

**KRISTALISASI MANGAN SULFAT ($MnSO_4$) DARI LARUTAN PELINDIAN
BUATAN MENGGUNAKAN METODE ANTI PELARUT (*ANTI-SOLVENT*)**

(Skripsi)

Oleh

**CHINTA AYUNING BERLIAN PURWADI
NPM 1957011019**



**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2023**

ABSTRAK

KRISTALISASI MANGAN SULFAT ($MnSO_4$) DARI LARUTAN PELINDIAN BUATAN MENGGUNAKAN METODE ANTI PELARUT (*ANTI-SOLVENT*)

Oleh

CHINTA AYUNING BERLIAN PURWADI

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan mangan sulfat dari larutan pelindian buatan dengan metode kristalisasi anti pelarut dan mengetahui hubungan dari berbagai variabel terhadap tingkat perolehan Mn sebagai kristal mangan sulfat. Variabel ini antara lain konsentrasi mangan sulfat awal, pengaruh penambahan reagen anti pelarut (etanol, metanol, dan aseton), dan pengaruh efek ion sejenis. Rentang variabel yang digunakan antara lain 0,25 M - 2 M untuk konsentrasi mangan sulfat awal, rasio volume larutan mangan sulfat dan reagen anti pelarut 1:2 - 1:9, dan konsentrasi ion sejenis 0,25 M - 2,5 M. Hasil penelitian menunjukkan bahwa, persen perolehan kristalisasi Mn akan meningkat dengan meningkatnya konsentrasi mangan sulfat awal. Pada konsentrasi awal 2 M diperoleh persen kristalisasi sebesar 98,5 %. Penambahan reagen anti pelarut menghasilkan persen perolehan tertinggi sebesar 103 % pada penambahan rasio volume 1:9. Penambahan amonium sulfat sebagai ion sejenis menghasilkan persen perolehan kristalisasi sebesar 99,2 % pada konsentrasi amonium sulfat 1,25 M, sedangkan pada penambahan asam sulfat menghasilkan persen perolehan sebesar 97,4 % dengan konsentrasi 1,5 M.

Kata Kunci : Mangan Sulfat, Kristalisasi, Anti Pelarut, (etanol metanol dan aseton), Larutan pelindian

ABSTRACT

CRYSTALLIZATION OF MANGANESE SULFATE (MnSO_4) FROM ARTIFICIAL LEACH SOLUTION USING (*ANTI-SOLVENT*) METHOD

By

CHINTA AYUNING BERLIAN PURWADI

This study aims to obtain manganese sulfate from artificial leaching solutions with anti-solvent the crystallization methods and determine the relationship of various variables to the crystallization rate of obtaining Mn as manganese sulfate crystals. These variables include the initial manganese sulfate concentration, the effect of adding anti-solvent reagents (ethanol, methanol, and acetone), and the effect of similar ion effects. The variable range used included 0.25 M - 2 M for initial manganese sulfate concentration, volume ratio of manganese sulfate solution and anti-solvent reagents 1:2 - 1:9, and similar ion concentrations 0.25 M - 2 M. The results showed that, the recovery of Mn crystallization will increase with increasing initial manganese sulfate concentration. At an initial concentration of 2 M, percent recovery crystallization of 98.5 %. The addition of antisolvent reagents resulted in the highest percent recovery of 103 % at a volume ratio of 1:9. The addition of ammonium sulfate as a similar ion yields a crystallization percentage of 99.2 % at ammonium sulfate concentration of 1.25 M, while the addition of sulfuric acid resulted percent recovery crystallization of 97.4 % at a concentration of 1.5 M sulfuric acid.

Keywords : Manganese Sulfate, Crystallization, *Anti-Solvent* (ethanol, methanol, acetone), Leach solution

**KRISTALISASI MANGAN SULFAT ($MnSO_4$) DARI LARUTAN PELINDIAN
BUATAN MENGGUNAKAN METODE KRISTALISASI ANTI PELARUT
(*ANTI-SOLVENT*)**

Oleh

Chinta Ayuning Berlian Purwadi

Skripsi

**Sebagai Salah Satu Syarat untuk Memperoleh Gelar
SARJANA SAINS**

Pada

**Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Lampung**



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
2023**

Judul Skripsi : Kristalisasi Mangan Sulfat ($MnSO_4$) dari Larutan Pelindian Buatan Menggunakan Metode Anti Pelarut (*Anti-Solvent*)

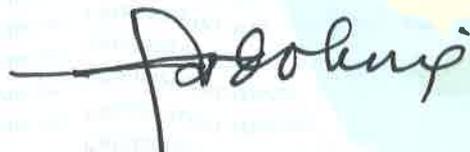
Nama Mahasiswa : Chinta Ayuning Berlian Purwadi

Nomor Pokok Mahasiswa : 1957011019

Jurusan : Kimia

Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

MENYETUJUI
1. Komisi Pembimbing

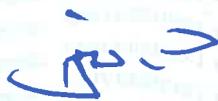


Prof. Dr. Drs. Hardoko Insan Qudus, SU.
NIP. 196102031987031002



Erik Prasetyo, Ph.D.
NIP. 198108042009121001

2. Ketua Jurusan Kimia FMIPA Unila

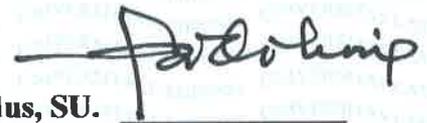


Mulyono, Ph.D.
NIP. 197406112000031002

MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

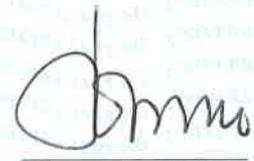
Ketua : Prof. Dr. Drs. Hardoko Insan Qudus, SU.



Sekretaris : Erik Prasetyo, Ph.D.

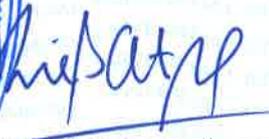


Anggota : Prof. Dr. Ir. Yandri, A.S., M.S.



Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Dr. Eng. Heri Satria, S.Si., M.Si.
NIP. 197110012005011002



Tanggal Lulus Ujian Skripsi : 23 Oktober 2023

SURAT PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI

Yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Chinta Ayuning Berlian Purwadi
NPM : 1957011019
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Perguruan Tinggi : Universitas Lampung

Menyatakan dengan sebenar-benarnya, bahwa skripsi yang berjudul “**Kristalisasi Mangan Sulfat ($MnSO_4$) dari Larutan Pelindian Buatan Menggunakan Metode Anti Pelarut (*Anti-Solvent*)**” merupakan benar hasil penelitian dan karya saya sendiri yang dikerjakan oleh saya sendiri dan tidak terdapat karya orang lain kecuali disebutkan dalam daftar pustaka. Sehingga, saya tidak keberatan apabila sebagian atau seluruh data di dalam skripsi ini digunakan oleh program studi untuk kepentingan publikasi selama nama saya tercantum dalam publikasi tersebut atas kesepakatan bersama. Apabila ditemukan adanya ketidakbenaran dalam pernyataan ini, maka saya bersedia dikenai sanksi sesuai dengan hukum yang berlaku.

Demikianlah surat pernyataan ini saya buat dengan sebenar-benarnya untuk digunakan sebagaimana mestinya.

Bandar Lampung, Desember 2023

Yang menyatakan,



Chinta Ayuning Berlian Purwadi
NPM. 1957011019

RIWAYAT HIDUP



Penulis bernama lengkap Chinta Ayuning Berlian Purwadi, kelahiran 26 Februari 2002 di Metro yang bertempat tinggal di Lampung Timur. Anak pertama dari tiga bersaudara dari pasangan bapak Purwadi dan Ibu Puji Astuti. Penulis mengawali Pendidikannya di Taman Kanak-Kanak TK Al-Muslimun pada tahun 2005 dan Sekolah Dasar di SD Negeri 1 Braja Sakti pada tahun 2007, dilanjutkan ke jenjang Sekolah Menengah Pertama (SMP) pada tahun 2013, kemudian di SMA Teladan Way Jepara Lampung Timur. Pada tahun 2019 melalui jalur Seleksi Mandiri Masuk Perguruan Tinggi Negeri (SMMPTN) penulis terdaftar sebagai mahasiswa Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung yang diselesaikan pada tahun 2023.

Penulis pernah melakukan Karya Wisata Ilmiah (KWI) sebagai peserta pada tahun 2019 di Desa Tambah Dadi, Purbolinggo, Lampung Timur selama seminggu. Pada Januari-Februari 2022 penulis telah selesai melaksanakan Praktik Kerja Lapangan (PKL) di UPTD Balai Pengawasan Dan Sertifikasi Mutu Barang Cut Mutia (BPSMB) Lampung Selatan dengan judul “Efektifitas Kadar Pelarut Etanol terhadap Hasil Ekstraksi Piperin Lada Hitam (*Piper Nigrum*, L) dengan Spektrofotometer UV-VIS di UPTD Balai Pengawasan dan Sertifikasi Mutu Barang Cut Mutia”. Pada 29 Juni- 9 Agustus 2022 penulis melaksanakan KKN (Kuliah Kerja Nyata) bersama kelompok KKN Desa Muara Gading Mas, Kecamatan Lampung Timur. Pada tahun 2022 dibulan September sampai dengan Februari 2023 penulis telah melakukan penelitian di Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN) Tanjung Bintang, Lampung Selatan.

