

PROSES PENGAMBILAN UNSUR MANGAN DAN BESI DARI LIMBAH PENGOLAHAN BIJIH MANGAN TASIKMALAYA

Ariyo Suharyanto* dan Eko Sulistiyono

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material - LIPI
Gedung 470, Kawasan Puspiptek, Tangerang Selatan
E-Mail: * ariyo.suharyanto@lipi.go.id

Masuk Tanggal : 24-06-2015, revisi tanggal : 08-10-2015, diterima untuk diterbitkan tanggal 15-12-2015

Intisari

Perkembangan teknologi dan isu lingkungan, serta semakin menipisnya cadangan sumberdaya mineral yang ada dan mengingat masih tingginya kandungan unsur-unsur yang tertinggal dalam limbah sisa pengolahan mangan, serta pentingnya pemanfaatan mineral sekunder (daur ulang) untuk dimanfaatkan sebagai bahan baku, maka dilakukan percobaan penelitian terkait hal ini. Penelitian ini dilakukan untuk memanfaatkan limbah hasil pengolahan bijih mangan Tasikmalaya. Proses *recovery* untuk memperoleh unsur berharga seperti Mn dan Fe dari limbah hasil pengolahan bijih mangan dapat dilakukan dengan beberapa tahap diantaranya pelarutan dengan menggunakan HCl, penentuan variasi rasio penambahan massa padatan, optimasi pelarutan, serta hidrolisis menggunakan amonia. Hasil yang diperoleh menunjukkan adanya tingkat kelarutan yang berbeda-beda dimana pelarutan yang paling efektif diberikan pada konsentrasi atau normalitas dari HCl 6N. Pengaruh dari massa padatan yang digunakan menunjukkan bahwa semakin banyak massa padatan yang digunakan untuk dilarutkan, maka secara keseluruhan rasionya menurun. Kondisi optimum pada tahap variasi rasio penambahan padatan ini adalah pada proses ke 5. Pada proses ini menunjukkan perbandingan komposisi asam dan akuades 2 : 3. Kandungan unsur berharga Mn dan Fe yang terambil dari limbah pengolahan bijih mangan Tasikmalaya dengan *recovery* sebesar 92,83% untuk Mn, sedangkan untuk Fe belum dapat terambil dengan sempurna dikarenakan kandungannya relatif sangat kecil.

Kata Kunci: Bijih mangan, Mineral sekunder, Recovery, Pengolahan limbah, Asam klorida (HCl), Fe, Mn

Abstract

It was important to do this research due to development of technology and enviromental issue, reducing of the mineral resource with high excess of elements content in manganese waste treatment, and the beneficial of secondary mineral used for raw materials. This research concern to utilize the waste treatment of Tasikmalaya ore manganese. Recovery process to gain valuable elements such as Mn and Fe from waste treatment of ore manganese can be done in several stages, such as dissolving into chloride acid (HCl), determination of various ratio of solid mass addition, optimation of dissolving process, and hydrolysis process by using ammonia. The results show different level of solubility, where the most effective dissolving obtained in 6N of HCl concentration. The influence of used solid mass shows that with increasing the dissolving solid mass, the ratio will decrease. The optimum condition in the various ratio of solid additions show in process to 5. In the 5 process reached a comparison of acid and aquades approximately around 2:3. Mn as a valuable element has revealed around 92.83%, whereas Fe has not been drawn yet during waste treatment process due to very low content in the Tasikmalaya ore manganese.

Keywords: Manganese Ore, Secondary mineral, Recovery, Waste treatment, Chloride acid (HCl), Fe, Mn

1. PENDAHULUAN

Kabupaten Tasikmalaya memiliki potensi mineral bijih mangan dengan kandungan mangan yang cukup tinggi, sehingga lebih mudah dalam proses pembuatannya. Pada umumnya bijih mangan dari Tasikmalaya ditambang kemudian dikirim untuk memenuhi

industri ferro mangan yang terdapat di daerah Jabodetabek. Seiring dengan semakin berkembangnya teknologi informasi dan otomotif maka bijih mangan memiliki potensi untuk diolah menjadi bahan baku baterai *lithium* yaitu *lithium manganese*^[1]. Bahan *lithium manganese* berupa LiMn_2O_4 memiliki

struktur *cubic spinel* pada *space group* Fd3m dengan ion Li^+ dan $\text{Mn}^{2+/3+}$ membentuk struktur 8a tetrahedral dan 16 d oktahedral. Dengan struktur ini memberikan ruang pergerakan ion yang lebih lebar sehingga memberikan *density* energi tinggi. Bahan *lithium manganese* ini juga tahan pada temperatur operasional pengisian sampai $80\text{ }^\circ\text{C}$ sehingga mampu diisi dengan kuat arus yang tinggi^[2]. Mineral mangan yang terdapat di daerah ini adalah psilomelan ($\text{Ba.H}_2\text{O.Mn.Mn}_4.\text{O}_{10}$) dan pyrolusite (MnO_2)^[3].

Telah dilakukan upaya pengolahan bijih mangan dari Tasikmalaya untuk dibuat mangan dioksida melalui tahapan proses reduksi karbon, pelarutan asam sulfat dan proses elektrowinning. Namun dalam proses ini masih tertinggal unsur mangan dalam jumlah yang cukup banyak yang terbuang dalam bentuk limbah padat bersama unsur pengotor besi, alumina dan silika.

