



Selectivity of Leaching From Kulonprogo's Lowgrade Manganese Ore with Organic Acid : Oxalic Acid, Acetic Acid and Citric Acid

Rima Dewi Anggraeni^{1*}, Agus Prasetya², dan Rochim Bakti Cahyono³

¹Sustainable Mineral Processing Research Group Department of Chemical Engineering, Universitas Gadjah Mada
55281 Yogyakarta, Indonesia

*E-mail : rima31194@gmail.com

Abstract

Manganese is one of important metal for many sector of many industries such as steel industries, chemical industries, battery industry and many other. Natural resources of manganese ore are decrease in order that many industries try to take manganese from lowgrade manganese ore but they cannot find the effective procedure. Leaching is a hydrometallurgical process which is an effective metal extraction from low grade metal sources with low processing cost and relatively low pollutants in order that solvent which used in this study was organic acid to reduce pollutants of this process. In this study, selectivity from leaching result from kulonprogo's lowgrade manganese ore with organic acid such as oxalic acid, acetic acid and citric acid were investigated. It was determined that acetic acid was more selective with mangan metal about 76,08 % than other acid whereas oxalic acid was more selective with iron metal about 43,21 % than other acid whereas citric acid was more selective with calcium metal than other acid about 54,96 %. This study in same condition operation such as pH, Temperature, particle size, solid-liquid ratio and stirring speed.

Keywords : Leaching, Lowgrade Manganese ore, Organic Acid, Selectivity

Pendahuluan

Mangan merupakan logam yang sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari selain besi, tembaga dan nikel. Menurut Dan (2016) hampir 90% mangan yang ada di dunia ini dipergunakan untuk industri besi dan baja. Logam mangan ini jika dipadukan dengan baja maka baja akan memiliki keuletan sehingga tidak mudah patah. Selain untuk kepentingan metalurgi, logam mangan juga di gunakan untuk produksi senyawa kimia seperti $KMnO_4$ yang digunakan untuk desinfektan, $MnSO_4$ untuk pakan ternak, pembuatan kaca, bahan adiktif dalam bensin dan manganese dioxide yang digunakan sebagai komponen baterai kering yang berfungsi untuk depolarisator. Dengan berbagai macam kegunaan mangan tersebut menyebabkan konsumsi logam mangan dunia meningkat pesat setiap tahunnya. Oleh karena itu, jumlah deposit mangan dengan kadar tinggi menurun, sehingga perlu adanya eksplorasi dan pengolahan deposit mangan dengan kadar sedikit untuk memenuhi kebutuhan logam mangan dalam berbagai Industri. Oleh karena itu, batuan mangan berkonsentrasi rendah menjadi potensi untuk memenuhi kebutuhan. Proses yang dibutuhkan untuk mengambil mangan dari batuan mangan menggunakan proses pelindian menggunakan asam organik untuk mengurangi resiko merusakkan lingkungan akibat proses pelindian tersebut. Proses pelindian akan dilakukan pada 3 asam organik untuk mengetahui selektifitasnya.

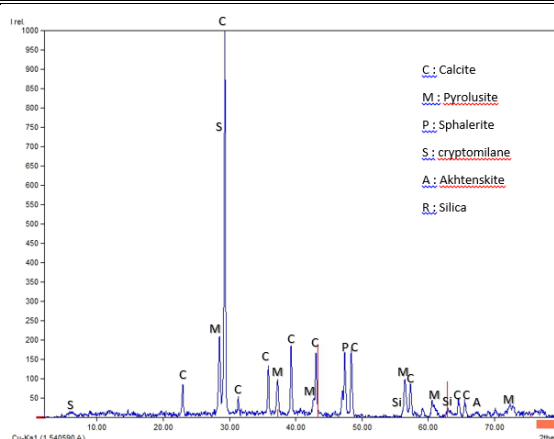
Metode Penelitian

Bijih yang digunakan dalam penelitian ini adalah bijih pirolusit kadar rendah yang berasal dari Kulonprogo, Yogyakarta. Pertama-tama bijih dihancurkan dan diayak dengan berbagai ukuran yaitu -200 mesh. Kandungan unsur-unsur dalam bijih dianalisa menggunakan *x-ray fluorescence* (XRF). Tabel 1 menunjukkan bahwa unsur yang mendominasi batuan mangan kulonprogo adalah kalsium (Ca), sedangkan mangan yang terkandung dalam sampel sebesar 7,16%. Selain pengujian XRF, juga dilakukan analisa menggunakan *x-ray diffraction* (XRD) untuk mengidentifikasi struktur kristal mineral yang terkandung dalam sampel. Gambar 1 menunjukkan bahwa fase mineral penyusun utama dari mangan kulonprogo adalah *Calcite* ($CaCO_3$) Hasil pengujian XRD ini semakin memperkuat hasil pengujian XRF dimana besi merupakan komponen yang mendominasi sampel.