MOTTO

Allah SWT tidak membebani hamba-Nya melainkan sesuai dengan kemampuan hamba-Nya

(Q.S Al-Baqarah: 286)

“Sesungguhnya Allah bersama orang - orang yang sabar”

(Q.S Al Anfaal :46)

Lakukanlah sesuatu hal kecil dengan cinta yang besar agar bisa memperoleh hasil yang maksimal

(Anonim)

Orang lain tidak akan paham struggle dan masa sulitnya kita yang mereka tau hanyalah bagian dari success stories. Berjuanglah untuk diri sendiri walaupun tidak ada yang bertepuk tangan. Kelak diri kita di masa depan akan sangat bangga dengan apa yang kita perjuangkan hari ini, tetaplah berjuang ya!

PERSEMBAHAN



Assalamu'alaykum Warahmatullahi Wabarakatuh

Puji syukur atas kehadiran Allah SWT atas Rahmat-Nya serta sholawat dan salam kepada Nabi Muhammad SAW

Saya, Chinta Ayuning Berlian Purwadi mempersembahkan karya saya kepada:

Kedua orang tua tercinta

Bapak Purwadi dan Ibu Puji Astuti

Yang selalu memberikan motivasi, nasihat, cinta dan kasih serta do'a, dan dukungan secara finansial kepada penulis selama ini.

Pembimbing 1 dan Pembimbing II serta Pembahas yang saya hormati,

Bapak Prof. Dr. Drs. Hardoko Insan Qudus, SU, Erik Prasetyo, Ph.D dan

Prof. Dr. Ir. Yandri AS., M.S. dan seluruh dosen Jurusan Kimia

Terima kasih telah mendidik, membimbing, dan memberikan wawasan selama penulis menempuh pendidikan di kampus. Semoga Allah SWT membalas kebaikan bapak dan ibu kelak, *Aamiin*.

Keluarga besar dan sahabat seperjuangan

Dan

Almamater tercinta, Universitas Lampung

SANWACANA

Segala puji bagi Allah atas segala rahmat, nikmat, dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “ Kristalisasi Mangan Sulfat ($MnSO_4$) dari Larutan Pelindian Buatan Menggunakan Metode Anti Pelarut (*Anti-Solvent*)” sebagai syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung. Shalawat dan salam selalu tercurahkan kepada Nabi besar, Nabi Muhammad Shalallahu ‘alaihi wassalam yang senantiasa mendapatkan syafaat baginda rasulullah di yaumul akhir.

Penulis menyadari bahwa selama penyusunan skripsi ini tidak lepas dari kesalahan dan dukungan dari berbagai pihak, serta penulis mendapat masukan, dan juga bimbingan. Sehingga pada kesempatan kali ini penulis menyampaikan terimakasih dengan hati yang ikhlas dan tulus kepada :

1. Bapak Prof. Dr. Drs. Hardoko Insan Qudus, SU., selaku dosen pembimbing I yang telah memberikan ilmu, nasihat, waktu dan kebaikannya dalam membimbing penulis. Semoga Allah SWT selalu menjaga dan memberi kemudahan dalam segala urusannya dan kebaikannya;
2. Bapak Erik Prasetyo, Ph.D., selaku dosen pembimbing II atas segala kesediannya dalam memberi arahan, saran, kritik, dan motivasi dengan ikhlas, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik. Semoga Allah SWT selalu memberikan kelancaran dan juga membalas semua kebaikan bapak;

3. Bapak Prof. Dr. Ir. Yandri, A.S., M.S., selaku pembahas yang telah memberikan ilmu, bantuan, motivasi, saran dan juga nasihat dalam penyusunan skripsi. Semoga Allah SWT membalas kebaikan bapak;
4. Kedua Orang tuaku tercinta, bapak Purwadi dan Ibu Puji Astuti atas segala dukungannya dan semangatnya yang selalu mendoakan, memberi nasihat, memberi arahan, waktu, dan pengorbanan yang tiada henti-hentinya. Semoga Allah SWT selalu memberikan kesehatan dan perlindungan;
5. Ibu Prof. Dr. Buhani, M.Si., selaku dosen pembimbing akademik penulis yang telah memberikan motivasi, semangat dan bimbingan serta ilmu yang bermanfaat kepada penulis selama menjadi mahasiswa jurusan kimia;
6. Bapak Dr. Eng. Heri Satria, S.Si., M.Si., selaku Dekan Fakultas Matematika Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung;
7. Bapak Mulyono, Ph.D., selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung;
8. Ibu Dr. Mita Rilyanti, S.Si, M.Si., selaku seketaris Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung;
9. Seluruh Bapak dan Ibu dosen Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam yang telah memberikan seluruh ilmu dan pengalaman.;
10. Adik-adikku tersayang Devara Prisca Berlian Purwadi dan Pingkhan Evelyn Berlian Purwadi yang selalu memberi semangat dan keceriaan;
11. Keluarga besar dan kerabat yang tidak bisa disebutkan satu persatu terimakasih atas dukungan dan doanya;
12. Kepada sahabatku Sinta Nuryati yang selalu berjuang bersama sampai akhir, sahabat seperjuangan, keluh kesah ku dan teman pemberi energi dan semangat. Terimakasih sudah menemani saya dalam menyelesaikan skripsi ini dalam

kebersamaannya, kesabarannya, suka dan duka, keegoisannya, motivasinya, dukungannya, bantuannya, dan doanya;

13. Sahabat BRIN Arima, Ayu, Egar, Rizki yang sudah menemani proses penelitian penulis dalam menyelesaikan skripsi ini. Semoga Allah SWT selalu memberi kemudahan dalam segala urusan kita semua;
14. Teman-teman Angkatan 2019 termasuk Kimia Kelas C terimakasih atas kebersamaannya, suka duka, bantuan, dan doanya selama ini. Semoga kita semua menjadi orang sukses dan bermanfaat bagi orang lain;
15. Kakak-kakak satu bimbingan Kak Andira, Kak Ocad, Kak Rezka, Kak Widi, dan Kak Reyhan. Terimakasih untuk saran, ilmu dan dukungannya;
16. Almamaterku tercinta Universitas Lampung;
17. Semua pihak yang tidak bisa disebutkan satu persatu atas doa dan dukungannya yang telah membantu penulis menyelesaikan skripsi;

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan skripsi ini masih jauh dari kata sempurna dan terdapat banyak kesalahan. Semoga Allah SWT membalas semua kebaikan, bantuan, dan doanya. Penulis juga berharap skripsi ini bisa bermanfaat bagi pembaca dan bisa digunakan dengan baik.

Bandar Lampung, Desember 2023

Penulis

Chinta Ayuning Berlian Purwadi

NPM.1957011019

DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR TABEL	iii
DAFTAR GAMBAR	iv
DAFTAR LAMPIRAN	vi
I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Tujuan Penelitian	3
1.3 Manfaat Penelitian	3
II. TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Mangan Sulfat ($MnSO_4$)	4
2.1.1 Kegunaan Mangan Sulfat	4
2.2 Hidrometalurgi	5
2.2.1 Pelindian	6
2.3 Mangan (Mn)	6
2.3.1 Sifat-Sifat Mangan.....	8
2.3.2 Kegunaan Mangan.....	10
2.4 Kristalisasi.....	11
2.5 Faktor-faktor yang mempengaruhi kristalisasi	12
2.6 Kelarutan.....	13
2.7 Hukum Coulomb.....	14
2.8 ICP-OES (<i>Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry</i>) ...	15
2.8.1 Prinsip Kerja ICP-OES	16
2.9 <i>Scanning Electron Microscopy</i> SEM.....	17
III. METODE PENELITIAN	18
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian.....	18

3.2	Alat dan Bahan.....	18
3.3	Prosedur Penelitian	19
3.3.1	Pembuatan Larutan Pelindian Buatan ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).....	19
3.3.2	Kristalisasi Mangan Sulfat dari Larutan Hasil pelindian Buatan	19
IV.	HASIL DAN PEMBAHASAN	22
4.1	Pembuatan Larutan Pelindian Buatan $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	22
4.2	Pengaruh Konsentrasi Mangan Sulfat Awal terhadap Persentase Kristalisasi	22
4.3	Pengaruh Penambahan Reagen Anti Pelarut (Etanol, Metanol, Aseton) terhadap Persentase Kristalisasi	24
4.4	Pengaruh Efek Ion Sejenis terhadap Persentase Kristalisasi	25
4.4.1	Pengaruh Kombinasi Penambahan Amonium Sulfat dan Reagen Anti Pelarut.....	27
4.4.2	Pengaruh Kombinasi Penambahan Asam Sulfat dan Reagen Anti Pelarut.....	28
4.5	Karakterisasi SEM	29
V.	KESIMPULAN DAN SARAN	31
5.1	Kesimpulan	31
5.2	Saran	32
	DAFTAR PUSTAKA	33
	LAMPIRAN	38

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Mineral Mangan	8
2. Sifat Fisika Mangan	9
3. Penambahan Volume Pengaruh Konsentrasi MnSO_4 Awal.....	41
4. Penambahan Volume Pengaruh Reagen Anti Pelarut.....	41
5. Penambahan Volume Ammonium Sulfat dan Asam Sulfat tanpa Penambahan Anti Pelarut.....	42
6. Penambahan Volume Ammonium Sulfat dan Asam Sulfat dengan Anti Pelarut..	42
7. Hasil Persen Perolehan pada Pengaruh Konsentrasi MnSO_4 Awal	43
8. Hasil Persen Perolehan Mn pada Pengaruh Penambahan Reagen Anti Pelarut.....	44
9. Hasil Persen Perolehan Mn pada Penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tanpa Anti Pelarut	45
10. Hasil Persen Perolehan pada Penambahan H_2SO_4 tanpa Anti Pelarut.....	46
11 Hasil Persen Perolehan Mn pada Pengaruh Kombinasi Penambahan Amonium Sulfat dan Reagen Anti Pelarut	46
12 Hasil Persen Perolehan Mn pada Pengaruh Penambahan Kombinasi Asam Sulfat dan Reagen Anti Pelarut.	48

