



TESIS-SK 142502

**PELINDIHAN BIJIH MANGAN DARI NUSA
Tenggara TIMUR MENGGUNAKAN HASIL
HIDROLISIS SERBUK GERGAJI KAYU SEBAGAI
REDUKTOR DENGAN PELARUT ASAM SULFAT**

KRISTINA THERESIA LETO
NRP.1415 201 001

DOSEN PEMBIMBING
Suprpto, M.Si., Ph.D

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA ANALITIK
DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017



THESIS-SK 142502

***LEACHING OF THE EAST NUSA TENGGARA
ORIGINATED MANGANESE ORE USING PRODUCT
HYDROLYSIS SAWDUST AS REDUCING AGENT
WITH SULFURIC ACID SOLVENT***

KRISTINA THERESIA LETO
NRP.1415 201 001

SUPERVISOR
Suprpto, M.Si., Ph.D

MASTER PROGRAM
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017

Telah disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)
Di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh:
KRISTINA THERESIA LETO
NRP. 1415 201 001

Tanggal Ujian : 04 Agustus 2017
Periode Wisuda: September 2017

Disetujui Oleh:


1. **Suprpto, M.Si., Ph.D**
NIP. 19720919 199802 1 002

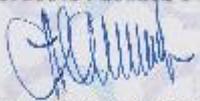
(Pembimbing)


2. **Dr.rer.nat. Fredy Kurniawan, M.Si**
NIP. 19740428 199802 1 001

(Penguji)


3. **Adi Setyo Purnomo, M.Sc., Ph.D**
NIP. 19800724 200812 1 002

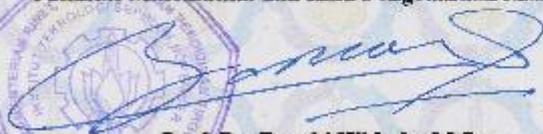
(Penguji)


4. **Dr. Ir. Endah Mutiara MP, M.Si**
NIP. 19560102 198502 2 001

(Penguji)

Dekan
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam




Prof. Dr. Basuki Widodo, M.Sc
NIP.19650605 198903 1 002

Pelindihan Bijih Mangan Dari Nusa Tenggara Timur Menggunakan Serbuk Gergaji Kayu Hasil Hidrolisis Sebagai Reduktor Dengan Pelarut Asam Sulfat

Nama Mahasiswa : Kristina Theresia Leto
NRP : 1415 201 001
Dosen Pembimbing : Suprpto, M.Si., Ph.D

ABSTRAK

Pengolahan bijih mangan secara hidrometalurgi menggunakan pelarut asam sulfat dengan penambahan reduktor tertentu telah banyak dilakukan. Pelarutan mangan secara selektif dalam suasana asam hanya dapat dilakukan jika mangan terdapat dalam bentuk Mn^{2+} . Salah satu alternatif reduktor yang bisa digunakan dalam mereduksi bijih mangan adalah serbuk gergaji kayu karena mengandung komponen selulosa. Apabila selulosa di hidrolisis maka akan terbentuk glukosa yang merupakan gula reduksi. Pada penelitian ini digunakan 2 jenis serbuk gergaji kayu yang berbeda yaitu kayu jati dan kayu sengon. Penelitian ini dilakukan dalam 3 tahap yakni penentuan kadar gula reduksi, pelindihan bijih mangan menggunakan filtrat hasil hidrolisis dan pengaruh penggunaan asam dalam pelindihan. Dari penelitian ini diperoleh kadar gula reduksi dari masing-masing serbuk sebesar 49,36% dan 38, 52%. Gula reduksi yang dihasilkan digunakan sebagai reduktor pada pelindihan bijih mangan. Diperoleh kelarutan mangan sebesar 45,65% ketika ditambahkan volume reduktor serbuk sengon sebanyak 25 mL sedangkan kelarutan mangan sebesar 43,46% ketika menggunakan reduktor dari serbuk kayu jati sebanyak 50 mL. Efisiensi kelarutan mangan meningkat sebesar 57,98% ketika menggunakan serbuk gergaji kayu sengon dengan volume asam yang dibutuhkan sebanyak 250 mL sedangkan ketika dengan reduktor dari serbuk gergaji kayu jati diperoleh kelarutan mangan sebesar 65,88% dengan volume asam yang dibutuhkan sebanyak 75 mL.

Kata kunci: bijih mangan, serbuk gergaji kayu, hidrolisis, pelindihan

***Leaching of the East Nusa Tenggara Originated Manganese Ore Using Product
Hydrolysis Sawdust as Reducing Agent with Sulfuric Acid Solvent***

Name of student : Kristina Theresia Leto
NRP : 1415 201 001
Supervisor : Suprpto, M.Si., Ph.D

ABSTRACT

The hydrometallurgical manganese ore processing by using sulfuric acid with certain added reductants has frequently been used. Selective dissolution of manganese can only be done when manganese is in form of Mn^{2+} . One of the alternative reductants which can be used in the manganese ore reduction process is sawdust because it has cellulose component. When the cellulose in hydrolysis it will form glucose which is reducing sugar. This study used two different types of sawdust which are teak and silktree. This research was performed in 3 sections, determining sugar, manganese ore removal using filtrate of hydrolysis result and effect of acid usage in leaching. From this research, the yield of reducing sugar from each sawdust was 49,36% and 38,2%. Sugar reduction was used as reductor for manganese ore leaching. Manganese solubility was obtained 45,65% if 25 mL silktree sawdust reductor was added while 43,46% in 50 mL teak wood sawdust reductor. The efficiency of manganese solubility increased 57,98% using silktree sawdust in 250 mL acid while 65,88% using teak wood sawdust in 75 mL acid.

Key words: manganese ore, sawdust, hydrolysis, leaching.

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Tuhan Yang Maha Kuasa karena atas berkat dan tuntunan-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan naskah Tesis dengan judul “Pelindihan Bijih Mangan Dari Nusa Tenggara Timur Menggunakan Hasil Hidrolisis Serbuk Gergaji Kayu Sebagai Reduktor Dengan Pelarut Asam Sulfat”. Penulis menyadari bahwa semua proses yang dilakukan selama penulisan naskah ini tidak terlepas dari uluran tangan berbagai pihak. Oleh karena itu penulis mengucapkan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Suprpto, M.Si., Ph.D selaku dosen pembimbing yang telah meluangkan waktu dan memberikan motivasi serta masukan dalam membimbing penulis selama melakukan penelitian dan penulisan naskah Tesis.
2. Yatim Lailun Ni'mah, S.Si, M.Si selaku pembimbing akademik yang sudah memberikan motivasi dan banyak masukan selama perkuliahan.
3. Dr.rer.nat. Fredy Kurniawan, M.Si selaku ketua sidang yang sudah memberikan masukan dan arahan dalam melakukan penelitian dan penulisan naskah Tesis.
4. Adi Setyo Purnomo, M.Sc, Ph.D selaku penguji yang telah memberikan banyak masukan dalam penelitian dan penulisan naskah Tesis.
5. Dr. Ir. Endah Mutiara MP, M.Si selaku penguji yang telah memberikan banyak masukan dalam penulisan naskah.
6. Prof. Mardi Santoso, Ph.D selaku Ketua Program Studi Kimia yang telah memberikan masukan dan ilmu selama penulis menuntut ilmu.
7. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc sebagai Ketua Jurusan Kimia yang telah memberi banyak ilmu dan motivasi selama perkuliahan.
8. Beasiswa Pendidikan Indonesia- Afirmasi yang sudah membantu penulis dari segi financial selama perkuliahan.
9. Bapa dan mama tercinta di keabadian kekal, yang selalu memberikan semangat bagi penulis dalam setiap doa. Semua itu menjadi motivasi tersendiri bagi penulis.

10. Bapak Fransiskus L.Leuhoe, mama Fince Clara Rauw dan adik Siska Leuhoe yang dengan penuh kasih sayang selalu memberi motivasi dan perhatian serta doa selama penulis menuntut ilmu.
11. Kesayangan Hans Sudarmo Dua, Bibi Katarina, kakak Ony sekeluarga serta semua keluarga besar Leuhoe yang selalu mendoakan dan memberikan motivasi bagi penulis.
12. Sahabat-sahabatku Agnes Ona, Elis Korbafo, Novi Obenu, Lena Kolo terimakasih untuk kebersamaan dan dukungannya.
13. Teman-teman Kimia S-2 angkatan 2015, terimakasih atas segala dukungan serta kebersamaan dalam perkuliahan.
14. Keluarga besar Laboratorium Instrumen untuk segala bantuan dan dukungan selama penulis melakukan penelitian dan penulisan naskah.
15. Kakak dan adik semester serta semua pihak yang telah meluangkan waktu, pikiran dan tenaga dalam membantu, memotivasi dan mendoakan penulis selama penelitian dan penulisan naskah.

Penulis menyadari bahwa naskah Tesis ini masih jauh dari kesempurnaan. Oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran untuk perbaikan terutama di masa mendatang. Kiranya Tesis ini dapat bermanfaat bagi kita semua.

Surabaya, Juli 2017

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	ii
ABSTRAK	iii
ABSTRAC	iv
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR TABEL.....	ix
DAFTAR GAMBAR	x
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar belakang.....	1
1.2 Rumusan masalah	4
1.3 Tujuan penelitian.....	4
1.4 Manfaat penelitian.....	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Bijih mangan	5
2.2 Pengolahan bijih mangan	7
2.3 Metode pelindihan asam dengan pereduksi	9
2.4 Serbuk gergaji kayu.....	11
2.4.1 Selulosa	13
2.4.2 Hemiselulosa.....	14
2.4.3 Lignin	15
2.5 Hidrolisis	16
2.6 Glukosa	16
2.7 Metode analisis.....	18
2.7.1 <i>X-Ray Fluorencence (XRF)</i>	18
2.7.2 <i>X-Ray Diffraction (XRD)</i>	19
2.7.3 Spektroskopi Serapan Atom (SSA)	21
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN.....	23
3.1 Alat dan bahan	23
3.1.1 Alat	23

3.1.2 Bahan	23
3.2 Prosedur kerja	23
3.2.1 Pengujian kualitatif bijih mangan	23
3.2.2 Preparasi serbuk gergaji kayu	24
3.2.3 Delignifikasi serbuk gergaji kayu dengan alkali	24
3.2.4 Hidrolisis serbuk gergaji kayu dengan asam.....	24
3.2.5 Penentuan kadar gula reduksi hasil hidrolisis	25
3.2.6 Pembuatan kurva standar mangan	25
3.3 Pelindihan bijih mangan	26
3.3.1 Optimasi volume gula pereduksi hasil hidrolisis	26
3.3.2 Optimasi volume asam.....	26
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	27
1.1 Pengujian kualitatif bijih mangan	27
1.2 Preparasi serbuk gergaji kayu	30
1.3 Delignifikasi serbuk gergaji kayu dengan alkali	31
1.4 Hidrolisis serbuk gergaji kayu	35
1.5 Penentuan gula reduksi hasil hidrolisis.....	37
1.6 Pelindihan bijih mangan	39
1.6.1 Penentuan kurva standar Mn.....	39
1.6.2 Pengaruh gula reduksi terhadap pelindihan bijih mangan	39
1.6.3 Pengaruh asam terhadap pelindihan bijih mangan.....	41
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	45
5.1 Kesimpulan	45
5.2 Saran.....	45
DAFTAR PUSTAKA	47
LAMPIRAN ..	53

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar belakang

Mineral pirolusit atau yang sering ditemukan di alam dalam bentuk bijih mangan merupakan salah satu bahan tambang yang tersebar di wilayah Indonesia. Propinsi Nusa Tenggara Timur dikenal sebagai daerah dengan hamparan bijih mangan terbaik ke-2 setelah Afrika Selatan (Panjaitan, 2011). Penyebarannya paling banyak terdapat di Pulau Timor tepatnya di Kabupaten Timor Tengah Utara (TTU). Berdasarkan penelitian Harjanto dkk. (2014), cebakan mangan di Pulau Timor berhubungan erat dengan proses hidrotermal dimana aktivitas magmatismenya berasal dari subduksi antara lempeng samudera Hindia - Australia dengan lempeng Eurasia. Selain itu, penampang resistivitas 2D untuk setiap lintasan menunjukkan adanya anomali resistivitas rendah ($<5 \Omega\text{m}$) yang diduga sebagai daerah keterdapatan batuan mangan. Nilai resistivitas 0,61- 40 Ωm diasumsikan sebagai batu lempung karbonatan yang merupakan lingkungan terjadinya proses mineralisasi mangan (Hakim dkk., 2015).

Bijih mangan memiliki manfaat yang cukup besar terutama dalam proses produksi besi baja dan selebihnya digunakan untuk produksi baterai kering, gelas, keramik dan produk kimia lainnya (Sahoo dkk., 2001). Produser utama mangan di dunia adalah Afrika Selatan yakni sebesar 23,4% (Santos dkk., 2015). Berdasarkan Peraturan Pemerintah No.7 Tahun 2012 tentang larangan menjual bahan tambang secara mentah ke luar negeri dan Peraturan No.1 Tahun 2014 bahwa dalam rangka meningkatkan manfaat mineral bagi rakyat dan untuk kepentingan pembangunan daerah maka peningkatan nilai tambang melalui kegiatan pengolahan dan pemurnian sumber daya mineral di dalam negeri perlu ditingkatkan demi kesejahteraan masyarakat.

Secara umum pengolahan mineral logam/ metalurgi dilakukan melalui dua (2) metode yaitu pirometalurgi dan hidrometalurgi. Pirometalurgi merupakan proses ekstraksi logam menggunakan energi panas (Baba dkk., 2014). Suhu yang digunakan bervariasi sesuai kebutuhan dan sifat logam. Suhu 50°- 250° C biasanya

digunakan untuk pemurnian nikel (*proses Mond*), tetapi ada pula yang mencapai 2.000° C yaitu pada proses pembuatan paduan baja. Suhu yang umum digunakan berkisar 500°-1.600° C dimana pada suhu ini kebanyakan logam atau paduan logam sudah dalam fase cair dan bahkan bisa mencapai fase gas. Hidrometalurgi diartikan sebagai cara pengolahan logam dari mineral atau bijihnya dengan menggunakan pelarut tertentu atau sering disebut proses pelindihan.