Tabel 1. Komposisi unsur pada batuan mangan kulonprogo menggunakan XRF

No	Unsur	Kadar (%)
1	Aluminium (Al)	0.30
2	Kalsium (Ca)	32.0
3	Besi (Fe)	0.14
4	Mangan (Mn)	7.16
5	Silika (Si)	0.72
6	Titanium (Ti)	0.05
7	Kromium (Cr)	0,0114



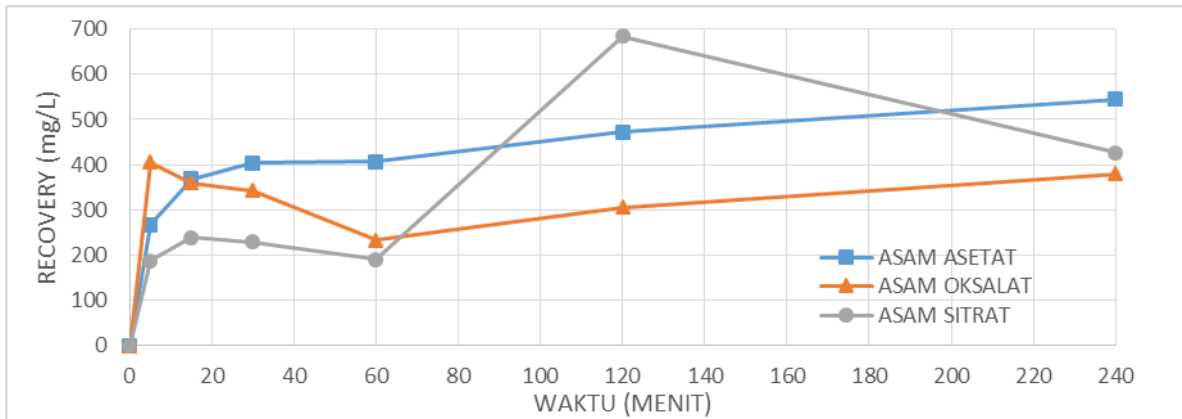
Gambar 1. Hasil pengujian XRD batuan mangan kulonprogo

Pelindian dilakukan dalam labu leher tiga yang dipanaskan menggunakan *waterbath* untuk mengontrol suhu reaksi. Reaktor dilengkapi dengan pengaduk dan pendingin balik untuk mengurangi kehilangan larutan karena penguapan. Larutan asam asetat, asam sitrat dan asam oksalat dengan pH 0,7 sebanyak 300 mL dimasukkan kedalam labu leher tiga kemudian dipanaskan hingga mencapai suhu 80 °C dan diaduk dengan kecepatan 400 rpm. Setelah mencapai suhu tersebut, sampel nikel laterit sebanyak 60 gr dengan ukuran partikel sebesar -200 mesh dimasukkan kedalam labu leher tiga. Sampel diambil sebanyak 5 mL dengan interval waktu 5, 15, 30, 60, 120 dan 240 menit. Sampel yang telah diambil merupakan larutan suspensi dan akan dipisahkan fase cair dan fase padat menggunakan *syringe* dengan millipore. Filtrat diencerkan dan dianalisa dengan *atomic absorption spectroscopy* (AAS).

Hasil dan Pembahasan

Selektifitas Logam Mangan terhadap Asam Organik : Asam Oksalat, Asam Asetat dan Asam Sitrat

Pada Gambar 2 menunjukkan hasil recovery mangan pada berbagai asam organik. Pada Gambar tersebut menunjukkan bahwa asam asetat sangat selektif terhadap mangan. Hal ini terjadi kelarutan mangan asetat pada aqueous dalam asam asetat lebih besar dibandingkan dengan kelarutan produk asam lainnya dalam mangan dalam aqueousnya. Hal ini terlihat pada Tabel 6 bahwa kelarutan mangan dalam aqueous tertinggi pada aqueous dalam asam asetat. Sedangkan pada asam oksalat dan asam sitrat kelarutan dalam aqueous dalam asamnya lebih kecil sehingga menyebabkan terjadi presipitasi yang ditandai dengan terjadi penurunan recovery mangan pada waktu tertentu.



