



SINTESIS MANGANESE FERRITE DENGAN METODE MECHANICAL ALLOYING DARI BIJIH MANGAN ALAM

Imam Wierawansyah Eltara¹, Fauzi Widyawati², Syamsul Bahtiar³, Syamsul Hidayat⁴,
^{1,2,3,4}Teknik Metalurgi, Fakultas Teknologi Lingkungan dan Mineral, Universitas Teknologi Sumbawa. Jl. Raya Olat Maras, Batu Alang, Moyo Hulu, Kab. Sumbawa, NTB, Indonesia

*Email : fauzi.widyawati@uts.ac.id

ABSTRACT

One of the largest natural resources of manganese ore in Indonesia is located in the Regency of Sumbawa Besar and has high manganese content. Manganese ore can be used to form manganese ferrite compounds. The synthesis of manganese ferrite ($MnFe_2O_3$) consists of an alloy of manganese ore (MnO_2) and hematite (Fe_2O_3) obtained from mill scale steel production waste. The two particles are then combined by the mechanical alloying method. Manganese ore is first calcined at temperature variations of 400°C, 500°C, and 600°C. The mechanical alloying process of manganese and hematite ore by varying the amount of manganese ore 1: 1, 1: 2, 1: 3, 1: 4. Furthermore, the mixture of particles was calcined at a temperature of 1100°C for 3 hours to obtain homogeneous manganese ferrite. Initial XRD characterization obtained manganese ore in the form of pyrochroite ($Mn(OH)_2$) and after calcination at a temperature of 500°C pyrolusite (MnO_2) was formed. The final results of XRD and XRF characterization showed that the addition of MnO_2 to Fe_2O_3 produced manganese ferrite bixbite ($MnFe_2O_3$) with a formation intensity of 70%. Dominant $MnFe_2O_3$ phase at a 4: 1 ratio. The more MnO_2 added to Fe_2O_3 , the more manganese ferrite bixbite phases are formed.

Keywords: bixbite, Hematite, Manganese Ferrite, Manganese Sumbawa, Mechanical Alloying

ABSTRAK

Salah satu sumber daya alam bijih mangan terbesar di Indonesia terdapat di Kab. Sumbawa Besar dan memiliki kadar mangan tinggi. Bijih mangan dapat dimanfaatkan dalam bentuk senyawa *manganese ferrite*. Sintesis *manganese ferrite* ($MnFe_2O_3$) terdiri dari paduan bijih mangan oksida (MnO_2) dan hematit (Fe_2O_3) yang didapat dari *mill scale* limbah produksi baja. Kedua partikel tersebut kemudian dipadukan dengan metode *mechanical alloying*. Bijih mangan terlebih dahulu dikalsinasi pada variasi temperatur 400°C, 500°C, dan 600°C. Proses *mechanical alloying* paduan bijih mangan dan hematit dengan memvariasikan jumlah bijih mangan 1:1, 1:2, 1:3, 1:4. Selanjutnya campuran partikel tersebut dikalsinasi pada temperatur 1100°C selama 3jam untuk mendapatkan *manganese ferrite* yang homogen. Karakterisasi XRD awal didapatkan bijih mangan berbentuk *pyrochroite* ($Mn(OH)_2$) dan setelah kalsinasi pada temperatur 500°C terbentuk *pyrolusite* (MnO_2). Hasil akhir karakterisasi XRD dan XRF menunjukkan bahwa penambahan MnO_2 pada Fe_2O_3 menghasilkan *manganese ferrite bixbite* ($MnFe_2O_3$) dengan intensitas pembentukan 70%. Fasa $MnFe_2O_3$ dominan pada perbandingan 4:1. Semakin banyak penambahan MnO_2 pada Fe_2O_3 , maka semakin banyak fasa *manganese ferrite bixbite* yang terbentuk.