Penelitian untuk pengembangan proses hidrometalurgi telah banyak dilakukan dengan menggunakan pelarut dan penambahan oksidator tertentu. Pelarut yang sering digunakan pada proses pelindihan bijih mangan adalah pelarut yang bersifat asam (Furlani dkk., 2006). Pelarutan bijih mangan secara selektif dalam suasana asam hanya dapat dilakukan jika mangan berada dalam bentuk Mn^{2+} . Adapun pelarut asam yang sering digunakan antara lain asam sulfat (Nayl dkk., 2011; Sahoo dkk., 2001), asam nitrat (Lasheen dkk., 2009) dan hidrogen klorida (Hazek dkk., 2006). Beberapa penelitian melaporkan bahwa bijih mangan dapat larut dalam asam sulfat dengan persentase perolehan kembali lebih dari 90%. Pelindihan bijih mangan dengan molases (tetes tebu) sebagai reduktor dalam pelarut asam sulfat telah dilakukan oleh Sumardi dkk. (2014) dan diperoleh kadar mangan sebesar 92,31%. Banyak reduktor telah dikembangkan dengan proses yang efisien untuk mendapatkan kembali persentase perolehan bijih mangan diantaranya dari bahan anorganik berupa sulfur dioksida (You dkk., 2015), hidrogen peroksida (Nayl dkk., 2011) dan dari bahan-bahan organik. Reduktor dari bahan anorganik dapat menambah logam pengotor pada sampel yang diolah dan dapat membahayakan lingkungan. Oleh karena itu banyak penelitian telah berfokus pada pelindihan bijih mangan menggunakan reduktor organik terutama karbohidrat seperti glukosa, sukrosa, selulosa, laktosa dan asam oksalat (Tian dkk., 2010). Menurut Wahyudi dkk. (2013), penggunaan reduktor organik telah banyak digunakan dalam proses pelindihan karena sifatnya yang ramah lingkungan dan rendah biaya. Selain itu reduktor organik memiliki gugus fungsi yang mudah teroksidasi seperti monomer karbohidrat yang memiliki gugus aldehida dan keton. Telah banyak penelitian menggunakan bahan organik sebagai reduktor pada perolehan kembali bijih mangan antara lain limbah alkohol (Su dkk., 2009), *cornstalk* (Cheng dkk., 2009), *corncob* (Tian dkk., 2010), karbohidrat

(Furlani dkk., 2009), molases (Lasheen dkk., 2009; Su dkk., 2008; Sumardi dkk., 2014) dan serbuk gergaji (Hariprasad dkk., 2007).

Serbuk gergaji kayu merupakan salah satu limbah organik yang dihasilkan dari proses pengolahan kayu. Serbuk gergaji kayu ini sering dibuang, ditumpuk lalu dibiarkan membusuk atau dibakar sehingga sangat berdampak negatif terhadap lingkungan. Salah satu alternatif yang dapat dilakukan untuk menangani serbuk gergaji kayu adalah memanfaatkannya menjadi produk yang bernilai. Dalam bidang kimia serbuk gergaji kayu dapat digunakan sebagai salah satu reduktor pelindihan bijih mangan. Hal ini disebabkan karena serbuk gergaji kayu mengandung komponen selulosa yang termasuk dalam golongan polisakarida. Serbuk gergaji kayu dapat dihasilkan dari berbagai macam jenis kayu. Kayu jati dan kayu sengon merupakan jenis kayu yang memiliki nilai jual tinggi sehingga kedua jenis kayu ini lebih banyak di produksi di tempat pengolahan kayu. Kayu jati merupakan jenis kayu keras sedangkan kayu sengon adalah kayu lunak. Perbedaan ini berdasarkan struktur dan anatomi sel-sel penyusunnya. Sel penyusun kayu keras berupa sel pori, sel serabut, sel trakeid, sel parenkim dan sel jari-jari, sedangkan kayu lunak terdiri dari sel trakeid, sel parenkim, sel jari-jari dan sel epitel (Sucipto, 2009). Komposisi kimia seperti selulosa, hemiselulosa, lignin, kadar abu dan mineral juga berasosiasi di dalam sel kayu. Masing-masing sel kayu mengandung komposisi kimia dan persentasenya tidak sama (Muladi, 2013).

Harisaprasad dkk. (2007), telah berhasil melakukan pelindihan bijih mangan dengan serbuk gergaji sebagai reduktor dan dilaporkan bahwa persentase perolehan kembali bijih mangan adalah 98%. Menurut Su dkk. (2008) dan Veglio dkk. (1994), proses pelindihan dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain ukuran partikel, temperatur, jenis reduktor, konsentrasi reduktor, konsentrasi asam dan waktu pelindihan. Penambahan jumlah reduktor dan asam serta jenis reduktor yang digunakan dapat memberikan pengaruh terhadap jumlah pengotor logam lain yang larut dalam larutan.

1.2 Rumusan masalah

Berdasarkan uraian pada latar belakang diatas, secara umum bijih mangan dapat direduksi dengan bahan organik, salah satunya adalah serbuk gergaji kayu. Serbuk gergaji kayu dapat diperoleh dari kayu jati dan sengon yang merupakan jenis kayu keras dan kayu lunak dengan struktur anatomi dan komposisi kimia yang berbeda. Perbedaan tersebut dapat mempengaruhi proses pelindihan bijih mangan. Oleh karena itu pada penelitian ini akan diamati pengaruh penambahan gula reduksi hasil hidrolisis serbuk gergaji dari jenis kayu yang berbeda (kayu jati dan kayu sengon) serta penambahan volume asam terhadap pelarutan mangan dalam bentuk mangan sulfat ($MnSO_4$).

1.3 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Untuk memperoleh kelarutan bijih mangan yang maksimal dalam larutan mangan sulfat dengan variasi penambahan jumlah gula reduksi hasil hidrolisis serbuk gergaji dari jenis kayu yang berbeda.
2. Untuk mengetahui penggunaan volume asam yang optimum pada pelindihan bijih mangan.

1.4 Manfaat penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memberikan informasi ilmiah tentang pelindihan bijih mangan menggunakan hasil hidrolisis serbuk gergaji kayu sebagai reduktor dan pengaruh asam pada pelindihan bijih mangan serta untuk memperkaya kepustakaan.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Bijih mangan

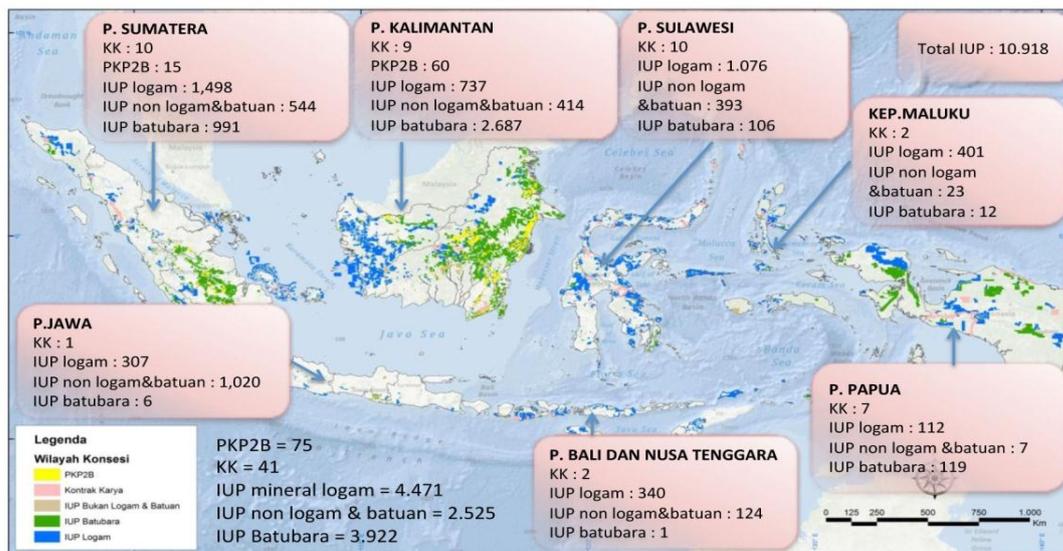
Bijih mangan merupakan logam yang reaktif terhadap oksigen sehingga unsur ini tidak ditemukan dalam keadaan bebas di alam. Dalam keadaan murni, logam mangan berwarna putih seperti perak, sangat keras tetapi mudah patah. Logam mangan mudah teroksidasi oleh udara dengan tingkat oksidasi yang bervariasi yaitu dari +2 hingga +7. Menurut Sugiyarto dkk. (2010), salah satu sifat terpenting senyawa mangan adalah reaksi redoks. Mangan juga bereaksi dengan air dan membebaskan gas hidrogen serta mudah larut dalam larutan asam membentuk ion mangan (II). Tingkat oksidasi mangan yang sangat bervariasi menyebabkan unsur ini terdistribusi di dalam lebih dari tiga ratus macam mineral dan duabelas diantaranya merupakan mineral penting yang diperdagangkan. Beberapa diantaranya adalah MnO_2 (*pirolusit*), Mn_2O_3 (*braunit*), $(FeMnZn)O$ (*franklinit*), $BaMn_9O_{16}(OH)_4$ (*psilomelan*), Mn_3O_4 (*hausmanit*), $MnO(OH)$ (*manganit*), $MnCO_3$ (*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). Secara umum, bentuk mineral mangan dapat disajikan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Bijih mangan

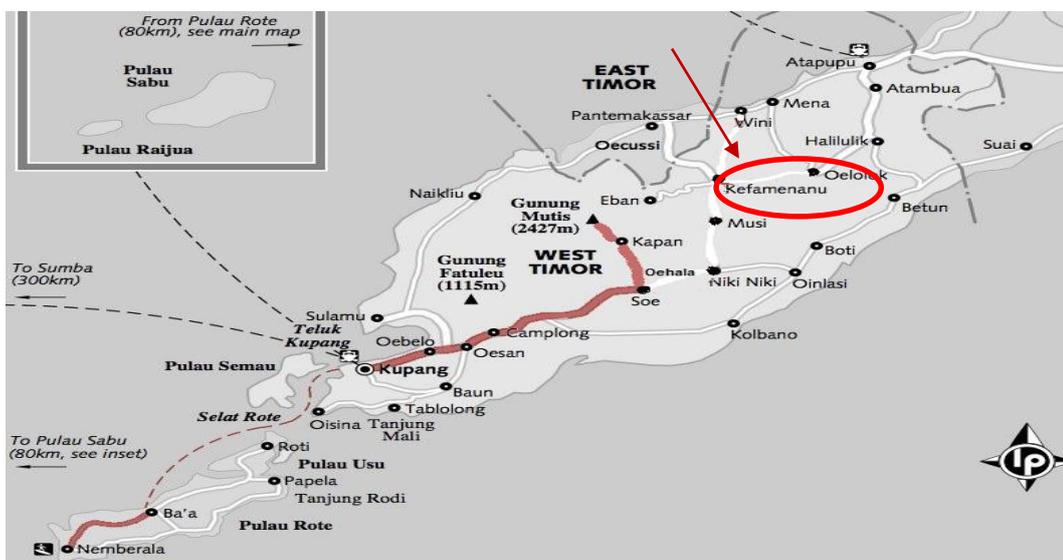
Menurut Hakim dkk. (2012), sebaran mangan di wilayah Indonesia cukup memberi potensi untuk dijadikan sebagai daerah penambangan. Hal ini dapat dibuktikan dengan adanya peta distribusi perizinan bahan tambang di Indonesia yang disajikan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Sebaran perizinan pertambangan di Indonesia (Ditjen Minerba, 2014)

Salah satu wilayah yang memiliki penyebaran mangan cukup banyak adalah Propinsi Nusa Tenggara Timur. Menurut Ramli dkk. (2002), 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 dimana intensitas tektoniknya cukup aktif. Dengan struktur geologis yang demikian maka 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 2.3 merupakan daerah pengambilan sampel bijih mangan.



Gambar 2.3 Daerah pengambilan sampel batuan mangan

2.2 Pengolahan bijih mangan

Prosedur pengolahan logam dari bijihnya melewati 3 tahap yang umum yaitu pemekatan bijih, ekstraksi logam dari bijihnya termasuk reduksi logam dan pemurnian (*refining*) logam (Sugiyarto dkk., 2010).

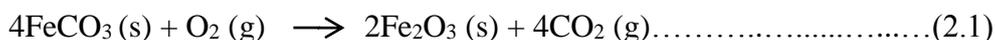
2.2.1 Pemekatan

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

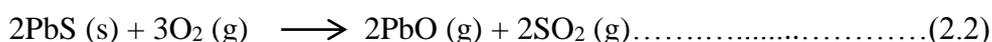
2.2.2 Ekstraksi

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 suatu 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 bersangkutan yang biasanya dilakukan pada bijih sulfida untuk memperoleh oksidanya, misalnya:



Proses ekstraksi, reduksi dan pemurnian mineral/ logam secara umum dibagi dalam tiga (3) macam metalurgi yaitu pirometalurgi, elektrometalurgi dan hidrometalurgi. Pirometalurgi melibatkan reaksi kimia yang dilaksanakan pada temperatur tinggi. Misalnya dalam *smelting* (peleburan atau pelelehan), reduksi mineral menghasilkan lelehan logam yang dapat dipisahkan dari batuan yang tak diinginkan. Dalam proses reduksi ini biasanya dipakai karbon atau logam lain. Elektrometalurgi merupakan suatu proses reduksi mineral atau pemurnian logam yang menggunakan energi listrik.

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

1. Bijih tidak harus dipekatkan melainkan hanya dihancurkan menjadi bagian-bagian yang 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.

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 meningkatnya 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.

2.3 Metode pelindihan asam dengan pereduksi

Metode pelindihan bijih mangan dengan pelarut asam dapat dilakukan dengan menggunakan berbagai macam agen pereduksi yang bersifat anorganik maupun organik. Beberapa senyawa anorganik yang sering digunakan sebagai agen pereduksi adalah sulfur dioksida, hidrogen peroksida dan kalsium sulfida.