Gambar 2. Recovery Mangan pada *Leaching* dengan Asam Organik pada berbagai Waktu

Pada Tabel 2 terlihat bahwa mangan pada asam sitrat memiliki konstanta pembentukan kompleks yang paling kecil sehingga menimbulkan presipitasi yang cukup besar yang membuat penurunan recovery logam yang sangat banyak. Pembentukan kompleks ini berhubungan dengan kelarutan dimana ketika suatu senyawa dalam bentuk kompleks akan memiliki sifat mudah larut akibat pembentukan kompleks tersebut.

Tabel 2. Konstanta Pembentukan Metal Chelates dalam Asam Oksalat, Asam Asetat dan Asam Sitrat (Furia, 2006)

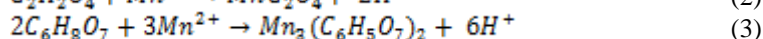
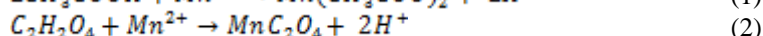
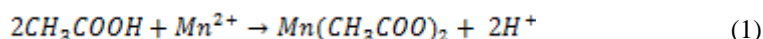
Ion	Jari-Jari Atom (pm)	Konstanta Pembentukan Metal Chelates (Log K)		
		Asam Oksalat	Asam Asetat	Asam Sitrat
Fe	156	4,7-9,4	-	3,2-11,85
Mn	161	3,9	-	3,2
Ca	194	3,0	0,53	3,5

Tabel 3. Nilai Kelarutan Produk

	Molekul	Kelarutan (mg/L)
Asetat	Asam Asetat	1.000.000
	Mangan Asetat	50.000
	Kalsium Asetat	1.000
	Besi Asetat	Tidak Larut
Oksalat	Asam Oksalat	220.000
	Mangan Oksalat	400
	Kalsium Oksalat	0,067
	Besi Oksalat	0,8
Sitrat	Asam Sitrat	592.000
	Mangan Sitrat	500
	Kalsium Sitrat	1.400
	Besi Sitrat	5,8

(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/>)

Dari 3 produk yang dihasilkan dari 3 asam organik tersebut adalah mangan (II) asetat, mangan (II) sitrat dan mangan (II) oksalat. perbandingan struktur 3 produk hasil leaching mangan dengan menggunakan 3 asam organik. pada Gambar 22 menunjukkan bahwa pada hasil produk leaching dengan asam asetat membutuhkan 2 mol asam asetat untuk mendapatkan 1 mol logam mangan (persamaan 1), hasil produk leaching dengan asam oksalat membutuhkan 1 mol asam oksalat untuk mendapatkan 1 mol logam mangan (persamaan 2) dan hasil produk leaching dengan asam sitrat membutuhkan 2 mol asam sitrat untuk mendapatkan 3 mol logam mangan (persamaan 3). Seperti terlihat dalam reaksi kimia berikut :



