

STUDI PERILAKU PELINDIAN TIMBAL DARI BIJIH GALENA NANGGUNG KABUPATEN BOGOR DALAM LARUTAN ASAM ASETAT DAN OKSIDATOR HIDROGEN PEROKSIDA

Zaki Mubarak* dan Yahya

Program Studi Sarjana Teknik Metalurgi, FTTM-ITB, Jl. Ganesa 10 Bandung, 40312

E-mail : *zaki@mining.itb.ac.id

Masuk tanggal : 02-01-2014, revisi tanggal : 13-03-2014, diterima untuk diterbitkan tanggal : 21-03-2014

Intisari

STUDI PERILAKU PELINDIAN TIMBAL DARI BIJIH GALENA NANGGUNG KABUPATEN BOGOR DALAM LARUTAN ASAM ASETAT DAN OKSIDATOR HIDROGEN PEROKSIDA. Dalam paper ini, dipresentasikan hasil-hasil percobaan pelindian timbal dari bijih galena Nanggung Kabupaten Bogor dalam larutan asam asetat dengan menggunakan oksidator hidrogen peroksida. Serangkaian percobaan pelindian agitasi pada tekanan atmosfer telah dilakukan untuk mempelajari pengaruh konsentrasi asam asetat, konsentrasi hidrogen peroksida, temperatur dan kecepatan pengadukan terhadap persen ekstraksi Pb. Kinetika pelindian Pb dipelajari pada temperatur 30, 40 dan 50 °C dengan pendekatan model *shrinking core* untuk menentukan konstanta laju proses, pengendali laju dan energi aktivasi proses pelindian Pb. Hasil-hasil percobaan menunjukkan bahwa ekstraksi Pb dari bijih galena dapat dilakukan dengan baik melalui pelindian bijih secara langsung dalam larutan asam asetat menggunakan oksidator H₂O₂ pada tekanan atmosfer. Persen ekstraksi Pb tertinggi yaitu 92,3% diperoleh dari percobaan dengan konsentrasi asam asetat 3 molar, H₂O₂ 0,5 molar, temperatur 50 °C dengan kecepatan pengadukan 200 rpm pada ukuran bijih -200 mesh. Konsentrasi asam peroksida harus dijaga pada level tertentu untuk mencegah terjadinya presipitasi timbal sulfat yang mengakibatkan penurunan persen ekstraksi timbal. Hasil studi kinetika menunjukkan bahwa laju pelindian Pb dari bijih galena dalam larutan asam asetat dan oksidator H₂O₂ terkendali oleh reaksi antarmuka dengan energi aktivasi 54,52 kJ/mol.

Kata kunci: Galena, Timbal, Pelindian, Asam asetat, Hidrogen peroksida

Abstract

STUDY ON THE LEACHING BEHAVIOUR OF LEAD FROM GALENA ORE OF NANGGUNG BOGOR DISTRICT AREA IN ACETIC ACID SOLUTION USING HYDROGEN PEROXIDE AS OXIDIZING AGENT. In the present paper, the results of lead leaching from galena ore received from Nanggung Bogor Regency in acetic acid solution with the presence of hydrogen peroxide as oxidizing agent are presented. Series of batch agitation leaching tests at atmospheric pressure have been carried out to investigate the influences of acetic acid and hydrogen peroxide concentrations, leaching temperature and stirring speed on the extraction percentage of lead. Leaching kinetics was studied at temperatures of 30, 40 and 50 °C by using shrinking core model to determine rate constant, rate determining step and activation energy for lead leaching. The investigation results have demonstrated that lead extraction from galena ore can be well performed by direct leaching of the ore in acetic acid solution in the presence of hydrogen peroxide as oxidizing agent at atmospheric pressure. The highest lead extraction level of 92.3% was obtained from the leaching test with acetic acid and hydrogen peroxide concentrations of 3 and 0.5 molar, respectively, leaching temperature of 50 °C, stirring speed 200 rpm, ore particle size distribution -200 mesh after 90 minute. The hydrogen peroxide concentration must be maintained at certain level in order to avoid the precipitation of lead sulfate that resulted in the decrease of lead extraction percentage. The result of kinetics study revealed that the leaching rate of lead from West Java galena ore in acetic acid and H₂O₂ solution is controlled by interface reaction with activation energy of 54.52 kJ/mole.

Keywords: Galena, Lead, Leaching, Acetic acid, Hydrogen peroxide

PENDAHULUAN

Bijih galena dengan mineral utama PbS merupakan sumber primer logam timah

hitam (timbal) yang paling penting selain dari proses daur ulang (*recycling*) aki.

Mineral galena pada umumnya berasosiasi dengan sphalerit (ZnS).

Kandungan PbS dan ZnS dalam bijih tersebut secara umum bervariasi antara 2 - 8 % untuk PbS dan 6 - 8 % untuk ZnS. Selain dengan sphalerit, di dalam bijih galena sering kali terdapat mineral-mineral pengotor seperti *marcasite*, *pyrite*, *chalcopyrite*, *calcite*, *dolomite*, *barite*, dan beberapa mineral minor lainnya.

Di Indonesia terdapat beberapa potensi deposit galena seperti di Provinsi Jawa Barat, Aceh dan Sumatera Utara. Di Sumatera Utara, tepatnya di Kabupaten Dairi. Untuk bijih galena yang bercampur dengan sphalerite proses konsentrasi dengan flotasi diferensial untuk memisahkan konsentrat PbS dan konsentrat ZnS menjadi pilihan rute proses yang dianggap paling efektif sebelum dilakukan proses ekstraksi Pb dan Zn.