2.3.1 Pelindihan reduktif asam dengan Sulfur dioksida (SO_2)

Reduktif berbasis sulfur oksida pada bijih mangan telah banyak diteliti (Yang dkk., 2013). Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa bijih mangan dioksida berkadar rendah dapat direduksi sepenuhnya oleh sulfur pada $350^{\circ}C$ - $550^{\circ}C$. Beberapa sulfur akan mengalami oksidasi menjadi sulfur dioksida sehingga pemanfaatan sulfur sangat rendah dan berpotensi terhadap masalah lingkungan (Freitas dkk., 1993). Dalam bidang industri, sulfur dioksida mengalami emisi yang sangat tinggi yang dihasilkan dari gas buang tanaman sintering, pembangkit listrik berbahan bakar batubara dan lain-lain. Ekstraksi simultan dari bijih mangan oksida kelas rendah dapat dilakukan dengan menggunakan sulfur dioksida yang dihasilkan dari emisi tersebut (Senanayake, 2004).

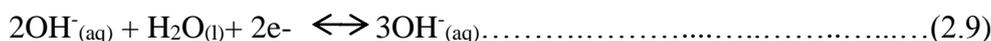
Bijih mangan kadar rendah biasanya mengandung beberapa elemen seperti besi (hematit, goethite), aluminium (aluminosilikat, bauksit), silikon (kuarsa) dan sebagainya. Penelitian tentang ekstraksi mangan telah dilakukan dimana tujuan dari penelitian tersebut adalah untuk mengetahui kelayakan selektifitas sulfating

mangan dioksida dengan SO₂ sebagai reduktor diikuti dengan pencucian air untuk ekstraksi mangan dari bijih besi yang kaya mangan kelas rendah (Abbruzzese, 1987). Reaksi yang terjadi pada proses pelindihan mangan oksida dengan SO₂ sebagai reduktor adalah sebagai berikut (Zhang dkk., 2013):

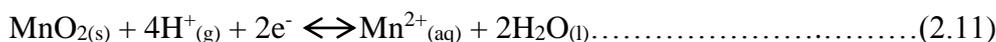


2.3.2 Pelindihan reduktif asam dengan Hidrogen peroksida (H₂O₂)

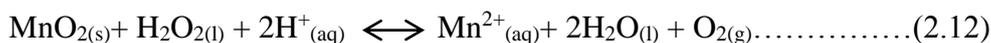
Banyak penelitian telah dilakukan dengan menggunakan berbagai agen pereduksi. Salah satu agen pereduksi yang sering digunakan adalah hidrogen peroksida (H₂O₂). Telah dilakukan penelitian yang menunjukkan bahwa hidrogen peroksida dapat mereduksi mangan pada suhu kamar dan secara termodinamika sangat berperan dalam mereduksi mangan dioksida. Secara kimia hidrogen peroksida dalam air dapat di tulis dalam persamaan berikut (Nayl dkk., 2011):



Dalam suasana asam, pelindihan mineral mangan dapat ditulis dengan persamaan sebagai berikut:



Kombinasi persamaan reaksi (2.8) dan (2.11) untuk reduktif pelindihan MnO₂ oleh H₂O₂ dalam larutan asam dapat ditulis sebagai berikut:

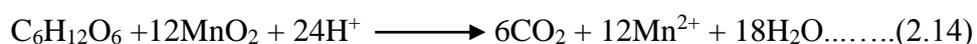


Produk mangan divalen yang tercuci dengan asam sulfat dapat ditulis dalam reaksi kimia sebagai berikut:



2.3.3 Pelindihan reduktif asam dengan bahan organik

Agen pereduksi seperti sulfur dioksida dan peroksida dapat membahayakan lingkungan. Oleh karena itu banyak penelitian telah berfokus pada pelindihan mineral mangan dengan reduktor organik terutama karbohidrat seperti glukosa, sukrosa, selulosa, laktosa, asam oksalat dan lain-lain (Furlani dkk., 2006). Asam sulfat (H_2SO_4) cukup efektif dijadikan reagen pelindihan karena memiliki selektifitas yang tinggi. Pelindihan dengan asam sulfat (H_2SO_4) menyebabkan sebagian mangan terlarut sebagai $MnSO_4$. Reaksinya adalah sebagai berikut (Furlani dkk., 2004):



Penambahan serbuk gergaji kayu sebagai reduktor dengan variasi konsentrasi dalam pelarut asam diharapkan dapat meningkatkan nilai reduksi mangan dari mangan (IV) menjadi mangan (II). Beberapa penelitian yang telah dilakukan dengan menggunakan asam sulfat sebagai pelarut dalam pelindihan reduktif bijih mangan menggunakan bahan organik telah dirangkum pada Tabel 2.1.

2.4 Serbuk gergaji kayu

Serbuk gergaji kayu merupakan salah satu limbah industri dari hasil samping pengolahan kayu. Limbah ini pada umumnya dibuang dan dibiarkan membusuk atau dibakar sehingga dapat menimbulkan pencemaran lingkungan. Adapun bentuk dari serbuk gergaji dapat ditunjukkan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Serbuk gergaji kayu

Salah satu alternatif yang dapat dilakukan untuk menangani serbuk gergaji kayu menjadi produk yang bernilai adalah memanfaatkannya sebagai agen pereduksi. Dalam bidang kimia serbuk gergaji kayu dapat digunakan sebagai reduktor dalam pelindihan bijih mangan.

Tabel 2.1 Pelindihan reduktif bijih mangan dengan reduktor bahan organik

Material	Reagen	Hasil (%)	Referensi
Mangan	H ₂ SO ₄ / corncob	92,8	Tian dkk., 2009
Mangan	H ₂ SO ₄ / cornstalk	90,2	Cheng dkk., 2008
Mangan	H ₂ SO ₄ / limbah alkohol	93,0	Su dkk., 2009
Mangan	H ₂ SO ₄ / molases	98,0	Lasheen dkk., 2009
Mangan	H ₂ SO ₄ / molases	97,0	Su dkk., 2008
Mangan	H ₂ SO ₄ / molases	92,31	Sumardi dkk., 2014
Mangan	H ₂ SO ₄ / serbuk gergaji	98,0	Hariprasad dkk., 2007
Mangan	H ₂ SO ₄ / serbuk gergaji dan laktosa	92,5	Ismail dkk., 2004

Adapun reaksi yang terjadi pada pelindihan bijih mangan dengan agen pereduksi serbuk gergaji kayu dapat disajikan pada persamaan berikut (Hariprasad dkk., 2007):



Beberapa faktor yang perlu diperhatikan dalam pemanfaatan serbuk gergaji kayu sebagai reduktor adalah jenis kayu dan sifat dasar dari serbuk itu sendiri. Terdapat 2 jenis kayu yang sering dikenal di masyarakat yaitu kayu keras dan kayu lunak. Kedua jenis kayu ini memiliki perbedaan dalam struktur dan anatomi sel-sel penyusun kayu. Sel-sel penyusun kayu keras berupa sel pori, sel serabut, sel trakeid dan sel jari-jari. Sel-sel penyusun kayu lunak berupa sel trakeid, sel parenkim, sel trakeid jari-jari, sel jari-jari dan sel epitel (Sucipto, 2009). Kayu keras dan kayu lunak juga memiliki komponen biomassa berupa selulosa, hemiselulosa dan lignin yang merupakan komponen utama penyusun kayu. Komposisi biomassa tersebut dapat disajikan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Komposisi biomassa pada kayu keras dan kayu lunak

Jenis	Selulosa (%)	Hemiselulosa (%)	Lignin (%)	Lainnya (%)	Ash (%)
Kayu lunak	41	24	28	2	0,4
Kayu keras	39	35	20	3	0,3

(Prakash dkk., 2008)

Kayu jati merupakan salah satu contoh jenis kayu keras sedangkan kayu sengon merupakan jenis kayu lunak. Serbuk gergaji dari kedua jenis kayu ini dapat digunakan sebagai reduktor karena mengandung komponen biomassa (selulosa, hemiselulosa dan lignin). Adapun komponen biomassa dari kayu jati dan kayu sengon dapat disajikan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Komposisi biomassa kayu jati dan sengon

Jenis kayu	Komposisi biomassa			
	Selulosa	Hemisesulosa	Lignin	Kadar abu
Jati	45,67	31,8	24,69	1,28
Sengon	67,94	7,82	45,67	3,67

(Irawati dkk., 2009)

Selain itu kayu juga terdiri dari beberapa unsur kimia namun persentase kandungan yang terdapat dalam kayu berbeda untuk tiap jenis kayu. Biasanya jenis kayu keras memiliki persentase komposisi kimia yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan kayu lunak (Setiawan dkk., 2012). Komposisi unsur kimia dalam kayu secara umum dapat dilihat pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4 Komposisi unsur kimia dalam kayu

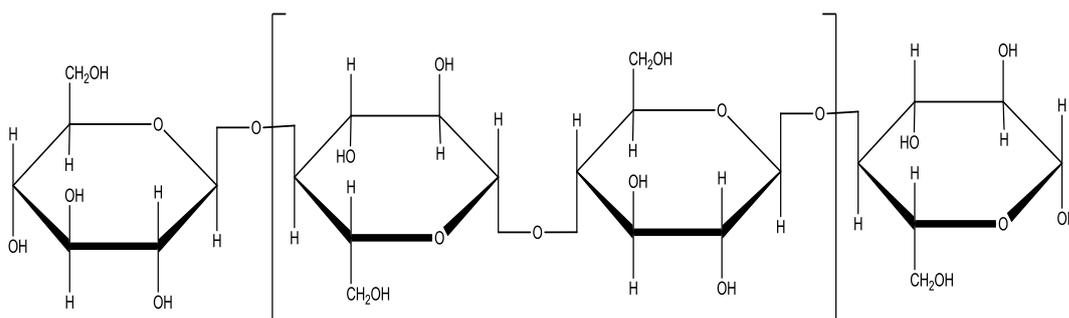
Unsur	Berat kering (%)
Carbon	50
Hidrogen	6
Nitrogen	0,04- 0,01
Abu	0,26- 0,50
Oksigen	0-45

(Setiawan dkk., 2012)

Secara umum komposisi utama biomassa yang terdapat pada serbuk gergaji kayu dapat diuraikan sebagai berikut:

2.4.1 Selulosa

Selulosa merupakan polimer linear yang dibentuk dari unit unhidroglukosa yang berhubungan satu sama lain dengan ikatan 1-4 betaglukosidik dan mempunyai struktur yang rapi. Molekul lurus dengan unit glukosa rata-rata sebanyak 5.000 ini membentuk fibril yang terikat melalui ikatan hidrogen di antara gugus hidroksil padarantai di sebelahnya. Selulosa berfungsi sebagai kerangka dan memberikan kekuatan pada batang. Selulosa merupakan senyawa organik yang paling melimpah di bumi, selulosa mencakup sekitar 60% dari komponen tanaman. Selulosa merupakan salah satu komponen utama dari lignoselulosa yang terdiri dari unit monomer D-glukosa yang terikat pada ikatan 1,4-glikosidik. Dua unit glukosa bersatu dengan mengeliminasi satu molekul air di antara gugus hidroksil pada karbon 1 dan karbon 4 (Putri, 2014). Kebanyakan selulosa berasosiasi dengan lignin sehingga sering disebut sebagai lignoselulosa. Selulosa dapat dikonversi menjadi produk-produk bernilai ekonomi yang lebih tinggi seperti glukosa, etanol dan pakan ternak dengan jalan menghidrolisis selulosa dengan bantuan selulase sebagai biokatalisator atau dengan hidrolisis secara asam/basa (Osvaldo dkk., 2012). Adapun struktur daripada selulosa dapat dilihat pada Gambar 2.5

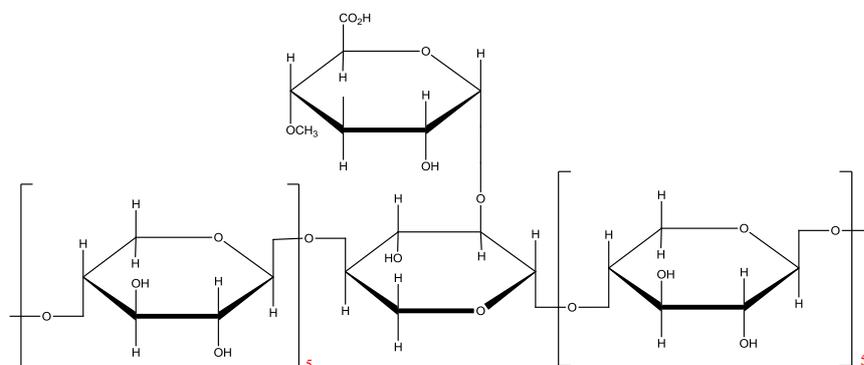


Gambar 2.5 Struktur selulosa

2.4.2 Hemiselulosa

Hemiselulosa merupakan polisakarida non selulosa yang disusun oleh molekul heksosa, pentose, asam uronik dan turunannya. Berbeda dari selulosa yang merupakan homopolisakarida dengan monomer glukosa, rantai utama

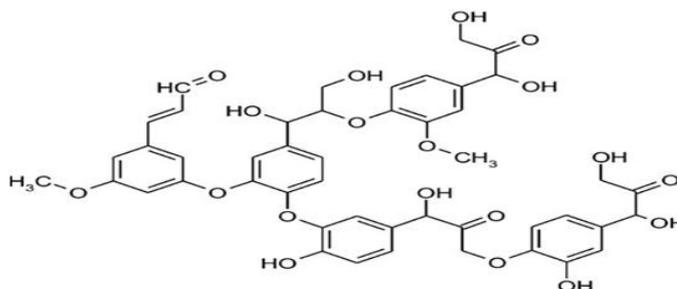
hemiselulosa terdiri dari satu jenis monomer (homopolimer) atau 2 jenis monomer (heteropolimer) (Hermiati dkk., 2010). Adapun struktur dari hemiselulosa dapat dilihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Struktur hemiselulosa

2.4.3 Lignin

Lignin yang merupakan polimer aromatik berasosiasi dengan polisakarida pada dinding sel sekunder tanaman dan terdapat sekitar 20- 40%. Komponen lignin pada sel tanaman (monomer guasil dan siringil) berpengaruh terhadap pelepasan dan hidrolisis polisakarida (Osvaldo dkk., 2012). Adapun struktur lignin dapat disajikan pada Gambar 2.7.