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Bijih Mangan	7
2. Diagram Kristalisasi Kondisi Supersaturasi.....	12
3. Skema dan Prinsip Instrumen ICP-OES	16
4. Diagram Alir Penelitian	21
5. Grafik Pengaruh Konsentrasi Mangan Sulfat Awal terhadap % Perolehan Mn	23
6. Grafik Pengaruh Penambahan Reagen Anti Pelarut terhadap % Perolehan Mn....	24
7. Grafik % Perolehan Mn sebagai Fungsi dari Jumlah Ammonium Sulfat tanpa penambahan reagen anti pelarut	25
8. Grafik % Perolehan Mn sebagai Fungsi dari Jumlah Asam Sulfat tanpa Penambaha Reagen Anti Pelarut.....	26
9. Grafik % Perolehan Mn terhadap Kombinasi Penambahan Ion Sejenis Ammonium Sulfat dengan Reagen Anti Pelarut (rasio volume 1)	27
10. Grafik % Perolehan Mn terhadap Kombinasi Penambahan Ion Sejenis Asam Sulfat dengan Reagen Anti Pelarut (rasio volume 1).....	28
11. Hasil Analisis SEM (a) $MnSO_4$ diendapkan menggunakan Etanol, (b) $MnSO_4$ diendapkan menggunakan Metanol, dan (c) $MnSO_4$ diendapkan menggunakan Aseton	29
12. Kurva Kalibrasi Larutan Standar Logam Mangan	42
13. Pembuatan Larutan Induk Mangan Sulfat	49
14. Dihomogenkan Campuran Larutan	50

15. Proses Didiamkan Semalam.....	50
16. Proses Penyaringan	51
17. Hasil Filtrat Sampel	51

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Perhitungan Pembuatan Larutan Induk.....	39
a. Larutan Induk Mangan Sulfat dengan Konsentrasi 2 M dan 0,46 M	39
b. Pengaruh Penambahan Reagen Anti Pelarut	39
c. Pembuatan Larutan Amonium Sulfat	40
d. Pembuatan Larutan Asam Sulfat	40
2. Penambahan Volume Pada Setiap Pengaruh Variabel.....	41
3. Hasil Data ICP Terhadap Kadar Perolehan Mn	42
4. Proses Kristalisasi Mangan Sulfat dengan Penambahan Reagen Anti Pelarut	49

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Mangan (Mn) memiliki manfaat yang cukup besar seiring dengan meningkatnya kemajuan teknologi dalam berbagai bidang industri. Salah satu kegunaan mangan adalah sebagai bahan dasar esensial untuk peleburan besi-baja dan sebagai bahan paduan logam untuk meningkatkan karakteristik paduan yang tahan karat dan keras. Dalam industri kimia mangan dimanfaatkan sebagai pabrik gelas, industri cat, tekstil, sel baterai kering, pupuk, bahan obat-obatan dan elektronik (Schulte and Kelling, 2004).

Mn adalah salah satu bahan tambang yang tersebar di berbagai wilayah Indonesia, mulai dari berbagai Provinsi Aceh hingga Papua dimana cadangan terbesar dijumpai di Provinsi Nusa Tenggara Timur (NTT) sebagai daerah yang memiliki kualitas terbaik nomor satu di dunia sebanyak 10,62 juta ton berupa bijih dan 5,78 ton berupa logam (Safitri, 2019).

Mn berasal dari batuan primer dalam bentuk feromagnesit dengan unsur O_2 , CO_2 , dan SiO_2 yang mengandung mineral pirolusit (MnO_2) dengan nilai ekonomis yang tinggi dibandingkan dengan mineral lainnya seperti manganit ($MnO(OH)_2$), hausmanit (Mn_3O_4) rodoksit ($MnCO_3$) dan rodonit ($MnSiO_3$). Pengolahan mineral bijih mangan dapat diekspor dengan kualitas $Mn \geq 49\%$ dan pemurnian dengan kualitas $MnO_2 \geq 98\%$ (Alamsah dan Puryanti, 2019).

Bijih Mn dengan kadar tinggi diatas 44 % disebut dengan *metallurgical grade*. Bijih Mn kadar tinggi digunakan dalam industri baja sebagai ferro mangan dan silikon mangan (Zhang and Cheng 2007). Unsur Mn yang terkandung pada bijih Mn kadar tinggi dapat diperoleh melalui metode pirometalurgi menggunakan suhu tinggi. Pada proses pirometalurgi, pengambilan logam dari bijihnya dilakukan melalui beberapa tahap, diantaranya pengeringan, kalsinasi dan peleburan. Pengeringan bijih mangan dilakukan di *Rotary Dryer* (RD) yang bertujuan untuk menghilangkan kadar pengotor. Setelah melalui proses pengeringan, bijih mangan dikalsinasi, kemudian dilakukan peleburan dengan pemanasan suhu diatas 1500°C di dalam *blast furnace* (Liew, 2008).

Bijih Mn kadar rendah dibawah 45 % disebut *low grade manganese ore* yang digunakan sebagai bahan depolarisator baterai dalam bentuk mangan dioksida (MnO_2). Ekstraksi bijih Mn kadar rendah umumnya dilakukan melalui metode hidrometalurgi (Zhang and Cheng, 2007). Pengembangan metode hidrometalurgi banyak dilakukan dengan menggunakan pelarut asam. Pada penelitian terdahulu telah dilakukan pelindian asam sulfat oleh (Xue *et al.*, 2014), asam nitrat (Lasheen *et al.*, 2009) dan asam klorida oleh (Kanungo, 1999). Metode hidrometalurgi terdapat tiga proses yaitu pelindian, presipitasi dan kristalisasi. Pelindian merupakan proses pemisahan logam dari bijih dengan pelarut, sedangkan presipitasi merupakan proses pengambilan logam dari filtrat hasil pelindian menggunakan pelarut asam atau basa (Zhang dkk., 2011). Kristalisasi merupakan tahap terakhir untuk mendapatkan kualitas produk mangan yang diinginkan. Proses kristalisasi memiliki keuntungan yang didapatkan dalam bentuk padatan atau kristal, biaya transportasi yang murah, lebih tahan terhadap kerusakan, dan lebih mudah disimpan (Setyoprato dkk., 2003).

Kristalisasi dapat dilakukan dengan metode penambahan anti pelarut *anti-solvent* yang dikenal sebagai kristalisasi perpindahan pelarut atau *salting out*. Pengembangan kristalisasi telah dilakukan oleh (Demirel *et al.*, 2022) menggunakan metode *anti-solvent* untuk memproduksi nikel sulfat heksahidrat dengan kemurnian tinggi. Oleh

karena itu, pada penelitian ini dilakukan kristalisasi mangan sulfat dari larutan hasil pelindian buatan menggunakan metode anti pelarut (*anti-solvent*) untuk mendapatkan produk akhir kristal mangan sulfat terhadap persentase perolehan dengan berbagai pengaruh variabel.

1.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mendapatkan mangan sulfat dari larutan pelindian buatan dengan metode kristalisasi anti pelarut.
2. Mengetahui hubungan dari berbagai variabel terhadap tingkat perolehan mangan sebagai kristal mangan sulfat dengan variabel-variabel yang mempengaruhi seperti pengaruh konsentrasi mangan sulfat awal, pengaruh penambahan reagen anti pelarut (etanol, metanol dan aseton), dan pengaruh efek ion sejenis.

1.3 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk menghasilkan referensi dan data-data terkait kristalisasi anti pelarut mangan sulfat dari larutan hasil pelindian buatan sebagai produk akhir dari proses hidrometalurgi pengolahan mineral mangan.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Mangan Sulfat (MnSO₄)

Mangan sulfat adalah komponen logam sulfat yang mempunyai bilangan oksidasi +2 dengan rumus kimia MnSO₄.H₂O. Mangan sulfat termasuk produk samping dari mangan dioksida yang memiliki kandungan mangan sulfat tidak kurang dari 98,0 % dan tidak lebih dari 102,0 % (Sriyanti, 2000).

Mangan sulfat memiliki sifat yang padat putih berwarna bubuk merah muda pucat, dengan bentuk kristal ortorombik putih, memiliki titik didih 850°C, titik leleh 700°C, densitas 95 g/cm³ pada suhu 20°C dan titik lebur yang tinggi sekitar 1.250°C. Senyawa ini larut dalam air dengan baik dan bersifat higroskopis yang mudah menyerap kelembaban dari udara, sedikit larut dalam metanol, tidak larut dalam etanol dan eter. Mangan sulfat cukup elektropositif dan mudah larut dengan asam, mangan sulfat memiliki pH asam (kurang dari 7), senyawa ini stabil dalam suhu kamar dan tidak mudah terbakar (MSDS, 2006).