Pada saat ini seberapa besar proses produksi timbal dari konsentrat galena dilakukan dengan jalur pirometalurgi seperti dengan tanur tiup (*blast furnace*), tanur listrik dan Proses Outotec *top submerged lance* (TSL) *furnace* (dulu Proses Ausmelt). Proses hidrometalurgi untuk mengekstraksi timbal dari konsentrat atau bijih galena terus dikembangkan dengan harapan dapat diperoleh teknologi yang murah, handal, dapat diterapkan pada skala produksi yang relatif kecil, membutuhkan energi yang lebih rendah dan ramah lingkungan (tidak ada emisi debu dan gas buang). Dalam beberapa dekade terakhir, penelitian proses pelindian timbal dari bijih dan konsentrat galena telah dilakukan dengan beberapa reagen pelindi seperti asam sulfat, asam klorida, asam nitrat, asam fluorosilikat dan beberapa asam organik^[1-4].

Salah satu media pelindi yang dapat digunakan untuk melarutkan Pb secara langsung dari bijih galena (PbS) adalah larutan berbasis asetat yang ditambahkan oksidator. Proses pelindian bijih galena dapat dilakukan dengan menggunakan oksidator seperti hidrogen peroksida (H_2O_2), ozon (O_3) dan oksigen murni yang berfungsi untuk mengoksidasi sulfur menjadi ion sulfat. Kation Pb^{2+} ini

kemudian akan larut dan bersama-sama dengan anion asetat yang berasal dari disosiasi asam asetat (CH_3COOH) membentuk kompleks timbal asetat yang larut di dalam larutan pelindi.

Asam asetat merupakan molekul asam *carboxylic* yang mempunyai berat molekul rendah (*low molecular weight carboxylic acids* - LMWCA). Molekul ini memiliki jumlah atom C antara 1 sampai dengan 5 per molekul. Asam-asam organik lain yang umum digunakan di dalam proses pelindian antara lain adalah *oxalic acid*, *citric acid*, *ascorbic acid*, *fumaric acid*, dan *tartaric acid*^[4]. Asam-asam organik tersebut digunakan karena kemampuannya untuk melarutkan berbagai macam oksida logam, dan lebih ramah lingkungan dibandingkan asam anorganik seperti asam sulfat (H_2SO_4), asam klorida (HCl) dan asam nitrat (HNO_3).

Dalam penelitian ini digunakan asam asetat sebagai reagen pelindi untuk melarutkan secara selektif Pb dari bijih galena dari Nanggung, Kabupaten Bogor, Jawa Barat dengan menggunakan oksidator asam peroksida. Tujuan penelitian yang dilakukan adalah untuk mempelajari efektivitas larutan asam asetat yang ditambahkan oksidator H_2O_2 dalam melindi Pb dari bijih galena yang didapatkan dari daerah Nanggung Bogor. Serangkaian percobaan pelindian agitasi pada tekanan atmosfer telah dilakukan untuk mempelajari pengaruh nisbah konsentrasi asam asetat terhadap konsentrasi H_2O_2 , pengaruh temperatur pelindian, pengaruh kecepatan pengadukan terhadap persen ekstraksi Pb. Dipelajari juga kinetika pelindian Pb dalam larutan asam asetat dan H_2O_2 dengan menggunakan model inti yang menyusut (*shrinking core model*).

PROSEDUR PERCOBAAN

Rangkaian percobaan yang dilakukan meliputi :

- Preparasi sampel dan karakterisasi sampel.

- Pelindian terhadap sampel bijih yang sudah dipreparasi dengan variasi temperatur pelindian, kecepatan pengadukan, konsentrasi asam asetat dan konsentrasi hidrogen peroksida.
- Penentuan konsentrasi Pb terlarut sebagai fungsi waktu pada berbagai kondisi percobaan dengan analisa AAS (*atomic absorption spectrophotometry*).

Keseluruhan percobaan pelindian dilakukan pada tekanan atmosfer. Untuk keperluan analisis kadar Pb yang telah terlarut dengan AAS, maka dilakukan sampling larutan hasil pelindian setiap 15 menit sekali untuk setiap kondisi percobaan yang divariasikan.

Preparasi Sampel

Preparasi sampel bijih meliputi penggerusan, pengayakan dan pengeringan. Penggerusan bijih dilakukan untuk menyediakan sampel berukuran -200 mesh. Sesudah proses penggerusan dan pengeringan, dilakukan sampling dengan metode *coning and quartering* sampai didapatkan sampel sejumlah ± 10 gram. Komposisi kimia sampel bijih yang sudah digerus dan dikeringkan kemudian ditentukan dengan analisa XRF (*X-ray fluorescence*). Komposisi kimia sampel bijih hasil analisa XRF ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil analisis komposisi kimia sampel bijih galena dari Nanggung, Bogor yang digunakan dalam penelitian

Unsur	% Berat
Pb	35,75
Si	10,11
S	14,75
Zn	10,29
Fe	6,14
Al	0,921
Cu	0,504
Na	0,214
K	0,175
Ca	0,143

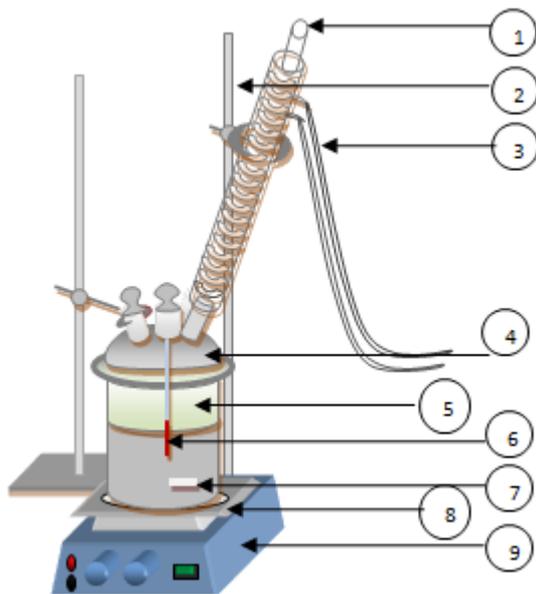
Mg	0,117
Mn	0,0738
Ti	0,0324
Co	0,0075
Cr	0,0038

Berdasarkan hasil analisis komposisi kimia yang dilakukan, kadar Pb dalam sampel bijih cukup tinggi yaitu 35,75% dengan pengotor utama adalah seng (10,29%) dan besi (6,14%) serta silika.