Kata Kunci : Bixbite, Hematit, Manganese ferrite, Mangan Sumbawa, Mechanical Alloying

PENDAHULUAN

Penelitian tentang mineral alam beberapa tahun terakhir terus meningkat yang dilakukan oleh *engineer* dan saintis. Penelitian tersebut dilakukan untuk memperoleh manfaat dan nilai jual yang tinggi. Salah satu mineral alam yang berpotensi tinggi dikembangkan adalah bijih mangan dari Kabupaten Sumbawa yang memiliki kandungan mencapai 75%[1]. Pada umumnya, bijih mangan mengandung mineral *pyrolusite*, *bixbite*, *hausmannite*, *pyrochroite* dan *rodocrocite*[2].

Dalam aplikasinya bijih mangan dapat dipadukan dengan material lain untuk meningkatkan fungsi dan aplikasinya, seperti mangan dipadukan dengan besi menjadi *manganese ferrite*. *Manganese ferrite*

memiliki ketahanan temperatur tinggi, tidak mudah korosi, dan sifat mekanik yang kuat sehingga tahan terhadap reaksi dari lingkungan luar[3]. Paduan tersebut bisa digunakan sebagai perangkat *microwave* dan aplikasi perekaman magnetik[4], di dunia industri *manganese ferrite* dijadikan *Thermal Barrier Coating* (TBC), industri bahan kimia, dan pigmen[5], Sedangkan dalam orde nano meter *manganese ferrite* bisa diaplikasikan dalam material anti radar dan sebagai material absorben [6,7].

Banyak metode sintesis yang digunakan untuk membentuk struktur *manganese ferrite* seperti kopresipitasi, hidrotermal, *electrospinning*, *mechanical alloying*[3]. Keunggulan pengolahan

metalurgi serbuk dengan metode *mechanical alloying* yaitu proses yang relatif sederhana dan mudah, dapat memvariasikan komposisi serbuk, ukuran serbuk, dan waktu pemanasannya. Metode *mechanical alloying* menggunakan penumbuk bola zirkonia agar campuran serbuk dapat tercampur secara merata dan homogen dan terjadi reaksi padatan *solid state reaction*. Setelah proses tersebut dibarengi dengan kalsinasi pada temperatur tinggi [8].

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis *manganese ferrite* dari bijih mangan Sumbawa dan besi oksida (Fe_2O_3) dari *mill scale* dengan metode *mechanical alloying*. Fokus penelitian ini adalah mengkaji pengaruh variasi massa bijih mangan dan Fe_2O_3 dalam pembentukan *manganese ferrite*. Karakterisasi yang digunakan adalah XRD untuk mengidentifikasi struktur kristal yang terbentuk dan kuantifikasi persebaran pembentukan fasa. Karakterisasi XRF dilakukan untuk mengetahui persentase komposisi dari *manganese ferrite*.

METODOLOGI

Penelitian dan pembuatan sampel dilakukan di Nano Center Indonesia, Tangerang Banten. Karakterisasi awal bijih mangan dan *manganese ferrite* menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) tipe Shimadzu dan *X-Ray Fluorescence* (XRF) merek PAN analytical. Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah bijih mangan dan serbuk hematite. Serbuk mangan didapat dari hasil penghancuran bijih mangan Sumbawa dengan *shaker mill* dan diayak hingga ukuran partikel lolos 325 mesh. Serbuk mangan dikalsinasi dalam tungku dengan variasi temperatur 400°C, 500°C, 600°C selama 1 jam untuk menghilangkan pengotor organik. Serbuk mangan hasil kalsinasi dikarakterisasi XRD untuk mendapatkan kandungan mangan oksida yang paling besar dari ketiga temperatur kalsinasi tersebut. Selain itu, serbuk hematit (Fe_2O_3) didapatkan dari *mill scale* limbah produksi baja yang sudah diolah dalam bentuk *proanalysis* dari PT. Nanotech Inovasi Indonesia kemudian diayak menggunakan ayakan 325 mesh.

