

**PENENTUAN KONDISI OPTIMUM EKSTRAKSI PELARUT UNTUK
MEMISAHKAN MANGAN DARI LARUTAN PELINDIHAN BUATAN
MENGUNAKAN ASAM ORGANOFOSFINAT (CYANEX 272) SEBAGAI
EKSTRAKTAN**

(Skripsi)

Oleh

**Andira Rahma Safitri
NPM 1817011056**



**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2024**

**PENENTUAN KONDISI OPTIMUM EKSTRAKSI PELARUT UNTUK
MEMISAHKAN MANGAN DARI LARUTAN PELINDIHAN BUATAN
MENGUNAKAN ASAM ORGANOFOSFINAT (CYANEX 272) SEBAGAI
EKSTRAKTAN**

Oleh

ANDIRA RAHMA SAFITRI

Skripsi

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

Pada

Jurusan Kimia

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



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
2024**

ABSTRAK

PENENTUAN KONDISI OPTIMUM EKSTRAKSI PELARUT UNTUK MEMISAHKAN MANGAN DARI LARUTAN PELINDIHAN BUATAN MENGGUNAKAN ASAM ORGANOFOSFINAT (CYANEX 272) SEBAGAI EKSTRAKTAN

Oleh

Andira Rahma Safitri

Meningkatnya produksi baja global mendorong peningkatan permintaan mangan, diperkirakan mencapai 23 juta ton pada tahun 2030 (ESDM). Mangan memiliki beragam aplikasi, antara lain pada industri baja, pigmen, las, pupuk, pestisida, keramik, elektronik, baterai, cat, pemutih, katalis, dan disinfektan. Ekstraksi pelarut, khususnya menggunakan *cyanex 272* merupakan metode termurah untuk memperoleh kembali mangan. Penelitian ini, dilakukan di Laboratorium Kimia Analisis dan Laboratorium Hidrometalurgi BRIN Tanjung Bintang (Mei-Agustus 2022). Metode pemisahan Mn dari larutan pelindihan buatan dengan cara ekstraksi pelarut menggunakan *cyanex 272* sebagai ekstraktan dan *kerosene* sebagai pelarut organik. Variabel ekstraksi pelarut meliputi konsentrasi, konsentrasi persen *cyanex 272*, dan variasi *cyanex 272* tersaponifikasi. Hasil penelitian menunjukkan kondisi optimum dicapai pada konsentrasi asam asetat 0,5 M (35,98% Mn), konsentrasi *cyanex 272* 40% (49,39% Mn), dan saponifikasi *cyanex 272* 5% (98,43% Mn).

Kata kunci: mangan, ekstraksi pelarut, *cyanex 272*, saponifikasi.

ABSTRACT

DETERMINATION OF OPTIMUM SOLVENT EXTRACTION CONDITIONS TO SEPARATE MANGANESE FROM ARTIFICIAL LEACHING SOLUTION USING ORGANOPHOSPHINIC ACID (CYANEX 272) AS AN EXTRACTANT

By

Andira Rahma Safitri

Increasing global steel production is driving increased demand for manganese, estimated to reach 23 million tons in 2030 (ESDM). Manganese has various applications, including in the steel, pigment, welding, fertilizer, pesticide, ceramic, electronics, battery, paint, bleach, catalyst and disinfectant industries. Solvent extraction, especially using cyanex 272 is the cheapest method to recover manganese. This research was carried out at the BRIN Tanjung Bintang Analytical Chemistry Laboratory and Hydrometallurgical Laboratory (May-August 2022). The method for separating Mn from an artificial leaching solution is by solvent extraction using cyanex 272 as an extractant and kerosene as an organic solvent. Solvent extraction variables include concentration, percent concentration of cyanex 272, and variations of saponified cyanex 272. The research results showed that optimum conditions were achieved at acetic acid concentration of 0.5 M (35.98% Mn), cyanex 272 concentration of 40% (49.39% Mn), and saponification of cyanex 272 5% (98.43% Mn).

Keywords: manganese, solvent extraction, cyanex 272, saponification.

Judul Skripsi

: **PENENTUAN KONDISI OPTIMUM EKSTRAKSI
PELARUT UNTUK MEMISAHKAN MANGAN
DARI LARUTAN PELINDIHAN BUATAN
MENGUNAKAN ASAM ORGANOFOSFINAT
(CYANEX 272) SEBAGAI EKSTRAKTAN**

Nama

: **Andira Rahma Safitri**

Nomor Pokok Mahasiswa

: **1817011056**

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

Dr. Mita Rilyanti, S.Si., M.Si.
NIP. 197205302000032001

MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

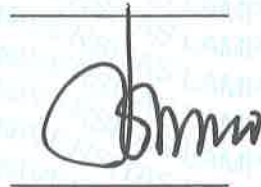
Ketua : **Prof. Dr. Drs. Hardoko Insan Qudus, SU.**



Sekretaris : **Erik Prasetyo, Ph.D.**



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



2. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam



Dr. Eng. Heri Satria, S.Si., M.Si.
NIDN 1971100120050011002

Tanggal lulus ujian skripsi: **17 September 2024**

PERNYATAAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Andira Rahma Safitri
Nomor Pokok Mahasiswa : 1817011056
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Perguruan tinggi : Universitas Lampung

Menyatakan dengan sebenar-benarnya dan sesungguhnya, bahwa skripsi saya yang berjudul **“Penentuan Kondisi Optimum Ekstraksi Pelarut untuk Memisahkan Mangan dari Larutan Pelindihan Buatan Menggunakan Asam Organofosfinat (Cyanex 272) sebagai Ekstraktan”** adalah benar karya saya sendiri, baik gagasan, hasil dan analisisnya. Selanjutnya saya juga tidak keberatan jika Sebagian atau seluruh data di dala, skripsi tersebut digunakan oleh dosen atau program studi untuk kepentingan publikasi, sepanjang nama saya disebutkan terdapat kesepakatan sebelum dilakukan publikasi.

Bandar Lampung, 28 April 2025

Menyatakan

10000
METERAI
TEMPEL
C2AMX190964136

Andira Rahma Safitri
NPM 1817011056

RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan di Purbalingga, Jawa Tengah pada tanggal 15 Januari 2000, sebagai anak pertama dari 3 bersaudara dari Bapak Deddy Setyawan dan Ibu Puji Lestari.

Pendidikan Taman Kanak-Kanak (TK) Karya Utama, Perumnas Way Kandis selesai pada tahun 2006, Sekolah Dasar (SD) diselesaikan di SD N 3 Perumnas Way kandis pada tahun 2012, Madrasah Tsanawiyah (MTs) di MTs N 2 Bandar Lampung selesai pada tahun 2015, Sekolah Menengah Atas (SMA) di SMA N 5 Bandar Lampung selesai pada tahun 2018.

Tahun 2018, penulis terdaftar sebagai mahasiswa Jurusan Kimia FMIPA Unila melalui jalur SBMPTN. Selama menjadi mahasiswa penulis aktif di organisasi Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMAKI), lalu pernah menjadi anggota Legislator Muda DPM U KBM Unila dan mengikuti organisasi BEM FMIPA Unila. Pada tahun 2021 penulis melakukan Praktik Kerja Lapangan (PKL) di Balai Pengawasan dan Sertifikasi Mutu Barang (BPSMB) Cut Mutia, Bandar Lampung. Tahun 2022 penulis melakukan penelitian yang menghasilkan skripsi di Badan Riset dan Inovasi Negara (BRIN) Tanjung Bintang.

SANWACANA

Puji Syukur penulis ucapkan kehadiran Allah SWT. karena atas rahmat dan hidayah-Nya skripsi ini dapat diselesaikan.

Skripsi dengan judul “Penentuan Kondisi Optimum Ekstraksi Pelarut untuk Memisahkan Mangan dari Larutan Pelindian Artifisial dengan Memanfaatkan Asam Organofosfinat (*Cyanex 272*) sebagai Ekstraktan” adalah salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana Kimia di Universitas Lampung.

Dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Drs. Hardoko Insan Qudus, SU. selaku pembimbing utama atas kesediaanya dalam memberikan bimbingan, saran dan kritik dalam proses penyelesaian skripsi ini;
2. Bapak Erik Prasetyo, Ph.D. selaku pembimbing kedua atas kesediaanya dalam memberikan bimbingan, saran dan kritik dalam proses penyelesaian skripsi ini;
3. Bapak Prof. Dr. Ir. Yandri A. S., M.S. selaku pembahas pada ujian skripsi ini;
4. Bapak Dr. Eng. Heri Satria, S.Si., M.Si. selaku Dekan FMIPA Unila.
5. Ibu Dr. Mita Rilyanti, S.Si., M.Si. selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA Unila;
6. Ibu Dr. Dian Herasari, M.Si. selaku Sekertaris Jurusan Kimia FMIPA UNILA dan Pembimbing Akademik;
7. Bapak Anggoro selaku Kepala Pusat Riset Pertambangan;
8. Bapak Anton dan Mba Widya Aryani, S.Si. Pusat Riset Pertambangan;
9. Seluruh Bapak dan Ibu dosen Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam yang telah memberikan seluruh ilmu dan pengalaman;
10. Keluarga besar dan kerabat yang tidak bisa disebutkan satu persatu terimakasih atas dukungan baik finansial, motivasi dan doanya;

11. Ka Rosalinda Yuliani S.Si., Annisah Nurfaizah Susanto S. Mat., Ramona Rahmawati S.Mat., Atikah Istikomah S.Kom., M.T., dan semua kakak juga teman-teman yang sudah mendukung juga memotivasi penulis dalam menyelesaikan perkuliahan ini;
12. Suamiku Ian Adha Ismail Lubis terimakasih selalu sabar mendampingi penulis dalam menyelesaikan skripsi dan perkuliahan ini.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan skripsi ini masih jauh dari kata sempurna dan masih terdapat kesalahan. Penulis juga berharap skripsi ini bisa bermanfaat bagi pembaca dan dapat digunakan dengan baik.

Bandar Lampung, 25 April 2025

Penulis

Andira Rahma Safitri

DAFTAR ISI

Halaman

DAFTAR TABEL.....	i
--------------------------	----------

DAFTAR GAMBAR.....	iii
---------------------------	------------

I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Tujuan Penelitian.....	4
1.3 Manfaat Penelitian.....	4
II. TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Bijih Mangan.....	5
2.2 Pengolahan bijih mangan	7
2.3 Hidrometalurgi	7
2.3.1 Langkah Dasar Hidrometalurgi	13
2.4 Pelindihan.....	14
2.5 Mangan Sulfat (MnSO_4)	15
2.6 Ekstraksi Pelarut.....	16
2.6.1 Faktor-Faktor yang Memengaruhi Ekstraksi	18
2.6.2 Metode Ekstraksi yang dapat digunakan untuk Mangan	18
2.7 Cyanex 272.....	20
2.8 ICP OES	21
2.8.1 Prinsip Dasar ICP-OES.....	24
2.8.2 Prosedur Kerja ICP-OES	24
III. METODE PENELITIAN.....	24
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	26
3.2 Alat dan Bahan.....	26
3.2.1. Alat.....	26
3.2.2. Bahan	26
3.3. Prosedur Penelitian.....	27
3.3.1. Variasi Konsentrasi Asam Asetat	27
3.3.2. Variasi Konsentrasi Cyanex 272.....	28
3.3.3. Pengaruh Saponifikasi.....	29

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN.....	32
4.1 Ekstraksi Pelarut Variasi Konsentrasi Asam Asetat	32
4.2 Ekstraksi Pelarut Variasi Konsentrasi <i>Cyanex</i> 272.....	33
4.3 Pengaruh Saponifikasi.....	35
SIMPULAN DAN SARAN	38
DAFTAR PUSTAKA	39
LAMPIRAN.....	44
Lampiran 1. Perhitungan dalam Membuat Larutan Artifisial Variasi Konsentrasi	45
Lampiran 2. Perhitungan % Ekstraksi Pelarut Variasi Konsentrasi.....	47
Lampiran 3. Perhitungan Variasi Konsentrasi Persen <i>Cyanex</i> 272.....	49
Lampiran 4. Perhitungan % Ekstraksi Pelarut Variasi Konsentrasi Persen <i>Cyanex</i> 272	51
Lampiran 5. Perhitungan Variasi dengan Organik Saponifikasi.....	54
Lampiran 6. Perhitungan % Ekstraksi Pelarut Variasi dengan <i>Cyanex</i> 272 Tersaponifikasi.....	57