Pada setiap percobaan yang dilakukan, digunakan larutan dengan kualitas *pro-analysis* (p.a). Pada percobaan ini digunakan larutan hidrogen peroksida yang mengandung H₂O₂ 30% dan asam asetat dengan kemurnian 100%. Untuk menentukan konsentrasi awal larutan H₂O₂ 30% dan asam asetat murni dalam molar dilakukan dari data densitas larutan yang diberikan oleh produsen zat kimia tersebut.

Percobaan Pelindian

Sebagaimana telah dikemukakan sebelumnya, serangkaian percobaan pelindian dilakukan dengan variasi konsentrasi asam asetat, konsentrasi hidrogen peroksida, temperatur pelindian, dan kecepatan putaran batang pengaduk selama pelindian berlangsung. Sampel bijih galena sebanyak 5 gram dilindi dengan menggunakan campuran asam asetat dan hidrogen peroksida pada temperatur dan kecepatan pengadukan tertentu. Proses pelindian dilakukan dalam sebuah reaktor gelas berleher 3, dimana pengadukan dilakukan dengan sebuah *magnetic stirrer* yang dilengkapi dengan *hotplate* dan pengatur suhu. Untuk menjaga volume larutan tetap, digunakan kondensor yang dialiri air sehingga pelarut yang menguap akan mengembun kembali di dalam reaktor pelindian. Foto percobaan pelindian yang dilakukan ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Foto percobaan yang dilakukan

Keterangan: (1) kondensor; (2) statif; (3) selang air; (4) penutup reaktor; (5) reaktor berleher 3; (6) termometer; (7) batang pengaduk magnet; (8) kassa; (9) hot plate

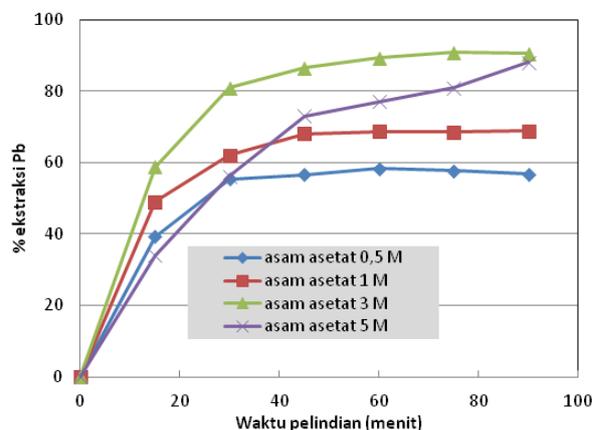
HASIL DAN PEMBAHASAN

Selama ini bijih galena dari Nanggung sebenarnya sudah diolah dengan cara peleburan menggunakan reduktor antrasit dalam tanur kupola untuk menghasilkan ingot. Proses pengolahan bijih galena dalam skala kecil dengan jalur peleburan tersebut rawan terhadap pencemaran lingkungan baik dari emisi gas SO_2 maupun uap timbal. Pada penelitian ini, dipelajari kemungkinan proses ekstraksi Pb dari bijih galena Nanggung dengan jalur hidrometalurgi yaitu dengan cara melarutkan timbal dalam larutan asam asetat yang ditambahkan oksidator H_2O_2 . Reagen pelindi yang dipilih adalah asam asetat yang termasuk sebagai asam organik dengan beberapa alasan, yaitu ketersediaannya yang mudah untuk didapatkan, harganya yang relatif murah, ramah lingkungan, serta mampu melarutkan timbal secara langsung dari PbS dengan kehadiran oksidator.

Pengaruh Konsentrasi Asam Asetat

Pengaruh konsentrasi asam asetat terhadap persen ekstraksi Pb terlarut pada

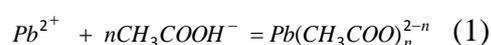
percobaan dengan konsentrasi H_2O_2 0,5 molar, temperatur 50°C dan kecepatan pengadukan 200 rpm ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Persen ekstraksi Pb sebagai fungsi waktu pada konsentrasi asam asetat yang bervariasi (H_2O_2 0,5 M, temperatur 50°C)

Hasil percobaan dengan variasi konsentrasi asam asetat yang disajikan pada Gambar 2 menunjukkan bahwa persen ekstraksi Pb meningkat dengan cepat selama ± 30 menit pertama pelindian untuk semua konsentrasi asam asetat. Laju pelindian cenderung menurun dengan meningkatnya waktu pelindian dari 60 hingga 90 menit. Pada konsentrasi asam asetat 0,5 dan 1 molar persen ekstraksi Pb tidak lagi meningkat sesudah 60 menit, sementara pada konsentrasi asetat 3 dan 5 molar masih mengalami peningkatan. Semakin tinggi konsentrasi asam asetat, yang digunakan semakin meningkat pula persen ekstraksi Pb kecuali pada peningkatan konsentrasi asam asetat dari 3 molar menuju 5 molar. Hal ini disebabkan meningkatnya viskositas larutan sehingga menurunkan laju perpindahan massa hidrogen peroksida menuju permukaan partikel bijih. Persen ekstraksi Pb paling tinggi, yaitu 90,5%, diperoleh dari percobaan dengan konsentrasi asam asetat 3 molar (180 gpl).