Seiring dengan perkembangan teknologi dan isu lingkungan, serta semakin berkurangnya sumberdaya mineral yang ada dan mengingat masih tingginya kandungan unsur yang tertinggal dalam limbah sisa pengolahan mangan, maka dilakukan percobaan penelitian untuk mengambil unsur – unsur yang masih berharga di dalam limbah hasil pengolahan mangan Tasikmalaya ini. Serta pentingnya pemanfaatan mineral sekunder (daur ulang) untuk dimanfaatkan sebagai bahan baku.

Oleh karena itu tujuan penelitian ini dilakukan sebagai upaya untuk memanfaatkan limbah hasil pengolahan bijih mangan Tasikmalaya.

2. PROSEDUR PERCOBAAN

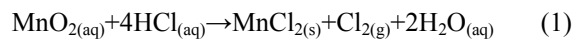
A. Bahan Baku

Bahan baku diambil dari limbah hasil sisa pengolahan bijih mangan (Mn) yang berasal dari Tasikmalaya. Kemudian dikeringkan dengan menggunakan oven selama 6 jam pada temperatur $150\text{ }^\circ\text{C}$, kemudian diayak dengan menggunakan ayakan 60 *mesh*. Sementara butiran yang masih besar ukurannya digerus menggunakan *disk mill* sampai diperoleh serbuk yang halus.

B. Penentuan Variabel Konsentrasi Asam

Setelah bahan baku dan peralatan dipersiapkan kemudian dilakukan proses pelarutan asam klorida dengan variabel perubahan konsentrasi asam. Fungsi dari penambahan HCl adalah bertindak sebagai pemberi suasana asam dan sebagai pelarut. Proses pelarutan ini dilakukan dengan cara

melarutkan padatan sampel seberat 20 gram pada komposisi asam tersebut dengan volume total pelarutan HCl ialah 200 ml. Variasi konsentrasi asam yang digunakan adalah sebesar 2,4N; 3,6N; 4,8N; 6,0N; 7,2N; 8,4N; dan 9,6N. Contoh untuk memperoleh konsentrasi 2,4N yaitu dengan menambahkan 40 ml HCL ke dalam 160 ml akuades. Reaksi yang terjadi saat proses *leaching* menggunakan HCl yaitu :



Padatan yang diperoleh dari larutan ini dipisahkan dengan filtrat dalam kertas saring, kemudian padatan di atas kertas saring dicuci dengan akuades untuk menghilangkan asam. Filtrat (MnCl_2) yang dihasilkan dari penyaringan diharapkan bebas dari pengotor sehingga dapat digunakan untuk proses selanjutnya. Hasil filtrat dari tahap variasi konsentrasi asam juga diuji menggunakan ICP-OES (*inductively coupled plasma-optical emission spectrometry*) untuk mengetahui unsur-unsur yang terkandung di dalam larutan.

C. Variasi Penambahan Rasio Padatan

Setelah dilakukan proses tahapan variasi konsentrasi asam, maka percobaan berikutnya adalah variasi rasio penambahan padatan. Pada percobaan ini penambahan HCl dibuat tetap sesuai dengan kondisi optimum yang diperoleh pada tahap variasi konsentrasi asam. Dimana rasionya adalah komposisi 80 ml HCl : 120 ml akuades atau bisa dikatakan perbandingan konsentrasi asam 2 : 3.

D. Percobaan Optimasi Pelarutan

Setelah diperoleh titik optimum pada penambahan yang ideal yaitu rasio berat padatan dan volume cairan dengan konsentrasi HCl yang optimum, maka selanjutnya dilakukan proses pengulangan atau optimasi dengan menaikkan skala proses menjadi sebesar 2,5 kali lipat. Sehingga volume pelarutan total nantinya menjadi 500 ml. Proses atau tahap penentuan optimasi pelarutan ini dilakukan sebanyak 3 kali proses.

Pada tahap ini perlakuan sampel menggunakan konsentrasi HCl optimum serta rasio penambahan padatan optimum yang telah dilakukan sebelumnya.

E. Proses Pengendapan dengan Amonia

Proses pengendapan menggunakan amonia ini disebut juga sebagai proses hidrolisis. Proses hidrolisis merupakan suatu proses

terlarutnya atau terurainya garam yang bereaksi dengan air. Pada penelitian ini ditambahkan NH_4OH yang bersifat basa karena larutan MnCl_2 yang merupakan hasil *leaching* bersifat asam sehingga dengan pencampuran keduanya akan didapatkan garam NH_4Cl . Filtrat diendapkan sampai kurang lebih pH 10 – 11 dan diperoleh endapan berwarna coklat tua. Volume total penambahan amonia adalah 530 ml sampai diperoleh filtrat dengan endapan pH 10 – 11. Reaksi yang terjadi pada tahap ini adalah :



Percobaan dilakukan sebanyak satu variabel saja yaitu penambahan ammonia sedikit demi sedikit sampai filtrat optimasi mengendap dengan pH kurang lebih mencapai pH 11 dan dicatat kebutuhan ammonianya. Padatan yang berupa endapan tersebut disaring untuk memperoleh filtrat. Kemudian padatan dicuci dengan akuades kemudian dikeringkan di dalam oven selama kurang lebih 4 jam untuk nantinya dianalisa dan dikarakterisasi dengan menggunakan XRF (*x-ray fluorescence*), XRD (*x-ray diffraction*), SEM (*scanning electron microscopy*) dan ICP (*inductively coupled plasma*).