2.1.1 Kegunaan Mangan Sulfat

Mangan sulfat memiliki banyak kegunaan dalam industri dan pertanian. Beberapa penggunaannya antara lain sebagai bahan tambahan dalam pembuatan pupuk untuk meningkatkan unsur hara Mn pada tanaman dan digunakan sebagai bahan kimia dalam produksi cat, obat-obatan dan tekstil (Witono dkk., 2006).

Pembuatan mangan sulfat dari bijih mangan kadar rendah dapat diproduksi dari senyawa dengan kemurniannya yang tinggi dalam pembuatan serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Mangan sulfat juga dapat dibuat dengan mangan dioksida dan belerang dioksida dengan reaksi (Royani, 2019):



2.2 Hidrometalurgi

Secara harfiah hidrometalurgi dapat diartikan sebagai pengolahan logam dari batuan atau bijihnya menggunakan pelarut berair (*aqueous solution*) dengan proses ekstraksi untuk memurnikan zat kimia dalam suatu larutan, sehingga dapat melarutkan suatu partikel (Havlik, 2008). Didalam proses hidrometalurgi terdapat beberapa tahapan yang terdiri dari tiga tahapan, yaitu:

- a. Pelindian atau pengikisan logam dari batuan dengan bantuan reduktan organik, adalah pelarutan sumber logam ke dalam larutan berair dengan pereaksi asam atau basa yang dapat melarutkan logam yang diinginkan dan meninggalkan pengotor.
- b. Pemekatan larutan hasil pelindian dan pemurnian
- c. Pemulihan dengan pengambilan logam dari suatu larutan hasil dari pelindian menjadi padatan atau butiran murni (Simate and Ndlovu, 2008).

Beberapa keuntungan dalam proses hidrometalurgi (Handaru, 2008) yaitu:

- a. Logam dapat langsung diperoleh dalam bentuk murni dari larutan.
- b. Pengotor yang terkandung tidak mempengaruhi proses pelindian.
- c. Cocok untuk mengolah bijih mangan kadar rendah.
- d. Perlakuan dalam produk pelindian lebih mudah dan murah dibanding produk pada proses pirometalurgi.
- e. Korosi yang ditimbulkan relatif rendah dibandingkan dengan kerusakan refraktori di *furnace*.
- f. Memiliki bahan bakar yang rendah dan lingkungan yang relatif kecil.

2.2.1 Pelindian

Pelindian merupakan ekstraksi mineral dari padatan dengan media cair. Proses ini terdiri dari tiga tahap yaitu (Coulson and Richardson, 2002):

- a. Perubahan fasa dari padatan yang dilarutkan dalam pelarut untuk proses pelindian.
- b. Difusi dari pelarut dalam pori-pori padatan menuju lapisan terluar partikel.
- c. Perpindahan suatu produk dari pelarut menuju bagian luar pelarut

Proses dari pelindian dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain ukuran partikel, konsentrasi zat pelindian, efek temperatur dan waktu pelindian. Laju dari pelindian dapat meningkat dengan berkurangnya ukuran partikel, karena semakin kecil partikel maka semakin luas permukaan. Laju pelindian juga dipengaruhi oleh konsentrasi zat pelindian, dengan meningkatnya konsentrasi akan menyebabkan laju pelindian yang meningkat. Pada proses pelindian dilakukan pengadukan yang bertujuan untuk mempermudah terjadinya dispersi partikel yang dapat menyebabkan tumbukan antar partikel menjadi lebih cepat (Wahyudi dkk., 2013). Pada proses pelindian dapat dilakukan dengan penyaringan yang bertujuan untuk memisahkan *pregnant solution* dengan residunya (Handaru, 2008).

2.3 Mangan (Mn)

Mangan (Mn) adalah unsur logam golongan VIIB pada tabel sistem periodik unsur, dimana tingkat konsumsi dan kelimpahannya menempati urutan keempat setelah besi, aluminium dan tembaga (Sari dkk., 2016). Mn mempunyai warna abu-abu keperakan yang bersifat metalik sampai submetalik dengan berat atom 54,94 g/mol, dan nomor atom 25 yang memiliki sifat sangat rapuh dan keras sehingga sulit untuk terbakar dan mudah teroksidasi (Asfiana, 2015).

Mn merupakan unsur terbesar dalam kerak bumi dengan kandungan 0,11 % massa atau 1066 ppm. atau 1066 ppm. Kandungan bijih mangan dalam pirolusit memiliki komposisi oksida sebagai mineral sedimen dan residu.

Mangan dapat bereaksi dengan air panas membentuk mangan(II) hidroksida dan hidrogen. Tingkat oksidasi tertinggi mangan sesuai dengan jumlah elektron 3d dan 4s, tetapi hanya ditemukan dalam senyawa okso MnO_4^- , Mn_2O_7 , dan MnO_3F . Mangan ditemukan dalam bentuk endapan terutama oksida, oksida hidrat, atau karbonat (Keenan dkk., 1992).



Gambar 1. Bijih Mangan (Asfiana, 2015)

Berdasarkan tingkat oksidasi mangan yang bervariasi unsur ini telah terdistribusi di alam lebih dari tiga ratus macam mineral dan beberapa jenis mineral bijih dengan komposisi mangan, seperti disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Mineral Mn

No	Mineral	Komposisi	% Komposisi Mn
1	Bementite	$Mn_5Si_6O_{15}(OH)_{10}$	43,2
2	Braunit	$Mn_2Mn_6SiO_{12}$	66,6
3	Cryptomelan	KMn_5O_{16}	59,8
4	Franklinit	$(Fe, Zn, Mn)O(Fe, Mn)_2O_2$	10 - 20
5	Hausmannit	Mn_3O_4	72,0
6	Manganit	$Mn_2O_3H_2O$	62,5
7	Romanechit	$BaMn_5O_{16}(OH)_4$	51,17
8	Pyrolusit	MnO_2	63,2
9	Rhodochrisit	$MnCO_3$	47,8
10	Rhodonit	$MnSiO_3$	41,9

(Tony, 2011).

2.3.1 Sifat-Sifat Mangan

a. Sifat fisika Mn

1. Mn berbentuk padat yang berwarna abu-abu keputihan
2. Mn memiliki suhu kamar $7,21 \text{ g/cm}^3$
3. Mn memiliki massa jenis cair $5,95 \text{ g/cm}^3$
4. Memiliki titik lebur 1519°C
5. Titik didih 2061°C
6. Kapasitas kalor pada suhu ruangan adalah sekitar $26,32 \text{ J/mol.K}$
7. Kadar Mn pada perairan alami sekitar $0,2 \text{ mg/liter}$ atau kurang. Kadar yang lebih besar dapat terjadi pada air tanah dan pada danau dalam. perairan asam mengandung Mn sekitar $10 - 150 \text{ mg/liter}$.

Untuk sifat fisika Mn dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Sifat fisika Mn

Properti	Mn	MnCl ₂	MnO ₃ O ₄	MnO ₂	KMnO ₄	MnSO ₄
Titik lebur (°C)	1244	650	1564	Kerugian oksigen pada 535°C	Terurai pada <240°C	700
Titik didih (°C)	1962	1190	Tidak ada data	Tidak ada data	Tidak ada data	Terurai pada 850°C
Kepadatan (g/cm ³)	7,21-7,44	2,98	4,86	5,03	2,70	3,25
Air kelarutan (g/l)	Terurai	723 (25°C)	Tidak Larut	Tidak larut	63,8 (20°C)	520 (5°C) 700 (70°C)

(Gultom, 2020).

b. Sifat kimia Mn

1. Mn merupakan logam keras, mudah retak, serta mudah teroksidasi.
2. Mn memiliki nomor atom 25.
3. Mn memiliki elektron valensi +2, +3, +4, +6, dan +7.
4. Mn yang elektron valensinya +2 mudah bereaksi dengan asam hidroklorit membentuk MnCl₂.
5. Sedangkan elektron valensi +3 (manganit) bersifat tidak stabil dan mudah berubah menjadi elektron valensi +2 (Widowati, 2008).

Mn dapat bereaksi dengan beberapa reaksi yaitu, sebagai berikut (Seran, 2017):

1. Reaksi dengan air

Mn dapat bereaksi dengan air menjadi basa secara perlahan dan gas hidrogen akan dibebaskan sesuai reaksi berikut:



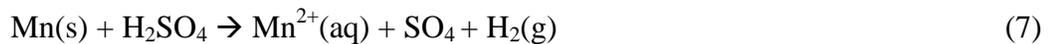
2. Reaksi dengan halogen

Mn dapat bereaksi dengan halogen membentuk Mn (II) halida dengan reaksi berikut :



3. Reaksi dengan asam

Logam Mn dapat bereaksi dengan asam-asam encer secara cepat yang menghasilkan gas hidrogen sesuai dengan reaksi berikut:



2.3.2 Kegunaan Mangan

Kegunaan Mn sangat luas baik dalam metalurgi maupun nonmetalurgi hingga mencapai 85 - 90 % sebagai pembuatan logam seperti german silver dan cupro manganese. Pada kegunaan non metalurgi digunakan untuk memproduksi baterai, keramik, gelas, dan digunakan untuk pertanian dari proses produksi uranium. Mn juga digunakan dalam pembuatan kaca yang tidak berwarna menjadi warna ungu (Diantoro, 2017). Selain itu produksi senyawa KMnO_4 digunakan untuk disinfektan, MnSO_4 untuk pakan ternak (Murthy *et al.*, 2009).