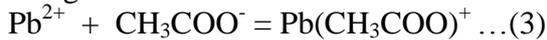
Konsentrasi asam asetat yang memadai diperlukan untuk pembentukan kompleks Pb-asetat yang stabil dalam larutan pelindi berdasarkan reaksi berikut^[4]:



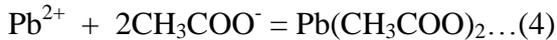
dengan konstanta kesetimbangan:

$$K = \frac{a_{Pb(CH_3COO)_n^{2-n}}}{a_{Pb^{2+}} \cdot a_{CH_3COOH^-}} \dots\dots\dots(2)$$

dimana n adalah jumlah mol asetat atau jumlah ligan asetat yang bereaksi dengan ion Pb^{2+} . Untuk $n = 1$, maka proses pelarutan timbal berlangsung melalui pembentukan kompleks $PbCH_3COO^+$ mengikuti reaksi:



Untuk $n = 2$, kompleks yang terbentuk adalah $Pb(CH_3COO)_2$ melalui reaksi berikut:



Berdasarkan data literatur^[5], log K untuk reaksi (3) dan reaksi (4) pada temperatur 55 °C masing-masing adalah $2,5 \pm 0,1$ dan $3,8 \pm 0,2$. Harga-harga konstanta kesetimbangan tersebut menunjukkan bahwa kompleks $Pb(CH_3COO)_2$ cenderung lebih stabil dibandingkan kompleks $Pb(CH_3COO)^+$

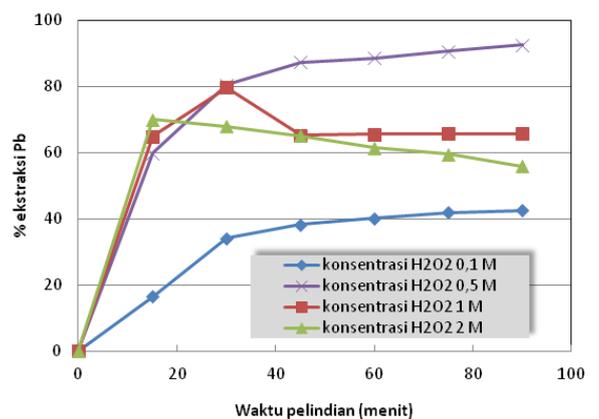
Kompleks $Pb(CH_3COO)_2$ yang lebih stabil ini dihasilkan pada jumlah mol asetat yang lebih tinggi. Kompleks Pb-asetat dari n yang lebih dari 2 dilaporkan tidak terbentuk (tidak stabil)^[5]. Selain dipengaruhi oleh konsentrasi asam asetat, kestabilan kompleks-kompleks Pb-asetat yang menentukan persen ekstraksi Pb juga dipengaruhi oleh temperatur dan tingkat mengoksidasi larutan yang menjaga kestabilan ion Pb^{2+} .

Pengaruh Konsentrasi Hidrogen Peroksida

Hidrogen peroksida dipilih karena merupakan jenis oksidator kuat, ramah lingkungan dan tidak menghasilkan produk samping bila digunakan dalam proses pelarutan mineral-mineral sulfida^[6]. Selain berfungsi sebagai oksidator yang menjaga timbal tetap berada dalam bentuk ionnya, penambahan H_2O_2 dalam proses pelindian galena juga berfungsi menjaga keasaman larutan dengan mengkonversi sulfur menjadi ion sulfat. Pengaruh konsentrasi H_2O_2 terhadap persen ekstraksi Pb pada temperatur 50 °C, konsentrasi asam asetat

3 molar dengan kecepatan pengadukan 200 rpm ditunjukkan pada Gambar 3.

Persen ekstraksi Pb meningkat dengan peningkatan konsentrasi H_2O_2 dan peningkatan waktu pelindian, kecuali pada konsentrasi H_2O_2 1 dan 2 molar. Konsentrasi H_2O_2 0,1 molar tidak cukup memadai untuk melarutkan Pb dari PbS terlihat dari persen ekstraksi yang lebih rendah dari 50% selama 90 menit pelindian. Pada konsentrasi hidrogen peroksida 0,5 M, sebanyak 80,6 % Pb terlarutkan hanya dalam waktu 30 menit. Setelah menit ke-30, persen ekstraksi Pb terus meningkat secara perlahan dengan berjalannya waktu hingga 90 menit. Pada menit ke-90, persen ekstraksi Pb mencapai harga maksimal yaitu 92,65%. Pada konsentrasi hidrogen peroksida sebesar 1 M dan 2 M terjadi fenomena yang menarik. Persen ekstraksi Pb pada masing-masing percobaan tersebut meningkat dengan berjalannya waktu hingga periode tertentu dimana sesudahnya mengalami penurunan. Pada konsentrasi hidrogen peroksida sebesar 1M, peningkatan persen ekstraksi Pb (hingga 79,71 %) hanya berlangsung hingga menit ke-30, sementara pada konsentrasi H_2O_2 2M peningkatan persen ekstraksi Pb (hingga 70%) terjadi hanya dalam waktu 15 menit dimana sesudahnya mengalami penurunan.



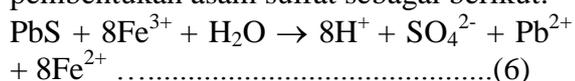
Gambar 3. Profil Persen ekstraksi Pb sebagai fungsi waktu pada berbagai konsentrasi H_2O_2 (temperatur 50 °C, konsentrasi asam asetat 3 molar, kecepatan pengadukan 200 rpm)

Penurunan persen ekstraksi Pb dengan berjalannya waktu pada konsentrasi H_2O_2

1M dan 2M disebabkan pembentukan PbSO₄ yang terpresipitasi pada permukaan bijih pada konsentrasi H₂O₂ yang tinggi sehingga menghambat proses pelarutan Pb berdasarkan reaksi:



Pada pH yang rendah (± 2) dengan kehadiran ion Fe³⁺ (akibat oksidasi Fe²⁺ dalam pirit menjadi Fe³⁺ oleh H₂O₂), kemungkinan juga berlangsung reaksi pembentukan asam sulfat sebagai berikut:



Pembentukan asam sulfat akibat reaksi tersebut di atas dapat menyebabkan presipitasi Pb-asetat menjadi Pb-sulfat sesuai dengan reaksi berikut:

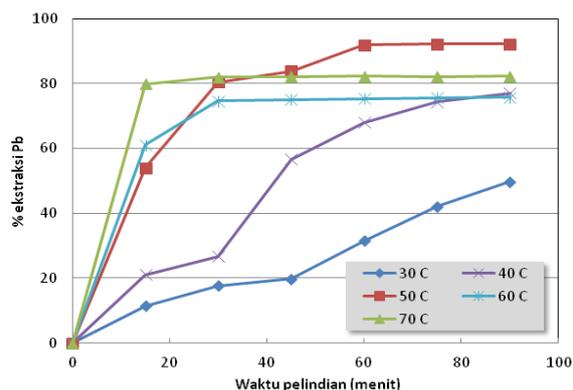


Fenomena presipitasi anglesite (PbSO₄) pada permukaan bijih ini disebut pasivasi dimana proses pelarutan Pb terhambat oleh lapisan anglesit yang terbentuk pada permukaan bijih tersebut.