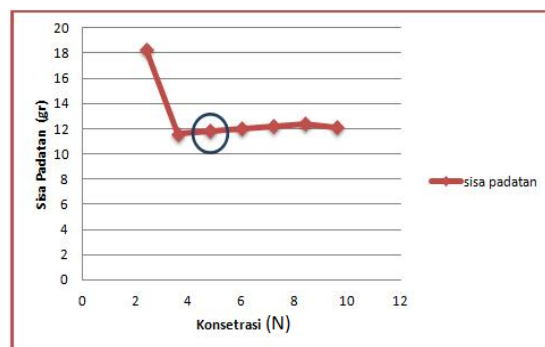
3. HASIL DAN DISKUSI

A. Variasi Konsentrasi Asam

Hasil dari proses pelarutan didapatkan bahwa semakin pekat konsentrasi yang digunakan saat proses pelarutan dengan HCl akan menghasilkan massa sisa padatan hasil pelarutan yang bervariasi dan diperoleh warna larutan filtrat yang semakin pekat. Dari grafik dapat diperoleh bahwa kondisi optimum pada proses pelarutan dengan menggunakan HCl adalah pada sampel ke 3, dimana digunakan komposisi asam HCL : akuades yaitu 80 ml : 120 ml (4,8N) Hal ini dikarenakan pada konsentrasi asam 4,8N tersebut semakin banyak MnO_2 yang terlarut sehingga semakin sedikit sisa padatan yang dihasilkan pada proses pelarutan atau *leaching*, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.

Dari grafik yang ada pada Gambar 1, diketahui bahwa terdapat rata - rata kenaikan massa sisa padatan dari pelarutan asam yang semakin pekat mengindikasikan bahwa tidak selamanya dengan meningkatnya konsentrasi asam mampu melarutkan MnO_2 secara optimum dalam *recovery* untuk mendapatkan logam Mn dan Fe dari pelarutan ini. Kondisi

optimum di tahap ini dijadikan sebagai acuan untuk melakukan tahap berikutnya yaitu tahap variasi rasio penambahan padatan.



Gambar 1. Variasi konsentrasi asam terhadap sisa padatan

Sedangkan hasil filtrat dari tahap variasi konsentrasi asam juga diuji menggunakan ICP-OES untuk mengetahui unsur – unsur yang terkandung di dalam larutan. Hasil analisa sampel limbah yang telah dilakukan proses variasi konsentrasi asam tercantum pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi kimia sampel filtrat tahap variasi konsentrasi asam

No	Sampel	(%Berat)			
		Ca	Cu	Fe	Mn
1	2,4N	1,507	0,106	6,068	17,153
2	3,6N	0,766	0,089	6,282	17,178
3	4,8N	1,297	0,064	5,311	16,650
4	6,0N	2,526	0,110	3,313	17,290
5	7,2N	0,876	0,116	5,653	16,400
6	8,4N	1,367	0,106	6,014	16,877
7	9,6N	0,851	0,095	5,706	17,001

Hasil analisa ICP dari filtrat tahapan variasi konsentrasi asam tersebut terlihat bahwa kandungan unsur berharga yang akan di *recovery* seperti Fe, Mn dari limbah pengolahan bijih mangan Tasikmalaya yang di *leaching* menggunakan asam klorida menunjukkan data yang fluktuatif. Hal ini dikarenakan senyawa yang ada itu kompleks sehingga pada kondisi tertentu ada kemungkinan unsur Mn dan Fe sebagian mengendap. Kandungan tertinggi dari unsur Mn dan Fe ada pada konsentrasi asam 6,0N dimana kandungan Fe sebesar 3,313% sedangkan Mn sebesar 17,290%. Hal ini disebabkan pada konsentrasi 6,0N unsur Mn dan Fe sudah stabil dan tidak berubah kembali, sehingga sulit untuk mengendap. Selain itu

masih dijumpai unsur pengotor seperti Cu dalam filtrat tersebut.

B. Variasi Penambahan Rasio Padatan

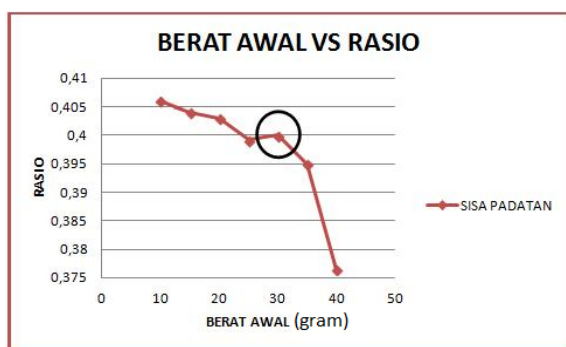
Setelah dilakukan proses tahapan variasi konsentrasi asam, maka percobaan berikutnya adalah variasi rasio penambahan padatan. Pada percobaan ini penambahan HCl dibuat tetap sesuai dengan kondisi optimum yang diperoleh pada tahap variasi konsentrasi asam. Dimana rasionya adalah komposisi 80 ml HCl : 120 ml akuades atau bisa dikatakan perbandingan konsentrasi asam 2 : 3. Hasil yang didapatkan tercantum pada Tabel 2.

Tabel 2. Percobaan variasi rasio penambahan padatan

No	Padatan		Rasio W/A
	Awal (g)	Akhir (g)	
1	10	5,94	0,4060
2	15	8,93	0,4040
3	20	11,94	0,4030
4	25	15,02	0,3992
5	30	18	0,4000
6	35	21,17	0,3950
7	40	24,94	0,3765

Keterangan : Rasio W/A $(\text{berat awal} - \text{berat akhir}) + \text{berat awal}$

Hasil yang diperoleh pada Tabel 2 tersebut kemudian diplotkan dalam bentuk grafik untuk menentukan kondisi optimum pada tahap variasi rasio penambahan berat padatan ini. Grafik tersebut juga tidak merepresentasikan linearitas dari datanya melainkan grafik tersebut untuk menentukan kondisi optimum pada tahap ini. Grafik penentuan kondisi optimum tahap variasi konsentrasi asam tercantum pada Gambar 2.