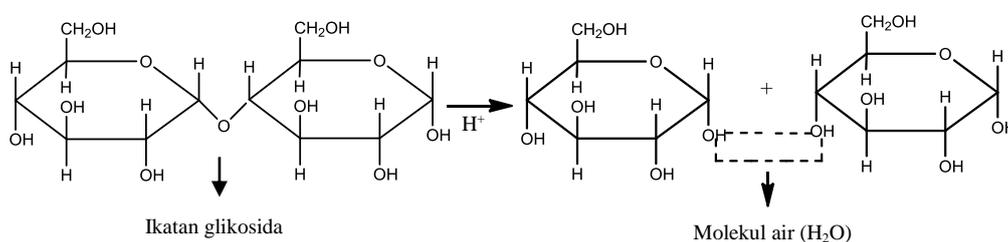
Gambar 2.7 Struktur lignin

Lignin dapat membentuk ikatan kovalen dengan beberapa komponen hemiselulosa. Oleh karena itu lignin sangat sulit untuk didegradasi. Sehingga keberadaannya memberikan bentuk lignoselulosa yang kompleks dan menghambat degradasi selulosa oleh mikroba ataupun bahan kimia lainnya. Delignifikasi merupakan proses pembukaan struktur lignoselulosa agar selulosa lebih mudah diakses oleh asam yang memecah polimer sakarida menjadi

monomer gula (hidrolisis). Lignin umumnya tidak larut dalam pelarut sederhana, namun lignin larut dalam alkali encer, larutan garam dan buffer. Lignin larut dalam pelarut organik didasarkan pada perbedaan kelarutan komponen kimia bahan baku, dimana lignin dan ekstraktif larut dalam pelarut organik, karbohidrat dengan bobot molekul rendah dapat larut dalam air sedangkan selulosa tidak larut dalam kedua larutan tersebut (Yoricya dkk., 2016).

2.5 Hidrolisis

Hidrolisis adalah proses pemecahan molekul polisakarida menjadi monomer gula penyusunnya dengan penambahan air (H_2O). Hidrolisis selulosa menghasilkan glukosa yang dapat dilakukan baik secara kimia yakni dengan menggunakan asam maupun secara hayati dengan menggunakan enzim. Pada metode hidrolisis dengan asam, biomassa lignoselulosa dihidrolisis dalam suasana asam dengan suhu dan tekanan tertentu dan selama waktu tertentu. Hidrolisis dengan asam akan menghasilkan monomer gula dari polimer selulosa. Beberapa asam yang umum digunakan untuk menghidrolisis polisakarida adalah asam sulfat (H_2SO_4), asam perklorat dan asam klorida (HCl). Asam sulfat merupakan asam yang paling banyak diteliti dan dimanfaatkan untuk menghidrolisis polisakarida. Hidrolisa asam dapat dikelompokkan menjadi: hidrolisa asam pekat dan hidrolisis asam encer. Hidrolisa asam pekat menghasilkan gula yang tinggi (90% dari hasil teoritik) dibandingkan dengan hidrolisa asam encer (Osvaldo dkk., 2012). Mekanisme hidrolisis terjadi seperti yang disajikan pada Gambar 2.8.

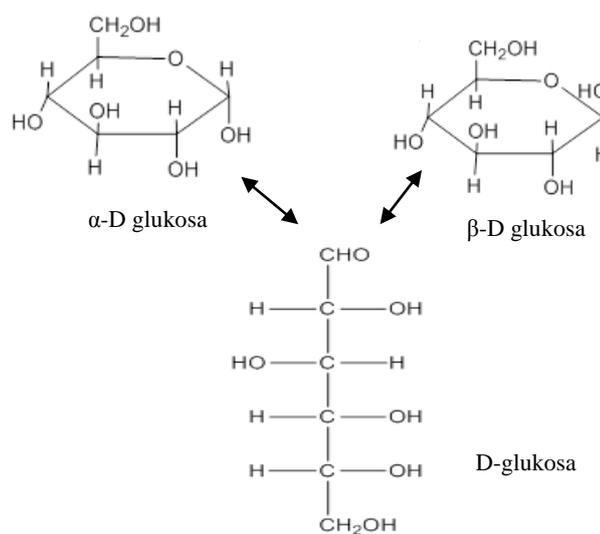


Gambar 2.8 Mekanisme reaksi hidrolisis (Putri, 2014)

2.6 Glukosa

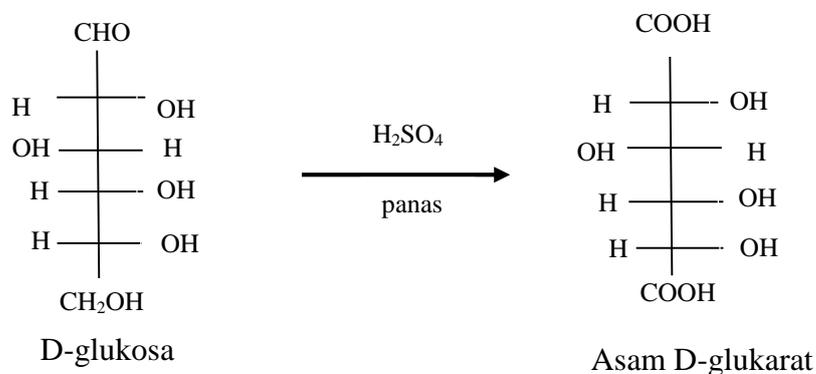
Proses hidrolisis menghasilkan glukosa yang adalah monomer polisakarida dengan rumus kimia $C_6H_{12}O_6$. Dalam proses hidrolisis karbohidrat diubah menjadi

glukosa (gula) yang larut dalam air. Glukosa yang dihasilkan memiliki gugus fungsi yang aktif berupa aldehida dan keton yang dapat berfungsi sebagai pengoksidasi (gula pereduksi). Adapun struktur glukosa dapat dilihat pada Gambar 2.9



Gambar 2.9 Struktur glukosa

Keberadaan gula reduksi sebagai oksidator dapat digunakan pada proses pelindihan bijih mangan (MnO_2) yakni untuk mereduksi mangan (IV) menjadi mangan (II). Pada proses hidrolisis apabila dilakukan pada suhu yang tinggi dan waktu yang lama maka glukosa dapat mengalami oksidasi membentuk senyawa lain berupa asam karboksilat. Adapun reaksi oksidasi glukosa dapat disajikan pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10 Reaksi oksidasi glukosa

2.7 Metode Analisis

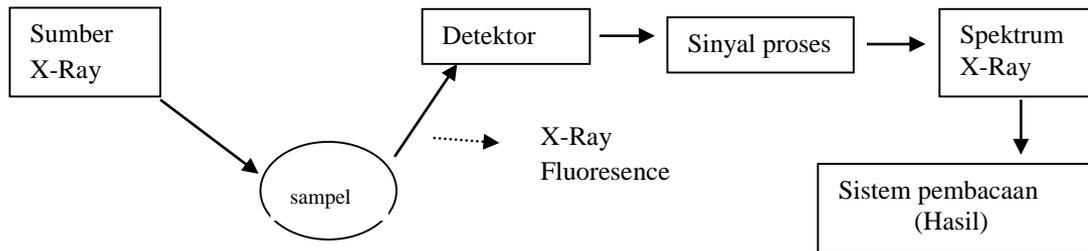
2.7.1 X-ray Fluorescence (XRF)

Mangan merupakan unsur yang dominan dalam mineral pirolusit sehingga untuk mengetahui komposisi kimia dalam bijih mangan dilakukan pengujian menggunakan metode X-Ray Fluorescence (XRF). X-Ray Fluorescence merupakan metode analisis berdasarkan interaksi antara analit dengan sinar X. Ketika terjadi eksitasi sinar-X yang berasal dari sumber radioaktif mengenai sampel maka sinar-X akan dihambur oleh sampel tersebut. Selama terjadinya proses eksitasi apabila sinar-X primer memiliki cukup energi maka elektron dapat berpindah dari dalam sehingga menimbulkan kekosongan dan keadaan atom menjadi tidak stabil. Apabila atom mengalami perubahan menjadi stabil maka elektron akan berpindah ke kulit dalam dan menghasilkan energi sinar-X. Adapun syarat daripada suatu sampel yang akan dianalisis dengan XRF adalah sebagai berikut:

- a. Apabila sampel dalam bentuk serbuk maka ukuran partikelnya harus <400 mesh.
 - b. Apabila sampel dalam bentuk padatan maka sampel harus datar untuk menghasilkan analisis kuantitatif yang optimal.
 - c. Apabila sampel dalam bentuk cair maka perlu dianalisis secara cepat jika sampel bersifat mudah menguap dan sampel tidak boleh mengandung endapan.
- Selain itu metode XRF memiliki kelebihan dalam menganalisis sampel diantaranya adalah:

1. Dapat menentukan kandungan mineral dalam bahan biologis maupun dalam tubuh secara langsung.
2. Tidak merusak sample (Non Destructive Test), sampel utuh dan analisa dapat dilakukan berulang-ulang.
3. Banyak unsur dapat dianalisa sekaligus (Na- U).
4. Hasil keluar dalam beberapa detik (hingga beberapa menit, tergantung aplikasi)

Instrumen XRF memiliki komponen berupa sumber sinar (X-Ray), detektor, sinyal proses, spektrum X-Ray dan sistem pembacaan. Adapun diagram XRF dapat dilihat pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11 Skema umum instrumen XRF (Bounaklha dkk., 2010)

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Sumardi dkk. (2014), hasil analisis XRF bijih mangan yang diambil dari daerah Kupang Nusa Tenggara Timur disajikan pada Tabel 2.5.

Tabel 2.5 Komposisi kandungan bijih mangan dari daerah Kupang

Senyawa	Jumlah (% berat)
MnO ₂	71,90
SiO ₂	19,71
Al ₂ O ₃	0,73
Fe ₂ O ₃	1,04
TiO ₂	0,26
K ₂ O	0,10
CaO	1,71
MgO	1,03
Na ₂ O	0,20
P ₂ O ₅	0,14
SO ₃	0,35

(Sumardi dkk., 2014)

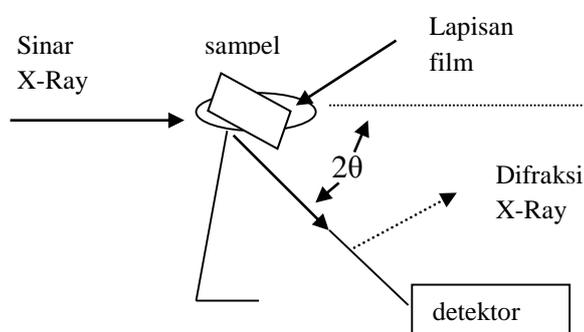
2.7.2 X-ray Diffraction (XRD)

Bijih mangan memiliki struktur berupa padatan dan kristal. Untuk mengetahui terjadinya pertukaran ion dan perubahan struktur kristal maka dilakukan pengujian menggunakan X-ray Diffraction (XRD). X-ray Diffraction adalah metode analisis material padatan untuk mengetahui jenis kristal dan kristalinitasnya berdasarkan pola difraksi. Kristal akan dikenai sinar-X sehingga intensitas sinar yang ditransmisikan menjadi lebih rendah dari sinar datang. Metode ini biasa digunakan untuk mengetahui jenis struktur, susunan atom yang

berbeda pada kristal serta parameter kisi. Metode X-ray Diffraction memiliki beberapa kelebihan antara lain:

1. Dapat membedakan material yang bersifat kristal dan amorf.
2. Dapat mengukur keacakan dan penyimpangan kristal serta karakterisasi material kristal.

Komponen utama pada XRD adalah tabung sinar X yang berisi katoda dan detektor yang berfungsi untuk merekam serta memproses sinyal sinar X dan mengolahnya menjadi grafik. Adapun skema diagram instrumen XRD disajikan pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12 Skema umum instrumen XRD (Elena dkk., 2012)

Bijih mangan merupakan komposisi terbesar dalam mineral pirolusit. Hal ini dapat dilihat dari hasil analisis menggunakan XRD (Zhong dkk., 2010) yang disajikan pada Tabel 2.6.

Tabel 2.6 Komposisi kimia mineral pirolusit

Mineral	Jumlah (% berat)
MnO ₂	40,44
Fe	7,90
SiO ₂	26,50
CaO	0,50
Al ₂ O ₃	0,22
MgO	0,32
Lainnya	24,45

(Zhong dkk., 2010)

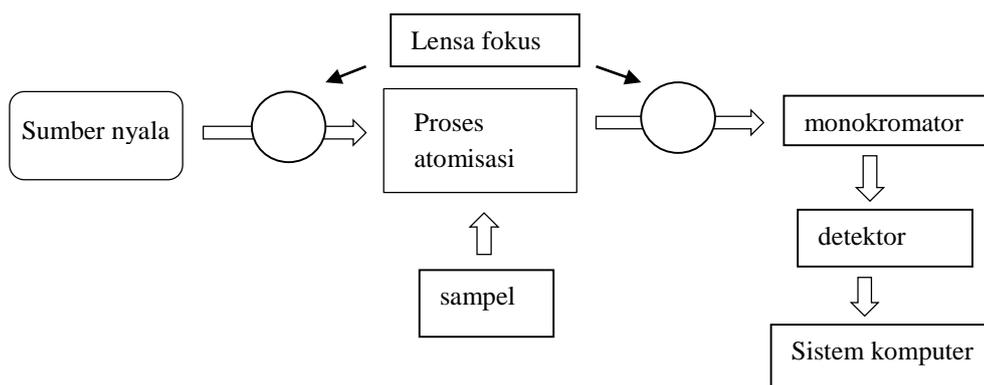
2.7.3 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Analisis logam Mn hasil pelindihan dilakukan dengan metode Spektroskopi Serapan Atom yang berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom–atom Mn akan menyerap cahaya pada panjang gelombang maksimum yaitu 525 nm. Dalam AAS atom bebas akan berinteraksi dengan energi panas, energi elektromagnetik, energi kimia dan energi listrik. Dengan adanya interaksi ini menyebabkan adanya proses dalam atom bebas yang menghasilkan absorpsi dan emisi panas dan radiasi. Hubungan antara absorbansi dan konsentrasi diturunkan dari persamaan Hukum *Lambert- Beer*, dimana hukum ini menyatakan bahwa:

Hukum Lambert: Jika suatu sumber sinar monokromatis melewati suatu medium transparan maka intensitas sinar yang diteruskan akan berkurang.