Dari data percobaan yang diperoleh, dapat disimpulkan bahwa kondisi yang memberikan persen ekstraksi Pb paling tinggi adalah pada konsentrasi hidrogen peroksida sebesar 0,5 M yaitu sebesar 92,65%. Konsentrasi H₂O₂ 0,5 molar ini merupakan konsentrasi yang terbaik dimana apabila ditingkatkan lebih lanjut justru akan menurunkan persen ekstraksi Pb akibat mekanisme-mekanisme yang telah diuraikan di atas.

Pengaruh Temperatur Pelindian

Efek temperatur terhadap pelindian dipelajari dengan cara melakukan beberapa percobaan pelindian pada selang temperatur 30 – 70 °C (kenaikan tiap 10 °C). Profil persen ekstraksi Pb sebagai fungsi waktu pada berbagai temperatur pelindian ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Profil persen ekstraksi Pb sebagai fungsi waktu pada berbagai temperatur pelindian (konsentrasi asam asetat 3M, H₂O₂ 0,5 M, kecepatan pengadukan 200 rpm)

Berdasarkan profil persen ekstraksi Pb sebagai fungsi waktu pada Gambar 4, terlihat bahwa persen ekstraksi semakin meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur pelindian. Temperatur larutan pelindian menentukan kelarutan kompleks-kompleks Pb-asetat. Pada Tabel 2 ditunjukkan data-data log K untuk 2 jenis kompleks Pb-asetat sebagai fungsi temperatur.

Tabel 2. Data-data log K untuk 2 jenis kompleks Pb-asetat sebagai fungsi temperatur^[5]

Kompleks	Temperatur (°C)	Log K
Pb(COOH) ⁺	25	2,4±0,1
	40	2,4±0,1
	55	2,5±0,1
	70	2,6±0,1
	85	2,7±0,2
Pb(CH ₃ COO) ₂	25	3,4±0,4
	40	3,6±0,2
	55	3,8±0,2
	70	4,0±0,2
	85	4,3±0,2

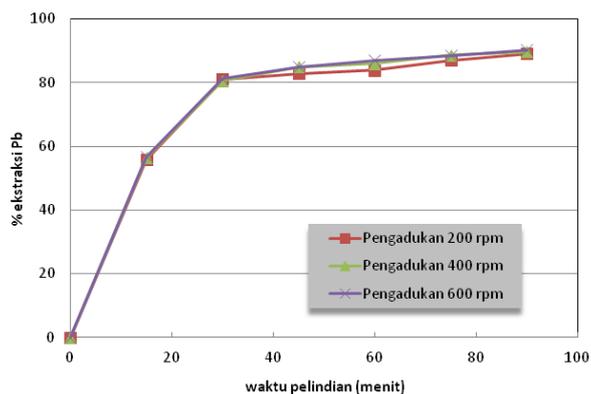
Berdasarkan data-data log K yang disajikan pada Tabel 2, peningkatan temperatur dari 30 sampai dengan 70 °C meningkatkan konstanta kesetimbangan untuk reaksi pembentukan kompleks Pb(CH₃COO)⁺ dan Pb(CHOO)₂ yang menunjukkan peningkatan kestabilan kompleks-kompleks tersebut dengan kenaikan temperatur. Persen ekstraksi Pb paling tinggi yaitu 92,3% diperoleh pada temperatur 50 °C dengan kondisi

konsentrasi asam asetat 3M, konsentrasi H_2O_2 0,5 M dan kecepatan pengadukan 200 rpm.

Pada temperatur pelindian 30 °C dan 40 °C, persen ekstraksi Pb terus meningkat dengan signifikan seiring dengan lamanya waktu pelindian namun hanya mencapai maksimal 49,72% dan 77,07% sesudah 90 menit. Pada selang temperatur 60-70 °C proses pelindian berlangsung dengan cepat pada awal pelindian sampai sekitar 30 menit dimana sesudah periode waktu tersebut proses pelarutan Pb berlangsung dengan lambat atau terhenti. Hal ini kemungkinan disebabkan karena terjadi presipitasi timbal sulfat pada permukaan partikel galena yang belum bereaksi pada suhu yang lebih tinggi sebagaimana telah disebutkan pada subbab sebelumnya. Presipitat yang terbentuk ini menghalangi hidrogen peroksida untuk bereaksi dengan partikel-partikel mineral galena.