Gambar 2. Variasi rasio perbandingan penambahan padatan terhadap berat awal

Dari Gambar 2 terlihat bahwa semakin banyak massa padatan yang digunakan untuk dilarutkan dengan HCl, maka secara keseluruhan rasionya menurun. Akan tetapi pada grafik dijumpai adanya kenaikan rasio pada sampel ke 5, sehingga dapat disimpulkan bahwa kondisi optimum pada tahap variasi

rasio penambahan padatan ini adalah pada sampel ke 5. Dimana proses tersebut dilakukan dengan pencampuran antara 30 gram sampel awal bijih mangan dengan perbandingan komposisi asam dan akuades 2 : 3. Hal ini karena dengan massa yang sebanyak-banyaknya mampu diperoleh rasio penambahan padatan yang optimum dan diperkirakan logam berharga dari limbah sampel bijih mangan tersebut dapat *recovery* dengan baik. Kemudian dilakukan juga analisa ICP-OES untuk mengetahui kandungan unsur yang ada di dalamnya. Hasil analisa ICP tahap variasi penambahan berat padatan tercantum di Tabel 3.

Tabel 3. Komposisi kimia tahap variasi penambahan berat padatan

No	Berat Sampel Awal (g)	%Berat			
		Ca	Cu	Fe	Mn
1.	10	1,438	0,117	5,948	16,736
2.	15	1,367	0,101	5,771	16,682
3.	20	0,798	0,076	4,328	16,580
4.	25	0,729	0,070	5,710	16,662
5.	30	0,668	0,056	5,795	16,829
6.	35	0,985	0,060	6,670	19,108
7.	40	0,580	0,049	5,453	15,896

Hasil analisa ICP filtrat dari tahapan variasi penambahan padatan diperoleh nilai kandungan khususnya unsur Fe dan Mn yang relatif semakin menurun seiring penambahan berat padatan. Selain itu masih dijumpai pengotor seperti Cu yang masih terkandung di dalam filtrat hasil penyaringan dari tahap variasi penambahan berat padatan ini.

C. Proses Pengendapan Amonia

Pada penelitian ini saat proses penyaringan diperoleh filtrat yang berwarna bening keruh yang berwarna agak coklat. Hal ini dimungkinkan adanya unsur Fe khususnya Fe^{3+} yang telah teroksidasi dari hasil *recovery* ikut larut saat proses penyaringan. Hal lain yang menyebabkan filtrat yang dihasilkan berwarna bening keruh, yang berwarna agak coklat adalah kondisi larutan yang terlalu pekat, sehingga kertas saring yang digunakan untuk menyaring porinya terbuka menjadi agak lebar, dan endapan butiran Fe^{3+} lolos dari kertas saringnya, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.



(a)



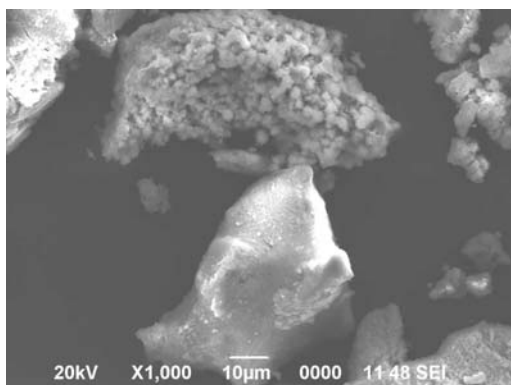
(b)

Gambar 3. (a) Pengendapan dengan amonia dan (b) proses penyaringan

D. Analisa dan Karakterisasi

1. Analisa dan Karakterisasi SEM-EDS

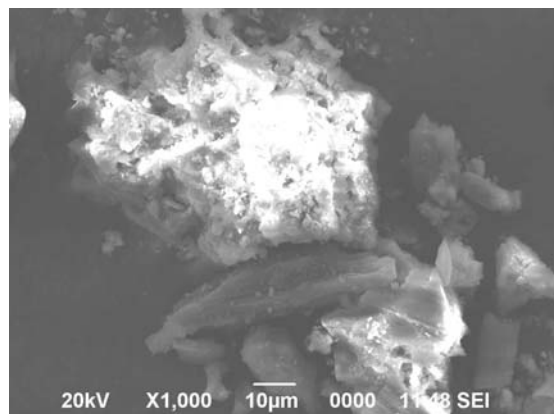
Hasil analisa SEM terhadap sampel awal limbah pengolahan bijih mangan Tasikmalaya, sampel endapan tahap optimasi pelarutan, serta sampel endapan hasil pengendapan dengan amonia dengan menggunakan SEM JEOL JSM – 6390A dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Sampel bahan baku limbah pengolahan bijih mangan (Perbesaran 1000x)