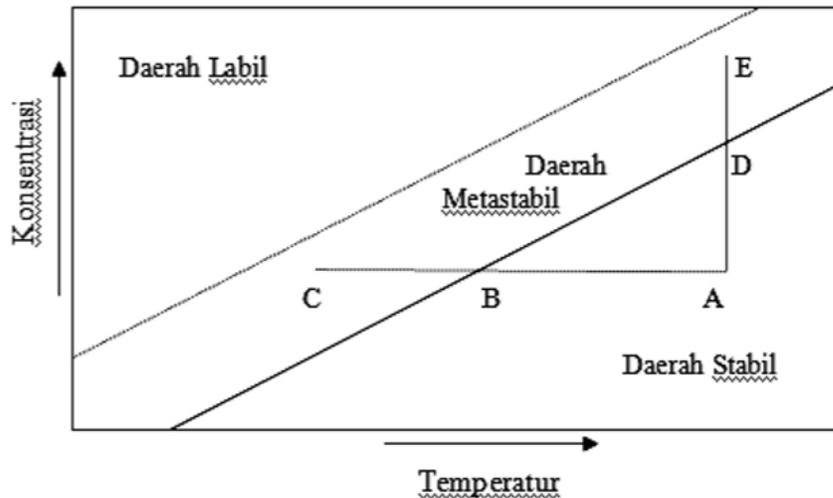
Mn juga banyak digunakan dalam tubuh yang merupakan unsur penting dalam penggunaan vitamin B1. Penggunaan ferromangan dapat diproduksi melalui proses pemanasan dengan mereduksi campuran besi dan oksida Mn dengan karbon melalui proses pemanasan (Panjaitan, 2011). Bijih Mn yang paling utama digunakan adalah pirolusit MnO_2 pada persamaan berikut:



Produksi Mn dibidang industri baja diserap mencapai 90 % sedangkan dalam industri baterai sebanyak 10 %. Mn juga dapat diklasifikasikan menjadi 3 kelompok yaitu *manganese ore* dengan kadar Mn lebih dari 40 %, *ferrugineus manganese* dengan kadar Mn 15 sampai 40 %, dan *manganiferous iron ore* dengan kadar Mn 5 sampai 15 % dan *ferro 7 manganese* dengan kadar Mn 78 % (Corathers, 2002).

2.4 Kristalisasi

Kristalisasi merupakan suatu proses pembentukan kristal yang dihasilkan dalam bentuk padatan melalui fasa homogen. Kristalisasi hanya dapat berlangsung pada larutan super jenuh atau kondisi lewat jenuh (Giulietti *et al.*, 2010). Kristalisasi memiliki dua proses utama yaitu proses lahirnya kristal baru atau nukleasi dan proses pertumbuhan kristal. Laju nukleasi menentukan banyaknya partikel baru yang terbentuk dalam per satuan waktu dan per satuan volume dengan larutan induk yang bebas dari zat padat (Masduqi, 2003). Pembentukan inti kristal terjadi saat larutan sudah jenuh, ketika larutan melewati kondisi lewat jenuh beberapa molekul akan bergabung untuk membentuk inti kristal sehingga inti kristal akan terlarut. Inti kristal akan terlarut apabila ukurannya lebih kecil dari ukuran partikel kritis. Sedangkan kristal akan berkembang apabila ukurannya lebih besar dari partikel kritis, jika ukuran inti kristal menjadi lebih besar dari inti kritis maka terjadi pertumbuhan kristal (Tai *et al.*, 1999). Pertumbuhan kristal merupakan penggabungan molekul solut dari larutan ke permukaan kristal sehingga kristal padatan semakin besar (Khairunisa dkk., 2019).



Gambar 2. Diagram Kelarutan Kondisi Supersaturasi (Wafiroh, 1995)

2.5 Faktor-faktor yang mempengaruhi kristalisasi

Variabel yang mempengaruhi laju pembentukan kristal antara lain suhu, viskositas, kecepatan pengadukan/agitasi, kecepatan pendinginan, adanya bahan tambahan pengotor, dan kelarutan supersaturasi. Ada beberapa variabel yang dapat mempengaruhi laju pembentukan kristal yaitu:

a. Suhu

Kondisi suhu yang digunakan dapat mempengaruhi proses pembentukan kristal. Penurunan suhu akan menginduksi pembentukan kristal secara cepat sehingga dapat menghasilkan kemurnian dan yield kristal yang semakin tinggi.

b. Kecepatan pengaduk/agitasi

Kecepatan pengaduk dapat meningkat dengan adanya laju pertumbuhan kristal yang semakin tinggi dan hasil kristal yang didapat memiliki ukuran yang relatif seragam. Semakin tinggi kecepatan pengaduk maka akan semakin tinggi kemurnian dan yield kristal yang dihasilkan.

c. Pengotor

Pengotor dapat mempengaruhi pertumbuhan kristal dengan dengan merubah sifat larutan, konsentrasi kesetimbangan dan derajat supersaturasi, serta dapat merubah karakteristik lapisan adsorpsi pada permukaan kristal. Sehingga dapat menyebabkan morfologi kristal berubah menjadi jarum maupun pipih seperti piringan.

d. Kelarutan dan Supersaturasi

Kelarutan termasuk dalam kuantitas maksimal padatan yang terdapat dalam suatu larutan yang tidak dapat melarutkan padatan lagi sebagai larutan jenuh.

Supersaturasi termasuk keadaan larutan yang mengandung konsentrasi padatan terlarut yang lebih tinggi daripada konsentrasi kesetimbangan. Kristalisasi dapat tercapai jika kondisi supersaturasi dapat tercapai dengan beberapa cara yaitu :

1. Penurunan suhu
2. Penguapan
3. Penambahan komponen ketiga (Rasyidi dkk., 2008).

2.6 Kelarutan

Kelarutan (S) suatu endapan, menurut definisinya adalah sama dengan konsentrasi molar dari larutan jenuhnya. Kelarutan tergantung dari berbagai kondisi, seperti temperatur, tekanan, konsentrasi, bahan-bahan lain dalam larutan dan pada komposisi pelarutnya. Kelarutan juga tergantung juga pada sifat dan konsentrasi zat-zat lain, terutama ion-ion sejenis dalam campuran itu. Ada perbedaan yang besar antara efek dari ion ion sejenis dan ion asing. Ion sejenis adalah suatu ion yang merupakan salah satu bahan endapan yang umumnya dapat dikatakan bahwa suatu endapan akan berkurang banyak sekali ion sejenis yang terdapat dalam jumlah berlebihan, meskipun efek ini mungkin dapat disetarakan dengan pembentukan suatu kompleks yang dapat larut dengan ion sejenis yang berlebihan. Dengan adanya ion asing, kelarutan endapan akan bertambah, tetapi penambahan kelarutan umumnya sedikit,

kecuali jika terjadi reaksi kimia (seperti pada pembentukan kompleks atau reaksi asam-basa) antara endapan dan juga ion asing dan bertambahnya kelarutan akan menjadi lebih besar. Hasil kali kelarutan dapat memungkinkan untuk menjelaskan dan juga memperkirakan suatu reaksi-reaksi pengendapan (Shevla, 1990).

Hasil kali kelarutan dalam keadaan sebenarnya merupakan nilai akhir yang dicapai oleh hasil kali ion ketika mencapai kesetimbangan antara fase padat dari garam yang hanya sedikit larut dalam larutan. Jika hasil kali ion berbeda dengan hasil kali kelarutan, maka sistem akan berusaha untuk menyesuaikan, sehingga hasil kali ion mencapai nilai hasil kali kelarutan. Jadi, jika hasil kali ion dengan sengaja dibuat lebih besar dari hasil kali kelarutannya maka, penyesuaian oleh sistem dapat mengakibatkan mengendapnya suatu garam dari larutan. Sebaliknya, jika hasil kali ion dibuat lebih kecil dari hasil kali kelarutan dengan kesetimbangan dalam sistem dapat dicapai kembali dengan melarutnya sebagian garam padat ke dalam larutan. Hasil kali kelarutan menentukan keadaan yang kesetimbangan, tetapi tidak memberikan informasi tentang laju ketika kesetimbangan itu terjadi. Sesungguhnya, kelebihan zat pengendap yang terlalu banyak dapat mengakibatkan sebagian endapan melarut kembali, sebagai bertambahnya efek garam atau akibat pembentukan ion kompleks (Shevla, 1990).

2.7 Hukum Coulomb

Pada tahun 1736-1806 Charles Augustin de Coulomb melakukan suatu *experiment* yang menerbitkan suatu persamaan bahwa muatan yang sejenis akan mengalami suatu gaya tolak-menolak dan muatan yang berbeda akan saling tarik-menarik. Gaya coulomb sering disebut sebagai gaya tarikan atau tolakan yang sebanding dengan besarnya suatu muatan dan berbanding terbalik dengan kuadrat jarak antar muatan:

$$F = k \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (9)$$

Dimana,

F = gaya coulomb (N)

q_1 dan q_2 = muatan (C)

r = jarak antar muatan (m)

k = konstanta proporsionalitas

Dalam sistem SI, suatu konstan k dinyatakan dengan:

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (10)$$

Konstanta ϵ_0 sering disebut sebagai konstanta permitivitas dengan nilai yang ditentukan oleh nilai yang diambil dari kecepatan cahaya, nilainya adalah:

$$\epsilon_0 = 8,85418781762 \times 10^{-12} = \frac{c^2}{N.m^2} \quad (11)$$

Dengan nilai konstan K pada hukum coulomb ditulis

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (12)$$

Hukum coulomb berlaku untuk benda muatan yang berukuran kecil daripada jarak antar muatannya (Halliday and Krane, 1992).