Pengaruh Kecepatan Pengadukan

Pengadukan di dalam proses pelindian berfungsi untuk mendistribusikan partikel-partikel bijih galena di seluruh larutan pelindi sehingga terjadi kontak yang intensif dengan larutan pelindi. Jika partikel-partikel bijih tersebar merata maka luas permukaan partikel yang melakukan kontak dengan larutan pelindi akan semakin besar. Semakin besar luas permukaan partikel yang kontak dengan larutan pelindi mengakibatkan laju pelindian juga meningkat. Pada penelitian ini, dilakukan beberapa percobaan pelindian dengan kecepatan pengadukan yang variasi yaitu 200 rpm, 400 rpm, dan 600 rpm. Hasil-hasil percobaan dengan variasi kecepatan pengadukan pada konsentrasi asam asetat 3M, konsentrasi H_2O_2 0,5 M dan temperatur 50 °C ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Profil persen ekstraksi Pb sebagai fungsi waktu dan kecepatan pengadukan (konsentrasi asam asetat 3M, H_2O_2 0,5 M, temperatur 50 °C)

Hasil-hasil percobaan pada berbagai kecepatan pengadukan yang bervariasi yang disajikan pada Gambar 5 menunjukkan bahwa peningkatan kecepatan pengadukan dari 200 hingga 600 rpm tidak mempengaruhi persen ekstraksi Pb. Dengan kata lain, pengadukan dengan kecepatan 200 rpm pada konsentrasi asam asetat 3M, H_2O_2 0,5M pada temperatur 50 °C, selama 90 menit sudah cukup memadai untuk mendapatkan persen ekstraksi Pb lebih dari 90%. Hasil percobaan dengan variasi kecepatan pengadukan ini mengindikasikan bahwa proses perpindahan massa menuju permukaan bijih bukan merupakan tahap yang paling lambat yang menentukan laju proses secara keseluruhan yang ditunjukkan oleh tidak meningkatnya persen ekstraksi Pb dengan peningkatan kecepatan pengadukan. Pengendali laju proses pelindian Pb akan diklarifikasi lebih lanjut dari hasil-hasil studi kinetika pelindian.

Kinetika Pelindian

Studi kinetika dilakukan untuk menentukan laju proses dan pengendali laju pelindian bijih galena dari daerah Nanggung, Bogor dalam larutan asam asetat dengan oksidator H_2O_2 . Reaksi antara galena dengan oksidator H_2O_2 adalah reaksi heterogen antara *solid* (bijih) dan *liquid* (reagen pelindi) dan dapat direpresentasikan oleh persamaan berikut:



Kinetika pelindian bijih galena didekati dengan *shrinking core model*. Model ini berlaku dengan asumsi-asumsi sebagai berikut:

- Butiran mineral galena dianggap berbentuk bulat
- Butiran mineral galena menyusut terhadap waktu
- Terbentuk inti yang tidak bereaksi selama proses pelindian yaitu silika
- Ukuran butiran dianggap sama yaitu 74 μm
- Konsentrasi H_2O_2 dan asam sulfat dianggap konstan (perubahannya tidak signifikan)

Menurut Levenspiel^[7], persamaan-persamaan model matematika yang relevan untuk setiap jenis pengendali laju reaksi yang mengikuti model *shrinking core* adalah sebagai berikut:

1. Terkendali oleh laju difusi melalui film fluida pada permukaan bijih,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B \dots\dots\dots (9)$$

2. Terkendali oleh laju difusi melalui inti yang tidak bereaksi,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \dots\dots\dots (10)$$

3. Terkendali oleh laju reaksi antarmuka,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \dots\dots\dots (11)$$

dimana t adalah waktu pelindian, τ adalah waktu pelindian dimana Pb dianggap habis bereaksi dan X_B adalah fraksi Pb yang terkonversi pada waktu t . Inti yang menyusut diasumsikan hanya karena proses pelarutan Pb, sehingga X_B ditentukan dengan persamaan berikut :

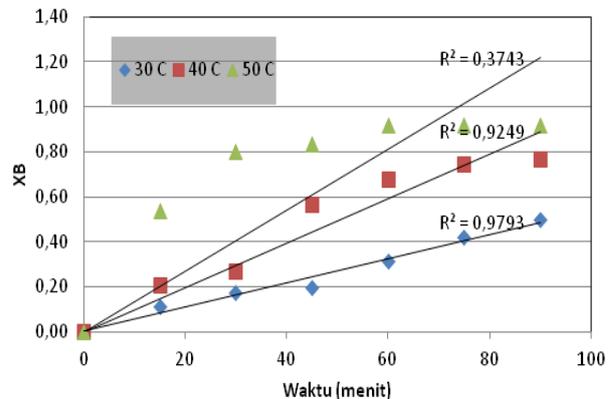
$$X_B = \frac{\text{mol Pb terlarut}}{\text{mol Pb awal}} \dots\dots\dots (12)$$

Hasil-hasil perhitungan X_B , $[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$, dan $[1 - (1 - X_B)^{1/3}]$ disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil-hasil perhitungan X_B , $[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$, dan $[1 - (1 - X_B)^{1/3}]$

Waktu (menit)	X_B	$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$	$1 - (1 - X_B)^{1/3}$
Suhu 30°C			
0,00	0,00	0,00	0,00
15,00	0,11	0,00	0,04
30,00	0,18	0,01	0,06
45,00	0,20	0,01	0,07
60,00	0,32	0,04	0,12
75,00	0,42	0,07	0,17
90,00	0,50	0,11	0,20
Suhu 40°C			
0,00	0,00	0,00	0,00
15,00	0,21	0,02	0,08
30,00	0,27	0,03	0,10
45,00	0,57	0,15	0,24
60,00	0,68	0,24	0,32
75,00	0,74	0,30	0,36
90,00	0,77	0,33	0,39
Suhu 50°C			
0,00	0,00	0,00	0,00
15,00	0,54	0,13	0,23
30,00	0,80	0,38	0,42
45,00	0,84	0,43	0,45
60,00	0,92	0,60	0,57
75,00	0,92	0,61	0,57
90,00	0,92	0,61	0,57

Pengaluran X_B terhadap waktu pelindian, t , untuk temperatur pelindian 30, 40 dan 50 °C ditunjukkan pada Gambar 6.