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Komposisi larutan pada ekstraksi pelarut variasi konsentrasi persen <i>cyanex</i> 272	29
2. Faktor Pengenceran Variasi Konsentrasi Sebelum Ekstraksi	47
3. Hasil ICP-EOS Variasi Konsentrasi Sebelum Ekstraksi.....	47
4. Faktor Pengenceran Variasi Konsentrasi Sesudah Ekstraksi	48
5. Hasil % Ekstraksi Variasi Konsentrasi	48
6. Faktor Pengenceran Variasi Konsentrasi Persen <i>Cyanex</i> 272 Sebelum Ekstraksi (Percobaan 1 dan Percobaan 2)	51
7. Faktor Pengenceran Variasi Konsentrasi Persen <i>Cyanex</i> 272 Sebelum Ekstraksi (Percobaan 3).....	51
8. Hasil ICP-OES Variasi Konsentrasi Persen <i>Cyanex</i> 272 (Percobaan 1 dan Percobaan 2).....	51
9. Hasil ICP-OES Variasi Konsentrasi Persen <i>Cyanex</i> 272 (Percobaan 3).....	51
10. Faktor Pengenceran Variasi Konsentrasi Persen <i>Cyanex</i> 272 Setelah Ekstraksi (Percobaan 1 dan Percobaan 2)	52
11. Faktor Pengenceran Variasi Konsentrasi <i>Cyanex</i> 272 Setelah Ekstraksi (Percobaan 3).....	52
12. Hasil % Ekstraksi Variasi Konsentrasi Persen <i>Cyanex</i> 272 (Percobaan 1 dan Percobaan 2).....	53
13. Hasil % Ekstraksi Variasi Konsentrasi Persen <i>Cyanex</i> 272 (Percobaan 3) ...	53
14. Rata-Rata % Ekstraksi Variasi Konsentrasi Persen <i>Cyanex</i> 272	54

15. Faktor Pengenceran Variasi dengan <i>Cyanex</i> 272 Tersaponifikasi Sebelum Ekstraksi.....	57
16. Hasil ICP-OES Variasi dengan <i>Cyanex</i> 272 Tersaponifikasi Sebelum Ekstraksi.....	57
17. Faktor Pengenceran Variasi dengan <i>Cyanex</i> 272 Tersaponifikasi Setelah Ekstraksi.....	58
18. Hasil % Ekstraksi Pelarut Variasi dengan <i>Cyanex</i> 272 Tersaponifikasi.....	58

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Bijih mangan.....	6
2. Sebaran perizinan pertambangan di Indonesia.....	6
3. Daerah pengambilan sampel batuan mangan	7
4. Grafik permintaan mangan global sektor produksi baja	8
5. Grafik permintaan mangan global dalam bentuk paduan	9
6. Grafik permintaan mangan global sektor industri baterai.....	7
7. <i>General flowsheet</i> proses hidrometalurgi.....	11
8. <i>Flowsheet</i> hidrometalurgi tipikal untuk persiapan mangan sulfat monohidrat.	12
9. Prinsip proses ekstraksi cair-cair/pelarut	16
10. Struktur <i>cyanex</i> 272.....	21
11. Komponen utama dan tata letak instrumen ICP-OES.....	23
12. ICP-OES BRIN Tanjung Bintang	23
13. Grafik pengaruh variasi konsentrasi asam asetat terhadap perolehan mangan (Mn).	32
14. Grafik pengaruh variasi konsentrasi <i>cyanex</i> 272 terhadap perolehan mangan (Mn).	34
15. Grafik pengaruh saponifikasi dalam perolehan Mn	35
16. Larutan artifisial mangan.	60
17. Larutan artifisial Mn yang sudah diatur pHnya.	60
18. Alat untuk pengenceran sebelum di analisis dengan instrumen ICP-OES.	61
19. Fase organik dari ekstraksi pelarut variasi konsentrasi asam asetat.	61
20. Sampel dianalisis dengan Instrumen ICP-OES.....	61

21. Sampel diekstraksi dengan metode ekstraksi pelarut.....	62
22. Fase organik dari variasi konsentrasi persen <i>cyanex</i> 272 pada Percobaan 1 dan Percobaan 2.....	62
23. Fase organik dari variasi konsentrasi persen <i>cyanex</i> 272 pada Percobaan 3. .	62
24. Fase organik dari larutan <i>cyanex</i> 272 tersaponifikasi.....	63
25. Hasil ekstraksi pelarut dengan variasi pengaruh saponifikasi.....	63
26. Analisis sampel hasil ekstraksi pelarut dengan ICP-OES.....	63

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Mangan (Mn) merupakan komponen utama dalam pembuatan baja paduan bersama dengan logam besi. Pada industri baja Mn memiliki sifat khusus di banding dengan logam lain yang berhubungan dengan kekerasan, ketahanan korosi, dan lain-lain. Selain itu Mn juga digunakan dalam industri pigmen, las, pupuk, pestisida, keramik, elektronik, industri baterai, cat, sebagai oksidan untuk pembersih, pemutih, katalis, dan desinfeksi. Mangan adalah unsur penting bagi manusia dan makhluk hidup lainnya dan terjadi secara alamiah pada banyak sumber makanan (Eaton *and* Baird, 2005). Pada tahun 2020 Afrika Selatan memiliki cadangan dan produksi Mn terbesar dunia, sedangkan Cina negara dengan impor Mn terbesar dunia. Indonesia memiliki cadangan sumber daya yang tidak begitu besar menurut badan geologi tahun 2020 hanya sebesar 3,8% dengan berat 49,6 juta ton dengan total cadangan dunia sebanyak 1,3 M ton, tetapi bijih mangan Indonesia (khususnya NTT) termasuk kualitas No.1 dunia. Sumber daya mangan di Indonesia terdapat pada daerah Sumatra, Jawa, Kalimantan, Sulawesi, Maluku, dan Nusa Tenggara. Cadangan bijih mangan sebagian besar terdapat di Nusa Tenggara yaitu sebesar 77% (Kementerian ESDM, 2021).

Proses mengekstraksi logam dari bijihnya dan memurnikannya disebut proses metalurgi. Pemrosesan metalurgi bijih meliputi konsentrasi bijih, konversi konsentrat menjadi oksida, dan pemurnian logam. Konsentrasi bijih dapat dilakukan dengan dua cara, dengan metode fisik (pemisahan magnetik, pelindihan hidrolis, dan flotasi buih) atau metode kimia (pelindihan). Konversi konsentrat menjadi oksida dapat dilakukan dengan pemanggangan atau kalsinasi, sedangkan penyulingan logam dilakukan dengan pencairan, elektrolisis, atau kadang-kadang

distilasi. Berbagai jenis metalurgi adalah *pyrometallurgy*, *biometallurgy/bioleaching*, dan *hydrometallurgy* (Liew, 2008)

Setelah mineral ditambang dari bumi, selanjutnya mineral akan diubah kebentuk logamnya. Proses *mineral dressing* atau teknik benefikasi telah dikembangkan untuk memisahkan mineral yang berharga dari unsur yang tidak diinginkan, sebelum proses *melting*. Proses *mineral dressing* melibatkan dua tahap yaitu *mineral dressing* adalah pengurangan ukuran (*comminution*) *lumpore* yang telah di *recovery* dari tambang menjadi partikel yang berukuran serupa dengan ukuran Kristal atau butiran dari mineral yang di *recovery*. Setelah operasi penentuan ukuran selesai, mineral dipisahkan dari *gangue* yang tidak terikat dan mineral logam yang berbeda dipisahkan satu sama lain menggunakan berbagai teknik yang bergantung pada perbedaan fisik atau kimiawi antarjenisnya (Bodsworth, 2018).

Pengolahan bijih mineral dapat dilakukan dengan cara pelindihan, pelindihan dapat didefinisikan sebagai proses ekstraksi senyawa utama dari padatan yang dapat larut dari suatu larutan. Secara lebih luas, pelindihan diartikan sebagai proses pelarutan selektif mineral atau bijih dengan bantuan suatu reagen kimia tertentu sebagai pelarut untuk memisahkan unsur yang diinginkan dari pengotornya. Hanya unsur yang diinginkan yang akan larut dengan reagen kimia. Dengan demikian, pelindihan bertujuan untuk menghilangkan komponen yang menarik dari partikel fase padat ke dalam larutan yang kemudian dapat digunakan untuk proses lebih lanjut (Bramantyo, 2014).

Pada proses pemisahan dan pemurnian diperlukan pengetahuan dan keterampilan. Terutama jika memisahkan komponen dengan kadar yang sangat kecil. Untuk tujuan tersebut ilmu kimia telah dikembangkan untuk menjelaskan berbagai cara pemisahan. Dari pemisahan sederhana yang sering dilakukan sehari-hari sampai metode pemisahan dan pemurnian yang kompleks (Bahti, 1998). Campuran adalah satu contoh materi yang tidak murni, yaitu bukan sebuah unsur atau senyawa. Campuran dapat berupa campuran homogen dan heterogen. Campuran homogen (larutan) adalah campuran unsur-unsur dan atau senyawa yang mempunyai susunan seragam. Selain itu, campuran merupakan penggabungan zat

tunggal atau lebih yang semua partikelnya berubah merata sehingga membentuk satu fase (Petrucchi, 1987).

Ekstraksi pelarut memiliki kelebihan seperti metode termurah dan paling banyak cocok untuk memperoleh kembali mangan dan logam lainnya. Secara umum, ekstraksi pelarut mangan menggunakan berbagai ekstrakten telah dilakukan dari media asam atau asam lemah. Beberapa ekstraksi dibuat menggunakan ekstrakten berbasis fosfor. Ekstraksi Mn(II) dari sulfat dengan menggunakan garam natrium HDEHP, PC 88C, dan *cyanex* 272 di *kerosene*. Pemisahan kotoran mangan dari nikel dan seng dari cairan pelindihan kobalt adalah tujuan studi ekstraksi mangan yang paling umum (Devi *et al.*, 2000). Ekstraksi Mn(II) dengan garam natrium *cyanex* 272 5,0% untuk mangan. Teknik ekstraksi pelarut menggunakan *cyanex* 272 sebagai ekstrakten telah diselidiki untuk pemisahan selektif nilai logam, khususnya seng dan mangan dari larutan sulfat (Salgado, 2003).

Pada penelitian ini akan digunakan metode ekstraksi pelarut dengan menggunakan fase organik (*kerosene* dan ekstrakten *cyanex* 272) dengan variasi konsentrasi asam asetat dan konsentrasi ekstrakten, serta dengan dilakukannya saponifikasi pada ekstrakten *cyanex* 272 menggunakan amonia (NH₄OH) untuk diambil fase organiknya dalam ekstraksi pelarutnya. Pemisahan mangan diambil dari larutan buatan menggunakan Mangan sulfat (MnSO₄), Besi(II) sulfat (FeSO₄), Magnesium sulfat (MgSO₄), asam tanat (C₇₆H₅₂O₄₆), dan asam asetat (CH₃COOH) setelah itu dianalisis menggunakan instrumen ICP-OES. Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Analisis dan Laboratorium Hidrometalurgi Pusat Riset Teknologi Pertambangan, Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN).

1.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Mendapatkan hubungan antara variabel ekstraksi pelarut terhadap persen perolehan Mn yang dilanjutkan pada penentuan kondisi optimum.
2. Mendapati berbagai pengaruh variabel ekstraksi pelarut untuk mencari kondisi optimum ekstraksi meliputi konsentrasi asam asetat, konsentrasi *cyanex* 272 dan pengaruh saponifikasi.

1.3 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memberikan informasi tentang hasil penentuan kondisi optimum ekstraksi pelarut untuk memisahkan Mn dari larutan pelindihan buatan untuk memperoleh unsur Mn yang terpisah dari unsur logam lain.