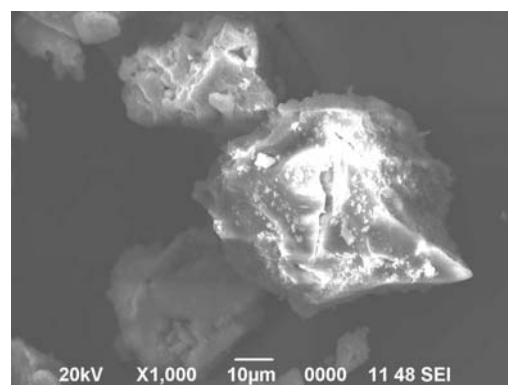
Dari Gambar 4 yang merupakan sampel bahan baku limbah hasil pengolahan bijih mangan Tasikmalaya dapat dilihat bahwa morfologi tersebut berbentuk butiran bahkan bongkahan - bongkahan yang relatif heterogen yang menunjukkan bahwa mineral yang terdapat di dalam bijih tersebut memiliki struktur yang berbeda-beda. Terdapat dua bongkahan besar yang teranalisa oleh SEM untuk sampel bahan baku. Bongkahan pertama, dari bentuk morfologinya dapat terlihat bahwa

pori – pori pada sampel yang cukup banyak, hal ini menunjukkan pengotornya tidak terlalu banyak dan kandungan Mn cukup banyak pula. Bongkahan kedua, porinya tidak terlalu banyak hal ini dimungkinkan karena masih terkandungnya beberapa pengotor.



Gambar 5. Sampel endapan tahap optimasi pelarutan (Perbesaran 1000x)

Sedangkan pada Gambar 5, memperlihatkan kenampakan hasil SEM pada sampel endapan hasil tahap optimasi pelarutan. Terlihat morfologi yang relatif lebih seragam berupa bongkahan-bongkahan yang berbentuk runcing dan tidak berpori. Struktur kristal yang tajam atau meruncing dan relatif kompak ini dimungkinkan mengarah pada struktur kristal pirolusit. Struktur kristal pirolusit ini relatif lebih mudah untuk diolah menjadi larutan mangan asam seperti mangan sulfat atau mangan klorida dengan proses reduksi arang karbon.

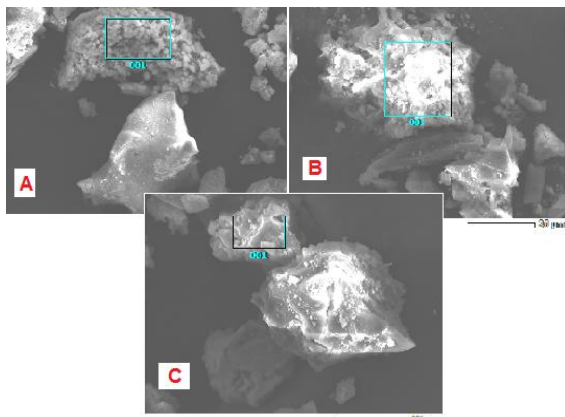


Gambar 6. Residu tahap pengendapan amonia (Perbesaran 1000x)

Gambar 6 memperlihatkan kenampakan analisa SEM sampel tahap pengendapan amonia, terlihat morfologinya yang memiliki bentuk partikel lebih halus dan tidak membentuk bongkahan-bongkahan besar yang memiliki morfologi yang berbeda seperti yang ditunjukkan pada sampel awal limbah bijih

mangan. Hal ini menandakan sudah berkurangnya beberapa pengotor yang mungkin ada serta diperoleh struktur mineral dominan yang dihasilkan dari serangkaian proses *recovery* yang dilakukan.

Hasil uji EDX pada titik 001 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7 untuk sampel awal bahan baku didapatkan hasil pada Tabel 4, untuk sampel endapan optimasi pelarutan didapatkan pada Tabel 5, dan sampel endapan hasil tahap pengendapan amonia pada Tabel 6.



Gambar 7. Hasil SEM-EDX pada titik 001 untuk; (a) Sampel bahan baku, (b) Sampel endapan tahap optimasi pelarutan, (c) Sampel endapan hasil pengendapan dengan ammonia

Tabel 4. Hasil EDX sampel bahan baku limbah pengolahan bijih mangan Tasikmalaya

Unsur	(keV)	Massa (%)	Error (%)	Atom (%)
C	0,277	6,28	0,17	17,30
O	0,525	18,06	0,14	37,35
Si	1,739	1,24	0,14	1,47
Mn	5,894	59,51	0,33	35,84
Fe	6,398	2,66	0,34	1,57
Cu	8,040	1,84	0,73	0,96

Dari Tabel 4 dapat diketahui bahwa pada sampel awal bahan baku limbah bijih mangan Tasikmalaya mengandung Mn sebesar 59,51%, C sebesar 6,28%, O sebesar 18,06 %, serta Fe sebesar 2,66%. Akan tetapi pada sampel ini masih diketahui adanya pengotor berupa Cu yakni sebesar 1,84 % dan juga silika sebesar 1,24%. Kandungan Mn yang besar ini mengindikasikan masih melimpahnya unsur mineral Mn yang berasal dari limbah pengolahan bijih mangan Tasikmalaya. Maka dari itu *recovery* pada penelitian ini dilakukan untuk mengambil beberapa unsur berharga khususnya Mn dan Fe agar diperoleh mineral Mn dan Fe yang lebih murni.

Dari Tabel 5 diketahui bahwa pada sampel optimasi pelarutan diperoleh adanya peningkatan kadar C menjadi 26,48%. Unsur C ini diperoleh dari adanya proses pembakaran atau *roasting* dari endapan tersebut dengan

kertas saring yang dimungkinkan terbentuknya karbon pada reaksi tersebut. Selain itu ditemukan pula unsur Si sebesar 28,77%. Unsur Si ini juga diketahui karena endapan hasil tahap optimasi pelarutan mengandung serbuk berwarna putih yang diperkirakan adalah silika. Selain itu masih dijumpai pula logam lain yaitu Ba sebesar 6,30 %.