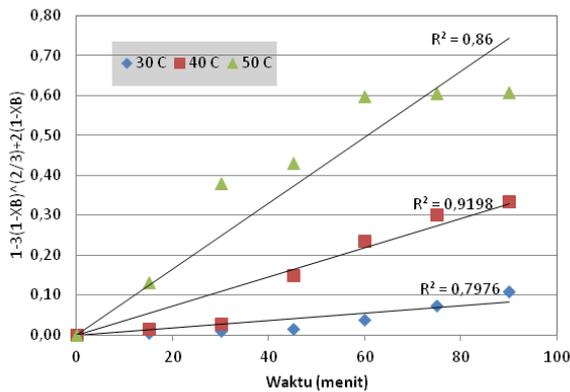


Gambar 6. Pengaluran X_B terhadap waktu pada temperatur pelindian 30, 40, dan 50 °C

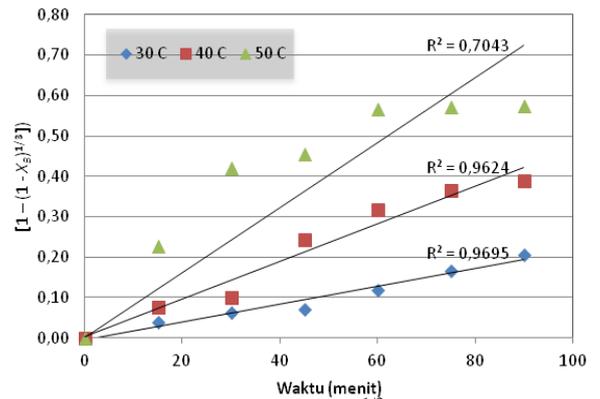
Berdasarkan persamaan kinetika proses yang terkontrol oleh laju difusi melalui lapisan produk yang tidak bereaksi, pengaluran $[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$ hasil percobaan terhadap waktu, t , ditunjukkan pada Gambar 7. Berdasarkan persamaan kinetika proses yang terkontrol oleh laju reaksi antarmuka, pengaluran harga-harga $[1 - (1 - X_B)^{1/3}]$ dari hasil percobaan terhadap waktu t , disajikan pada Gambar 8.

Pada tiap-tiap grafik pada Gambar 6-8, diperlihatkan perbedaan koefisien korelasi

pada masing-masing jenis pengendali proses. Grafik antara $1-(1-X_B)^{1/3}$ terhadap t untuk proses yang dikendalikan oleh reaksi pada antarmuka menunjukkan nilai koefisien korelasi yang paling mendekati 1 dibandingkan pengaluran untuk persamaan yang terkait dengan 2 pengendali laju proses lainnya. Dari hasil analisis ini dapat disimpulkan bahwa reaksi pelindian galena dikendalikan oleh reaksi kimia pada antarmuka. Kesimpulan ini didukung oleh hasil percobaan dengan variasi kecepatan pengadukan (200, 400, dan 600 rpm) yang tidak menghasilkan perbedaan yang berarti pada persen ekstraksi Pb sebagai fungsi waktu yang mengindikasikan bahwa proses tidak dikendalikan oleh proses perpindahan massa melalui film difusi atau inti yang tidak bereaksi yang dipengaruhi oleh proses pengadukan. Sebagaimana diketahui, peningkatan pengadukan akan mempertipis ketebalan lapis difusi yang konsekuensinya adalah meningkatkan laju pelarutan bila proses terkendali oleh perpindahan massa. Untuk memperkuat analisa pengendali laju proses pelindian ini, dilakukan juga perhitungan energi aktivasi proses.



Gambar 7. Pengaluran $1-3(1-X_B)^{2/3} + 2(1-X_B)$ terhadap t pada temperatur 30, 40 dan 50 °C



Gambar 8. Pengaluran $1-(1-X_B)^{1/3}$ terhadap t pada temperatur 30, 40 dan 50 °C

Penghitungan Energi Aktivasi

Energi aktivasi untuk proses yang terkendali oleh reaksi antarmuka dapat ditentukan dengan persamaan Arrhenius yang bentuknya sebagai berikut:

$$\ln k_s = \ln A_s - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots(13)$$

dimana k_s adalah konstanta laju reaksi antarmuka, A_s adalah faktor frekuensi, R adalah konstanta gas ideal, T temperatur dan E_a adalah energi aktivasi. Pengaluran antara $\ln k_s$ terhadap $(1/T)$ akan menghasilkan garis lurus dengan kemiringan $= -E_a/R$.

Dari model *shrinking core* yang digunakan, untuk proses yang terkendali oleh reaksi antarmuka, pengaluran $[1-(1-X_B)^{2/3}]$ terhadap waktu (t) akan membentuk garis lurus dengan kemiringan (m) sebagai berikut:

$$m = \frac{k_s C_{CH_3COOH}}{\rho_B R} \dots\dots\dots(14)$$

sehingga k_s dapat diperoleh dengan persamaan:

$$k_s = m \frac{\rho_B R}{C_{CH_3COOH}}$$

dimana m adalah gradien garis lurus hasil pengaluran $[1-(1-X_B)^{2/3}]$ terhadap t .

Konsentrasi asam asetat yang digunakan untuk studi kinetika ini adalah 3M, sehingga konsentrasi asam asetat dalam $kmol/m^3$ adalah sebagai berikut :

$$C_{CH_3COOH} = 3 \text{ mol / liter} = 3 \text{ kmol / m}^3$$

Sampel bijih yang digunakan mempunyai ukuran -200# (74 μm)

sehingga jari-jari sampel diasumsikan sebagai berikut:

$$D = 200\# = 0,074 \text{ mm} = 0,000074 \text{ m}$$

$$R = 0,5 \times 0,000074 \text{ m} = 3,7 \times 10^{-5} \text{ m}$$

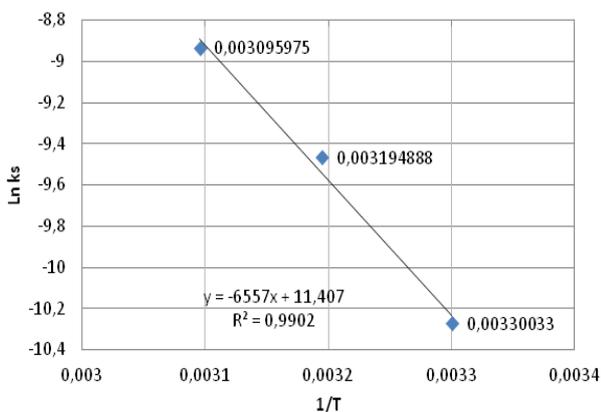
Volume partikel galena yang dilindi dapat dihitung dengan persamaan:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \times \frac{22}{7} \times 3,7 \times 10^{-5} = 1,55 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

Berat jenis untuk timbal dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan:

$$\rho_B = \frac{\text{mol } B}{\text{volum total}} = \frac{8,63 \times 10^{-3}}{1,55 \times 10^{-4}} = 133,755 \text{ mol / m}^3$$

Grafik hubungan antara $\ln k_s$ terhadap $1/T$ ditunjukkan oleh Gambar 9.