II. TINJAUAN PUSTAKA

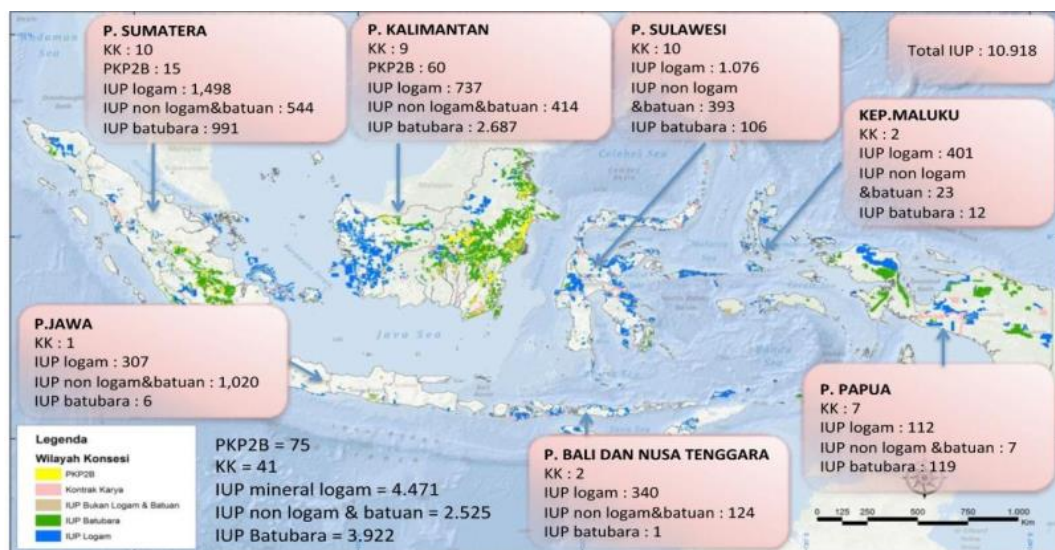
2.1 Bijih Mangan

Bijih mangan merupakan logam yang reaktif terhadap oksigen sehingga unsur ini tidak ditemukan dalam keadaan bebas di alam. Dalam keadaan murni, logam mangan berwarna putih seperti perak, sangat keras tetapi mudah patah. Logam mangan mudah teroksidasi oleh udara dengan tingkat oksidasi yang bervariasi yaitu dari +2 hingga +7. Salah satu sifat terpenting senyawa mangan adalah reaksi reduksi oksidasi (redoks). Mangan juga bereaksi dengan air dan membebaskan gas hidrogen serta mudah larut dalam larutan asam membentuk ion mangan(II). Mangan memiliki berbagai tingkat oksidasi, sehingga unsur ini dapat ditemukan dalam lebih dari 300 jenis mineral. Dari jumlah tersebut, ada 12 jenis mineral yang memiliki nilai ekonomi dan diperdagangkan. Beberapa diantaranya adalah MnO_2 (*pirolusit*), Mn_2O_3 (*braunit*), $(\text{FeMnZn})\text{O}$ (*franklinit*), $\text{BaMn}_9\text{O}_{16}(\text{OH})_4$ (*psilomelan*), Mn_3O_4 (*hausmanit*), $\text{MnO}(\text{OH})$ (*manganit*), dan MnCO_3 (*rodokrosit*) (Svehla, 1985). Bijih mangan (MnO_2) memiliki bentuk seperti serbuk hitam yang sangat banyak manfaatnya, antara lain dipakai untuk pewarna gelas, pelapis hitam, pengering dalam cat hitam dan sebagai oksidator dalam sel baterai kering. Pada baterai MnO_2 dicampur dengan NH_4Cl dan ZnCl_2 dalam air dan ditambah tepung kanji agar diperoleh medium pasta yang kental sebagai perekat untuk menghindari kebocoran. Campuran ini juga berfungsi sebagai media elektrolit kering, dibungkus dengan lembaran Zn yang berfungsi sebagai anode sedangkan di dalamnya (bagian tengah) ditanamkan sebatang karbon sebagai katode (Sugiyarto dkk., 2010). Bijih mangan dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Bijih mangan

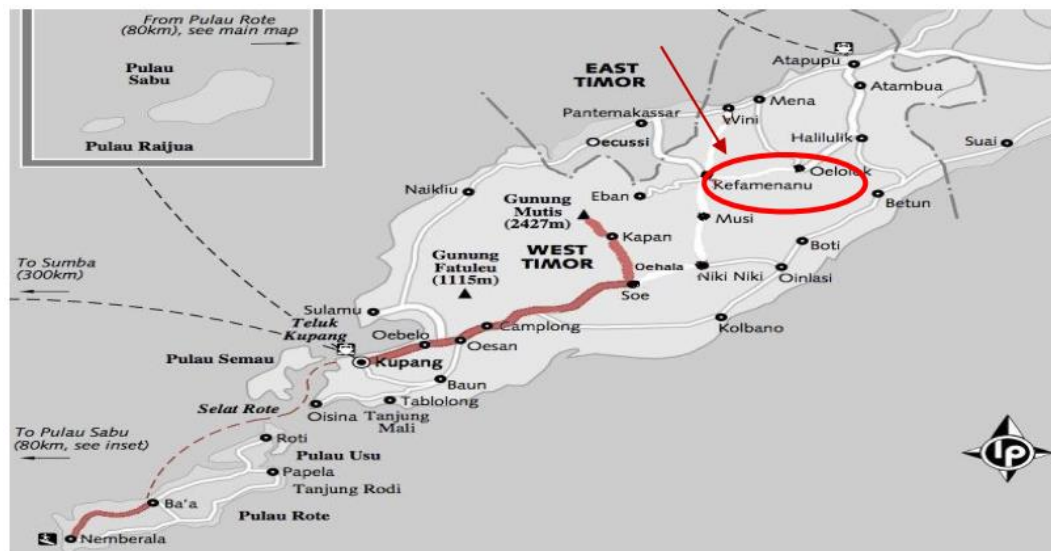
Sebaran mangan di wilayah Indonesia cukup memberi potensi untuk dijadikan sebagai daerah penambangan. Hal ini dapat dibuktikan dengan adanya peta distribusi perizinan bahan tambang di Indonesia (Hakim dkk, 2012) yang disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Sebaran perizinan pertambangan di Indonesia (Ditjen Minerba, 2014).

Salah satu wilayah yang memiliki penyebaran mangan cukup banyak adalah Provinsi Nusa Tenggara Timur. Kepulauan Nusa Tenggara merupakan tempat ditemukannya formasi pra-tercier terbatas di Pulau Timor dan Sumbawa sedangkan pulau-pulau lainnya belum diketahui adanya singkapan pra-tercier. Pulau Timor yang meliputi wilayah Timor Tengah Utara (TTU) termasuk dalam

tipe pegunungan kelopak di mana intensitas tektoniknya cukup aktif. Dengan struktur geologis yang demikian, memberikan dampak pada sebaran batuan dan mineral terutama mangan. Oleh karena itu mineral mangan merupakan ikon Nusa Tenggara Timur yang selama ini diekspor dalam bentuk bahan mentah ke luar negeri. Wilayah Kabupaten Timor Tengah Utara (TTU) seperti yang disajikan pada Gambar 3 merupakan daerah pengambilan sampel bijih mangan (Ramli dkk, 2002).



Gambar 3. Daerah pengambilan sampel batuan mangan (Ditjen Minerba, 2014).

2.2 Pengolahan bijih mangan

Prosedur pengolahan logam dari bijihnya melewati tiga tahapan, yaitu pemekatan bijih, ekstraksi logam dari bijihnya termasuk reduksi logam dan pemurnian (*refining*) logam (Sugiyarto dkk., 2010).

A. Pemekatan

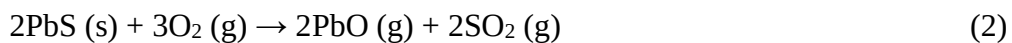
Pada tahap ini mineral dipisahkan semaksimal mungkin dari batu-batuan yang tidak diinginkan. Tahapan ini dilakukan dengan penggerusan bijih menjadi pecahan-pecahan yang lebih kecil, kemudian pemisahan dilakukan dengan metode flotasi (*flotation*).

B. Ekstraksi

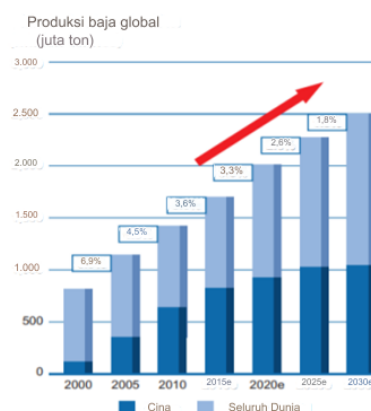
Ekstraksi logam dari bijih pekat melibatkan proses reduksi logam dari tingkat oksidasi positif menjadi logam bebas. Sebelum reduksi, biasanya diperlukan beberapa perlakuan lain seperti proses pelengkatan (*sintering*), yaitu suatu pemanasan bijih lembut tanpa pelelehan untuk memperoleh bijih yang lebih besar ukurannya atau kalsinasi, yaitu pemanasan bijih karbonat atau oksida untuk membebaskan gas karbon dioksida, misalnya:



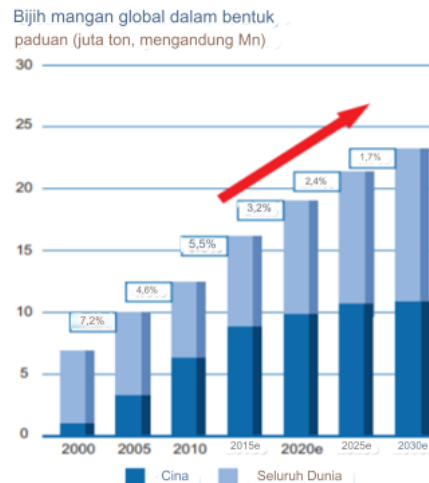
Selain itu dapat juga dilakukan pemanggangan (*roasting*), yaitu suatu proses pemanasan dalam oksigen atau udara di bawah titik leleh bijih yang biasanya dilakukan pada bijih sulfida untuk memperoleh oksidanya, misalnya:



Proses ekstraksi, reduksi dan pemurnian mineral/logam secara umum dibagi dalam tiga macam metalurgi yaitu pirometalurgi, elektrometalurgi dan hidrometalurgi. Pirometalurgi melibatkan reaksi kimia pada temperatur tinggi. Misalnya dalam *smelting* (peleburan atau pelelehan), reduksi mineral menghasilkan lelehan logam yang dapat dipisahkan dari batuan yang tak diinginkan. Pada proses reduksi biasanya dipakai karbon atau logam lain. Elektrometalurgi merupakan suatu proses reduksi mineral atau pemurnian logam dengan menggunakan energi listrik.



Gambar 4. Grafik permintaan mangan global sektor produksi baja (Kementerian ESDM, 2021).



Gambar 5. Grafik permintaan mangan global dalam bentuk paduan (Kementerian ESDM, 2021).

Berdasarkan grafik pada Gambar 4 permintaan mangan global meningkat dari tahun 2000 seiring dengan peningkatan produksi baja. Konsumsi mangan dalam setiap ton baja mengalami peningkatan dari 0,69% menjadi 0,75% dari rentang tahun 2010-2015. Permintaan baja meningkat sebesar $\pm 5,2\%$ per tahun. Permintaan mangan untuk paduan baja pada Gambar 5 mencapai 23 juta ton pada tahun 2030 (Kementerian ESDM, 2021).



Gambar 6. Grafik permintaan mangan global sektor industri baterai (Kementerian ESDM, 2021).

Permintaan mangan diperkirakan akan meningkat secara signifikan pada 5 tahun kedepan pada Gambar 6 seiring dengan rencana pengembangan industri baterai

dengan bahan baku Mangan (*Nickel Manganese Cobalt Oxide* dan *Lithium Manganese Oxide*). Total permintaan mangan untuk industri baterai pada tahun 2040 mencapai angka 1 juta MT (Kementerian ESDM, 2021).