Hukum Beer: Intensitas sinar yang diteruskan berkurang secara eksponensial dengan bertambahnya konsentrasi zat yang menyerap sinar tersebut. Hubungan tersebut dikemudian dirumuskan dalam persamaan $A = a b c$ dengan A adalah absorbansi, a adalah koefisien serapan, b adalah panjang sinar dalam medium dan c adalah konsentrasi.

Instrumen AAS memiliki beberapa komponen yang berfungsi dalam mengabsorpsi cahaya. Komponen- komponen tersebut dapat disajikan pada Gambar 2.13



Gambar 2.13 Skema umum komponen AAS (Skoog, 2004)

Metode AAS memiliki beberapa kelebihan dalam menganalisis sampel diantaranya adalah memiliki batas deteksi yang rendah, sangat spesifik dan

pengukuran dapat langsung dilakukan. Disamping itu metode ini juga memiliki kelemahan yaitu tingkat keasaman blanko dan sampel yang tidak sama serta adanya gangguan kimia berupa disosiasi yang tidak sempurna dan ionisasi.

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan bahan

3.1.1 Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain peralatan gelas berupa gelas kimia, gelas ukur, spatula, cawan porselin, kaca arloji, pipet ukur, pipet volume. Selain itu digunakan pula ayakan 125 dan 250 μm , *water batch* dan blender (mesin penghalus). Penelitian ini juga menggunakan beberapa instrumen seperti *power supply*, oven, neraca analitik, pengaduk magnetik, seperangkat alat reflux, *X-pert PRO PANalytical XRD*, *PANalytical XRF* dan AAS.

3.1.2 Bahan

Bahan- bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain sampel mangan (pirolusit) dari Kabupaten Timor Tengah Utara (TTU) Propinsi Nusa Tenggara Timur, serbuk gergaji kayu jati dan kayu sengon yang diperoleh dari CV. Sumber Joyo di daerah Keputih kota Surabaya, asam sulfat p.a, NaOH, larutan *Luff*, KI, Na-tiosulfat, indikator amilum, larutan phloroglucinol, HCl, pereaksi benedict, larutan standar Mn, aluminium foil, aquademineral, kertas saring biasa dan whatman no.42.

3.2 Prosedur kerja

3.2.1 Pengujian kualitatif bijih mangan

Sampel yang diperoleh dari kabupaten Timor Tengah Utara terlebih dahulu dibersihkan lalu digerus dan dihaluskan hingga lolos ayakan $> 125 \mu\text{m}$ tetapi $\leq 250 \mu\text{m}$. Sampel yang telah lolos ayakan, dipanaskan dalam oven dengan suhu 110°C untuk menghilangkan kandungan air. Selanjutnya sampel dikarakterisasi dengan instrumen XRD dan XRF untuk mengetahui kandungan unsur serta mineralnya.

3.2.2 Preparasi serbuk gergaji kayu

Serbuk gergaji dari kayu jati dan kayu sengon yang diambil dari CV. Sumber Joyo terlebih dahulu dikeringkan dengan proses dibiarkan pada suhu ruang. Setelah kering serbuk gergaji kayu yang masih kasar dihaluskan dengan blender dan diayak hingga lolos ayakan 250 μm . Serbuk gergaji kayu yang lolos ayakan kemudian dipanaskan dalam oven dengan suhu 40°C selama 6 jam untuk menghilangkan kandungan air. Hasil dari pemanasan tersebut lalu didinginkan dalam desikator selama 10 menit dan ditimbang untuk mendapatkan berat konstan dan dihitung kadar airnya dengan persamaan berikut:

$$\% \text{ berat} = \frac{b - a}{b - c} \times 100\% \quad (3.1)$$

dengan:

a = berat wadah dan sampel setelah pemanasan

b = berat wadah dan sampel sebelum pemanasan

c = berat cawan kosong

3.2.3 Delignifikasi serbuk gergaji kayu dengan alkali

Sebanyak 20 g serbuk halus gergaji kayu didelignifikasi dengan penambahan 400 mL larutan NaOH 0,1 M. Campuran tersebut lalu diaduk dengan kecepatan pengadukan 600 rpm dan suhu 55°C selama 2 jam kemudian disaring. Filtratnya dianalisis secara kualitatif dengan ditetesi larutan phloroglucinol dalam asam klorida untuk mengetahui adanya lignin yang ditandai dengan terbentuknya warna merah. Residu dicuci dengan aqua demineral hingga pH 7 dan dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C kemudian ditimbang untuk mendapatkan berat konstan. Persentase selulosa hasil delignifikasi dapat ditentukan dengan persamaan berikut:

$$\% \text{ selulosa} = \frac{\text{berat residu}}{\text{berat sampel awal}} \times 100\% \quad (3.2)$$

3.2.4 Hidrolisis serbuk gergaji kayu

Sebanyak 15 g serbuk halus gergaji kayu hasil delignifikasi dimasukkan dalam labu leher dua lalu ditambah 150 mL H₂SO₄ 12% dan di reflux selama 1

jam dengan suhu 110°C dan kecepatan pengadukan 700 rpm. Filtrat kemudian dinetralkan dengan NaOH 0,5 M dan disaring. Selanjutnya untuk mengetahui adanya gula reduksi maka filtrat diuji dengan pereaksi Benedict sedangkan untuk mengetahui kadar gula reduksi dilakukan dengan metode *Luff Schoorl*.

3.2.5 Penentuan kadar gula reduksi hasil hidrolisis (Metode *Luff Schoorl*)

Sebanyak 10 mL filtrat hasil hidrolisis yang telah dinetralkan dimasukkan ke dalam erlenmeyer lalu ditambahkan 25 mL larutan *Luff* dan 15 mL aquades. Campuran kemudian dipanaskan hingga mendidih selama 10 menit lalu didinginkan. Setelah dingin ditambahkan 15 mL larutan KI 20% dan 25 mL larutan H₂SO₄ 25%. Campuran kemudian di titrasi dengan larutan Na- tiosulfat 0,1 N dengan penambahan indikator amilum sebanyak 2 mL lalu volume titrasi dicatat. Selanjutnya dibuat perlakuan yang sama untuk larutan blanko. Kadar glukosa dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$\% \text{ gula reduksi} = \frac{w_1 \times fp}{w} \times 100\% \quad (3.3)$$

dimana:

- w₁ = glukosa (mg)
- fp = faktor pengenceran
- w = berat sampel awal (mg)

3.2.6 Pembuatan kurva standar mangan

Sebanyak 1,00 g MnSO₄ ditimbang lalu dilarutkan dengan aqua demineral dan diencerkan dalam labu 100 mL hingga tanda batas dan diperoleh konsentrasi larutan induk mangan 350 ppm. Larutan induk tersebut lalu diencerkan ke 100 ppm dan selanjutnya diencerkan ke konsentrasi standar yang akan digunakan yaitu 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 dan 50,0 ppm. Larutan diukur absorbansinya dengan instrumen AAS pada panjang gelombang yang sudah ditentukan dan diperoleh kurva standar Mn dengan persamaan $y = ax + b$.

3.3 Pelindihan bijih mangan

3.3.1 Optimasi volume gula reduksi hasil hidrolisis

Sampel ditimbang sebanyak 10 g dan dimasukkan dalam labu reflux 250 mL dan ditambahkan 25 mL larutan asam H₂SO₄ 5%. Campuran kemudian diaduk dengan kecepatan 700 rpm dan suhu 90°C. Proses pelindihan dimulai ketika ditambahkan filtrat hasil hidrolisis serbuk gergaji kayu dengan variasi volume 0; 25; 50 dan 75 mL selama 4 jam. Campuran kemudian disaring untuk dipisahkan filtrat dan residu. Filtrat yang diperoleh dianalisis dengan instrumen AAS. Nilai absorbansi yang diperoleh diplotkan pada kurva standar untuk mengetahui konsentrasi optimumnya. Persentase kadar mangan dalam larutan mangan sulfat dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$\% Mn^{2+} = \frac{\text{konsentrasi } Mn^{2+}(g)}{\text{konsentrasi sampel awal } (g)} \times 100\% \quad (3.4)$$

3.3.2 Optimasi volume asam

Sampel ditimbang sebanyak 10 g dan dimasukkan labu reflux 250 mL. Lalu ditambahkan volume hasil optimasi gula reduksi kemudian diaduk dengan kecepatan 700 rpm dan suhu 90°C. Proses pelindihan dimulai ketika ditambahkan asam dengan variasi volume 25,0; 75,0; 125,0 dan 250 mL. Campuran kemudian disaring untuk dipisahkan filtrat dan residu. Filtrat yang diperoleh dianalisis dengan instrumen AAS. Nilai absorbansi yang diperoleh diplotkan pada kurva standar untuk mengetahui konsentrasi optimumnya. Persentase kadar mangan dalam larutan mangan sulfat dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$\% Mn^{2+} = \frac{\text{konsentrasi } Mn^{2+}(g)}{\text{konsentrasi sampel awal } (g)} \times 100\% \quad (3.5)$$

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pengujian kualitatif bijih mangan

Sampel mangan yang digunakan pada penelitian ini diambil dari daerah Nusa Tenggara Timur. Sampel ini terdapat dalam bentuk batuan yang berwarna hitam seperti yang terlihat pada Gambar 4.1.



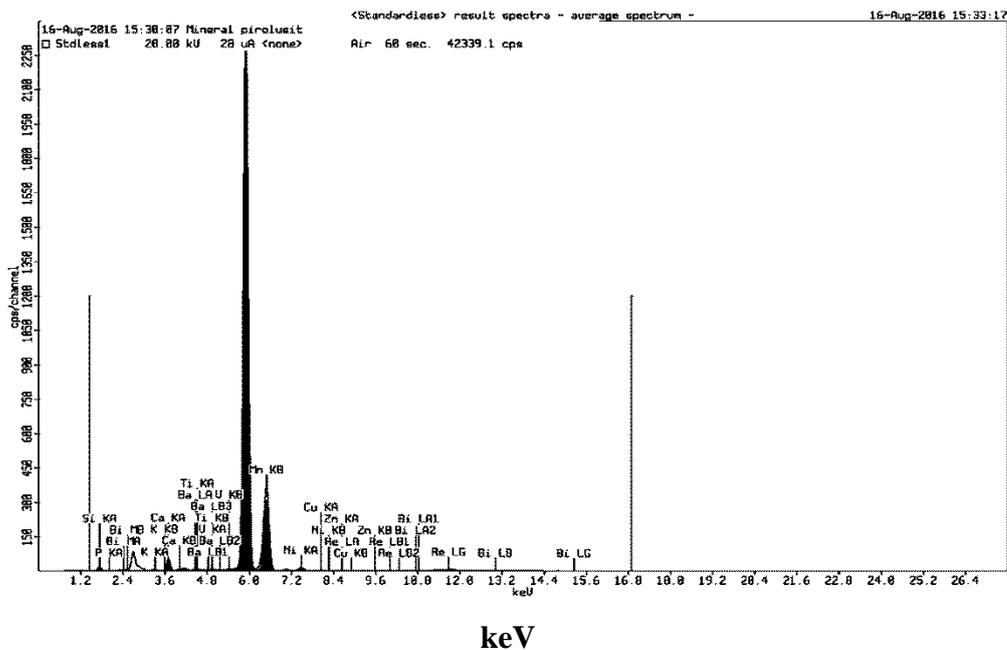
Gambar 4.1 Batuan mangan dari Nusa Tenggara Timur

Sampel yang berbentuk batuan tersebut terlebih dahulu dilakukan penghancuran, penghalusan dan pengayakan. Sampel dihaluskan menggunakan mortal lalu diayak dengan ukuran ayakan $> 125 \mu\text{m}$ tetapi $\leq 250 \mu\text{m}$ seperti yang terlihat pada Gambar 4.2. Pemilihan ukuran partikel ini berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh You dkk. (2015) yang menggunakan ukuran partikel rata-rata sekitar $74 - 282 \mu\text{m}$ dalam pelindihan bijih mangan. Proses ini bertujuan untuk memecah bagian batuan tersebut dari persenyawaan kimia yang terpaut dalam padatan. Proses selanjutnya adalah menghilangkan kadar air yang terikat secara fisik pada sampel mangan dengan mengeringkannya pada suhu 110°C sehingga diperoleh padatan yang bebas air.



Gambar 4.2 Batuan mangan yang dihaluskan

Karakterisasi awal sampel bijih mangan perlu dilakukan untuk mengetahui fasa serta komposisi kimianya. Proses ini dilakukan menggunakan instrumen XRF dan XRD. Adapun spektra komposisi kimia sampel mangan dari Nusa Tenggara Timur yang dianalisis dengan XRF dapat disajikan pada Gambar 4.3.