Tabel 5. Hasil EDX sampel endapan tahap optimasi pelarutan

Unsur	(keV)	Massa (%)	Error (%)	Atom (%)
C	0,277	26,48	0,50	40,70
O	0,525	31,88	0,46	36,78
Si	1,739	28,77	0,20	18,91
Mn	5,894	2,37	0,62	0,80
Fe	6,398	0,13	1,31	0,45
Ba	4,464	6,30	0,85	0,85

Dari Tabel 6 diperoleh bahwa pada sampel endapan hasil pengendapan dengan ammonia mengandung mineral dominan Cl yakni sebesar 38,37%. Hal ini bisa disebabkan karena saat proses *leaching*, HCl masih banyak yang larut dalam reaksi. Selain itu karena konsentrasinya yang begitu tinggi, maka saat endapan tersebut dicuci dengan akuades untuk menghilangkan asamnya sebelum dipanaskan maka asam masih saja tertinggal di dalam padatnya. Akan tetapi diperoleh kadar Fe yang meningkat dari kandungan sampel awal dimana pada sampel ini diketahui kadar Fe nya ialah sebesar 6,32%. Sedangkan untuk Mn diketahui kadarnya masih cukup tinggi yaitu sebesar 33,67% dan dibandingkan dengan sampel awal hanya sebesar satu setengahnya. Hal ini menandakan uji EDX pada penembakan titik 001 *recovery* unsur Mn berjalan cukup optimal.

Tabel 6. Hasil EDX sampel endapan hasil pengendapan dengan ammonia

Unsur	(keV)	Massa (%)	Error (%)	Atom (%)
C	0,277	9,36	1,24	24,06
O	0,525	8,36	0,57	16,14
Si	1,739	0,34	0,25	0,37
Cl	2,621	38,37	0,20	33,43
Mn	5,894	33,67	0,68	18,93
Fe	6,398	6,32	0,70	3,50

Hasil uji EDX pada titik 002 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7 untuk sampel awal bahan baku didapatkan hasil pada Tabel 6, untuk sampel endapan optimasi pelarutan didapatkan pada Tabel 8, dan sampel endapan hasil tahap pengendapan ammonia pada Tabel 9.

Dari Tabel 7 diperoleh bahwa sampel awal bahan baku limbah pengolahan bijih mangan Tasikmalaya dengan analisa EDX pada titik 002 mengandung kadar tertingginya adalah

unsur O sebesar 34,66%. Unsur Mn yang diperoleh sebesar 14,92% dan unsur Fe hanya sedikit yakni sebesar 0,71%. Selain itu, masih didapati pengotor yaitu Si sebesar 27,54%.

Tabel 7. Hasil EDX sampel awal limbah pengolahan bijih mangan Tasikmalaya

Unsur	(keV)	Massa (%)	Error (%)	Atom (%)
C	0,277	10,04	0,58	18,32
O	0,525	34,66	0,38	47,49
Mn	5,894	14,92	0,63	5,95
Fe	6,398	0,71	0,65	0,28
Si	1,739	27,54	0,21	21,49

Tabel 8. Hasil EDX sampel endapan optimasi pelarutan

Unsur	(keV)	Massa (%)	Error (%)	Atom (%)
C	0,277	14,13	1,31	23,57
O	0,525	32,73	0,72	40,98
Mn	5,894	0,37	1,06	0,13
Fe	6,398	0,02	1,09	0,01
Si	1,739	46,51	0,31	33,18

Dari Tabel 8 diperoleh data sampel endapan hasil optimasi pelarutan dengan analisa EDX pada titik 002 mengandung unsur C dan O yang masih cukup tinggi dimana C sebesar 14,13% sedangkan O sebesar 32,73%. Diperoleh pula adanya Si yang tidak larut dalam proses *leaching* menggunakan asam yaitu HCl dengan kadar sebesar 46,51% dan lebih besar dari mineral Mn yang sangat sedikit yaitu hanya 0,37% dan Fe yang sedikit sekali hanya sebesar 0,02%.

Tabel 9. Hasil EDX sampel endapan hasil pengendapan dengan amonia

Unsur	(keV)	Massa (%)	Error (%)	Atom (%)
C	0,277	17,55	0,62	26,16
O	0,525	44,57	0,44	49,88
Mn	5,894	0,71	0,75	0,23
Fe	6,398	0,73	0,77	0,23
Cl	2,621	4,68	0,24	2,36

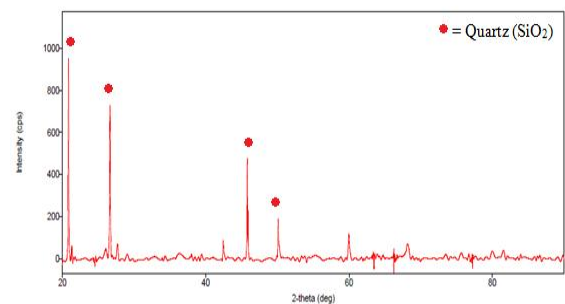
Dari Tabel 9 diperoleh data bahwa sampel endapan hasil pengendapan dengan amonia dengan analisis EDX pada titik 002 mengandung mineral Mn yang rendah yaitu sebesar 0,71%. Jauh lebih kecil dibandingkan dengan sampel awal namun lebih besar dari sampel optimasi pelarutan. Akan tetapi ditemukan pula unsur Cl yakni sebesar 4,68%. Selain itu ada juga unsur Fe sebesar 0,73% dan unsur O sebesar 44,57%.