Gambar 9. Pengaluran $\ln k_s$ terhadap $1/T$ dari hasil percobaan

Dari grafik pengaluran $\ln k_s$ terhadap $(1/T)$ pada Gambar 9, diperoleh kemiringan garis lurus sebesar -6557 , sehingga energi aktivasi proses dapat ditentukan sebagai berikut:

$$\text{Gradien garis} = -E_a/R$$

$$E_a = -(\text{gradien garis} \times 8,314)$$

$$= -(-6557 \times 8,314)$$

$$= 54514,898 \text{ J} = 54,515 \text{ kJ/mol}$$

Berdasarkan literatur^[8], jika energi aktivasi suatu reaksi kimia harganya antara $8 - 20$ kJ/mol, maka laju proses akan terkendali oleh laju difusi melalui lapisan fluida pada permukaan bijih. Sementara, bila harga energi aktivasinya antara $40 - 80$ kJ/mol, maka laju proses akan dikendalikan oleh reaksi antarmuka dan bila berada diantara kedua selang harga tersebut di atas, maka laju proses akan terkendali baik oleh laju difusi maupun reaksi kimia (*mixed*

control). Dari hasil perhitungan energi aktivasi di atas nilainya berada dalam selang $40 - 80$ kJ/mol sehingga dapat disimpulkan bahwa laju pelindian bijih galena dari Nanggung Bogor dalam larutan asam asetat dengan oksidator H_2O_2 yang dipelajari pada penelitian ini terkendali oleh laju reaksi antarmuka. Energi aktivasi pelindian galena dalam larutan asam asetat dengan oksidator H_2O_2 ini termasuk kelompok yang rendah dibandingkan energi aktivasi pelindian galena pada reagen-reagen pelindi lain sebagaimana diilustrasikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Energi aktivasi pelindian galena pada berbagai reagen pelindi^[4]

Reagen pelindi	Energi aktivasi
<i>Ferric fluoro silicate</i>	62,1
<i>Ferric chloride</i>	40 - 45
<i>Cupric chloride</i>	33
<i>Ferric nitrate</i>	47
HCl	64,4
HClO_4	71,5
HBr	66,5

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil-hasil percobaan dan pembahasan yang telah dilakukan, dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Ekstraksi Pb dari bijih galena dapat dilakukan dengan pelindian secara langsung pada tekanan atmosfer dalam larutan asam asetat dan H_2O_2 .
2. Persen ekstraksi Pb tertinggi yaitu 92,3% diperoleh dari percobaan dengan konsentrasi asam asetat 3 molar, H_2O_2 0,5 molar, temperatur 50°C dengan kecepatan pengadukan 200 rpm serta ukuran bijih -200 mesh.
3. Konsentrasi H_2O_2 dan temperatur harus dibatasi untuk menghindari presipitasi PbSO_4 pada permukaan bijih yang dapat mengakibatkan pasivasi.
4. Penurunan persen ekstraksi Pb dengan waktu terjadi pada peningkatan konsentrasi H_2O_2 lebih dari 1 molar dan temperatur pelindian lebih dari 50°C .

5. Peningkatan kecepatan pengadukan dari 200 rpm hingga 600 rpm tidak mempengaruhi persen ekstraksi Pb
 6. Studi kinetika dengan pendekatan *shrinking core model* menunjukkan bahwa laju pelindian Pb dari bijih galena Nanggung dalam larutan asam asetat dan oksidator H₂O₂ terkendali oleh laju reaksi antarmuka dengan energi aktivasi 54,52 kJ/mol.
- [8] Habashi, F. 1993.,,A Textbook of Hydrometallurgy”. *Metallurgie Extractive, Publisher.:* Quebec, Canada.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Naito, K., Habashi, F. 1984.,,Aqueous Oxidation of Lead Sulfide Concentrate in Hydrochloric”. *Transaction of Mineral and Metal.:* Vol. 93.
- [2] Airong, C.A. 1992.,,Kinetics of Leaching Galena Concentrates with Ferric Floucilicate Solution”. *Thesis, Department of Metals and Materials Engineering, University of British Columbia.*
- [3] Gerson, R. A., O’Dea, A.R. 2003.,,A Quantum Chemical Investigation of the Oxidation and Dissolution Mechanism of Galena. *Geochemica et Cosmochimica Acta.:* Vol. 67.
- [4] Aydogan, S., Aras, A. and Ucar, G. 2007.,,Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide”. *Hydrometallurgy 89.:* pp. 189–195.
- [5] Giordano, T.H. 1989.,,Anglesite (PbSO₄) Solubility in Acetate Solutions: the Determination of Stability Constants for Lead Acetate Complexes to 85°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta.:* Vo. 53, pp. 359–366.
- [6] Jennings, S.R., Dollhopf, D.J. and Inskip, W.P.. 2000.,,Acid Production from Sulfide Minerals Using Hydrogen Peroxide Weathering”. *Applied Geochemistry.:* Vol. 15.
- [7] Levenspiel, O. 1999.,,Chemical Reaction Engineering”. John Wiley & Sons, New York.

