnO}_2$ . Penelitian serupa juga telah dilaporkan dimana bentuk alotrop mangan oksida dipengaruhi oleh perbandingan konsentrasi  $\text{MnSO}_4$  dan  $\text{KMnO}_4$  (Dong dkk., 2014). Sintesis  $\text{MnO}_2$  berpori dengan ukuran pori 5,4 nm telah dilaporkan Zhang, dkk., (2013) dengan mereaksikan  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dengan  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  pada suhu  $160\text{ }^\circ\text{C}$  selama 30 menit dan didinginkan dengan air dingin. Metode hidrotermal juga dilaporkan menghasilkan *nanofibrous*  $\text{MnO}_2$  dengan mencampurkan  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  dan ditambahkan  $\text{HNO}_3$  hingga pH  $\sim 1$  pada suhu  $60\text{ }^\circ\text{C}$  -  $100\text{ }^\circ\text{C}$  selama 2-24 jam (Xiao, dkk., 1998). Ia juga menyatakan bahwa faktor-faktor yang mempengaruhi perubahan karakteristik dalam sintesis nanopartikel secara hidrotermal adalah pH, temperatur dan waktu pemanasan.

Berdasarkan uraian di atas, metode hidrotermal dan komposisi material awal memiliki pengaruh dalam struktur jenis dan bentuk nanopartikel senyawa mangan oksida yang dihasilkan. Hal ini menjadi menarik untuk mengkaji sintesis nanopartikel dengan menggunakan senyawa prekursor mangan yang langsung diperoleh dari bijih mangan. Dengan demikian pada penelitian ini, dilakukan proses ekstraksi mangan dari bijih mangan Sumbawa menggunakan asam sulfat sehingga diperoleh senyawa prekursor mangan sulfat. Selanjutnya senyawa prekursor mangan sulfat digunakan dalam sintesis nanopartikel mangan oksida secara hidrotermal dengan mereaksikannya dengan agen pengendap NaOH. Penggunaan NaOH merupakan salah satu hal baru dalam penelitian ini karena biasanya dalam sintesis mangan oksida secara hidrotermal menggunakan  $\text{KMnO}_4$  atau  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  sebagai agen pengendap. Pemilihan NaOH sebagai agen

pengendap dalam sintesis nanopartikel mangan oksida secara hidrotermal ini terinspirasi dari penelitian Andiyana (2016) yang juga mensintesis nanopartikel zink oksida (ZnO) secara hidrotermal dengan menggunakan NaOH sebagai agen pengendap. Hasil yang diperoleh dari penelitiannya yaitu nanopartikel zink oksida dengan ukuran rata-rata 311, 96 nm. Dengan mengasumsikan bahwa mangan dan zink terletak dalam satu periode dengan jarak yang tidak begitu jauh maka kedua unsur ini memiliki kemiripan sifat sehingga penggunaan NaOH sebagai agen pengendap dapat diterapkan dalam sintesis nanopartikel mangan oksida. Parameter yang dikaji dalam penelitian ini adalah pengaruh temperatur terhadap jenis, ukuran dan bentuk mangan oksida yang dihasilkan.

## **I.2 Rumusan Masalah**

Bagaimana pengaruh temperatur pada sintesis nanopartikel mangan oksida dari bijih mangan asal Sumbawa, Nusa Tenggara Barat secara hidrotermal?

## **I.3 Tujuan**

Untuk mengetahui pengaruh temperatur pada sintesis nanopartikel mangan oksida dari bijih mangan asal Sumbawa, Nusa Tenggara Barat secara hidrotermal.

## **I.4 Manfaat**

Penelitian ini dapat memberikan manfaat sebagai sumber atau solusi dalam upaya meningkatkan nilai guna dan jual bijih mangan serta memberikan kajian terhadap sintesis nanopartikel mangan oksida.