Dari hasil analisa SEM-EDX di atas dengan penembakan pada berbagai titik sampel dapat diketahui bahwa pada masing-masing titik sampel mengandung senyawa yang berbeda-beda sehingga hal ini menandakan bahwa kandungan mineral atau unsur dalam sampel tersebut tidak terdistribusi secara merata atau relatif heterogen. Oleh karena itu perlu

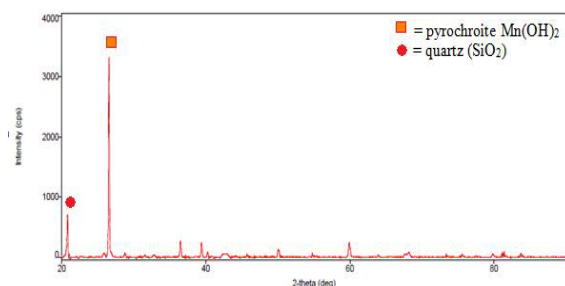
dilakukan penelitian lebih lanjut agar kadar pada semua titik sampel bisa memiliki kadar yang sama.

2. Karakterisasi dengan XRD

Gambar 8 memperlihatkan difraktogram sampel awal limbah pengolahan bijih mangan dari Tasikmalaya tersebut menunjukkan terbentuknya puncak pada 2θ yaitu pada $20,860^\circ$; $26,650^\circ$; $45,808^\circ$; $50,122^\circ$; $59,953^\circ$; $68,29^\circ$. Dengan munculnya puncak – puncak tersebut menunjukkan bahwa sampel limbah pengolahan bijih mangan dari Tasikmalaya memiliki kandungan dengan bentuk bijihnya adalah mirip dengan kristal Quartz (SiO_2), hal tersebut dikarenakan puncak yang dihasilkan sampel awal limbah bijih mangan Tasikmalaya mendekati puncak kristal SiO_2 standar (ICDD No 00-033-1161). Dari seluruh puncak 2θ (*degree*) yang dihasilkan mirip dengan kristal SiO_2 standar yang mana limbah bijih mangan dari Tasikmalaya memiliki karakteristik berupa kristal Quartz.



Gambar 8. Hasil XRD sampel awal limbah pengolahan bijih mangan Tasikmalaya

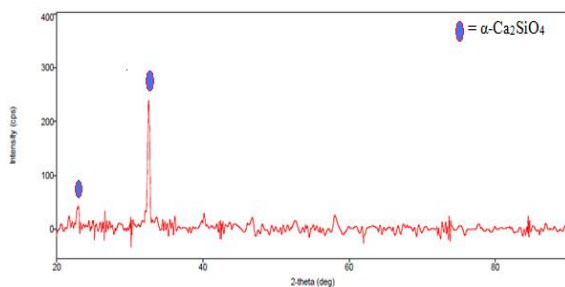


Gambar 9. Hasil XRD sampel endapan tahap optimasi pelarutan

Pada Gambar 9 tersebut dapat dilihat difraktogram sampel endapan pada tahap optimasi pelarutan memiliki cukup banyak puncak 2θ diantaranya adalah $20,828^\circ$; $26,562^\circ$; $28,729^\circ$; $36,460^\circ$; $39,396^\circ$; $40,206^\circ$; $42,55^\circ$; $50,085^\circ$; $54,775^\circ$; $59,939^\circ$; $63,936^\circ$; $67,61^\circ$; $68,21^\circ$; $79,812^\circ$; $81,08^\circ$; dan $83,74^\circ$. Difraktogram sampel tahap optimasi pelarutan tersebut justru mengindikasikan karakteristik puncak yang menunjukkan mirip dengan kristal

senyawa pyrochroite atau $Mn(OH)_2$ dan SiO_2 atau *quartz*. Karakteristik puncak pyrochroite sesuai dengan standar yaitu ICDD No. 01-073-8392 serta untuk karakteristik puncak SiO_2 sesuai dengan standar ICDD No. 01-083-0539.

Hal tersebut tidak dijumpai adanya mineral Mn yang terbentuk dari endapan tahap optimasi pelarutan dalam proses *recovery* unsur berharga Mn dan Fe dari limbah bijih mangan dari Tasikmalaya. Dari difraktogram Gambar 9 juga dihasilkan beberapa puncak yang diindikasikan merupakan pengotor karena tidak memiliki karakteristik puncak yang mirip dengan standar barite maupun SiO_2 .



Gambar 10. Hasil XRD sampel endapan tahap pengendapan dengan amonia

Dari difraktogram Gambar 10 yang mana merupakan sampel endapan hasil pengendapan dengan amonia diperoleh beberapa puncak 2θ yaitu pada $32,59^\circ$; $32,685^\circ$; $33,325^\circ$; dan $33,7323^\circ$. Dengan munculnya puncak-puncak tersebut apabila dicocokkan dengan standar maka didapatkan bahwa karakteristik puncak yang terbentuk tersebut adalah mirip dengan senyawa $\alpha-Ca_2SiO_4$ (ICDD No. 00-036-0642).

3. Hasil Analisa XRF

Sampel yang dikarakterisasi menggunakan XRF merupakan sampel padatan bahan awal limbah pengolahan bijih mangan (Mn) Tasikmalaya, endapan hasil optimasi pelarutan, serta endapan hasil proses akhir pengendapan dengan amonia. Analisis XRF secara kuantitatif untuk mengetahui persentase komposisi komponen-komponen yang terkandung di dalam hasil *recovery* limbah pengolahan bijih mangan dari Tasikmalaya. Data yang terbaca merupakan oksida-oksida logam seperti ditunjukkan dalam Tabel 10.