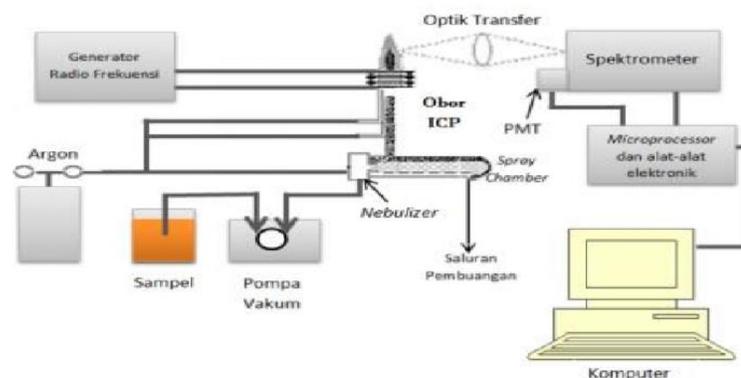
2.8 ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*)

Inductively Coupled Plasma (ICP) adalah salah satu instrumen yang digunakan untuk menganalisis unsur logam berdasarkan ion yang tereksitasi dengan intensitas cahaya yang terpancar pada panjang gelombang tertentu dan dapat terukur dengan konsentrasi dari setiap unsur dalam sampel (Syukur, 2011). ICP-OES adalah teknik analisis spektroskopi optik yang digunakan untuk menentukan konsentrasi unsur kimia dalam larutan. ICP-OES dirancang dengan prinsip dasar metode analisis menggunakan sepasang induksi yaitu, medan magnet dan induksi medan listrik sebagai sumber energi untuk mengeksitasi elektron dari suatu atom. Elektron-elektron yang tereksitasi dengan tingkatan energi yang tinggi akan kembali ke keadaan dasar

untuk melepaskan energi berupa sinar dan masuk kedalam spektrometer oleh grating sinar menjadi spektrum garis. ICP dapat menganalisa 80 unsur secara langsung dan berhubungan dengan konsentrasi di bawah 1 mg/L yang dapat menganalisis secara kualitatif dan kuantitatif (Prihatin dkk., 2017).

2.8.1 Prinsip Kerja ICP-OES

Teknik penggunaan ICP-OES melibatkan penggunaan plasma argon berkekuatan tinggi sebagai sumber panas, sehingga sampel yang dianalisis dapat terionisasi dan emisi cahaya dari ion-ion akan dideteksi menggunakan detektor optik (Hou dan Jones, 2000). Cara kerja alat berdasarkan pada emisi foton dari atom dan ion yang terserap dalam *radio frequency* (RF) berupa sampel cair dan gas dan dapat diinjeksi langsung melalui instrumen, sedangkan sampel padat memerlukan ekstraksi asam dalam bentuk larutan. Larutan sampel diubah menjadi aerosol oleh *nebulizer*, kemudian akan diarahkan oleh plasma argon bagian inti plasma *Inductively Coupled Plasma* (ICP) dengan suhu sekitar 10.000 K, sehingga aerosol dapat diuapkan dalam bentuk gas. Energi dapat mengubah atom menjadi ion dalam keadaan tereksitasi sehingga atom dan ion dapat kembali ke keadaan dasar melalui emisi foton. Oleh karena itu, panjang gelombang dari foton dapat digunakan untuk mengidentifikasi suatu unsur dalam larutan (Taufiq dkk., 2017).



Gambar 3. Skema dan Prinsip Instrumen ICP-OES (Life and Sciences, 2004).

Pada ICP OES untuk gas argon akan diarahkan melalui torch yang terdiri dari tiga tabung konsentris terbuat dari wadah dan terdapat dalam kumparan tembaga disebut sebagai load coil. Load coil dikelilingi ujung obor icp yang terhubung ke generator frekuensi radio (*radio frequency*, RF) dan diteruskan dalam kumparan menyebabkan terbentuknya medan magnet RF dibagian atas *torch* atau obor kemudian gas argon akan berputar melalui obor ICP menjadi bunga api elektron yang terlepas dari atom argon. Ionisasi tumbukan gas argon dalam reaksi berantai akan mengubah gas menjadi plasma yang terdiri atas atom argon, elektron, dan ion argon (Boss and Kenneth, 1997).

2.9 Scanning Electron Microscopy SEM

Scanning Electron Microscopy (SEM) adalah sebuah alat mikroskop yang dapat menghasilkan gambar pada sampel dengan resolusi yang tinggi menggunakan sinar elektron sebagai sumber radiasinya. Batas resolusi untuk mikroskop elektron adalah 0,01 - 10,0 mikrometer (Mulder, 1996). Komponen penyusun SEM terdiri dari sistem vakum, sumber berkas elektron, sistem lensa, sistem deteksi, proses sinyal, *display*, dan perekam. Sistem penyusun menentukan hasil kualitas seperti pada perbesaran, resolusi, kedalaman medan, dan kecerahan. SEM tidak memiliki lensa objektif, lensa intermediet, dan lensa proyektor untuk memperbesar gambar. Perbesaran gambar terhadap sampel dilakukan dengan men-scan berkas elektron terhadap luas permukaan material (Prasetyo dkk., 2016). Kegunaan SEM untuk mengetahui morfologi atau struktur permukaan dari skala mikro hingga nano dari suatu sampel atau material. Alat SEM dilengkapi dengan *detector disperse energy* (EDX) sehingga dapat digunakan untuk mengetahui komposisi elemen pada sampel yang akan dianalisis (Sujatno dkk., 2017).

III. METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini akan dilakukan pada bulan September 2022 hingga Februari 2023 di Laboratorium Kimia Analisis Pusat Riset Teknologi Pertambangan, Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN) yang bertempat di Jl. Ir. Sutami Km. 15 Tanjung Bintang Lampung Selatan.

3.2 Alat dan Bahan

Adapun alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas kimia 250 mL, neraca analitik, *magnetic stirrer*, spinbar, kertas saring, mikropipet, Erlenmeyer, botol semprot, labu ukur 1000 mL, labu ukur 100 mL, gelas ukur, ICP-EOS (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy*) merk Plasmaquant PQ 9000 Elite, pipet volume, spatula, corong pemisah, oven, dan botol kaca.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 , akuades, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, etanol, metanol dan aseton.

3.3 Prosedur Penelitian

Adapun prosedur kerja pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

3.3.1 Pembuatan Larutan Pelindian Buatan ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dengan konsentrasi 0,46 M dan 2 M dibuat dengan melarutkan garam MnSO_4 seberat 19,43 gram dan 84,51 gram menggunakan 250 mL akuades didalam gelas kimia.

3.3.2 Kristalisasi Mangan Sulfat dari Larutan Hasil pelindian Buatan

A. Pengaruh Konsentrasi Mangan Sulfat Awal terhadap Persentase Kristalisasi

Larutan MnSO_4 dengan konsentrasi bervariasi berkisar antara 0,25 M - 2 M dimasukkan kedalam gelas kimia, kemudian ditambahkan anti pelarut dengan rasio volume 1:1. Dihomogenkan menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 300 rpm selama 15 menit pada suhu kamar. Campuran dibiarkan semalam, kemudian dilakukan penyaringan untuk memisahkan endapan dengan filtrat. Setelah itu, dilakukan pengujian kadar Mn menggunakan ICP-OES pada filtrat (Aktas, 2011). Penambahan volume konsentrasi mangan sulfat dapat dilihat pada Lampiran 2.

B. Pengaruh Penambahan Reagen Anti Pelarut (etanol, metanol dan aseton)

Larutan MnSO_4 dengan konsentrasi 0,46 M ditambahkan reagen anti pelarut (etanol, metanol dan aseton) dengan rasio volume 1:2 - 1:9, dimasukkan kedalam gelas kimia, kemudian dihomogenkan menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 300 rpm selama 15 menit pada suhu kamar, campuran larutan dibiarkan semalam, kemudian dilakukan penyaringan untuk memisahkan endapan dengan filtrat. Setelah itu, dilakukan pengujian kadar Mn menggunakan ICP-OES terhadap filtrat (Aktas, 2011). Data perhitungan penambahan rasio volume anti pelarut dapat dilihat pada Lampiran 1 dan Lampiran 2.