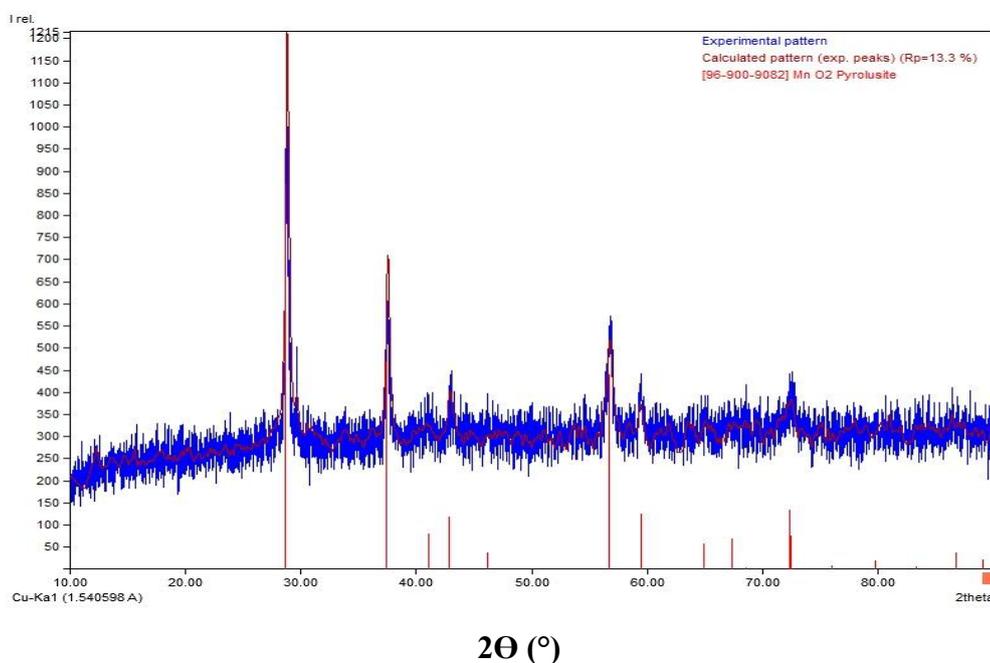
Gambar 4.3 Spektra XRF batuan mangan dari Nusa Tenggara Timur

Sampel mangan memiliki persentase kadar tertinggi yakni $89,34 \pm 0,17\%$ dan sisanya berupa unsur Si, Ca, K dan lain- lain. Nilai kadar mangan ini belum memberikan kepastian akan keberadaannya dalam batuan tersebut disebabkan karena adanya kandungan unsur-unsur non logam yang tidak terdeteksi seperti oksigen, carbon, nitrogen dan hidrogen. Kadar unsur yang terkandung dalam sampel mangan dapat dilihat pada Tabel 4.1

Tabel 4.1 Komposisi kimia batuan mangan dari Nusa Tenggara Timur

Unsur	Berat (%)	Unsur	Berat (%)
Si	6.1± 0.2	Ni	0.91± 0.04
P	0.2 ±0.03	Cu	0.15± 0.004
K	0.26± 0.01	Zn	0.05± 0.004
Ca	2.06± 0.02	Ba	0.2± 0.02
Ti	0.12± 0.02	Re	0.3± 0.02
V	0.03 ±0.003	Bi	0.42± 0.06
Mn	89.34± 0.17	-	-

Selain mengetahui komposisi kimia, dilakukan pula analisis untuk mengetahui struktur kristal dari sampel tersebut. Proses ini dilakukan menggunakan instrumen XRD yang memiliki prinsip kerja berdasarkan difraksi sinar X. Data hasil pengukuran sampel diolah menggunakan perangkat lunak *match*. Hasil yang diperoleh dapat disajikan pada Gambar 4.4. Berdasarkan difraktogram hasil analisis terdapat tiga (3) puncak dengan intensitas tertinggi muncul pada sudut 2 theta (Θ) 29,20; 38,90 dan 58,10 yang menunjukkan bahwa pada sampel batuan tersebut terdapat adanya mineral pirolusit (MnO_2) (Nayl dkk., 2011).



Gambar 4.4 Difraktogram batuan mangan menggunakan perangkat lunak *match*

4.2 Preparasi serbuk gergaji kayu

Pengolahan bijih mangan dapat dilakukan melalui pelindihan menggunakan asam sulfat dengan penambahan reduktor. Hal ini bertujuan untuk mengubah mangan (IV) yang tidak larut di asam menjadi mangan (II) yang larut di asam. Salah satu alternatif reduktor yang bisa digunakan dalam mereduksi bijih mangan adalah serbuk gergaji kayu karena mengandung komponen selulosa. Selulosa apabila dihidrolisis akan menghasilkan gula (glukosa). Dalam glukosa terdapat gugus aldehida atau keton yang berfungsi sebagai agen pereduksi. Serbuk gergaji kayu yang digunakan pada penelitian ini diambil dari CV. Sumber Joyo yang berada di daerah Keputih kecamatan Sukolilo kota Surabaya. Serbuk gergaji kayu seperti yang disebutkan di atas dapat dilihat pada Gambar 4.5.

Guna mengoptimalkan hasil pelindihan bijih mangan maka serbuk gergaji kayu perlu dipreparasi terlebih dahulu melalui beberapa proses yaitu pengecilan ukuran dan pengayakan, pengeringan untuk menghilangkan kadar air, delignifikasi dan hidrolisis. Hal ini dilakukan agar serbuk gergaji kayu dapat menghasilkan glukosa yang maksimal. Proses pengecilan ukuran dilakukan menggunakan blender lalu diayak dengan ukuran ayakan 250 μm . Selanjutnya serbuk yang telah lolos ayakan di oven selama 4 jam dengan suhu 60°C untuk menghilangkan kandungan air dan mencegah agar serbuk tidak mengalami kerusakan dalam waktu yang lama akibat reaksi kimia dan aktivitas mikroba.



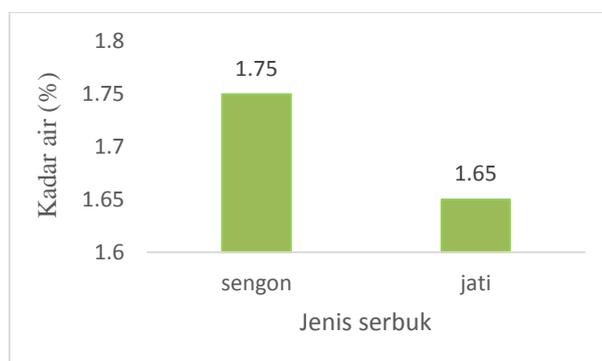
(a)



(b)

Gambar 4.5 Serbuk gergaji kayu (a) jati (b) sengon

Adapun persentase kadar air yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.6.



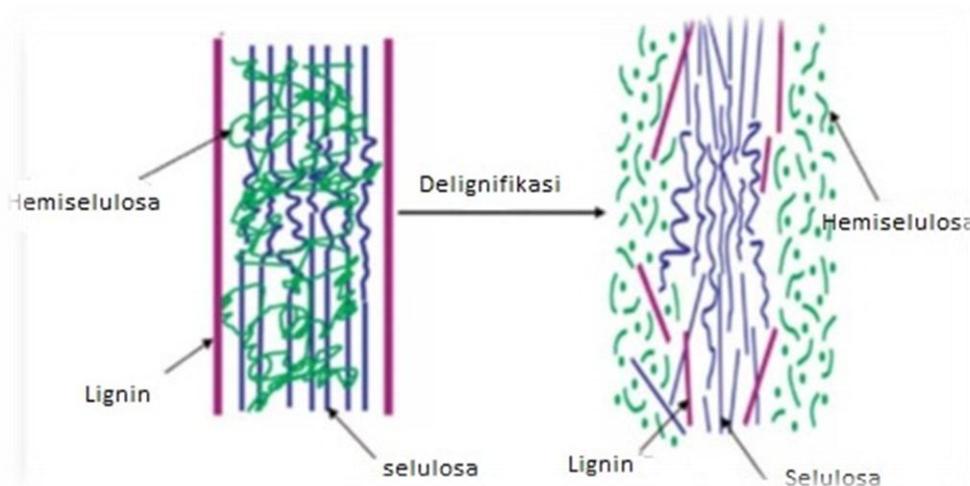
Gambar 4.6 Diagram kadar air

Dari diagram tersebut dapat dijelaskan bahwa serbuk gergaji kayu sengon memiliki kandungan air yang lebih tinggi dibandingkan kayu jati. Hal ini disebabkan karena berat jenis kayu jati yang lebih tinggi dibandingkan kayu sengon. Nilai berat jenis biasanya bertambah jika kadar air kayu berkurang. Selain itu kayu sengon juga memiliki serat yang lebih tinggi dibandingkan kayu yang lain (Hartati dkk., 2011). Semakin tinggi serat maka kandungan air semakin banyak. Kayu sengon juga merupakan jenis kayu lunak yang memiliki kandungan selulosa yang lebih tinggi dibandingkan kayu keras (Prakash dkk., 2008). Kandungan selulosa yang lebih tinggi tersebut menyebabkan kayu lunak memiliki gugus OH^- yang lebih banyak. Adanya gugus OH^- tersebut menyebabkan kayu lunak seperti sengon memiliki kemampuan yang lebih tinggi untuk mengikat air.

4.3 Delignifikasi serbuk gergaji kayu dengan alkali

Serbuk gergaji kayu mengandung senyawa lignin yang berperan sebagai pelindung selulosa. Adanya senyawa tersebut menyebabkan serbuk gergaji kayu bersifat keras dan kuat sehingga perlu dilakukan proses delignifikasi yang bertujuan untuk menghilangkan lignin. Jika lignin tidak dihilangkan terlebih dahulu maka struktur lignin akan menghambat selulosa sehingga sulit untuk dihidrolisis menjadi glukosa. Proses delignifikasi pada penelitian ini dilakukan secara kimia menggunakan larutan alkali. Hal dilakukan karena larutan alkali dapat menyerang dan merusak struktur lignin dan dapat mengembangkan struktur

selulosa seperti yang disajikan pada Gambar 4.7. Selain itu, penggunaan alkali juga memiliki keuntungan diantaranya dapat meningkatkan luas permukaan, menurunkan derajat polimerisasi dan kristalinitas. Menurut Sun (2002), tidak hanya lignin yang terdegradasi dalam alkali tetapi juga hemiselulosa karena derajat polimerisasinya yang lebih rendah dari selulosa.



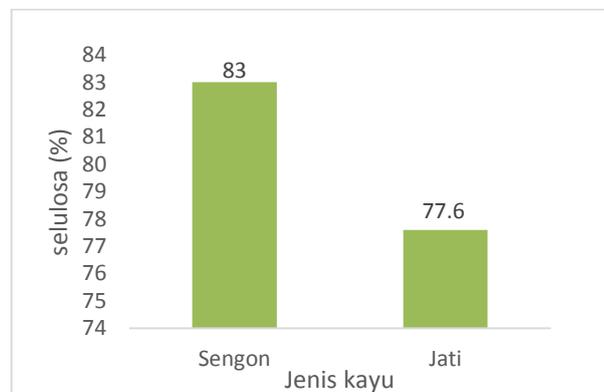
Gambar 4.7 Skema proses delignifikasi (Astner dkk., 2012).

Proses delignifikasi dilakukan menggunakan larutan NaOH 0,1 M selama 2 jam dengan suhu 55°C dan kecepatan pengadukan 600 rpm (Fatmawati, 2009). Hasil delignifikasi serbuk gergaji kayu sengon dan jati menyebabkan terjadinya perubahan warna pada larutan dari coklat muda menjadi coklat tua kehitaman seperti yang terlihat pada Gambar 4.8. Selain itu juga ditunjukkan dengan perubahan fisik berupa berat dari masing- masing serbuk gergaji kayu yang semakin berkurang serta adanya perubahan warna.



Gambar 4.8 Hasil delignifikasi

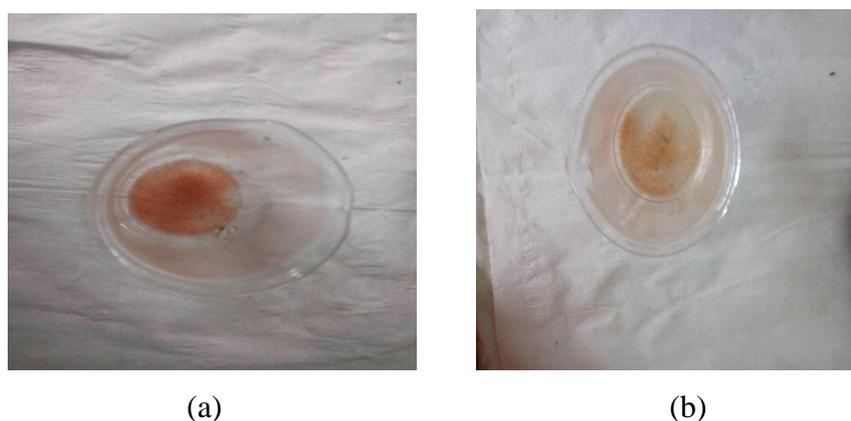
Serbuk gergaji kayu sengon mengalami perubahan berat menjadi 16,16 gr sedangkan serbuk gergaji kayu jati sebesar 15,52 gr dari berat awal masing-masing adalah 20 gr. Dengan demikian maka disimpulkan bahwa dengan adanya perubahan berat pada hasil delignifikasi maka terjadi penurunan kadar lignin yang mengikat selulosa sehingga residu yang diperoleh merupakan selulosa. Adapun diagram persentase selulosa yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9 Diagram kadar selulosa dari serbuk gergaji kayu

Pengaruh perubahan berat tersebut maka persentase kadar selulosa untuk serbuk gergaji kayu sengon dan jati masing-masing adalah 83% dan 77,6%. Persentase selulosa yang diperoleh pada penelitian ini didukung dengan data dari Prakash dkk. (2008) dan Irawati (2009) yang mengatakan bahwa kayu lunak memiliki komposisi selulosa yang lebih tinggi dibandingkan kayu keras.

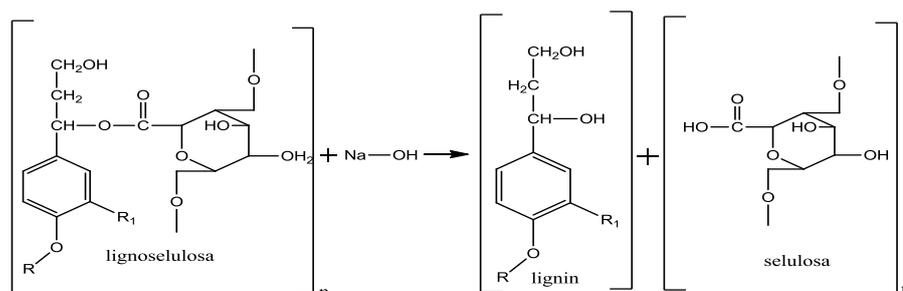
Keberadaan lignin secara kualitatif dalam suatu jaringan tumbuhan dapat diketahui dengan metode histokimia menggunakan pewarnaan Phloroglucinol-HCl. Serbuk hasil delignifikasi ditetesi dengan larutan Phloroglucinol-HCl dan jika terbentuk warna merah maka serbuk tersebut masih mengandung lignin (Hartati dkk., 2011). Hasil pengujian lignin untuk serbuk gergaji kayu jati dan sengon dapat dilihat pada Gambar 4.10.