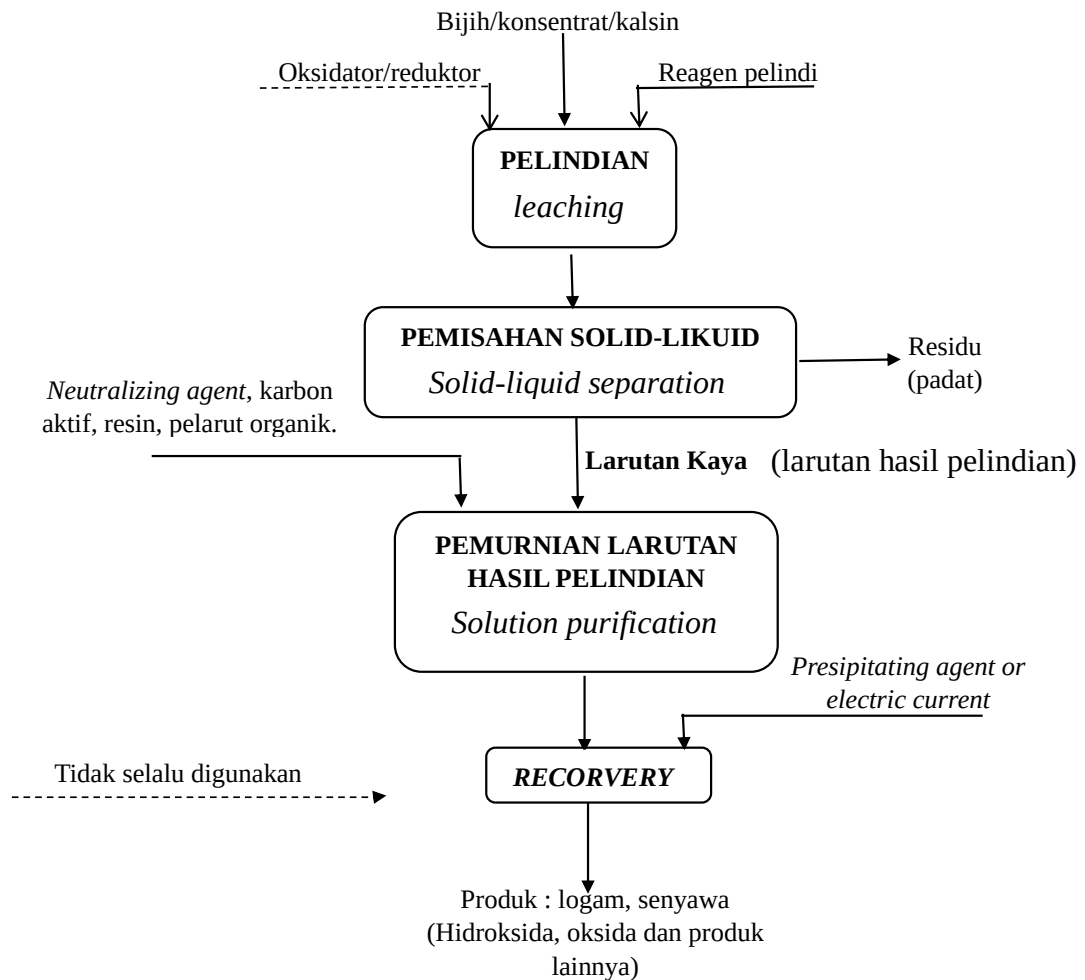
2.3 Hidrometalurgi

Hidrometalurgi merupakan istilah umum untuk proses yang melibatkan air dalam ekstraksi dan reduksi logam. Pada proses pelindihan (*leaching*) logam, senyawanya akan terlarut dan lepas dari bijihnya atau langsung keluar dari endapan bijihnya, sehingga terbentuk larutan logam tersebut dalam air. Larutan ini selanjutnya dimurnikan dan setelah itu senyawa logam murni dapat direduksi langsung menjadi logamnya, sedangkan jika yang terbentuk berupa endapan maka dapat dipisahkan dengan penyaringan.

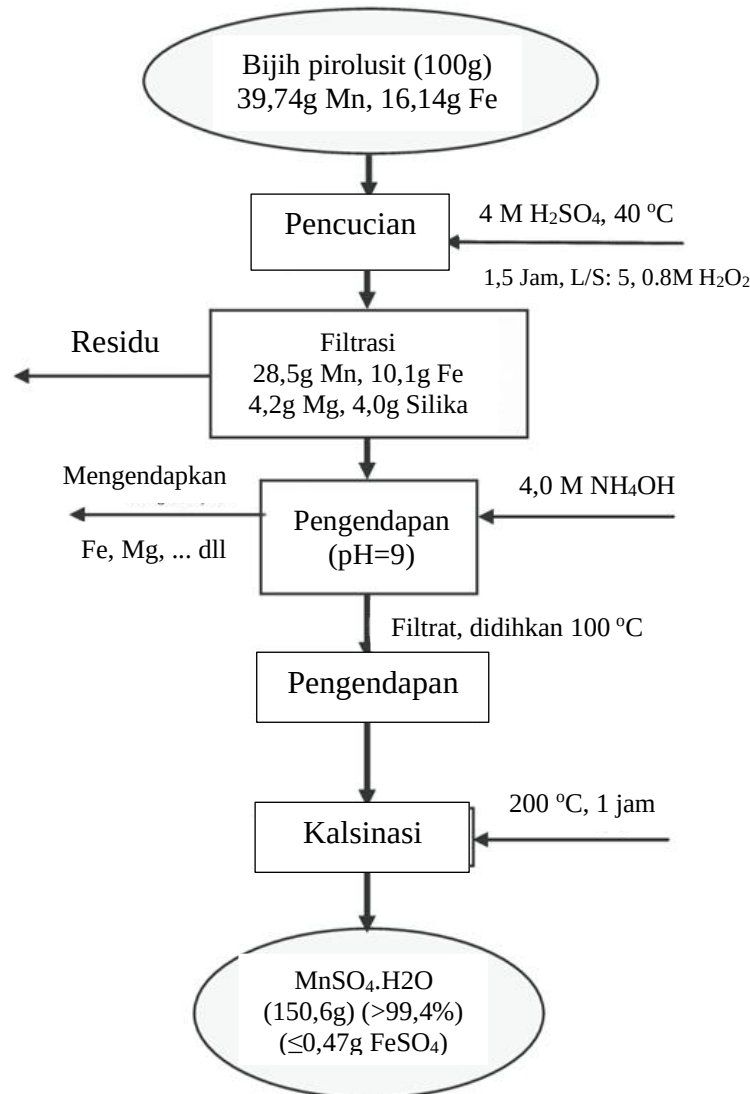
Proses pemurnian bijih mangan yang berasal dari mineral mangan perlu dilakukan secara hidrometalurgi. Pelindihan secara reduktif dalam pelarut asam sulfat (H_2SO_4) dengan serbuk gergaji sebagai reduktor merupakan salah satu proses secara hidrometalurgi untuk mendapatkan logam mangan dalam pelarut asam sulfat. Konsentrasi serbuk gergaji dan waktu pelindihan menjadi parameter utama. Semakin tinggi konsentrasi, maka jumlah mangan yang larut semakin banyak dan waktu kontak yang berlebihan antara pelarut dengan bijih dapat menyebabkan peningkatan persentase pengotor yang ada dalam larutan.

Proses hidrometalurgi melibatkan penghilangan logam dari berbagai jenis bijih, konsentrat dan limbah produk dengan menggunakan larutan berair yang mengandung reagen kimia yang berbeda. Proses tersebut ditunjukkan pada Gambar 7 (Bazhko, 2009). Proses ini umumnya mencakup unit operasi berikut pemanggangan (tidak selalu), pencucian dengan asam, basa atau air, penghilangan pengotor seperti besi, proses pemisahan dan pemulihan, serta pemurnian logam yang diperoleh kembali (Haghshenas *et al.*, 2007). Dalam *flowsheet* hidrometalurgi tipikal untuk persiapan mangan sulfat monohidrat dari bijih mangan pada Gambar 8. Bijih mangan dihancurkan, ditumbuk, dan diayak. Diikuti dengan pencucian menggunakan asam yang sesuai, residu yang tercuci selanjutnya dipisahkan dari cairan menggunakan filter. Kapur ditambahkan untuk

menghilangkan kotoran lebih lanjut. Cairan murni setelah penghilangan gipsum diuapkan dan dikristalkan untuk membentuk mangan sulfat monohidrat (Hariprasad *et al.*, 2009).



Gambar 7. *General flowsheet* proses hidrometalurgi (Mubarok, Z., 2020).



Gambar 8. Flowsheet hidrometalurgi tipikal untuk persiapan mangan sulfat monohidrat (Hariprasad et al., 2009).

Teknik pemrosesan hidrometalurgi yang inovatif untuk residu proses industri seng dan mangan umumnya mengurangi proses pemanggangan konvensional diadopsi untuk pembuatan mangan dioksida elektrolitik (EMD)/mangan dioksida kimia (CMD) dari bahan manganiferous yang terjadi secara alami. Lembar aliran diadopsi untuk pembuatan EMD dan CMD dari pirolusit melibatkan pemanggangan-reduksi, pencucian, pemurnian, dan elektrolisis untuk mendapatkan EMD dan pengendapan, pencucian, kalsinasi dan pengeringan untuk mendapatkan CMD-tipe 2. Namun, perawatan bahan-bahan ini menghadapi kesulitan tertentu. Kesulitan utama ialah penggunaan bijih bersih berkadar tinggi

75% (MnO_2), efisiensi pemulihan di bawah 80%, prosesnya yang memerlukan pengukuran pengendalian polusi tertentu, serta proses pemanggangan reduksi tidak efisien energi (Nealson *and* Saffarini, 1994).

Untuk mengatasi kesulitan tersebut, metode lain yang diterapkan pada kadar pirolusit yang berbeda, dan hasilnya menunjukkan bahwa tidak perlu menggunakan proses reduksi tinggi. Kekuatan dari teknik ini terletak pada kesesuaian untuk mengekstrak mangan dari berbagai tingkat pirolusit dan menghasilkan kualitas MnO kelas baterai yang dibutuhkan. Selanjutnya, larutan yang dihasilkan dapat digunakan untuk produksi logam mangan elektrolit lebih lanjut. Lembar aliran yang disederhanakan dikembangkan untuk pembuatan EMD dan CMD dari bahan bantalan pirolusit dan manganiferous dari pabrik pertambangan elektro seng lumpur anoda (Kirk-Othmer, 1983). Hidrometalurgi memberikan beberapa keuntungan antara lain:

1. Bijih tidak harus dipekatkan melainkan hanya dihancurkan menjadi bagian-bagian lebih kecil.
2. Pemakaian batu bara dan cokes pada pemanggangan bijih dan sekaligus sebagai reduktor dalam jumlah besar dapat dihilangkan.
3. Polusi atmosfer oleh hasil samping pirometalurgi sebagai belerang dioksida, arsenik(III) oksida dan debu tungku dapat dihindarkan.
4. Untuk bijih-bijih kadar rendah (*lower grade*) metode ini lebih efektif.

2.3.1 Langkah Dasar Hidrometalurgi

Proses sebenarnya ekstraksi logam dari bijih tergantung pada sifat bijih dan logam. Tidak ada metode pengkonsentrasian universal untuk ekstraksi logam termasuk mangan. Berikut langkah-langkah umum dalam proses metalurgi: (Hariprasad *et al.*, 2009)

- A. Pertambangan adalah proses mengeluarkan bijih dari tambang, ketika bijih terjadi di dekat permukaan bumi dan dapat langsung digali.

- B. Penumpasan adalah bijih yang diekstraksi dalam bongkahan besar. Sangat penting untuk memecahnya menjadi potongan-potongan kecil.
- C. Menggiling adalah bijih yang sudah dihancurkan kemudian akhirnya digiling menjadi bubuk halus di pabrik stempel atau *pulveriser*.

2.4 Pelindihan

Ekstraksi padat-cair atau disebut juga pelindihan adalah transfer difusi komponen terlarut dari padatan ke dalam pelarutnya. Proses ini merupakan proses yang bersifat fisik karena komponen terlarut dikembalikan lagi pada keadaan semula tanpa mengalami perubahan kimiawi (Basset, 1994). Umumnya, larutan cair yang digunakan dalam pelindihan adalah air, asam sulfat, asam klorida, dan asam sianida (BAPEDAL, 2003). Dalam proses hidrometalurgi, pelindihan merupakan proses membersihkan larutan dari pengotor tidak diinginkan yang ikut terlarut pada proses pelindihan (Sudarsono, 1987). Ekstraksi dari bahan padat dapat dilakukan jika bahan yang diinginkan dapat larut dalam larutan pengekstraksi. Ekstraksi akan dilakukan berulang-ulang apabila padatan yang larut dalam pelarutnya hanya sedikit (Basset, 1994). Faktor-faktor yang memengaruhi laju pelindihan adalah preparasi sampel, waktu pelindihan, kuantitas pelarut, konsentrasi pelarut, jenis pelarut, dan suhu pelindihan (Arsyad, 2001). Setelah dilakukan pelindihan, ada beberapa cara untuk mengambil produk akhir yang diinginkan. Umumnya logam diperoleh dengan cara *elektrowinning* dari larutannya (Sudarsono, 1987) atau dengan pengendapan (presipitasi) kimiawi (BAPEDAL, 2003).