C. Pengaruh Efek Ion Sejenis

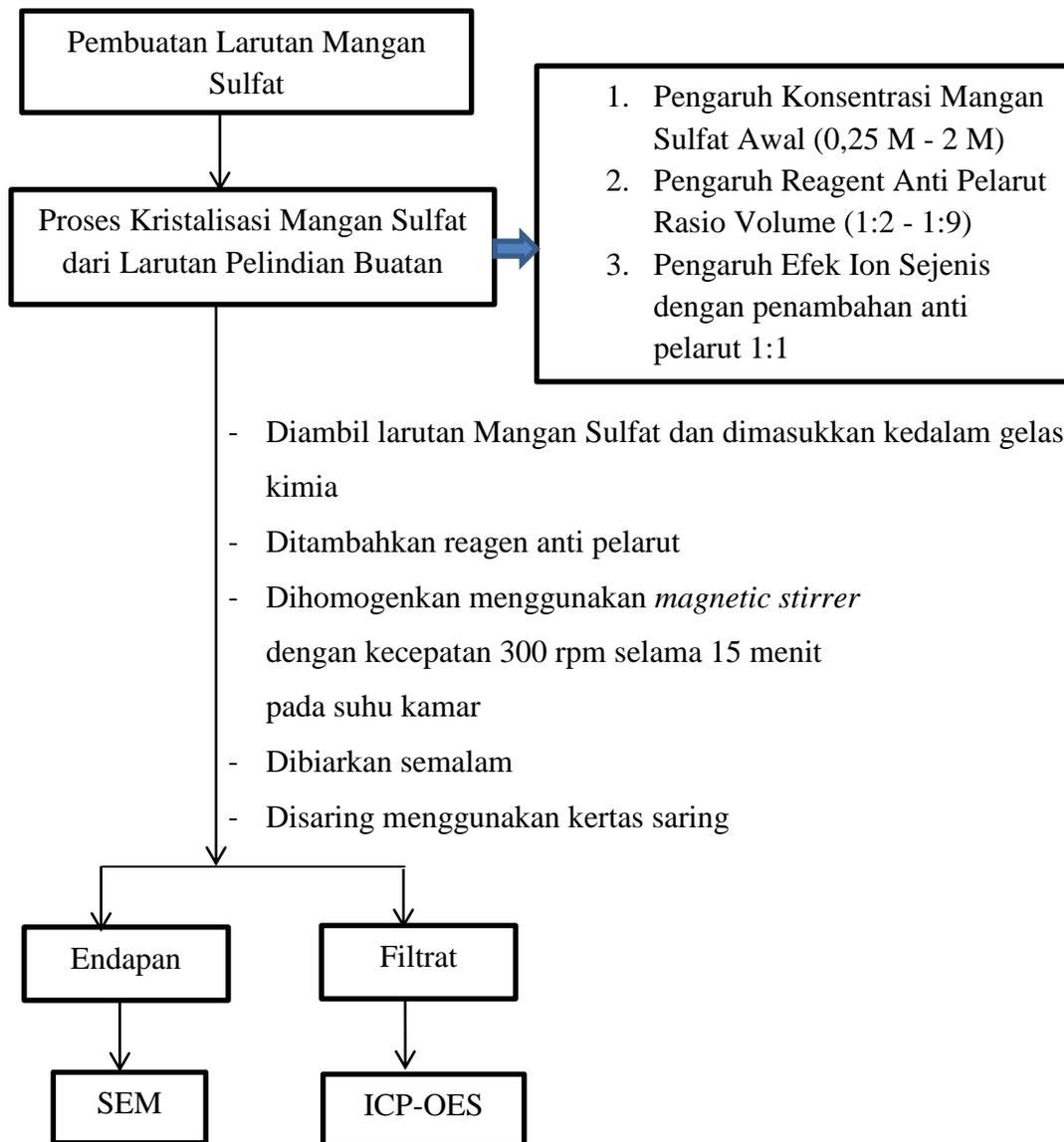
1. Pengaruh Penambahan Amonium Sulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Larutan MnSO_4 dengan konsentrasi 0,46 M diambil sebanyak 5 mL ditempatkan kedalam gelas kimia, kemudian ditambahkan anti pelarut 10 mL, dimasukkan amonium sulfat sebanyak 5 mL dengan rasio volume 1:1, dihomogenkan menggunakan *magnetic stirrer* pada kecepatan 300 rpm selama 15 menit pada suhu kamar, campuran larutan dibiarkan semalaman, kemudian dilakukan penyaringan untuk memisahkan filtrat dan juga endapan. Setelah itu, dilakukan pengujian kadar Mn menggunakan ICP-OES terhadap filtrat (Aktas, 2011). Penambahan volume amonium sulfat dapat dilihat pada Lampiran 2.

2. Pengaruh Penambahan Asam Sulfat (H_2SO_4)

Larutan MnSO_4 dengan konsentrasi 0,46 M diambil sebanyak 5 mL dimasukkan kedalam gelas kimia, ditambahkan anti pelarut 10 mL, kemudian dimasukkan asam sulfat sebanyak 5 mL dengan rasio:volume 1:1, kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada kecepatan 300 rpm selama 15 menit pada suhu kamar, dibiarkan larutan selama semalam, kemudian dilakukan penyaringan untuk memisahkan endapan dengan filtrat. Setelah itu, dilakukan pengujian kadar Mn menggunakan ICP-OES terhadap filtrat (Aktas, 2011). Penambahan asam sulfat dapat dilihat pada Lampiran 2.

Secara keseluruhan dalam penelitian ini terangkum dalam diagram alir penelitian sebagai berikut :



Gambar 4. Diagram Alir Penelitian

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari hasil pembahasan dan penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa :

1. Pengaruh dari penggunaan anti pelarut (*anti-solvent*) dapat meningkatkan persen perolehan untuk menghasilkan kristal padatan murni.
2. Pada pengaruh konsentrasi mangan sulfat awal hasil persen perolehan yang didapatkan meningkat mencapai konsentrasi 2 M untuk etanol sebesar 92,49 %, metanol sebesar 83,72 % dan aseton sebesar 98,53 %.
3. Pengaruh penambahan reagen anti pelarut (*anti-solvent*) menghasilkan persen perolehan tertinggi dengan penambahan volume 1:9 etanol sebesar 102 %, metanol sebesar 95 %, dan aseton sebesar 103 %.
4. Tingkat persen perolehan mangan meningkat dengan penambahan amonium sulfat pada konsentrasi 1,25 M untuk etanol yaitu sebesar 60,57 %, metanol sebesar 91,58 %, dan aseton 99,22 %.
5. Pada pengaruh penambahan asam sulfat memiliki puncak optimum dengan penambahan konsentrasi 1,5 M yaitu sebesar 97,44 % untuk etanol, 2 M sebesar 6,99 % untuk metanol, dan aseton penambahan konsentrasi 2 M sebesar 40,17 %.

5.2 Saran

Berdasarkan hasil penelitian yang telah diperoleh maka penelitian selanjutnya dapat dikembangkan dengan melakukan penelitian menggunakan proses kristalisasi dari pelindian batuan mangan dengan menggabungkan beberapa pengaruh penambahan variabel kristalisasi anti pelarut yang sudah dilakukan pada penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Aktas, S. 2011. A Novel Purification Method For Copper Sulfate Using Ethanol. *Hydrometallurgy*. 106: 175-178.
- Aktas, S., Gurcan, H., Keskin, A., Hakan M.M., Ozbey, S., and Yucel, O. 2013. Investigation of Cobalt Sulfate Precipitation By Alcohol and Influencing Factors. *Metallurgical and Materials Division*. 30(3): 174-179.
- Aktas, S., Fray, D.J., Burheim, O., Fenstad, J., and Acma, E. 2006. Recovery Of Metallic Values from Spent Li Ion Secondary Batteries. *Minerals Processing and Extractive Metallurgy*. 115(2): 95-100.
- Alamsah, I. dan Puryanti, D. 2019. Pemurnian Mangan Oksida dengan Metode Pengendapan Selektif Menggunakan Karbon. *Jurnal Fisika Unand*. 8(4): 348-354.
- Alviyulita, M., Hasibuan, P.R.M., dan Hanum, F. 2014. Pengaruh Penambahan Ammonium Sulfat (NH₄)₂SO₄ dan Waktu Perendaman Buffer Fosfat terhadap Perolehan Crude Papain dari Daun Pepaya (*Carica papaya*, L). *Jurnal Teknik Kimia USU*. 3(3): 8-12.
- Asfiana, A.R.T.L. 2015. Penurunan Kadar Kontaminan Mangan (Mn) dalam Air Secara Buble Aerator dan Cascade Aerotor. *Skripsi*. Universitas Hasanudin. Makasar.
- Boss, C.B. and Kanneth, J.F. 1997. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Perkin-Elmer 997*, 1-125 hlm.
- Corathers. 2002. *Manganese, Geological Survey Minerals Yearbook*. USGS. U.S.
- Coulson and Richardsons. 2002. *Chemical Engineering Volume 2 Particl Technology and Sparation Processes*. Ansterdam: Butterworth Heinemann.
- Demirel, H.S., Svard, M., Uysal, D., Dogan, O.M., Uysal, B.Z., and Forsberg, K.