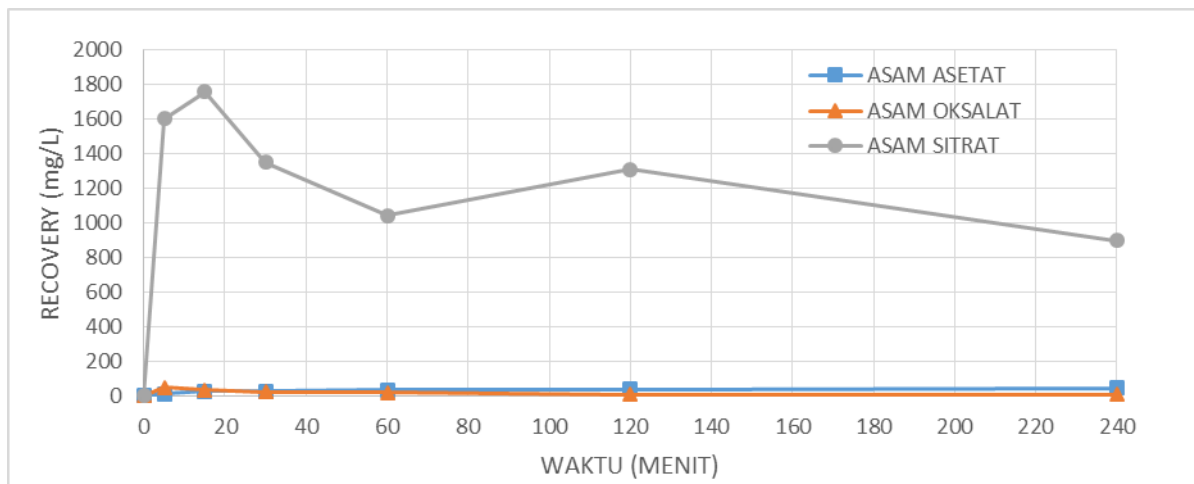
Dari perbandingan ini cocok dengan hasil eksperimen bahwa asam sitrat dapat mengambil mangan banyak dibandingkan dengan 2 asam organik yang lain. Sehingga pada saat pembentukan produk sampai produk

mengalami jenuh dan mengalami presipitasi hasil recovery mangan menjadi tinggi dan penurunannya juga tinggi juga ketika mangan sitrat telah terpresipitasi. Sedangkan pada penurunan akibat presipitasi mangan oksalat tidak sebanyak penurunan jumlah recovery pada mangan sitrat. Hal ini menyebabkan perbedaan trendline antara asam sitrat dan asam oksalat.

Dari alasan-alasan diatas menyebabkan asam asetat paling baik digunakan sebagai agen pelindi karena mempunyai trendline yang baik dan tidak ada fenomena presipitasi yang menyebabkan ketidakvalidan hasil recovery mangan dalam proses pelindian.

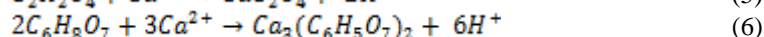
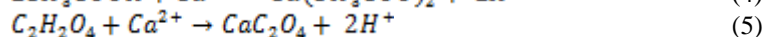
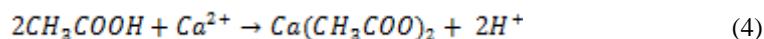
Selektifitas Logam Kalsium terhadap Asam Organik : Asam Oksalat, Asam Asetat dan Asam Sitrat

Pada Gambar 3 menunjukkan hasil recovery kalsium pada berbagai asam organik. Pada Gambar tersebut menunjukkan bahwa asam sitrat sangat selektif terhadap kalsium. Hal ini terjadi karena kelarutan kalsium asetat dalam aqueous asam asetat lebih besar dibandingkan dengan pada produk asam lain dengan kalsium dalam larutan asam aqueousnya. Hal ini terlihat pada Tabel 3 bahwa kelarutan kalsium sitrat dalam aqueous tertinggi pada proses leaching dengan asam sitrat. Sedangkan pada asam oksalat dan asam asetat kelarutan produk asam dengan kalsium terhadap aqueous lebih kecil sehingga recovery kalsium sedikit dibandingkan recovery kalsium pada proses leaching dengan asam sitrat. Pada Tabel 2 terlihat bahwa kalsium pada asam sitrat memiliki konstanta pembentukan kompleks yang paling besar sehingga menghasilkan recovery yang banyak dibandingkan dengan pada asam oksalat dan asam sitrat. Pembentukan kompleks ini berhubungan dengan kelarutan dimana ketika suatu senyawa dalam bentuk kompleks akan memiliki sifat mudah larut akibat pembentukan kompleks tersebut. Sedangkan pada asam asetat dan asam oksalat mempunyai konstanta pembentukan kompleks yang lebih kecil dibandingkan dengan kalsium pada asam sitrat.