Proses pelindihan mangan dilakukan dengan cara hidrometalurgi. Awalnya, pelindihan mangan digunakan dengan cara mengubah batuan mangan atau sumber mangan menjadi ferromangan dan silikon mangan. Pembuatan ferromangan diproduksi dengan menggunakan tanur tiup dan kokas atau arang kayu sebagai reduktor.

Tetapi cara ini lambat laun ditinggalkan karena faktor lingkungan dan efisiensi pengerjaan yang kurang baik (Zhang, 2007). Hingga saat ini penelitian dilakukan untuk mengekstraksi logam mangan melalui pelindihan reduktif dengan berbagai jenis reduktor. Umumnya senyawa mangan merupakan senyawa yang stabil, baik dalam kondisi asam atau basa. Sehingga, proses pelindihan reduktif dalam media larutan asam dengan penambahan reduktor merupakan cara pengolahan sumber mangan (Zhang, 2007). Penelitian pelindihan sumber mangan berkembang menggunakan berbagai macam pelarut seperti asam sulfat (Das, 1982) dengan tambahan reduktor seperti asam oksalat (Yuanbo, 2013). Beberapa parameter proses yang perlu diteliti meliputi konsentrasi media asam, kecepatan pengadukan, suhu, dan waktu pelindihan. Parameter tersebut dapat digunakan sebagai nilai pengolahan mangan yang ekonomis dan efisien.

Beberapa proses menunjukkan untuk melindihkan (*leaching*) mangan dari padatan kaya mangan diperlukan asam dan agen pereduksi untuk mengubah bentuk tidak larut (Mn^{4+}) menjadi larut dalam larutan (Mn^{2+}), terutama larutan asam (De Michels *et al.*, 2009). Mangan oksida direduksi dari biloks yang lebih besar menuju biloks yang lebih rendah seperti reaksi (3) (Cheng *et al.*, 2009).

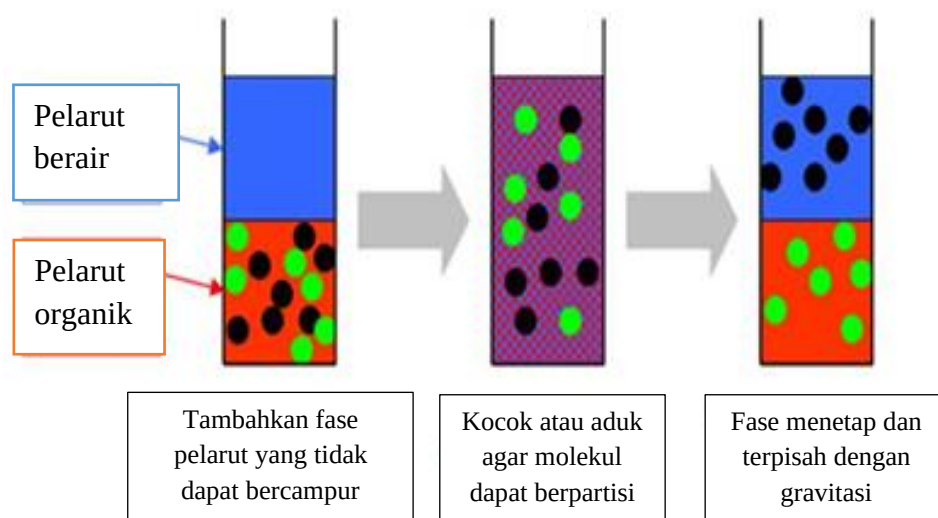


2.5 Mangan Sulfat ($MnSO_4$)

Mangan ditemukan oleh Johann Gahn pada tahun 1774 di Swedia. Mangan adalah unsur kimia dengan nomor atom 25 dan memiliki simbol Mn. Dalam keadaan normal, mangan memiliki bentuk padat. Logam mangan berwarna putih keabu-abuan. Mangan termasuk logam berat dan sangat rapuh dan mudah mengalami oksidasi. Mangan termasuk golongan transisi dengan titik lebur yang tinggi sekitar 1.250 °C. Mangan cukup elektropositif dan mudah melarut dalam asam bukan pengoksidasi (Sudianto, 2011). Salah satu senyawa mangan adalah mangan(II) sulfat dengan rumus kimia $MnSO_4$, merupakan senyawa berwarna merah muda dan memiliki berat molekul 151 gram/mol. Mangan(II) sulfat bersifat tidak mudah terbakar, mempunyai titik leleh 7000 °C, tidak volatil, dan mudah larut dalam air dingin maupun air panas (MSDS, 2003).

2.6 Ekstraksi Pelarut

Ekstraksi pelarut memanfaatkan perbedaan kelarutan suatu zat terlarut dalam dua pelarut yang tidak saling campur untuk memisahkannya. Metode ini efisien dan efektif memisahkan zat organik maupun anorganik, baik dalam skala makro maupun mikro. Prosesnya melibatkan pemindahan ion logam dari fase air ke fase organik (pelarut organik). Singkatnya, ekstraksi adalah pemisahan suatu komponen dari campurannya dengan memanfaatkan pelarut yang tidak bercampur dengan air, ilustrasi proses ekstraksi dapat dilihat pada Gambar 9 sehingga komponen target berpindah ke pelarut tersebut (Purwani dkk., 2008).



Gambar 9. Prinsip proses ekstraksi cair-cair/pelarut (Purwani dkk, 2008).

Metode pemisahan, baik preparatif maupun analitik, memanfaatkan prinsip distribusi zat terlarut antara dua pelarut yang tidak saling campur. Ekstraksi pelarut, yang menggunakan peralatan sederhana seperti corong pisah, merupakan metode pemisahan yang umum digunakan berdasarkan prinsip ini. Prosesnya melibatkan pemisahan zat terlarut dalam pelarut A dengan menambahkan pelarut B. Zat terlarut akan terdistribusi di antara kedua pelarut tersebut hingga mencapai kesetimbangan. Konsentrasi zat terlarut pada kedua pelarut dalam keadaan setimbang mengikuti Hukum Distribusi Nernst.

Koefisien distribusi ditunjukkan pada Persamaan 4:

$$Kd = \frac{C_o}{C_a} \quad (4)$$

Keterangan:

Kd : Koefisien distribusi

C_o : Konsentrasi zat terlarut pada pelarut organik

C_a : Konsentrasi zat terlarut pada pelarut air

Dari nilai koefisien distribusi dilihat dari Persamaan 4 tersebut dapat menentukan faktor pisah (FP) dari unsur satu dengan unsur lainnya. Faktor pisah digunakan sebagai ukuran keberhasilan suatu proses ekstraksi dan mengetahui kondisi optimum ekstraksi. Faktor pisah (FP) merupakan perbandingan antara koefisien distribusi suatu unsur dengan koefisien distribusi unsur yang lainnya. Ekstraksi merupakan metode pemisahan yang didasarkan atas perbedaan kelarutan suatu zat terlarut dalam pelarut (Handini dkk., 2019).

Persamaan 5 untuk memperoleh FP adalah:

$$FP = \frac{Kd_1}{Kd_2} \quad (5)$$

Keterangan:

Kd_1 : Koefisien distribusi unsur 1

Kd_2 : Koefisien distribusi unsur 2

Efisiensi proses ekstraksi (Persen ekstraksi) dapat dinyatakan dengan persen zat terlarut yang terekstrak, yang dapat diperoleh dengan persamaan 6 sebagai berikut:

$$\text{Persen Ekstraksi} = \frac{M_x}{M} \times 100\% \quad (6)$$

Keterangan:

M_x : Massa terekstrak

M : Massa umpan mula-mula

E : Efisiensi ekstraksi (%)

(Purwani dkk., 2008).

2.6.1 Faktor-Faktor yang Memengaruhi Ekstraksi

Berikut adalah faktor-faktor yang memengaruhi proses ekstraksi: (Purwani dkk., 2008)

- a. Jenis pelarut
Jenis pelarut menentukan senyawa yang terekstrak, jumlah zat terlarut, dan kecepatan proses.
- b. Suhu
Peningkatan suhu mempercepat kinetika ekstraksi dan meningkatkan kelarutan zat terlarut, sehingga difusi dan kecepatan ekstraksi meningkat. Namun, perlu dipertimbangkan potensi kerusakan material pada suhu tinggi.
- c. Konsentrasi pelarut dan bahan baku
Konsentrasi pelarut dan bahan baku yang tinggi meningkatkan jumlah senyawa terlarut dan laju ekstraksi.
- d. Pengadukan
Pengadukan mempercepat reaksi antara pelarut dan zat terlarut dengan meningkatkan difusi dan perpindahan material, sekaligus mencegah pengendapan.
- e. Lama waktu ekstraksi
semakin lama waktu ekstraksi, semakin banyak senyawa yang terekstrak karena kontak antara zat terlarut dan pelarut berlangsung lebih lama.

2.6.2 Metode Ekstraksi yang dapat digunakan untuk Mangan

Hariprasad *et al* (2009) melakukan penelitian dalam reaktor gelas 250 mL yang disimpan di atas piring panas keramik dengan sistem pengadukan magnet. Reaktor dilengkapi dengan kondensor refluks. Awalnya, jumlah asam sulfat pekat yang diperlukan dicampur secara menyeluruh dengan jumlah kertas parut yang ditimbang dan *pulp* tersebut dipindahkan ke bubuk bijih dengan densitas *pulp* tetap. Campuran total dipanaskan hingga suhu yang telah ditentukan dan diaduk selama 8 jam. Sampel dikumpulkan pada interval waktu yang berbeda. Analisis mangan dilakukan secara volumetrik dengan titrasi EDTA menggunakan indikator

thymolthalexone. Unsur-unsur minor dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom. Hasil dalam eksperimen tersebut adalah kertas bekas dapat bertindak sebagai agen pereduksi yang sangat baik untuk ekstraksi mangan dari bijih kelas rendah/menengah. Ekstraksi mangan lebih dari 90% dapat diperoleh dengan pelindihan bijih pada suhu 90°C, selama 8 jam dalam media asam sulfat. Dengan variasi temperatur laju pelindihan meningkat. Peningkatan konsentrasi asam meningkatkan pemulihan mangan. Ekstraksi mangan yang tinggi (93,1%) diperoleh pada kondisi berikut: densitas *pulp* 10%, waktu 8 jam, asam sulfat 5% (v/v), suhu 90°C dan konsentrasi reduktan terhadap bijih 0,5 M. Larutan pelindihan diperkaya melalui daur ulang, dimurnikan dan diuapkan untuk mendapatkan $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ murni tinggi.

Hereijgers *et al* (2016) melakukan penelitian meliputi pembuatan MMC, ekstraksi dan pengukuran koefisien difusi. Didapatkan hasil untuk menggambarkan kinetika ekstraksi kobalt dengan *cyanex* 272 dalam membran lembaran datar mikro kontaktor, ditunjukkan bahwa valid untuk mengasumsikan kinetika orde satu semu di bawah kondisi berikut ini:

1. ketika fase berair disangga dengan asetat penyangga dengan konsentrasi dalam kisaran 0,5 sampai 2,0 mol/L.
2. ketika konsentrasi asam *cyanex* 272 melebihi konsentrasi CoSO_4 berada dikisaran 88,7 hingga 4,4 mol/L.
3. ketika konsentrasi CoSO_4 lebih rendah dari 0,0167 mol/L.

Dalam hal ini model tetap linier dan bisa diselesaikan secara analitik. Namun, ketika konsentrasi kobalt dalam fase berair lebih tinggi dari 0,0167 mol/L, saturasi antarmuka harus diperhitungkan. Akibatnya, model harus diselesaikan secara numerik, namun masih sesuai dengan data eksperimen. Ketika *cyanex* 272 disabunkan, perbandingannya menunjukkan penurunan yang besar dalam kinetika ekstraksi dengan *cyanex* 272 yang bersifat asam. Ini bukan karena kinetika reaksi tidak teramati dalam eksperimen dengan *cyanex* 272 yang bersifat asam. Kemungkinan besar kinetika orde satu semu tidak mungkin terjadi dengan *cyanex* 272 yang disabunkan. Penggunaan model orde non pertama untuk *cyanex* 272 yang telah disabunkan menunjukkan perbedaan kinetika ekstraksi. Penurunan

kecil koefisien difusi dalam pelarut organik akibat peningkatan viskositas, menjelaskan laju ekstraksi yang lebih lambat. Karenanya, untuk mengoptimalkan kinetika ekstraksi kobalt dengan *cyanex* 272 pada kontaktor membran, disarankan agar menggunakan *cyanex* 272 yang telah disabunkan sebagai fase penyangga.