Proses *mechanical alloying manganese ferrite* dilakukan dengan mencampurkan serbuk mangan oksida dan serbuk Fe_2O_3 kedalam tabung penggiling. Variasi komposisi antara serbuk mangan dan serbuk besi dapat dilihat pada Tabel 1. Jumlah massa Fe_2O_3 dibuat tetap dan jumlah serbuk mangan divariasikan dengan tujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan mangan sebagai pembentuk *manganese ferrite*. Proses *mechanical alloying* dilakukan selama 3 jam dalam temperatur ruang. Kemudian hasil dari *mechanical alloying* diayak kembali dengan ukuran partikel lolos ayakan 325 mesh. Serbuk *manganese ferrite* selanjutnya dikalsinasi pada temperatur 1100°C selama 3 jam untuk dekomposisi antara partikel serbuk mangan dan hematit dan mendapat fasa baru.

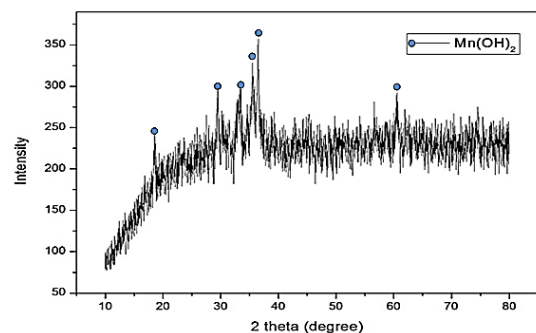
Tabel 1 komposisi antara serbuk MnO_2 dan serbuk Fe_2O_3

Sampel	(Fe: Mn)	Fe_2O_3 (gram)	MnO_2 (gram)
MnF1	(1:1)	10	10
MnF2	(1:2)	10	20
MnF3	(1:3)	10	30
MnF4	(1:4)	10	40

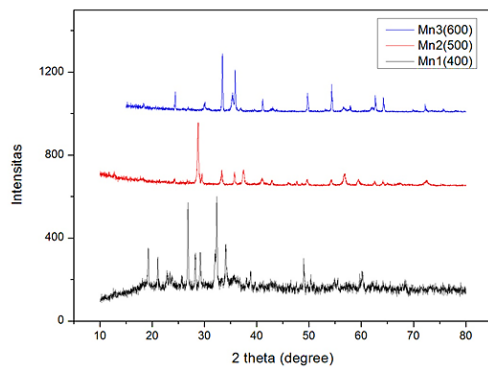
Selanjutnya hasil proses kalsinasi dilakukan uji XRD menggunakan *software Highscore Plus* untuk mengidentifikasi senyawa yang terbentuk dan kuantifikasi persebaran pembentukan senyawa dominan dalam proses *mechanical alloying* mangan ferit. Selanjutnya hasil pengolahan sampel dibandingkan dengan hasil standar *manganese ferrite* menggunakan database ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) dan COD (*Crystallography Open Database*) yang terdapat pada *software Highscore Plus*. Karakterisasi XRF dilakukan untuk mengetahui persentase komposisi *manganese ferrite* hasil kalsinasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi awal bijih mangan Sumbawa (*raw material*) menggunakan XRD menunjukkan puncak 2θ : 18°, 29°, 34°, 36°, 37° dan 60°. Berdasarkan analisis puncak 2θ XRD pada Gambar 1, mineral mangan alam Sumbawa termasuk jenis $Mn(OH)_2$ (*pyrochroite*). Puncak 2θ pada penelitian ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Shabir bhat, 2019 [9].



Gambar 1. Hasil XRD bijih mangan *pyrochroite* dari bijih mangan Sumbawa



Dari hasil kalsinasi bijih mangan didapatkan mangan oksida jenis *pyrolusite* (MnO_2) pada temperatur kalsinasi 400°C, 500°C, dan mangan oksida jenis *bixbyite* (Mn_2O_3) pada temperatur kalsinasi 600°C. Presentasi MnO_2 yang tinggi pada proses kalsinasi bijih mangan ini ditunjukkan oleh puncak difraksi MnO_2 yang dominan pada puncak 2θ : 29.09°, 33.26°, dan 37.52°, dan dikuatkan dengan identifikasi fasa yang merujuk pada database COD identik pada no : 96-900-9082 untuk MnO_2 dengan struktur tetragonal. Difraksi untuk Mn_2O_3 pada puncak 2θ : 27°, 33°, 38°, 50°, 55° yang datanya merujuk pada penelitian milik Sorensen dan Galuh [8,10].