Gambar 3. Recovery Kalsium pada *Leaching* dengan Asam Organik pada berbagai Waktu

Dari 3 produk yang dihasilkan dari 3 asam organik tersebut adalah kalsium (II) asetat, kalsium (II) sitrat dan kalsium (II) oksalat. perbandingan struktur 3 produk hasil leaching kalsium dengan menggunakan 3 asam organik. pada hasil produk leaching dengan asam asetat membutuhkan 2 mol asam asetat untuk mendapatkan 1 mol logam kalsium (persamaan 4), hasil produk leaching dengan asam oksalat membutuhkan 1 mol asam oksalat untuk mendapatkan 1 mol logam kalsium (persamaan 5) dan hasil produk leaching dengan asam sitrat membutuhkan 2 mol asam sitrat untuk mendapatkan 3 mol logam kalsium (persamaan 6). Seperti terlihat dalam reaksi kimia berikut :

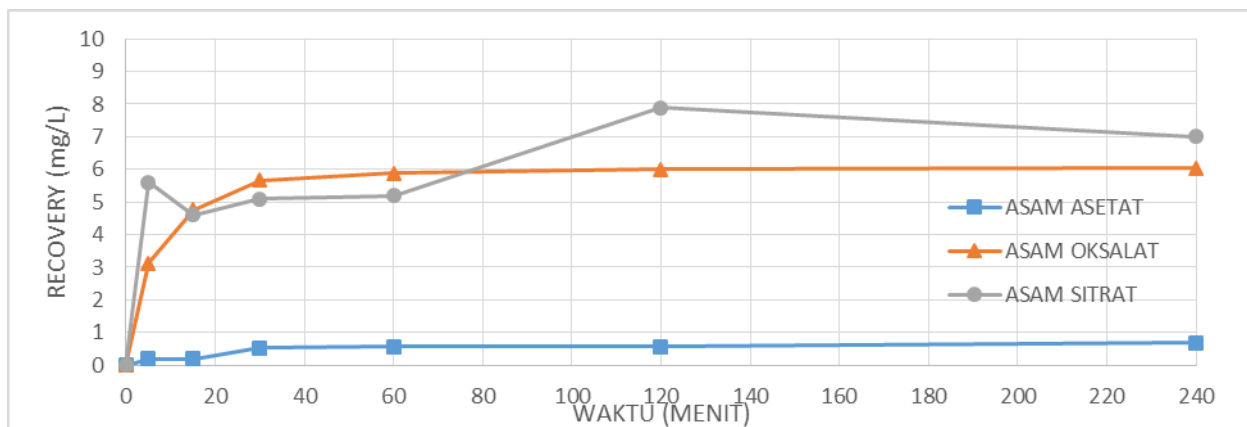


Dari perbandingan ini cocok dengan hasil eksperimen bahwa asam sitrat dapat mengambil kalsium banyak dibandingkan dengan 2 asam organik yang lain.

Dari alasan-alasan diatas menyebabkan asam sitrat paling baik digunakan sebagai agen pelindi karena mempunyai hasil recovery kalsium yang tinggi dalam proses pelindian walaupun masih ada presipitasi karena kelarutan dan kontanta pembentukan kompleks pada produk hasil leaching kalsium pada asam sitrat sangat kecil sehingga terjadi presipitasi.

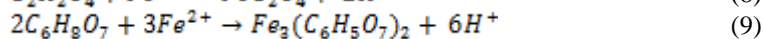
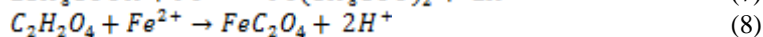
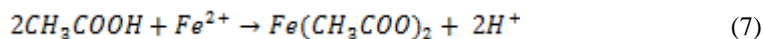
Selektifitas Logam Besi terhadap Asam Organik : Asam Oksalat, Asam Asetat dan Asam Sitrat