Hasil analisa menggunakan XRF mengenai konsentrasi atau kadar yang diperoleh dari *recovery* limbah pengolahan bijih mangan Tasikmalaya seperti ditunjukkan pada Tabel 9 diketahui bahwa sampel limbah pengolahan bijih mangan Tasikmalaya yang digunakan untuk proses *recovery* dalam penelitian ini

mengandung berbagai macam jenis mineral (khususnya mineral oksida) dengan kadar yang variatif. Kandungan terbesar pada hasil *recovery* limbah mangan Tasikmalaya adalah Mn dalam bentuk MnO_2 dengan kadar 92,8278%, mineral lainnya diantaranya adalah SiO_2 dengan kadar 1,6227%, dan untuk logam Al dalam bentuk Al_2O_3 sebesar 4,7677%, serta logam-logam lainnya dengan kadar di bawah 1%. Hasil analisa XRF tersebut menunjukkan bahwa untuk hasil *recovery* limbah pengolahan bijih mangan diperoleh persen atau kadar Mn yang lebih tinggi dibandingkan dengan sampel limbah mangan bahan baku yang belum dilakukan proses. Terjadi kenaikan sebesar 13,2055% dalam pengambilan unsur berharga Mn melalui proses *recovery* ini. Sedangkan untuk pengambilan logam berharga seperti Fe tidak ada hasilnya dikarenakan pada hasil XRF pada bahan baku juga tidak ada logam. Sehingga dapat dikatakan bahwa proses *recovery* limbah hasil pengolahan bijih mangan dengan jalur klorida ini cukup efektif untuk mengambil logam berharga Mn.

Tabel 10. Hasil analisis XRF *recovery* limbah Mn Tasikmalaya

Unsur	Sampel Bahan Baku Kadar (%)	Sampel Optimasi Pelarutan Kadar (%)	Sampel Hasil Akhir Recovery Kadar (%)
MnO_2	79,6223	5,2820	92,8278
SiO_2	13,4995	92,9188	1,6227
Fe_2O_3	0,0000	1,3262	0,0000
NiO	0,1233	0,0431	0,0482
Al_2O_3	5,0344	0,0000	4,7677
Sb_2O_3	0,2900	0,4055	0,3022
CuO	0,0002	0,0242	0,0000
TiO_2	0,8994	0,0000	0,0000
SnO_2	0,1538	0,0000	0,2403
ZrO_2	0,0000	0,0000	0,0341
ZnO	0,3770	0,0000	0,1571

4. KESIMPULAN

Dari hasil percobaan didapatkan kesimpulan bahwa pengaruh dari adanya penambahan konsentrasi HCl pada proses pelarutan limbah hasil pengolahan bijih mangan Tasikmalaya memiliki tingkat kelarutan yang berbeda - beda dimana pelarutan yang paling efektif diberikan pada konsentrasi atau normalitas dari HCl 6N. Sedangkan pengaruh dari massa padatan yang digunakan menunjukkan tren bahwa semakin banyak massa padatan yang digunakan untuk dilarutkan, maka secara keseluruhan rasio menurun. Kondisi optimum pada tahap variasi rasio penambahan padatan ini dicapai pada perbandingan komposisi asam dan akuades 2 : 3. Untuk proses *recovery* dalam memperoleh unsur berharga seperti Mn dan Fe

dari limbah hasil pengolahan bijih mangan dapat dilakukan dengan beberapa tahap diantaranya pelarutan dengan menggunakan HCl, penentuan variasi rasio penambahan massa padatan, optimasi pelarutan, serta hidrolisis menggunakan amonia. Kandungan unsur berharga Mn dan Fe yang terambil dari limbah pengolahan bijih mangan (yang *recovery*) sebesar 92,83% untuk Mn, sedangkan untuk Fe belum dapat terambil (*recovery*) dengan sempurna dikarenakan kandungannya relatif kecil.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Negara Riset dan Teknologi Republik Indonesia yang telah membiayai penelitian ini melalui kegiatan SINAS tahun 2015.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Ronghua Li, Feyan Gong, Hua Lin, and Wenji Wang, "Co-precipitation Syntesis and Characterization of Multiple Substituted Lithium Manganese Oxydes in

Lithium Ion Batteries," *Journal Ionics.*, Volume 11, pp. 343-351, 2005.

- [2] T. Kamiyama, H. Kobayashi, R. Kanno, K. Oikaya, T. Matsumura, S. Tori, T. Sukai, "Structure Changes in Lithium Manganese Spinel After High- Temperature Storage," *Aplied Physics A Material Science & Processing.*, Vol. A-74, pp. S1219-S1221, 2002.
- [3] Sudarsono, Iwan Setiawan, "Genesa Cebakan Mangan Karangnunggal Tasikmalaya, Pendekatan Secara Petrografi dan Mineragrafi," *Prosiding Peran Puslit Geoteknologi Dalam Optimasi Pemanfaatan Sumberdaya Alam dan Mitigasi Kebencanaan di Indonesia.*, 2009.
- [4] Zhang, W., Cheng, C,Y, "Manganese Metallurgy Review Part I: Leaching of Ore/Secondary Materials and Recovery of Electrolytic/Chemical Manganese Dioxide," *Hydrometallurgy.*, Vol. 89, pp. 137-159, 2007.