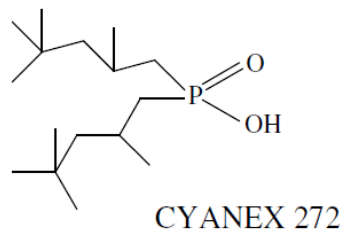
Banda *et al*, (2012) melakukan penelitian dengan langkah yang digunakan meliputi ekstraksi pelarut, pengaruh konsentrasi ekstrak pada ekstraksi LRE (La, Pr dan Nd), isoterm ekstraksi untuk Pr dan Nd oleh *cyanex* 272, pengaruh konsentrasi *cyanex* 272 yang disabunkan pada ekstraksi LRE (La, Pr dan Nd). Hasil yang didapatkan *cyanex* 272, D₂EHPA, PC 88A, dan *cyanex* 301 digunakan sebagai ekstrak. Larutan klorida sintetik yang digunakan dalam penelitian serupa dengan cairan pelindihan HCl dari pasir monasit setelah destruksi NaOH. Hasil penelitian menunjukkan *cyanex* 272, baik dalam bentuk aslinya maupun setelah disabunkan, efektif memisahkan lantanum (La) dari praseodimium (Pr) dan neodimium (Nd) pada pH awal 4,94 di antara ekstrak yang diuji. Meskipun *cyanex* 272 1 M mampu memisahkan Pr dan Nd dari La secara efektif dalam tiga tahap ekstraksi arus balik (rasio fase air/organik 1,5), terdapat koekstraksi La sebesar 12,3%. Saponifikasi *cyanex* 272 secara signifikan mengurangi ekstraksi La; peningkatan derajat saponifikasi dari 10% menjadi 50% menghilangkan ekstraksi La, bahkan pada konsentrasi ekstrak 50%. Selanjutnya, penggunaan *cyanex* 272 2 M dengan saponifikasi 50% terbukti efektif memisahkan Pr dan Nd dari La secara selektif dalam tiga tahap arus balik (rasio fase air/organik 2). La yang terkoekstraksi dapat dihilangkan dengan pencucian menggunakan larutan Nd murni, sementara Pr dan Nd terelusi secara efisien menggunakan HCl 1 M dari fase organik.

2.7 *Cyanex* 272

Ekstrak *cyanex* 272 termasuk ke dalam jenis ekstrak organofosforik yang mengandung kandungan aktif berupa senyawa bis (2,4,4-*trimethylpentyl*) *phosphinic acid* dengan gugus aktif POOH. Produk keluaran dari perusahaan Cytec, Inc. Kanada, telah terkenal akan selektifitasnya terhadap logam-logam.

Salah satunya logam dari golongan tanah jarang dengan menggunakan metode pemisahan ekstraksi cair-cair (ekstraksi pelarut) (Cytec, 2014).

Larutan fase *aqueous* yang diperoleh pada proses *leaching* bersamaan dengan larutan fase organik yang diperoleh dari pelarutan ekstrak *cyanex 272* pada Gambar 10, dalam pelarut *n*-heptana, kemudian dicampur untuk proses lanjutan, yaitu proses ekstraksi cair-cair (Yuliusman dan Permana, 2004).



Gambar 10. Struktur cyanex 272 (Cytec, 2014).

2.8 ICP OES

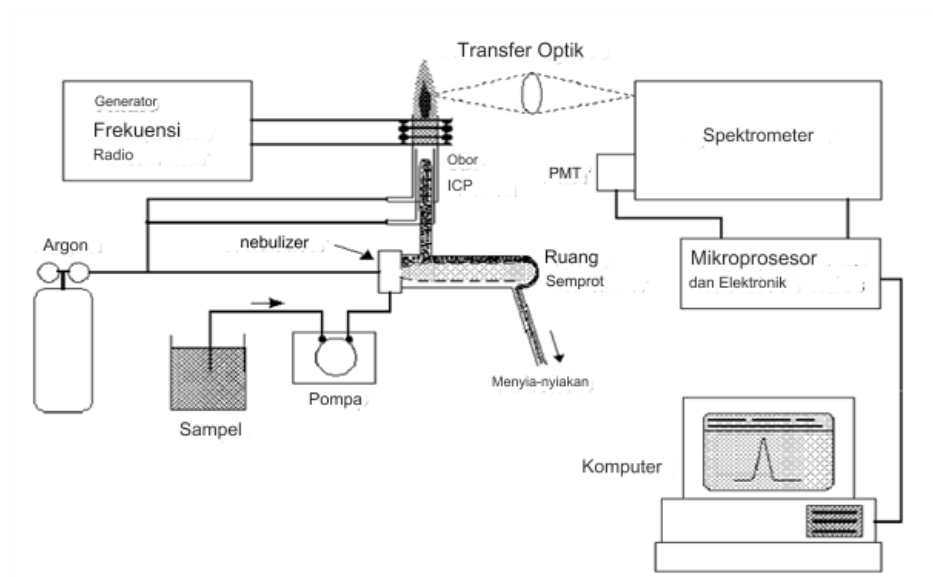
Instrument *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES) dapat digunakan untuk menentukan kadar logam berat. Sampel yang telah mengalami preparasi dihantarkan pada plasma melewati *nebulizer* dan *spray chamber*. *Nebulizer* berfungsi untuk mengubah cairan sampel menjadi aerosol. Sedangkan *spray chamber* berfungsi untuk mentransportasikan aerosol ke plasma, pada *spray chamber* ini aerosol mengalami desolvasi atau volatisasi yaitu proses penghilangan pelarut sehingga didapatkan aerosol kering yang bentuknya telah seragam (Noor, 2014; Yodha dkk, 2011). Saat sampel gas masuk ke dalam plasma terjadi eksitasi atom, atom yang tereksitasi kembali ke keadaan dasar dengan memancarkan energi pada panjang gelombang tertentu. Plasma dilengkapi dengan tabung konsentris disebut *torch* yang memancarkan sinar radiasi dengan tekanan dan suhu tinggi yang menyebabkan aerosol berbentuk partikel kecil hingga menjadi ion (Noor, 2014). Intensitas energi yang dipancarkan pada panjang gelombang sebanding dengan jumlah (konsentrasi) dari unsur yang dianalisis. Panjang gelombang tersebut masuk ke dalam monokromator, dan

diteruskan ke detektor. Lalu diubah menjadi sinyal listrik oleh detektor dan masuk ke dalam integrator untuk diubah oleh sistem pembacaan data (Yodha, 2011).

Ada 2 jenis ICP yakni ICP-*Optical Emission Spectrophotometer* (ICP-OES) atau ICP-*Atomic Emission Spectrophotometer* (ICP-AES) dan ICP-*Mass Spectrophotometer* (ICP-MS) (Noor, 2014). Perbedaan mendasarnya adalah pada ICP-MS atom dapat dibelokkan dalam sebuah medan magnet (atom tersebut diubah menjadi ion terlebih dahulu). Karena partikel-partikel bermuatan listrik dibelokkan dalam medan magnet dan partikel-partikel yang tidak bermuatan (netral) tidak dibelokkan. Ion-ion yang bermassa ringan akan dibelokkan lebih daripada ion-ion yang bermassa berat. Selain itu, Ion yang mempunyai muatan +2 (atau lebih) akan dibelokkan lebih daripada ion-ion yang bermuatan +1. Dua faktor tersebut digabungkan ke dalam perbandingan massa/muatan. Perbandingan ini mempunyai simbol m/z (atau m/e) (Syukur, 2011). Keuntungan dari ICP adalah memiliki kemampuan mengidentifikasi dan mengukur konsentrasi lebih dari 80 elemen secara bersamaan dari *ultratrace* sampai ke tingkat komponen utama dalam jangka waktu yang singkat yaitu 30 detik dan hanya menggunakan ± 5 mL sampel. Batas deteksi ICP-OES mampu mencapai *part per billion* (ppb) sedangkan ICP-MS mencapai *part per trillion* (ppt). Walaupun secara teori semua unsur kecuali Argon dapat ditentukan menggunakan ICP, namun beberapa unsur yang tidak stabil memerlukan fasilitas khusus untuk menanganinya, oleh karena itu memerlukan biaya yang besar. ICP-MS tidak dapat mendeteksi halogen dan sulit mendeteksi unsur bermuatan negatif (Syukur, 2011; Yodha, 2011; Noor, 2014).

ICP-OES menggunakan plasma yang digabungkan secara induktif untuk menghasilkan atom dan ion tereksitasi yang memancarkan radiasi elektromagnetik pada panjang gelombang dari elemen tertentu dengan bantuan argon sebagai gas pembawa. Komponen dan tata letak ICP-OES dapat dilihat seperti pada Gambar 11. Intensitas emisi inilah yang digunakan untuk menunjukkan konsentrasi unsur di dalam sampel. Instrumen ICP-OES dipilih karena memiliki batas deteksi yang rendah untuk hampir seluruh elemen (0,1-10 ppb). Selektifitas yang sangat tinggi, serta memiliki akurasi dan presisi yang baik serta waktu pengukuran yang relatif

singkat. Kecermatan hasil analisis sangat bergantung pada sebaran kesalahan sistematis dalam keseluruhan tahapan analisis. Kesalahan sistematis dapat dikurangi menggunakan peralatan yang telah dikalibrasi menggunakan pereaksi dan pelarut yang baik, pengontrolan suhu, dan pelaksanaannya yang cermat (Indrawijaya dkk., 2019). Penelitian ini menggunakan instrumen ICP-OES dari laboratorium kimia analisis Badan Riset dan Inovasi Negara (BRIN) Tanjung bintang terlihat pada Gambar 12 dengan merek *Analytic Jena Plasma Quant 900*.



Gambar 11. Komponen utama dan tata letak instrumen ICP-OES (Boss, Charles B., dan Kenneth J. Fredeen. 2004)



Gambar 12. ICP-OES BRIN Tanjung Bintang

2.8.1 Prinsip Dasar ICP-OES

Prinsip umum pada pengukuran ini adalah mengukur intensitas energi/radiasi yang dipancarkan oleh unsur-unsur yang mengalami perubahan tingkat energi atom (eksitasi atau ionisasi). Larutan dihisap dan dialirkan melalui *capillary tube* ke *nebulizer* yang akan mengubah larutan menjadi aerosol. Cahaya yang dipancarkan oleh atom-atom dalam ICP dikonversi ke dalam bentuk sinyal listrik yang dapat diukur secara kuantitatif. Hal ini dilakukan dengan memecahkan cahaya menjadi komponen radiasi (hampir selalu melalui suatu kisi difraksi) dan kemudian mengukur intensitas cahaya dengan tabung *photomultiplier* pada panjang gelombang yang spesifik untuk setiap baris elemen. Cahaya yang dipancarkan atom atau ion dalam ICP diubah menjadi sinyal-sinyal listrik oleh *photomultiplier* dalam spektrometer. Setiap unsur memiliki panjang gelombang tertentu dalam spektrum yang dapat digunakan untuk analisis.

2.8.2 Prosedur Kerja ICP-OES

1. Persiapan sampel

Sampel yang akan dianalisis harus dalam bentuk larutan agar dapat dikonversi menjadi aerosol dalam *nebulizer*. Jika sampel berbentuk padatan, maka diperlukan proses pelarutan atau destruksi menggunakan asam kuat seperti HNO_3 , HCl , atau campuran asam lainnya (APHA, 2017). Proses ini dikenal sebagai destruksi asam, yang dapat dilakukan dengan metode pemanasan konvensional atau menggunakan digesti *microwave* untuk meningkatkan efisiensi pelarutan (Welz and Sperling, 2008).

2. Kalibrasi instrumen

Sebelum analisis dilakukan, ICP-OES harus dikalibrasi dengan menggunakan larutan standar dengan konsentrasi yang telah diketahui. Larutan standar ini digunakan untuk membuat kurva kalibrasi yang menghubungkan intensitas sinyal emisi dengan konsentrasi unsur tertentu (Boumans, 1987). Kalibrasi harus dilakukan secara berkala untuk memastikan keakuratan dan presisi hasil analisis.

3. Pengukuran sampel

Setelah kalibrasi selesai, sampel dimasukkan ke dalam sistem *nebulizer* dan dikonversi menjadi aerosol. Aerosol ini kemudian dibawa ke plasma, di mana atom-atom unsur dalam sampel akan tereksitasi dan memancarkan sinyal optik

yang dideteksi oleh spektrometer. Panjang gelombang dan intensitas sinyal emisi akan dibandingkan dengan kurva kalibrasi untuk menentukan konsentrasi unsur dalam sampel (Montaser, 1998).