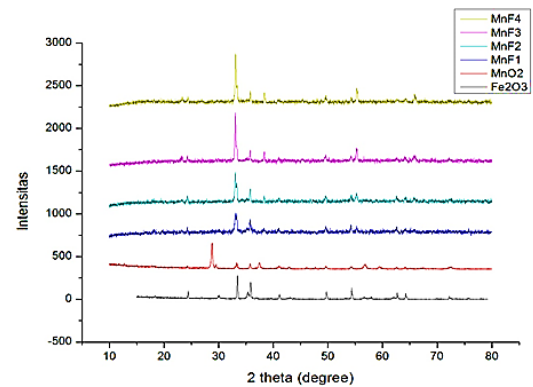
Perbedaan pembentukan senyawa hasil kalsinasi diakibatkan karena temperatur tinggi dapat menggerakkan atom-atom sehingga mengubah struktur mineral menjadi struktur baru dan juga terjadi difusi atom disertai pelepasan senyawa organik[5]. Selanjutnya, perubahan senyawa mangan oksida dari jenis *pyrochroite* menjadi mangan oksida dalam berbagai struktur dengan memberikan variasi temperatur saat proses kalsinasi. Mekanisme perubahan struktur $Mn(OH)_2$ (*pyrochroite*) ke MnO_2 dan Mn_2O_3 terjadi karena atom-atom *pyrochroite* bergetar dan lengan antar atom memanjang yang di akibatkan dari energi panas pada proses kalsinasi. Terjadinya proses perubahan struktur diakibatkan karena peningkatan panas serta terjadinya proses pembubaran atau disolusi atom yang terdapat pada area oksidasi yang merupakan area pertukaran ion[2].

Analisis kandungan unsur dengan menggunakan XRF ditunjukkan pada Tabel 2. Kandungan mangan dalam bijih mangan Sumbawa yang digunakan pada penelitian ini adalah 65,40% dengan unsur besi 25,40%. Adanya unsur besi yang cukup tinggi di dalam bijih mangan Sumbawa membantu saat reaksi dengan hematit untuk membentuk *manganese ferrite*.

Element	Mn	Fe	Ca	Ba	Sr	As	Ni
Komposisi (%)	65,40	25,40	3,33	1,80	0,98	0,80	0,51

Tabel 2 Hasil analisis XRF kadar bijih mangan Sumbawa

Proses *mechanical alloying manganese ferrite* hasil pencampuran dan kalsinasi dikarakterisasi dengan uji XRD. Hasil uji XRD dari ke empat sampel dapat dilihat pada Gambar 4. Berdasarkan referensi, *manganese ferrite* memiliki puncak pada 2θ : 33°, 35°, 38° dan 55°[11]. Analisis kualitatif dengan menggunakan *software highscore plus* menunjukkan puncak 2θ hasil uji ke-empat sampel.



Gambar 2. hasil uji XRD serbuk *pyrolusite*, hematite, dan sampel Mn-Fe

Pola sampel MnF1 lebih dominan pembentukan Fe_2O_3 , dengan puncak yang terbentuk disudut 2θ : 24,30°, 33,30°, dan 35,75° merupakan puncak identik milik Fe_2O_3 , atau dengan kata lain sampel MnF1 belum terbentuk *manganese ferrite* karena komposisi besi lebih dominan daripada mangan sehingga tidak banyak reaksi *manganese ferrite* saat proses *mechanical alloying* dan kalsinasi.