Gambar 4.10 Uji lignin pada serbuk gergaji kayu sengon (a) dan jati (b)

Warna merah yang terbentuk pada serbuk kayu sengon menunjukkan masih adanya senyawa lignin. Proses delignifikasi untuk serbuk kayu sengon dilakukan secara berulang namun keberadaan lignin ini sangat kompleks sehingga sulit untuk terdelignifikasi secara maksimal.

Adapun mekanisme reaksi yang terjadi pada proses delignifikasi dapat disajikan pada Gambar 4.11. Pada reaksi tersebut dapat dijelaskan bahwa ion OH⁻ dari NaOH memutuskan ikatan dari struktur dasar lignin sedangkan ion Na⁺ berikatan dengan lignin membentuk natrium fenolat yang mudah larut dalam air.

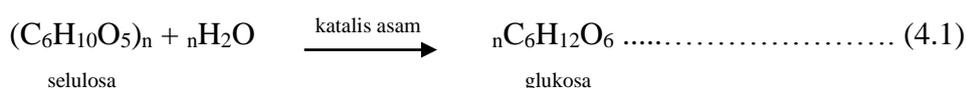


Gambar 4.11 Reaksi delignifikasi serbuk gergaji kayu dengan alkali

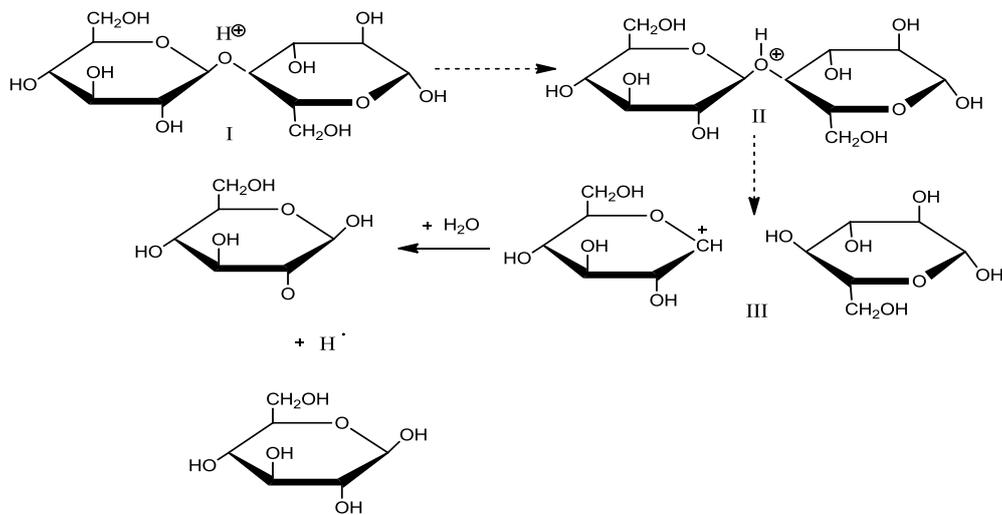
Hasil dari proses delignifikasi berupa filtrat yang adalah lignin terlarut dan residu yang merupakan selulosa. Filtrat dan residu dipisahkan dengan penyaringan untuk membuang lignin yang terlarut. Selanjutnya residu dicuci dengan aquademineral untuk membersihkan larutan yang masih menempel. Residu kemudian dikeringkan untuk menghilangkan kandungan air.

4.4 Hidrolisis serbuk gergaji kayu

Proses hidrolisis bertujuan untuk memecah molekul polisakarida menjadi monomer gula penyusunnya. Pada penelitian ini digunakan asam sulfat encer untuk menghidrolisis serbuk gergaji kayu. Adapun keuntungan utama hidrolisis dengan asam encer adalah tidak diperlukannya *recovery* asam dan tidak adanya kehilangan asam dalam proses tersebut. Hidrolisis serbuk gergaji kayu dilakukan menggunakan metode refluks. Keuntungan dari metode ini adalah penggunaan suhu yang stabil serta dapat meminimalkan adanya zat yang hilang akibat pemanasan. Hidrolisis dilakukan pada suhu 110°C selama 1 jam dengan kecepatan pengadukan 700 rpm (Putri, 2014). Semakin tinggi suhu dapat menyebabkan terjadinya reaksi lebih lanjut yang membentuk senyawa lain seperti asam karboksilat, senyawa furan dan senyawa fenol (Sun dkk., 2002; Taherzadeh dkk., 2003). Adapun reaksi yang terjadi pada proses hidrolisis dapat dilihat pada persamaan reaksi 4.1.

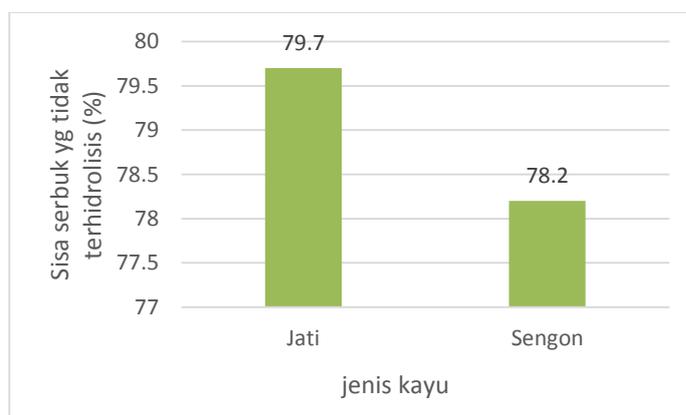


Proses hidrolisis ini terjadi dalam suasana asam dimana terjadi pemecahan ikatan glikosida yang berlangsung dalam 3 tahap. Pada tahap pertama, proton yang bersikap sebagai katalis asam akan berinteraksi cepat dengan oksigen glikosida yang menghubungkan 2 unit gula (I) lalu membentuk asam konjugat (II). Pada proses ini diikuti dengan pemecahan yang lambat dari ikatan C-O dan menghasilkan zat antara berupa kation karbonium siklik (III). Selanjutnya kation karbonium mengasidasi molekul air dengan cepat dan membentuk glukosa yang stabil dan melepaskan proton. Mekanisme tersebut dapat disajikan pada Gambar 4.12 (Putri, 2014).



Gambar 4.12 Mekanisme reaksi hidrolisis (Putri, 2014)

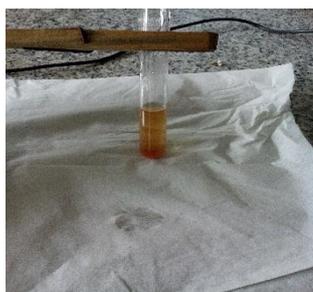
Proses hidrolisis pada penelitian ini menghasilkan endapan sisa hidrolisis dan filtrat berwarna bening yang diperkirakan mengandung monomer-monomer gula akibat ikatan glikosida yang mudah dipecahkan oleh asam. Filtrat dan endapan dipisahkan melalui penyaringan. Endapan yang diperoleh merupakan sisa selulosa yang tidak terhidrolisis secara sempurna. Residu endapan tersebut dapat disajikan pada Gambar 4.13 sedangkan filtrat yang bersifat asam dinetralkan dengan NaOH hingga mencapai pH 7. pH filtrat tidak boleh mencapai pH basa karena dapat merusak struktur cincin pada karbohidrat.



Gambar 4.13 Diagram serbuk yang tidak terhidrolisis

4.5 Penentuan gula reduksi hasil hidrolisis

Pada penelitian ini, secara kualitatif uji gula reduksi hasil hidrolisis serbuk gergaji kayu dilakukan menggunakan pereaksi Benedict. Adanya gula reduksi dalam filtrat diketahui dengan perubahan warna menjadi merah bata. Pada proses ini filtrat ditambahkan pereaksi Benedict lalu dipanaskan hingga terjadinya perubahan warna. Adapun reaksi yang terjadi pada proses ini yakni glukosa mereduksi ion Cu^{2+} dari kuprisulfat membentuk ion Cu^+ dan kemudian mengendap sebagai Cu_2O . Endapan merah bata terbentuk lebih banyak pada serbuk gergaji kayu jati seperti yang disajikan pada pada Gambar 4.14. Dengan demikian secara kualitatif menunjukkan bahwa serbuk gergaji kayu jati memiliki kadar gula reduksi yang lebih tinggi dibandingkan serbuk gergaji kayu sengon.



(a)



(b)

Gambar 4.14 Uji kualitatif gula reduksi pada serbuk gergaji kayu (a) jati dan (b) sengon

Selanjutnya, uji gula reduksi secara kuantitatif dilakukan dengan metode Luff Schrool. Prinsip dasar metode Luff Schrool adalah menentukan mg glukosa berdasarkan tabel penetapan gula Luff Schrool (lampiran) dengan selisih volume titran (natrium tiosulfat). Selisih volume titran tersebut merupakan selisih antara volume titrasi blanko dengan sampel. Reaksi yang terjadi pada penentuan gula reduksi dengan Luff Schrool yakni mula-mula glukosa yang adalah monosakarida hasil hidrolisis akan mereduksi CuO dalam larutan Luff menjadi Cu_2O . kelebihan CuO akan direduksi dengan KI berlebih sehingga membebaskan I_2 . Selanjutnya I_2 yang bebas tersebut dititrasi dengan larutan Na-Tiosulfat.

Berdasarkan hasil perhitungan diperoleh persentase kadar gula reduksi seperti yang disajikan pada Tabel 4.2. Kadar gula reduksi serbuk gergaji kayu jati lebih besar dibandingkan serbuk gergaji kayu sengon. Hal ini disebabkan karena kayu jati memiliki berat jenis yang tinggi dan kandungan air yang lebih rendah dibandingkan kayu sengon sehingga mampu menghidrolisis selulosa menjadi glukosa. Tingginya berat jenis dapat disebabkan karena banyaknya zat yang terkandung dalam kayu. Haygreen dan Bowyer (2003), mengemukakan bahwa semakin tinggi kerapatan dan berat jenis suatu kayu semakin banyak kandungan zat dalam dinding sel yang berarti semakin tebal dinding sel tersebut.

Tabel 4.2 Persentase gula reduksi

No	Jenis serbuk	Serbuk terhidrolisis (g)	Gula reduksi (%)
1	Jati (<i>Tectona grandis L.f</i>)	3,04	49,36
2	Sengon (<i>Albizia chinensis</i>)	3,26	38,52

Secara umum, kadar gula reduksi yang diperoleh belum mencapai persentase yang maksimal. Hal ini dapat disebabkan karena penggunaan asam serta waktu hidrolisis. Menurut Novianti (2013), semakin bertambahnya waktu reaksi kadar gula yang dihasilkan akan semakin banyak dan sampai pada batas waktu tertentu akan diperoleh kadar gula yang maksimal. Selain itu faktor penggunaan asam juga sangat berpengaruh dalam mengkonversi selulosa menjadi gula. Jika konsentrasi asam terlalu besar, glukosa yang terbentuk sedikit karena larutan menjadi semakin kental dan tumbukan antar reaktan semakin berkurang (Artati, 2012).

4.6 Pelindihan bijih mangan

Proses pelarutan mangan sulfat dari bijih mangan dilakukan melalui proses pelindihan. Perlakuan ini merujuk pada penelitian Hariprazad dkk. (2007) yang melakukan pelindihan bijih mangan pada suhu 90°C dengan kecepatan pengadukan 700 rpm dan konsentrasi H₂SO₄ 5%. Sampel mangan dengan ukuran

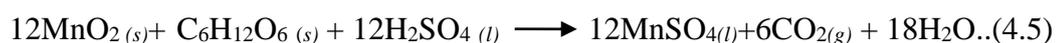
partikel $> 125 \mu\text{m}$ tetapi $\leq 250 \mu\text{m}$ dilarutkan dengan H_2SO_4 5% dan dengan penambahan filtrat hasil hidrolisis serbuk gergaji kayu yang berfungsi sebagai reduktor. Pelindihan dilakukan selama 4 jam berdasarkan kondisi optimal yang dilakukan oleh Hariprasad dkk. (2007) dan Su dkk. (2008).

4.6.1 Penentuan kurva standar mangan

Mangan yang terlarut sebagai mangan sulfat diuji dengan metode AAS. Pada metode ini berlaku hukum *Lambert-beer* dimana besarnya absorbansi berbanding lurus dengan konsentrasi atom dan banyaknya konsentrasi atom sebanding dengan konsentrasi logam dalam larutan (sampel). Logam mangan diukur pada panjang gelombang 279,5 nm yang merupakan panjang gelombang maksimum. Adapun persamaan yang di peroleh adalah $y = 0,0164x - 0,027$ dengan koefisien korelasi 0,9857 dimana dengan nilai tersebut dapat meminimalisir galat dalam menetapkan konsentrasi dari sampel yang akan diuji (Day, 1996). Selanjutnya dengan mensubstitusi nilai absorbansi sampel ke persamaan tersebut dan diplotkan terhadap kurva standar maka dapat diketahui konsentrasi atau kadar mangan dalam sampel.

4.6.2 Pengaruh reduktor terhadap pelindihan bijih mangan

Keberadaan bijih mangan di alam biasanya dalam bentuk MnO_2 dengan bilangan oksidasi +4. Bijih mangan murni dapat diperoleh melalui sebuah proses pelarutan. Oleh karena itu bijih mangan dalam penelitian ini dilarutkan dalam asam sulfat encer (5%). Bijih mangan akan larut dalam asam apabila berada dalam kondisi mangan (II) sehingga perlu adanya reduktor untuk mereduksi mangan (IV) menjadi mangan (II). Adapun reaksi yang terjadi pada proses pelindihan dengan reduktor organik (glukosa) dapat diamati pada persamaan reaksi 4.5 (Su dkk., 2008).



Pada penelitian ini dilakukan karakterisasi awal dengan merujuk pada penelitian Hariprazad dkk. (2007) dan diperoleh hasil seperti yang disajikan pada Tabel 4.3. Dari hasil tersebut apabila dibandingkan dengan hasil yang diperoleh dari Hariprazad maka hasil tersebut memberikan perbedaan yang cukup

signifikan. Hal ini dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti tempat pengambilan sampel yang berbeda dikarenakan pada setiap batuan memiliki komposisi mineral serta sebaran yang bervariasi. Selain itu, penggunaan serbuk gergaji kayu yang berbeda antara penelitian yang dilakukan dengan penelitian Hariprasad dkk. (2007) yang tidak diketahui jenis kayu secara spesifik.