2022. Antisolvent Crystallization of Battery Grade Nickel Sulphate Hydrate in the Processing of Lateritic ores. *Journal Separation and Purification Technology*. 286: 120473.
- Diantoro, R.T. 2017. Identifikasi Penyebaran Mineral Mangan (Mn) Menggunakan Metode Geomagnetik di Dusun Kliripan Desa Hargorejo Kecamatan Kokap Kabupaten Kulonprogo. *Skripsi*. 1-52 hlm.
- Frias, D., Nousir, S., Barrio, I., Montes, M., Lopez, T., Centeno, M.A., dan Odriozola, J.A. 2007. Synthesis and characterization of cryptomelane and birnessite-type oxides: Precursor effect. *Material Characterization*. 58: 776-781 hlm.
- Giulietti, M.C., Bernardo, A., Silva, A.T.C.R., and Crestani, C. 2010. *Integration Of the Process Of Fructose Crystallization By Addition Of Anti-Solvent*. Department of Chemical Engineering Federal University of São Carlos. Brazil.
- Gultom, S.P. 2020. Penentuan Status Cemar Logam Mangan Pada Daging Kerang Kapah (*Polymesoda erosa*) di Sungai Batanghari Kotamadya Jambi. *Skripsi*. Jurusan Teknik Lingkungan. Universitas Jambi.
- Halliday, D.R.R. and Krane, K.S. 1992. *Physics, Edisi Empat Volume Dua*. John Willy and Sons, Inc. Unites States. Pp 596-597.
- Handaru, S. 2008. Recovery Nikel dari Bijih Limonite Tereduksi oleh Leaching Amonium Bikarbonat. *Skripsi*. Universitas Indonesia. Depok.
- Harmita, H. 2004. Petunjuk pelaksanaan metode validasi dan Cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*. 1(3): 1.
- Havlik, T. 2008. *Hydrometallurgy Principles and Application*. Woodhead Publishing Limited. Cambridge.
- Hou, X. dan Jones, B.T. 2000. Spektrometri Emisi Plasma/Optik yang Digabungkan Secara Induktif. *Ensiklopedia Kimia Analitik*. 9468-9485 hlm.
- Kanungo, S.B. 1999. Rate Process of the Reduction Leaching of Manganese Nodules in Dilute HCl in Presence of Pyrite: Part I. Dissolution Behavior of Iron and Sulphur Species During Leaching. *Hydrometallurgy*. 52(3): 313–330.
- Keenan, C.W., Kleinfelter, D.C., dan Wood, J.H. 1992. *Ilmu Kimia Untuk Universitas Edisi Keenam Jilid 2*. Erlangga. Jakarta.
- Khairunisa, L.F., Widyasanti, A., dan Nurjanah, S. 2019. Kajian Pengaruh Kecepatan Pengadukan terhadap Rendemen dan Mutu Kristal Patchouli Alcohol dengan

- Metode Cooling Crystallization. *Jurnal Keteknik Pertanian Tropis dan Biosistem*. 7 (1): 55–66.
- Lasheen, T.A., El Hazek, M., and Helal, A.S. 2009. Kinetics of Reductive Leaching of Manganese Oxide Ore with Molasses in Nitric Acid Solution. *Hydrometallurgy*. 98(3-4): 314–317.
- Liew, F.C. 2008. *Publication on Pyrometallurgy versus Hydrometallurgy*. Engineering Department, TES-AMM. Singapore.
- Life, P. and Sciences, A. 2004. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. *Emission Spectroscopy Perkin Erlmer*. 1–22 hlm.
- Masduqi, A. 2003. Penyisihan Fosfat Dengan Proses Kristalisasi dalam Reaktor Terfluidisasi Menggunakan Media Pasir Silika. *Jurnal Purifikasi*. 4(4): 151-156.
- Material Safety Data Sheet (MSDS). 2006. *Manganese Sulfate*. Houston : Sciencelab.
- Mulder, N. 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwe Academic Publisher. London
- Murthy, B.V.S., Rao, B.M., Dubey, A.K., and Srinivasulu. 2009. Geophysical Exploration for Manganese-Some First Hand Examples from Keonjhar District, Orissa. *Journal India Geophysics Union*. 13(3):149–161.
- Panjaitan, R. R. 2011. Kajian Pemanfaatan Batu Mangan/Senyawa Mangan Dalam Industri. *Jurnal Berita Litbang Industri*. 98(2): 45–53.
- Prasetyoko, D., Fansuri, H., Yatim, L.N., dan Fadlan, A. 2016. *Karakterisasi Struktur Padatan*. Yogyakarta.
- Prihatin, A.W., Prasetya, A.T., dan Sumarni, W. 2017. Validasi Metode Analisis Mn dalam Sedimen Sungai Kaligarang dengan ICP-OES dan GFAAS. *Indonesian Journal of Chemical Science*. 6(1): 19-26.
- Rasyidi, A. F., Juliyadi, T., dan Ni, P.E.Y.L. 2008. Pengaruh Waktu Kristalisasi dengan Proses Pendinginan Terhadap Pertumbuhan Kristal Ammonium Sulfat dari Larutannya. *Jurnal Teknik Kimia*. 15(2): 9-12
- Royani, A. 2019. Pembuatan Serbuk Mangan Sulfat dari Pelindian Bijih Mangan Kadar Rendah dengan Metode Kristalisasi. *JTERA*. 11: 1-9.

- Royani, A., Subagja, R., dan Manaf, A. 2017. Studi Pelindian Mangan Secara Reduksi dengan Menggunakan Larutan Asam Sulfat. *JIR*. 11: 1-9.
- Safitri, B. R. A. 2019. Analisis Kandungan Mineral Logam Mangan (Mn) di Kawasan Pertambangan Desa Bangkang. *Jurnal Ilmiah IKIP Mataram*. 6(1): 9-15.
- Sari, F.G.T., Diky, H., dan Dian, S. 2016. Kajian Kandungan Logam Berat Mangan (Mn) dan Nikel (Ni) pada Sedimen di Pesisir Teluk Lampung. *Jurnal Analytical and Environmental Chemistry*. 1(01): 17-25.
- Schulte, E.E. and Kelling, K.A. 2004. *Soil and Applied Manganese/Understanding Plant Nutrients*. University of Wisconsin. Madison.
- Seran, R. 2017. Pengaruh mangan sebagai unsur hara mikro esensial terhadap kesuburan tanah dan tanaman. *JPB*. 2(1): 13–14.
- Setyoprato, P., Siswanto, W., dan Ilham, H.S. 2003. Studi eksperimental pemurnian garam NaCl dengan cara rekristalisasi. *Jurnal Unitas*. 11(2): 17-28.
- Shevla, G. 1990. *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro*, Alih Bahasa Oleh L. Setiono dan A. H Pudjaatmaka. PT Kalman Media Pustaka. Jakarta.
- Simate, G.S. and Ndlovu, S. 2008. Bacterial Leaching of Nickel Laterites using Chemolithotrophic Microorganisms Identifying influence factors using statistical design of experiments. *International Journal of Mineral Processing*. 88, pp 31-36.
- Sinaga, M., Nugroho, T.T., dan Dahliaty, A. 2014. Pemekatan Enzim Selulase *Penicillium* sp. LBKURCC20 dengan Pengendapan Amonium Sulfat 80% Jenuh. *Jurnal Online Mahasiswa (JOM) Bidang Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam*. Vol 1(2): 6.
- Sriyanti, S. 2000. Bilangan Oksidasi dan Reaksi-Reaksi Mangan. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*. 3(1): 171-176.
- Sugiyarto, K.H. 2003. *Dasar-Dasar Kimia Anorganik Logam*. UNY Press. Yogyakarta.
- Sujatno, A., Salam, R., Bandriyana., dan Dimiyati, A. 2017. Studi Scanning Electron Microscopy (SEM) Untuk Arakterisasi Proses Oksidasi Paduan Zirkonium. *Jurnal of Forum Nuklir (JFN)*. 9(2): 44-50.

- Syukur, A. 2011. *Inductively Coupled Plasma (ICP)*. Wordpress. Makasar.
- Tai, C.Y., Chien, W.Y., and Chen, C.Y. 1999. Crystal Growth Kinetics of Calcite in A Dense Fluidized Bed Crystallization. *Journal of Chemical Engineering*. 45 : 1605-1614.
- Taufiq, A., Hutagaol, R.P., dan Pramono, U. 2017. Metode Alternatif Analisis Sulfur Dalam Solar Dengan Alat Icp-Oes Optima 5300 Perkin Elmer. *Jurnal Sains Natural*. Vol 1(1): 26.
- Tony, C. 2011. *Mineral Commodity*. Institute Of Geological and Nuclear. Italian.
- Wafiroh, S. 1995. *Pemurnian Garam Rakyat dengan Kristalisasi Bertingkat*. Laporan Penelitian. Universitas Airlangga. Surabaya.
- Wahyudi, H., Zaharah, T., dan Wahyudi, N. 2013. Ekstraksi Mangan Dengan Proses Leaching Asam Sulfat Menggunakan Tandan Kosong Sawit Sebagai Reduktor. *Jurnal Kimia Khatulistiwa*. 2(1): 34–37.
- Widowati, W. 2008. *Efek Toksik Logam Pencegahan Dan Penanggulangan Pencemaran*. Yogyakarta.
- Witono, Y., Subagio, A., dan Widjanarko, S.B. 2006. The Use of Ammonium Sulphate for Partial Purification of Proteases Obtained from the Latex of Milkweed Plant (*Calotropis gigantea*). *Jurnal Teknologi Pertanian*. Vol 7(1).
- Xue, J., Zhong, H., Wang, S., Li, C., Li, J., and Wu, F. 2014. Kinetics Of Reduction Leaching Of Manganese Dioxide Ore With *Phytolacca Americana* In Sulfuric Acid Solution. *Journal Saudi Chemical Society*. 20(4): 437-442.
- Zhang, W. and Cheng, C.Y. 2007. Manganese Metallurgy Review, Part I: Leaching of Ores/Secondary Materials and Recovery of Electrolytic/Chemical Manganese Dioxide. *Hydrometallurgy*. 89(3-4): 137-159.
- Zhang, W., Zhu, Z., and Cheng, C.Y. 2011. Tinjauan Literatur tentang Ekstraksi Pelarut Titanium dalam Media Klorida. *Hidrometalurgi*. 10(3-4): 304-313.
- Zhang, Y., Shili, Z., Hao, D., Hongbin, Xu., Shaona, W., dan Yi, Zhang. 2009. Improved Precipitation of Gibbsite from Sodium Aluminate by Adding Methanol. *Hidrometallurgy*. 98(1): 38-44.