Sampel MnF2, dari hasil uji XRD dan hasil analisis *software highscore plus* terlihat mulai terbentuk fasa *manganese ferrite* berupa *bixbite* dengan kuantifikasi sebesar 53% dan hematit 47%. *Manganese ferrite* yang terbentuk berupa $(Mn,Fe)_2O_3$ disudut 2θ : 33,03°, 35,78°, dan 38,33°. Walaupun intensitas masih rendah, kecocokan puncak mirip dengan puncak sudut 2θ : 29°, 33°, 38°, 55°, 66°[12].

Berdasarkan analisa *software highscore plus* sampel MnF3 muncul sudut 2θ *manganpyrosmalite*. Hal ini mengindikasikan pada komposisi ini MnO_2 yang ada pada bijih mangan Sumbawa tidak hanya bereaksi dengan Fe_2O_3 , namun juga dengan unsur lain. Merujuk referensi database RRUFF kecocokan puncak mirip dengan puncak sudut 2θ : 24,84°, 33,19°, 39,87°, 49,31°, 54,55°[13].

Pada sampel MnF4, dari hasil uji XRD dan hasil analisis *software highscore plus* terbentuk fasa *manganese ferrite* dalam bentuk $MnFe_2O_3$ dengan struktur kristal *bixbite* yang terjadi disudut 2θ : 33,0855°, 35,8121°, dan 38,3563°. Terbentuknya *bixbite* mencapai 70% paling besar dari komposisi lainnya dan sisanya berupa CaO sebesar 30%. Semakin banyak MnO_2 yang ditambahkan pada Fe_2O_3 sebanding dengan sebaran banyaknya kristal $MnFe_2O_3$ yang terbentuk[14]. Akan tetapi, pada sudut 2θ 54,27° terbentuk senyawa *lime* yang termasuk kalsium oksida dengan intensitas yang terlihat masih rendah. Hal ini disebabkan pada variasi

sampel MnF4 memiliki kadar mangan yang banyak yang sebelumnya sudah ada unsur kalsium sebagai unsur sampingan lainnya.

Tabel 3. Hasil kuantifikasi menggunakan software *highscore plus*

Same pel	Mineral	Formula	%
MnF1	<i>hematite</i>	Fe ₂ O ₃	76,8
	Mangan oksida	MnO ₂	11,1
MnF2	<i>Manganese ferrite</i>	MnFeO ₃	12,1
	<i>hematite</i>	Fe ₂ O ₃	47
MnF3	<i>Bixbyite</i>	(Mn, Fe) ₂ O ₃	53
	<i>Manganpyros malite</i>	Mn ²⁺ ₈ Si ₆ O ₁₅ (OH, Cl) ₁₀	48
MnF4	<i>Bixbyite</i>	MnFe ₂ O ₃	52
	Lime	CaO	70

Tabel 3 menunjukkan senyawa yang terbentuk dari proses *mechanical alloying* dan kalsinasi. Banyaknya terbentuk senyawa dipengaruhi oleh reaksi antar atom selama proses pembuatan dan kalsinasi *manganese ferrite*. Semakin banyak MnO₂ yang ditambahkan pada Fe₂O₃ sebanding dengan banyaknya sebaran kristal MnFe₂O₃ yang terbentuk[14].

KESIMPULAN

Manganese ferrite dalam bentuk MnFe₂O₃ berhasil disintesis menggunakan metode *mechanical alloying*. Komposisi perbandingan sampel MnF3 menjadi komposisi paling optimal dalam pembentukan MnFe₂O₃ dari bijih mangan Sumbawa dan Fe₂O₃. Berdasarkan hasil pola XRD yang terbentuk menunjukkan sampel MnF3 memiliki fasa MnFe₂O₃ dengan puncak tertinggi berada pada 2θ 33,03°. Sedangkan sampel MnF4 memiliki kandungan senyawa mencapai 70% yang merupakan kandungan terbesar jika dibandingkan dengan semua sampel pada penelitian ini. Hal ini menunjukkan, semakin banyak bijih mangan Sumbawa yang ditambahkan, semakin besar kesempatan terbentuknya senyawa *Manganese ferrite*.