4. Analisis data dan validasi hasil

Hasil pengukuran kemudian dianalisis dengan membandingkannya terhadap kurva kalibrasi. Beberapa metode validasi yang umum digunakan dalam ICP-OES meliputi:

- a. Analisis replikasi untuk menilai presisi pengukuran.
- b. Uji blanko untuk mendeteksi adanya kontaminasi latar belakang.
- c. Analisis *recovery* untuk menilai keakuratan metode dengan menambahkan unsur standar dalam sampel yang dianalisis (ISO 11885:2007).

III. METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini telah dilakukan pada bulan Mei hingga Agustus 2022 di Laboratorium Kimia Analisis dan Laboratorium Hidrometalurgi 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

3.2.1. Alat

Adapun alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain adalah *beaker glass* 250 mL, *magnetic stirrer*, *hotplate*, kertas saring, *Erlenmeyer*, botol sampel 10 mL, sentrifus, botol semprot, neraca analitik, pipet volumetri, *rubber/bulp*, mikropipet, pH meter, spatula, corong pemisah, cawan kaca, gelas ukur, *plastic wrap*, gunting dan ICP-OES merek *Analytic Jena Plasma Quant 900*.

3.2.2. Bahan

Adapun bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 , asam tanat, CH_3COOH , NaOH , H_2SO_4 , HNO_3 2%, *tallium*, akuades, *kerosene*, *toluena*, NH_4OH 25%, *versatic acid* dan ekstrak *cyanax* 272.

3.3. Prosedur Penelitian

3.3.1. Variasi Konsentrasi Asam Asetat

3.3.1.1 Preparasi Sampel

Dalam variasi konsentrasi asam asetat larutan pelindihan buatan yang dibuat sebanyak 200 mL dengan cara menyiapkan gelas kimia 250 mL lalu memasukkan bubuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sebanyak 12,31g, lalu menambahkan akuades sebanyak 200 mL kemudian diaduk hingga larut. Setelah larut menambahkan bubuk $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sebanyak 1,43 g, lalu menambahkan MgSO_4 sebanyak 1,02 g (Zhang *et al.*, 2010), lalu menambahkan asam tanat sebanyak 0,1 g (Prasetyo *et al.*, 2019). Membuat 5 larutan dengan penambahan CH_3COOH pada masing-masing larutan tersebut sebanyak 1,14 mL (0,1M); 2,28 mL (0,2M); 3,43 mL (0,3M); 4,57 mL (0,4M); dan 5,72 mL (0,5M) (Devi, 2015) perhitungan dalam pembuatan masing-masing larutan terdapat pada Lampiran 1. Setelah sampel siap, langkah selanjutnya adalah disesuaikan pH larutan ke pH 6. Masing-masing larutan disampling lalu diencerkan sebanyak 1000 kali dan 5000 kali menggunakan alat seperti pada Gambar 18 dalam lampiran, untuk dilakukan pengujian dengan ICP-OES seperti pada Gambar 20 dalam Lampiran.

3.3.1.2 Ekstraksi Pelarut Variasi Konsentrasi Asam Asetat

Ke dalam Erlenmeyer 125 mL, dimasukkan 10 mL larutan asam asetat yang sudah divariasikan konsentrasinya, 7 mL *kerosene*, 2 mL *cyanex 272*, dan 1 mL *versatic acid*. Setelah itu ditutup dengan *plastic wrap* dan diaduk selama 15 menit. Setelah 15 menit, larutan dimasukkan ke dalam botol sentrifus lalu disentrifus selama 5 menit dengan kecepatan 4000 rpm. Terakhir dipisahkan organik dan *aqueous*-nya dengan cara disampling dengan mikropipet. Untuk masing-masing konsentrasi asam asetat, ekstraksi ini dilakukan secara duplo (dua kali). Lalu *aqueous*-nya diencerkan sebanyak 1000 kali dan 5000 kali untuk selanjutnya diuji dengan ICP-OES agar diketahui kadar persen ekstraksi nya.

3.3.2. Variasi Konsentrasi Cyanex 272

3.3.2.1 Preparasi Sampel

Pada percobaan ini, variasi konsentrasi cyanex 272 menggunakan larutan pelindihan artifisial yang dibuat dari larutan pelindihan buatan dengan konsentrasi asam asetat 0.5 M pada pH 6. Perhitungan pada pembuatan larutan pelindihan artifisial dengan konsentrasi asam asetat 0.5M pada pH 6 dapat dilihat pada Lampiran 3. Sebelum digunakan, larutan ini dicek kembali pH-nya untuk memastikan konsentrasi dan pH yang sesuai. Setelah larutan siap, dilakukan pengambilan sampel (*sampling*), kemudian diencerkan sebanyak 1000 kali dan 5000 kali untuk masing-masing sampel. Larutan yang telah diencerkan selanjutnya diuji menggunakan ICP-OES untuk mengetahui kadar persen ekstraksi.

3.3.2.2 Ekstraksi Pelarut Variasi Konsentrasi Persen Cyanex 272

Dimasukkan 10 mL larutan buatan yang sudah disiapkan ke dalam Erlenmeyer 125 mL, lalu untuk variasi cyanex 272 10%, kerosene yang ditambahkan sebanyak 8 mL dan cyanex 272 sebanyak 1 mL. Untuk variasi cyanex 272 20%, kerosene yang ditambahkan sebanyak 7 mL dan cyanex 272 sebanyak 2 mL. Untuk variasi cyanex 272 30%, kerosene yang ditambahkan sebanyak 6 mL dan cyanex 272 sebanyak 3 mL. Untuk variasi cyanex 272 40%, kerosene yang ditambahkan sebanyak 5 mL dan cyanex 272 sebanyak 4 mL. Untuk variasi cyanex 272 50%, kerosene yang ditambahkan sebanyak 4 mL dan cyanex 272 sebanyak 5 mL. Masing-masing larutan ditambahkan 1 mL *versatic acid* (Mubarok dkk., 2016). Komposisi larutan pada ekstraksi pelarut variasi konsentrasi persen cyanex 272 terlihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi larutan pada ekstraksi pelarut variasi konsentrasi persen *cyanex 272*

Variasi <i>cyanex</i> 272 (%)	Volume <i>kerosene</i> (mL)	Volume <i>cyanex</i> 272 (mL)	Volume <i>versatic</i> <i>acid</i> (mL)
10%	8	1	1
20%	7	2	1
30%	6	3	1
40%	5	4	1
50%	4	5	1

Setelah itu ditutup dengan plastik *wrap* dan diaduk selama 15 menit seperti pada Gambar 21 dalam Lampiran. Setelah 15 menit, larutan dimasukkan ke dalam botol sentrifus lalu disentrifus selama 5 menit dengan kecepatan 4000 rpm.

Memisahkan organik dan *aqueous*-nya dengan cara disampling dengan mikropipet. Untuk masing-masing variasi persen *cyanex 272*, ekstraksi ini dilakukan secara duplo (dua kali). Lalu *aqueous*-nya diencerkan sebanyak 1000 kali dan 5000 kali untuk selanjutnya diuji dengan ICP-OES agar diketahui kadar persen ekstraksi nya.

3.3.3. Pengaruh Saponifikasi

3.3.3.1 Pembuatan Larutan *Cyanex 272* Tersaponifikasi

Saponifikasi ini divariasikan menjadi beberapa persen yaitu 0, 5, 10, 15, 20 dan 25 % (Zhu *et al.*, 2016) sebagai berikut:

- Dalam variasi 0%, *cyanex 272* 5 mL, *toluena* 20 mL dan akuades 25 mL dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 125 mL dan di*wrap*, setelah itu diaduk selama 15 menit. Sentrifugasi dilakukan dengan kecepatan 4000 rpm selama 5 menit. Setelah proses sentrifugasi, dua fase akan terbentuk, yaitu fase organik dan fase *aqueous*. Sampel diambil dengan menggunakan mikropipet untuk masing-masing fase, yaitu fase organik dan fase *aqueous*.

- Untuk 5%, *cyanex 272* 5 mL, *toluena* 20 mL, NH_4OH 25% 5 mL dan akuades 20 mL dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 125 mL dan diwrap, setelah itu diaduk selama 15 menit. Sentrifugasi dilakukan dengan kecepatan 4000 rpm selama 5 menit. Setelah proses sentrifugasi, dua fase akan terbentuk, yaitu fase organik dan fase aqueous. Sampel diambil dengan menggunakan mikropipet untuk masing-masing fase, yaitu fase organik dan fase aqueous.
- Untuk 10%, *cyanex 272* 5 mL, *toluena* 20 mL, NH_4OH 25% 10 mL dan akuades 15 mL dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 125 mL dan diwrap, setelah itu diaduk selama 15 menit. Sentrifugasi dilakukan dengan kecepatan 4000 rpm selama 5 menit. Setelah proses sentrifugasi, dua fase akan terbentuk, yaitu fase organik dan fase aqueous. Sampel diambil dengan menggunakan mikropipet untuk masing-masing fase, yaitu fase organik dan fase aqueous.
- Untuk 15%, *cyanex 272* 5 mL, *toluena* 20 mL, NH_4OH 25% 15 mL dan akuades 10 mL dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 125 mL dan diwrap, setelah itu diaduk selama 15 menit. Sentrifugasi dilakukan dengan kecepatan 4000 rpm selama 5 menit. Setelah proses sentrifugasi, dua fase akan terbentuk, yaitu fase organik dan fase aqueous. Sampel diambil dengan menggunakan mikropipet untuk masing-masing fase, yaitu fase organik dan fase aqueous.
- Untuk 20%, *cyanex 272* 5 mL, *toluena* 20 mL, NH_4OH 25% 20 mL dan akuades 5 mL dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 125 mL dan diwrap, lalu diaduk selama 15 menit. Sentrifugasi dilakukan dengan kecepatan 4000 rpm selama 5 menit. Setelah proses sentrifugasi, dua fase akan terbentuk, yaitu fase organik dan fase aqueous. Sampel diambil dengan menggunakan mikropipet untuk masing-masing fase, yaitu fase organik dan fase aqueous.

- Untuk 25%, *cyanex* 272 5 mL, *toluena* 20 mL, NH_4OH 25% 25 mL dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 125 mL dan diwrap, setelah itu diaduk selama 15 menit. Sentrifugasi dilakukan dengan kecepatan 4000 rpm selama 5 menit. Setelah proses sentrifugasi, dua fase akan terbentuk, yaitu fase organik dan fase aqueous. Sampel diambil dengan menggunakan mikropipet untuk masing-masing fase, yaitu fase organik dan fase aqueous. Perhitungan dapat dilihat pada Lampiran 5.

3.3.3.2 Ekstraksi Pelarut Pengaruh Saponifikasi

Dalam ekstraksi pelarut ini dibuat larutan artifisial sebanyak 150 mL dengan cara menyiapkan gelas kimia 250 mL lalu dimasukkan bubuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sebanyak 9,23 g, lalu ditambahkan akuades sebanyak 150 mL kemudian diaduk hingga larut. Setelah larut ditambahkan bubuk $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sebanyak 1,07 g, setelah larut ditambahkan MgSO_4 sebanyak 0,76 g, setelah larut ditambahkan asam tanat sebanyak 0,075 g lalu ditambahkan CH_3COOH sebanyak 4,29 mL setelah tercampur seperti yang terlihat pada Gambar 16 dalam Lampiran. Setelah itu larutan disesuaikan ke pH 6 seperti yang terlihat pada Gambar 17 dalam Lampiran. Larutan disampling lalu diencerkan sebanyak 1000 kali dan 5000 kali untuk dianalisa ICP-OES seperti yang terlihat pada Gambar 26 dalam Lampiran. Larutan pelindihan artifisial sebanyak 10 mL dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 125 mL, kemudian ditambahkan 10 mL fase organik *cyanex* 272 tersaponifikasi dengan variasi konsentrasi 0 hingga 25% dan diwrap, setelah itu diaduk selama 15 menit lalu disentrifus dan disampling untuk diambil *aqueous*-nya untuk diencerkan sebanyak 1000 kali dan 5000 kali kemudian dianalisa dengan ICP-OES. Untuk setiap variasi dari organik saponifikasi ekstraksi dilakukan secara duplo.