Pada Gambar 4 menunjukkan hasil recovery besi pada berbagai asam organik. Pada Gambar tersebut menunjukkan bahwa asam oksalat dan asam sitrat sangat selektif terhadap besi. Hal ini terjadi karena kelarutan besi asetat dalam aqueous lebih kecil pada proses leaching dengan asam asetat dibandingkan dengan pada asam yang lain. Hal ini terlihat pada Tabel 3 bahwa kelarutan besi sitrat dalam aqueous tertinggi pada proses leaching asam sitrat tetapi masih ada terjadi presipitasi sedikit. Sedangkan pada proses leaching dengan asam oksalat kelarutan besi oksalat dalam aqueous lebih rendah dibandingkan dengan pada proses leaching asam sitrat tetapi besi oksalat masih dapat larut dalam aqueous dan tidak terjadi presipitasi karena mempunyai konstanta pembentukan kompleks yang besar sehingga recovery besi cukup besar tanpa adanya presipitasi dibandingkan recovery besi pada asam sitrat. Sedangkan pada proses leaching dengan asam asetat kelarutan besi asetat dalam aqueous sangat rendah sehingga menghasilkan recovery besi yang rendah. Pada Tabel 2 terlihat bahwa besi pada asam sitrat memiliki konstanta pembentukan kompleks yang paling besar sehingga menghasilkan recovery yang sangat banyak meskipun masih ada presipitasi dan konstanta pembentukan kompleks besi dengan asam oksalat juga tinggi sehingga menghasilkan recovery besi yang tinggi pula. Pembentukan kompleks ini berhubungan dengan kelarutan dimana ketika suatu senyawa dalam bentuk kompleks akan memiliki sifat mudah larut akibat pembentukan kompleks tersebut. Sedangkan pada asam asetat dan asam oksalat mempunyai konstanta pembentukan kompleks yang lebih kecil dibandingkan dengan kalsium pada asam sitrat.



Gambar 4. Recovery Besi pada Leaching dengan Asam Organik pada berbagai Waktu

Dari 3 produk yang dihasilkan dari 3 asam organik tersebut adalah besi (II) asetat, besi (II) sitrat dan besi (II) oksalat. perbandingan struktur 3 produk hasil leaching besi dengan menggunakan 3 asam organik. pada hasil produk leaching dengan asam asetat membutuhkan 2 mol asam asetat untuk mendapatkan 1 mol logam besi (persamaan 7), hasil produk leaching dengan asam oksalat membutuhkan 1 mol asam oksalat untuk mendapatkan 1 mol logam besi (persamaan 8) dan hasil produk leaching dengan asam sitrat membutuhkan 2 mol asam sitrat untuk mendapatkan 3 mol logam besi (persamaan 9). Seperti terlihat dalam reaksi kimia berikut :



Dari perbandingan ini cocok dengan hasil eksperimen bahwa asam oksalat dan asam sitrat dapat mengambil besi banyak dibandingkan dengan asam asetat. Pada hasil eksperimen asam oksalat lebih baik dalam recovery besi karena tidak ada terjadi presipitasi sehingga hasil recovery menjadi lebih valid dan dapat dikaji kinetiknya.

Dari alasan-alasan diatas menyebabkan asam oksalat paling baik digunakan sebagai agen pelindi karena mempunyai hasil recovery kalsium yang tinggi dalam proses pelindian dan tidak terjadi presipitasi.

Kesimpulan

Berdasarkan eksperimen asam asetat sangat selektif terhadap logam mangan. Asam sitrat sangat selektif terhadap logam besi dan asam oksalat sangat selektif terhadap logam kalsium. Hal ini disebabkan karena faktor kelarutan dan pembentukan kompleks pada setiap produk yang dihasilkan dalam proses leaching dengan berbagai asam organik tersebut.

Daftar Pustaka

Abbruzzese, C., Duarte, M.Y., Paponetti, B., Toro, L., 1990. *Biological and chemical processing of low-grade manganese ores*. Minerals Engineering 3 (3-4), 307-318.