REFERENSI

[1] C. Ansori, Potensi dan Genesis Mangan di Kawasan Kars Gombong Selatan Berdasarkan Penelitian Geologi Lapangan, Analisis Data Induksi Polarisasi dan Kimia Mineral, Buletin Sumber Daya Geologi. 5 (2010) 1–9.
[2] Putri, Juwabdari Phobi, Ratnawulan, Gusnedi, ANALISIS STRUKTUR BIJIH MANGAN HASIL PROSES SINTER YANG TERDAPAT DI NAGARI KIAWAI KECAMATAN GUNUNG TULEH

KABUPATEN PASAMAN BARAT, 6 (2015) 105–112.
[3] N. Putri, D. Puryanti, Sintesis Nanopartikel Manganese Ferrite (MnFe₂O₄) dari Pasir Besi dan Mangan Alam dengan Metode Kopersipitasi, Jurnal Fisika Unand. 9 (2020) 375–380.
[4] M.A. Ahmed, N. Okasha, S.I. El-Dek, Preparation and characterization of nanometric Mn ferrite via different methods, Nanotechnology. 19 (2008). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/6/065603>.
[5] M.M. Rashad, Synthesis and magnetic properties of manganese ferrite from low grade manganese ore, Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology. 127 (2006) 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.10.004>.
[6] A. Taufiq, S. Bahtiar, Sunaryono, N. Hidayat, A. Hidayat, N. Mufti, M. Diantoro, A. Fuad, Munasir, R. Rahmawati, W.A. Adi, S. Pratapa, Darminto, Preparation of Superparamagnetic Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ Particle by Coprecipitation-Sonochemical Method for Radar Absorbing Material, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 202 (2017) 012024. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/202/1/012024>.
[7] P. Junlabhut, P. Nuthongkum, W. Pechrapa, Influences of calcination temperature on structural properties of MnFe₂O₄ nanopowders synthesized by co-precipitation method for reusable absorbent materials, Materials Today: Proceedings. 5 (2018) 13857–13864. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.028>.
[8] G. Sukmarani, R. Kusumaningrum, A. Noviyanto, F. Fauzi, A.M. Habieb, M.I. Amal, N.T. Rochman, Synthesis of manganese ferrite from manganese ore prepared by mechanical milling and its application as an inorganic heat-resistant pigment, Journal of Materials Research and Technology. 9 (2020) 8497–8506. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.122>.
[9] S.S. Bhat, P. Masih, M.A. Shah, tariq ahmad War, K. Ansari, R. Lohiya, T. Shukla, Synthesis and Characterization of Manganese hydroxide Nanoparticles by Hydrothermal Method, Russian Journal of Inorganic Chemistry. 64 (2019) 1829–1835. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140122>.
[10] B. Sorensen, S. Gaal, M. Tangstad, E. Ringdalen, R. Kononov, O. Ostrovski, Properties of manganese ores and their change in the process of calcination, Proceedings of the 12th International Ferroalloys Congress: Sustainable Future. (2010) 439–448.



- [11] M. Goodarz Naseri, E. Bin Saion, H.A. Ahangar, M. Hashim, A.H. Shaari, Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 323 (2011) 1745–1749. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.01.016>.
- [12] L. Yi, Z. Huang, T. Jiang, P. Zhao, R. Zhong, Z. Liang, Carbothermic reduction of ferruginous manganese ore for Mn/Fe beneficiation: Morphology evolution and separation characteristic, *Minerals*. 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/min7090167>.
- [13] RRUFF, Pyrosmalite-(Mn) R110207, (n.d.). <https://rruff.info/manganpyrosmalite/display=default/> (accessed September 12, 2020).
- [14] N.A. Zen, W. Widanarto, W.T. Cahyant0, Karakterisasi Struktur dan Sifat Magnetik Manganese Ferrite sebagai Bahan Magnet Permanen Isotropik, *Prosiding Pertemuan Ilmiah XXVIII HFI Jateng & DIY*. (2014) 268–272.