V. SIMPULAN DAN SARAN

5. 1 Simpulan

Berdasarkan pembahasan hasil penelitian yang telah dilakukan penelitian didapatkan simpulan sebagai berikut:

1. Variasi konsentrasi asam asetat menunjukkan peningkatan persen perolehan Mn seiring bertambahnya konsentrasi hingga 0,5 M dengan hasil tertinggi 35,98%. Pada variasi konsentrasi *cyanex* 272, perolehan Mn meningkat hingga 40% dengan hasil 49,39%, tetapi menurun pada 50% karena kejenuhan ekstraktan. Saponifikasi *cyanex* 272 meningkatkan efisiensi ekstraksi dengan perolehan kembali tertinggi 98,43% pada 5%, tetapi menurun pada kadar saponifikasi lebih tinggi.
2. Kondisi optimum ekstraksi Mn diperoleh pada konsentrasi asam asetat 0,5M (pH 6) untuk meningkatkan kelarutan Mn tanpa pelarutan zat lain, konsentrasi *cyanex* 272 sebesar 40% untuk perolehan Mn tertinggi sebelum kejenuhan ekstraktan, dan derajat saponifikasi 5% untuk efisiensi tertinggi tanpa penurunan kinerja ekstraksi. Kombinasi kondisi ini membuat pemisahan Mn yang lebih efektif dan efisien dalam sistem ekstraksi pelarut.

5.2 Saran

Untuk penelitian selanjutnya disarankan dalam melakukan penelitian untuk mendapatkan hasil yang bagus dicek kembali seperti pH sebelum dilakukan ekstraksi dan alat yang digunakan harus senantiasa bersih untuk menghindari kontaminan.

DAFTAR PUSTAKA

- American Public Health Association. 2017. *Standar methodes for the examinationof water and wastewater* (23rd edition), 8-57. American public health association.
- Bahti, Hendar Hendarmin. 1998. *Teknik pemisahan kimia dan fisika*. ITB. Bandung.
- Banda, Rajesh., Jeon, Hyeong Seok., and Lee, Min Sang. 2012. Solvent extraction separation of La from chloride solution containing Pr and Nd with *Cyanex* 272. *Hydrometallurgy* 121–124. 74–80.
- Badan Pengendalian Dampak Lingkungan (BAPEDAL). 2003. *Aspek lingkungan dalam amdal bidang pertambangan*. BAPEDAL. Jakarta.
- Bassett, John. 1994. *Buku ajar vogel kimia analisis kuantitatif anorganik*. Penerbit buku kedokteran EGC. Jakarta.
- Bazhko, Oleksandr. 2009. Application of redox titration techniques for analysis of hydrometallurgical solutions. *Presented at the Hydrometallurgy Conference*. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, pp. 457–464.
- Boss, Charles Bernard., and Kenneth James Fredeen. 2004. *Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. 2nd ed. PerkinElmer, Inc. Waltham, MA.
- Bounmans, Pieter Willem Jan. 1987. *Handbook of atomic spectral data*. Academic press.
- Bramantyo, Raden Catur. 2014. *Studi pengaruh konsentrasi larutan pelindi dan suhu elektrowinning terhadap perolehan kembali seng dari dross seng dengan metode hidro-elektrometalurgi*. Skripsi. Universitas Indonesia. Depok.
- Cheng, Zhaohui., Zhu, Guangli., and Zhao, Yucheng. 2009. Study in reduction roast leaching manganese from low-grade manganese dioxide ores using cornstalk as reductant. *Hydrometallurgy*. **(96)**: 176–179.

- Crundwell, Frank Kenneth., Moats, Michael Scott., Ramachandran, Venkoba., Robinson, Thomas George., and Davenport, William George. 2011. *Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals*. Elsevier.
- Cytec. 2014. *Cyanex 272 extractant*. Cytec Industries Inc. West Paterson. NJ. USA.
- Das, Sudhansu Charan., Sahoo, Prasanta Kumar., and Rao, Prabhakar Krishna. 1982. Extraction of manganese from low-grade manganese ores by ferrous sulfate leaching. *Hydrometallurgy*. **8**(1): 35–47.
- Devi, Nilakshi. 2015. Extraction of manganese(ii) from acidic buffer medium using D2EHPA and cyanex 272 as extractants. *J. Chem. Pharm. Res.*
- Devi, Nandita., Nathsarma, Koteswara Chandra., and Chakravorty, Vedula. 2000. Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. *Hydrometallurgy*. **(54)**: 117–131.
- Direktorat Jenderal Mineral dan Batubara. 2014. *Laporan kinerja direktorat jenderal mineral dan batubara tahun 2014*. Direktorat Jenderal Mineral dan Batubara, Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral Republik Indonesia.
- Eaton, Rodger., and Baird, 2005. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association. Washington D.C.
- Habashi, Fathi. 1999. *Principles of extractive metallurgy*. CRC Press.
- Haghshenas, Davood Farshid., Darvishi, Davoud., and Shabestari, Zahra Mohammadi. 2007. Leaching recovery of zinc, cobalt and manganese from zinc purification residue. *Hydrometallurgy*. **(20)**: 133–140.
- Hakim, Muhammad., Syamsuddin, dan Makhrani. 2012. *Identifikasi sebaran mineral mangan di bawah permukaan menggunakan metoda geolistrik tahanan jenis konfigurasi wenner-schlumberger di Kabupaten Timor Tengah Utara Provinsi Nusa Tenggara Timur*. Geology. Semantic Scholar.
- Handini, Tri., Sukarna, I Made., dan Yuniyanti, Andi Desy. 2019. Pemisahan itrium dengan cara ekstraksi menggunakan solven TOPO. *Eksplorium*. **(39)**: 105.
- Hariprasad, Dinesh., Dash, Biswajit., Ghosh, Mihir Kumar., and Anand, Surendra. 2009. Mn recovery from medium grade ore using waste cellulosic reductant. *Indian J. Chem. Technol.* **(16)**: 322–327.

- Hereijgers, Jeroen., Vandermeersch, Tijs., Van Oeteren, Nick., Verelst, Hilde., Song, Haifeng., Cabooter, Davy., Breugelmans, Tom., and De Malsche, Wim. 2016. Separation of Co(II)/Ni(II) with cyanex 272 using a flat membrane microcontactor: extraction kinetics study. *J. Membr. Sci.* **(499)**: 370–378.
- Indrawijaya, Budi., Oktavia, Henny., dan Cahyani, Winda Eka. 2019. Penentuan kadar logam berat (As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb, Se) pada mainan anak dengan metode SNI ISO 8124-3:2010 menggunakan ICP-OES. *J. Ilm. Tek. Kim.* **(3)**: 87–94.
- Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral Republik Indonesia. 2021. *Peluang investasi mangan indonesia*. Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral RI. Jakarta.
- Kirk-Othmer. 1983. *Encyclopedia of chemical technology*. Vol. 14. 3rd Edition. 824-895.
- Liew, Fong Chuan. 2008. *Publication on pyrometallurgy versus hydrometallurgy*. Engineering Department. TES-AMM. Singapore.
- Material Safety Data Sheet. 2003. *Manganese sulfate*. Houston: sciencelab.com.
- Montaser, Akbar. 1998. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. Wiley-VCH.
- Mubarok, Zaki. 2020. *Perhitungan dalam metalurgi proses - Bab IX: fundamental proses hidrometalurgi part I [Video]*. Youtube.
<https://youtu.be/dQIoB8U6cUE?si=ErqRJvisuNsvUsRN>.
- Mubarok, Zaki., and Hanif, Luthfi Ilham. (2016). Cobalt and Nickel Separation in Nitric Acid Solution by Solvent Extraction Using Cyanex 272 and Versatic 10. *Journal procedia chemistry*. **(19)**: 743-750.
- Nealson, Kenneth., and Saffarini, Daad. 1994. Iron and manganese in anaerobic respiration: environmental significance, physiology, and regulation. *Annu. Rev. Microbiol.* **(48)**: 311–343.
- Noor, Andi. 2014. *Analisis logam berat Cu, Co, dan V pada sedimen sungai di Kabupaten Bone, Sulawesi Selatan menggunakan metode spektrometri massa plasma induktif (ICP-MS)*. Skripsi. Universitas Hasanuddin.
- Petrucchi, Ralph. 1987. *Kimia dasar jilid 1*. Erlangga, Jakarta.
- Prasetyo, Eko., Purwaningsih, Erni., and Astuti, Wahyu. 2019. Selective-reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore using tannic acid as reductant. *J. Min. Met. Explor.* **36 (5)**: 1003–1012.

- Purwani, Murni., Suyanti dan Muhadi, Arif. 2008. Ekstraksi konsentrat neodimium memakai asam di-2-etil heksil fosfat. *Presented at the Seminar Nasional IV SDM Teknologi Nuklir*. Yogyakarta. pp. 439–448.
- Ramli, Muhammad., Suwitodirdjo, Kusworo., dan Tjokrosapoetro, Soeharso. 2002. *Penyelidikan geokimia regional sistematik Kabupaten Timor Tengah Utara, Provinsi Nusa Tenggara Timur*. Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi. Bandung.
- Reddy, Bommanna Raja., and Park, Kyung Ho. 2007. Process for the recovery of cobalt and nickel from sulphate leach liquors with saponified cyanex 272 and D2EHPA. *Sep. Sci. Technol.* **(42)**: 2067–2080.
- Ritcey, G. M., and Ashbrook, A. W. 1984. *Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy*. Elsevier Scientific Publishing Company.
- Salgado, Alfredo. 2003. Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272. *J. Power Sources.* **(115)**: 367–373.
- Sole, Kathryn Claire, and Hiskey, John Burton. 1992. *Solvent extraction of cobalt and nickel by Cyanex 272, Cyanex 302, and Cyanex 301*. Hydrometallurgy, **29(1–3)**: 89–115.
- Sudarsono, Kustono. 1987. Proses fabrikasi zirkonium dan kelongsong zircalloy. *Buletin VIII.* 3.
- Sudianto, Agus., Widodo, Prawoto., Cahyadi, Tri Agus., dan Pratiwi. 2011. *Prosiding TPT XX Perhapi 2011 analisa kelayakan ekonomi rencana penambangan biji mangan di Daerah Karang Sari Kabupaten Kulonprogo-DIY*. Program Studi Teknik Pertambangan–FTM UPN “Veteran” Yogyakarta.
- Sugiyarto Haryo., Kristian, dan Suyanti Dewi Ratih. 2010. *Kimia anorganik logam*. Graha Ilmu. Yogyakarta.
- Svehla, George. 1985. *Vogel's qualitative inorganic analysis* (6th edition). Longman Scientific and Technical.
- Syukur, Ahmad. 2011. *Inductively coupled plasma (ICP)*. wordpress. Makassar.
- Welz, Bernhard., and Sperling, Michael. 2008. Atomic absorption spectrometry (3rd ed.). Wiley-VCH.
- Yodha, Andi Wahyu Maulana., and Masriyanti, Siti. 2011. Inductively coupled plasma (ICP). *Chemistry Article and Design Graphics.* **(3)**: 934.

- Yuanbo, Zhang., Zhixiong, Yang., Guanghui, Liu., and Tao, Jiang. 2013. Manganese extraction by sulfur-based reduction roasting–acid leaching from low-grade manganese oxide ores. *Hydrometallurgy*.
- Yuliusman dan Permana, Iwan Tri. 2004. *Kinerja ekstraktn cyanex 272 dalam pemisahan ion logam nikel dari larutan model nikel-kadmium dengan metode ekstraksi cair-cair dengan pelarut kerosin dalam suasana nitrat*. Teknik Gas dan Petrokimia FTUI. Depok.
- Zhang, Wei., and Cheng, Chu Yong. 2007. Manganese metallurgy review part i: leaching of ore/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. *Hydrometallurgy*. **(89)**: 137–159.
- Zhang, Wei., Cheng, Chu Yong., and Pranolo, Yohanes. 2010. Investigation of methods for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes. *Hydrometallurgy*. **101 (1–2)**: 58–63.
- Zhang, Xin., Wang, Yuan., and Li, Zhe. 2016. Pengaruh konsentrasi ekstraktn terhadap efisiensi ekstraksi logam berat dalam larutan organik. *Jurnal Kimia Industri*, **45(3)**: 123-130.
- Zhu, Xiaoxu., Chai, Weiliang., Liu, Wenjing., Zhang, Wei., Zhou, Zhiqiang., and Ren, Zhi. 2016. Extraction of ammonia from solutions with D2EHPA in three diluents: extraction equilibria and modeling. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **92 (1)**: 133–139.