- Artamonova, V, 2013, *Kinetics of Manganese Oxides Dissolution in Sulphuric Acid Solutions Containing Oxalic Acid*, *Engineering*, 2013, 5, 714-719 <http://dx.doi.org/10.4236/eng.2013.59085> Published Online September 2013 (<http://www.scirp.org/journal/eng>)
- Bingol, D, et al, 2005, *Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching*, *Hydrometallurgy* 76 55–62
- Biswas, S. dkk, 2014, *Optimization of process parameters and dissolution kinetics of nickel and cobalt from lateritic chromite overburden using organic acids*, *J. Chem.*
- E. Sayilgan, dkk, 2009, *Reductive leaching of manganese and zinc from spent alkaline and zinc–carbon batteries in acidic media*, *Hydrometallurgy* 97 (2009) 73–79
- Furia, Thomas E., 2006 in *CRC Handbook of Food Additives*, 2nd ed. 1972 as revised by cited authors (where data shows a letter corresponding to citation at bottom of table) *latest revision October 26, 2006* Chapter 6 - Sequestrants in Foods,
- Gehrke, T., Hellmann, R., and Sand, W., 1995, "*Biohydrometallurgical Processing*", Vol. 1, p. 1, Universidad de Chile, Santiago, Chili.
- Habashi, F., 1997, "*Handbook of Extractive Metallurgy*", ed. 1, p. 20-25, Weinheim, New York.
- Horizon. 2001. *Penuntun Praktikum Kimia Organik II*. Jambi : UNJA
- Jiang, dkk, 2004, *Leaching Kinetics of Pyrolusite from Manganese-silver ores in the presence of hydrogen peroxide*, *Hydrometallurgy* 72 129-138, <http://www.paper.edu.cn>
- Jianrong Xue, dkk, 2016, *Kinetics of reduction leaching of manganese dioxide ore with Phytolacca americana in sulfuric acid solution*, *Journal of Saudi Chemical Society* Vol.20, 437–442
- Keong, T.W., 2003, *Bioleaching of heavy metals from Electronic Scrap Material (ESM) by Aspergillus niger and Penicillium simplicissimum*, Thesis, National University of Singapore.
- Liu, Youcai, dkk, 2013, *Study on hydrometallurgical process and kinetics of manganese extraction from low-grade manganese carbonate*. *International Journal of Mining Science and Technology* vol.24 567–571
- Lloyd , J.R., 2002, *Bioremediation of Metals; the Application of Microorganisms That Make and Break Minerals*, *Biotechnol. Bioeng.*, Vol. 29, 67-69.
- Min-ji, Kim, et all, 2015, *Bioleaching of spent Zn–Mn or Ni–Cd batteries by Aspergillus species*, *Waste Management* vol.51 168–173
- Mishra, D., Kim, D.J, Ralph, D.E., Ahn, J.G., and Rhee, Y.H., 2005, "*Bioleaching: A Microbial Process of Metal Recovery ; A Review*", *Met. Mat.*, vol. 11 No. 3, 249-256.
- Mufakir, F.R., Sumardi, S., 2014, *Characterization and Prospective Process of Manganese Ore of Tanggamus and Way Kanan Regency Lampung Province*, *Teknologi Indonesia*, 37 (1), 31-40.
- Navneet, Singh Randhawa et all, 2016, *Leaching kinetics of spent nickel–cadmium battery in sulphuric acid*, *Hydrometallurgy* vol. 165 191–198
- Poedjiati, Anna. 1994. *Dasar-Dasar Biokimia*. Jakarta : Universitas Indonesia
- Qing, Tang, 2014, *Reductive leaching of manganese oxide ores using waste tea as reductant in sulfuric acid solution*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24(2014) 861–867
- Ray, H.S., and Ghosh , A , 99 , "*Principles of Extractive Metallurgy*", ed. 2, p. 270-272, New Age International (P) Ltd., New Delhi
- Xyla, Aglaia G, Sulzberger, B, 1992, *Reductive Dissolution of Manganese (III,IV) (Hydr) oxides by Oxalate : The Effect of PH and Light*, *Delaware, Langmuir* 1992, 8, 95-108
- Wang, Y, Jin, S, Lv, Y, Zhang, Y, Su, H, 2017, *Hydrometallurgical Process and Kinetics of Leaching Manganese from Semi-Oxidized Manganese Ore with Sucroses*, *Minerals* 2017, 7, 27; doi:10.3390/min7020027
- Zhan, W., Cheng, C.Y., 2007, *Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide*, *Hydrometallurgy* 89 (2007) 137–159
- <http://www.tekmira.esdm.go.id/data/statistik.asp>
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/>





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Rudi Firyanto (Universitas Tujuh Belas Agustus Semarang)
Notulen : Refsky Fitriono (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Fitria Indah Sugiarti (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Mana yang lebih baik menggunakan asam organik atau anorganik?
Jawaban : Sebenarnya lebih baik menggunakan H_2SO_4 (anorganik), namun ligan H_2SO_4 ini tidak kuat daripada asam organik sehingga mudah terdegradasi. Asam organik lebih bisa bereaksi sehingga mudah mengambil Mn dan membentuk kompleks, sehingga Mn lebih mudah larut.
2. Penanya : Himmah Sekar (Universitas Gadjah Mada)
Pertanyaan : Kenapa terjadi pembentukan kompleks? Parameternya?
Jawaban : Karena pasangan electron bebas disumbangkan ke Mn maka terbentuk kompleks. Parameternya dilihat dari perubahan warna diuji panjang gelombangnya.