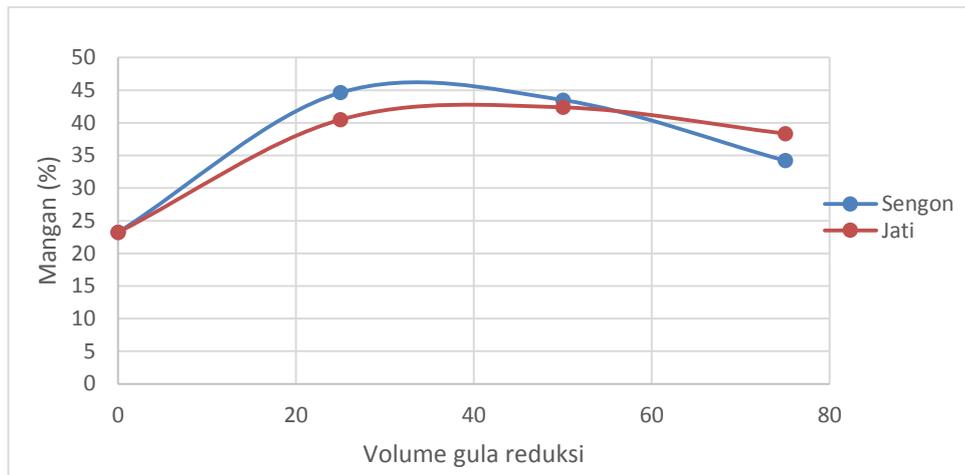
Tabel 4.3 Karakterisasi awal pelindihan mangan dengan serbuk gergaji kayu

No	Perlakuan	Waktu (Jam)	Mn (%)	Keterangan
1	Sampel + serbuk gergaji kayu campuran ^(*)	4	37,0	Dikerjakan
2	Sampel + serbuk gergaji kayu jati	4	45,14	Dikerjakan
3	Sampel + serbuk gergaji kayu sengon	4	45,12	Dikerjakan
4	Sampel + serbuk gergaji kayu	4	74,4	Hariprasad dkk

(*): Serbuk gergaji dari jenis kayu yang tidak diketahui

Pelindihan bijih mangan juga dipengaruhi oleh reduktor yang digunakan. Pada penelitian ini, digunakan beberapa jenis serbuk kayu yang berbeda dan diperoleh hasil yang berbeda pula. Hal ini disebabkan oleh sifat dan komposisi selulosa yang berbeda pada setiap jenis kayu. Faktor tersebut menjadi salah satu hal yang perlu untuk diamati sehingga dilakukan proses hidrolisis untuk mengetahui dan mengoptimasi glukosa yang mengandung gula reduksi. Hal ini diharapkan dapat meningkatkan persentase kelarutan mangan.

Kadar gula reduksi dalam glukosa yang diperoleh dari hasil hidrolisis selulosa dari serbuk gergaji kayu jati dan sengon masing-masing adalah sebesar 49,36% dan 38,52%. Gula reduksi yang dihasilkan tersebut kemudian digunakan sebagai reduktor pada pelindihan bijih mangan dengan pelarut asam sulfat. Proses pelindihan dilakukan pada kondisi optimum dari Hariprasad dkk. (2007). Glukosa yang mengandung gula reduksi akan teroksidasi menjadi gugus karboksil dan selanjutnya akan membentuk asam karboksilat. Hasil pelindihan bijih mangan dengan pengaruh penambahan reduktor berupa filtrat hasil hidrolisis serbuk gergaji kayu dapat disajikan pada Gambar 4.15.



Gambar 4.15 Pengaruh volume gula reduksi pada pelindihan bijih mangan

Berdasarkan grafik pada Gambar 4.15, terjadi peningkatan pelarutan mangan ketika reduktor dari serbuk gergaji kayu sengon ditambahkan hingga volume 25 mL. Efisiensi pelarutan mangan semakin berkurang dengan semakin meningkatnya volume reduktor yakni pada volume 75 mL. Hal ini dapat disebabkan karena gula reduksi telah habis teroksidasi dan kemampuan asam sebagai pelarut telah mencapai titik maksimum dalam melarutkan mangan. Jika dibandingkan dengan reduktor dari serbuk gergaji kayu jati, pelarutan mangan semakin meningkat seiring dengan bertambahnya volume reduktor hingga 50 mL. Dengan demikian maka dapat dikatakan bahwa kelarutan mangan semakin meningkat dengan semakin tingginya kadar gula yang terkandung dalam filtrat hasil hidrolisis serbuk gergaji kayu. Penurunan kelarutan logam mangan disebabkan oleh kemampuan gula reduksi yang telah habis teroksidasi akibat suhu yang tinggi dan lamanya waktu pelindihan. Kondisi optimum pada tahap ini dijadikan sebagai acuan untuk melakukan tahap berikutnya yaitu variasi penambahan volume asam.

4.6.3 Pengaruh asam terhadap pelindihan bijih mangan

Pada penelitian ini digunakan pelarut asam sulfat yang mengacu pada penelitian Lasheen dkk. (2009) dan Hariprazad dkk. (2007). Semakin tinggi konsentrasi asam, diharapkan efisiensi kelarutan mangan semakin besar. Hal ini

terjadi ketika mangan (IV) dioksida tereduksi menjadi mangan (II) dan gas oksigen. Reaksi tersebut dapat dilihat pada persamaan 4.5.

Mengacu pada hasil optimasi volume reduktor yang telah diperoleh, maka dilakukan pula variasi penambahan volume asam untuk mengetahui pengaruh pelarut asam terhadap pelindihan. Hasil yang diperoleh pada proses pelindihan ini berupa filtrat dan residu yang dapat dipisahkan melalui penyaringan. Selanjutnya filtrat dianalisis menggunakan spektrofotometer serapan untuk mengetahui persentase kelarutan mangan. Adapun hasil yang diperoleh dapat diamati pada Gambar 4.16.



Gambar 4.16 Pengaruh volume asam terhadap pelindihan bijih mangan

Volume optimum asam sulfat sebesar 250 mL dengan reduktor sengon memberikan kelarutan mangan sebesar 57,98% sedangkan volume asam sulfat sebesar 75 mL dengan reduktor jati memberikan kelarutan mangan sebesar 65,88%. Peningkatan kelarutan mangan secara linear terjadi pada reduktor dari serbuk gergaji kayu sengon. Namun kelarutan mangan tersebut relatif kecil jika dibandingkan dengan reduktor serbuk gergaji kayu jati. Peningkatan kelarutan mangan sangat tinggi terjadi pada penggunaan reduktor dari serbuk gergaji kayu jati disebabkan karena memiliki kandungan gula reduksi yang lebih tinggi. Selain itu, penggunaan asam yang relatif banyak sehingga proses kelarutan mangan dapat terjadi secara maksimum. Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa asam memberikan pengaruh yang cukup besar pada pelarutan mangan disebabkan oleh peningkatan intensitas serangan proton H^+ . Penyerangan proton terjadi karena

ukurannya yang kecil dan potensial ionnya yang besar sehingga ion H^+ dapat masuk ke dalam kisi- kisi mineral dan menggantikan posisi kation yang lepas.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Pada penelitian ini telah dilakukan proses delignifikasi dan hidrolisis dari dua (2) jenis serbuk gergaji kayu yang berbeda yaitu kayu jati dan kayu sengon untuk mendapatkan gula reduksi. Kadar gula reduksi yang diperoleh dari masing-masing serbuk adalah 49,36% dan 38,52%. Gula reduksi yang dihasilkan digunakan sebagai reduktor pada pelindihan bijih mangan dengan pelarut asam sulfat. Kadar mangan tertinggi sebesar 44,62% diperoleh ketika menggunakan 25 mL reduktor dari serbuk gergaji kayu sengon. Penggunaan reduktor dari serbuk gergaji kayu jati dengan volume 50 mL juga memberikan kelarutan mangan sebesar 42,37%. Efisiensi kelarutan mangan meningkat sebesar 57,98% ketika menggunakan serbuk gergaji kayu sengon dengan volume asam yang dibutuhkan sebanyak 250 mL sedangkan ketika dengan reduktor dari serbuk gergaji kayu jati diperoleh kelarutan mangan sebesar 65,88% dengan volume asam yang dibutuhkan 75 mL.

Dari uraian tersebut diatas dapat disimpulkan bahwa gula reduksi yang terdapat pada serbuk gergaji kayu jati dan sengon hasil hidrolisis mampu mereduksi bijih mangan. Namun yang lebih berpengaruh pada proses pelindihan tersebut adalah gula reduksi hasil hidrolisis dari serbuk gergaji kayu jati dan jumlah asam yang digunakan.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui optimasi suhu, konsentrasi asam dan waktu pada proses hidrolisis. Selain itu perlu dilakukan pula optimasi waktu pada proses pelindihan dengan gula reduksi dari serbuk gergaji kayu hasil hidrolisis.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Abbruzzese C. (1987). Aqueous SO₂ Processing of Manganese Ores. In: Davies, G.A. (Ed.), Separation Processes. *Hydrometallurgy, Society of Chemical Industry*. Ellis Horwood Limited, London, Hal. 77–87.
- Astner, A.F. (2012). Lignin Yield Maximization of Lignocellulosic Biomass by Taguchi Robust Product Design using Organosolv Fractionation. *Tesis*. University of Tennessee
- Bounaklha M., Mounia T. (2010). X-Ray Fluorescence Analytical Techniques. Chesten
- Cheng Z., Zhu G., Zhao Y. (2009). Study in Reduction-Roast Leaching Manganese From Low-Grade Manganese Dioxide Ores Using Cornstalk As Reductant. *Hydrometallurgy* Vol. 96, hal.176–179.
- Day, R.A., Underwood, A.L. (1996). Analisis Kimia Kuantitatif. Jakarta: Erlangga.
- Elena J., Manea D.L. (2012). Application of X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) Methods To The Portland Cement Hydration Processes. *Journal of Applied Engineering Sciences*, Vol 2, hal. 35-42.
- Furlani G., Pagnanelli F., Toro L. (2006). Reductive Acid Leaching of Manganese Dioxide With Glucose: Identification of Oxidation Derivatives of Glucose. *Hydrometallurgy* Vol. 81, hal. 234–240.
- Freitas L.R., Amaral J.C., Mendonca C.F. (1993). Sulfation of Carajas Manganese Ore With Gaseous SO₂. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C- Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, Vol. 102, hal. C130–C131.
- Gurgel, L. V. A., Karen, M., Marcia D. Z., and Antonio A. C. (2012). Dilute Acid Hydrolysis of Sugar Cane Bagasse at High Temperatures: A Kinetic Study of Cellulose Saccharification and Glucose Decomposition. Part I: Sulfuric Acid as the Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, Hal. 1173- 1185.
- Hakim M., Syamsuddin, Makhrani. (2015). Identifikasi Sebaran Mineral Mangan Di Bawah Permukaan Menggunakan Metoda Geolistrik Tahanan Jenis

Konfigurasi Wenner-Schlumberger Di Kabupaten Timor Tengah Utara Propinsi Nusa Tenggara Timur.

- Harjanto A., Danisworo C. (2013). Karakteristik Mangan (Mn) Di Daerah Sipul Dan Sekitarnya, Kecamatan Niki-Niki Kabupaten Soe Propinsi Nusa Tenggara Timur. *Jurnal Ilmiah MTG*. Vol. 6, No. 1.
- Hariprasad D., Dash B., Gosh. M.K., Ahand S. (2007). Leaching of Manganese Ores Using Sawdust As a Reductant. *Mineral Engineering*, Vol. 20, hal 1293- 1295.
- Hartati, N.S., Enny, S., Suharsono., Kurnia, S. (2011). Quantitative analysis and lignin histochemical assay Of sengon (*Paraserianthes falcataria*). *Wydiariset*, Vol.14 No.3.
- Haygreen., Bowyer. (1989). *Hasil Hutan dan Ilmu Kayu Suatu Pengantar*. Fakultas Ke-hutanan Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta: Gadjah Mada University Press.
- Hermiati E., Mangunwijadja D., Sunarti T.C., Suparno O., Prasetya B. (2010). Pemanfaatan Biomassa Lignoselulosa Ampas Tebu untuk Produksi Bioetanol. *Jurnal Litbang Pertanian*, Vol. 29, No. 4.
- Irawati D., Norman R.A., Wasrin S., Made A. (2012) Pemanfaatan Serbuk Kayu untuk Produksi Etanol dengan Perlakuan Pendahuluan Delignifikasi Menggunakan Jamur *PhanerochaeteChrysosporium*. *Jurnal Ilmu Kehutanan*. Vol. III No.1
- Irawan, D., Zainal, A. (2012). Proses hidrolisis sampah organik menjadi gula dengan katalis asam. *Journal Teknik Kimia*, Vol 1 No 1.
- Ismail A.A., Essam A.A., Ibrahim A.I., Mohamed S.A. (2004). A Comparative Study of Acid Leaching of Low Grade Manganese Ore Using Some Industrial Wastes As Reductants. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Volume 82.
- Lasheen T.A., El-Hazek M.N., Helal A.S., El-Nagar W. (2009). Recovery of Manganese Using Molasses As Reductant In Nitric Acid Solution. *International Jurnal Mineral Process*, Vol. 92, hal. 109–114.
- Nayl A.A., Ismail I.M., Aly H.F. (2011). Recovery of Pure $MnSO_4 \cdot H_2O$ By Reductive Leaching of Manganese From Pyrolusite Ore By Sulfuric And Hydrogen Peroxide. *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 100, hal. 116- 123.

- Novianti., Mappiratu., Musafira., (2013). Pemanfaatan limbah serbuk gergaji untuk produksi bioetanol menggunakan sel ragi imobil secara berulang. *Online jurnal of natural science*, Vol. 2(3). Hal. 9-19.
- Oswaldo Z.S., Putra S., Faizal M. (2012). Pengaruh Konsentrasi Asam dan Waktu Pada Proses Hidrolisis dan Fermentasi Pembuatan Bioetanol Dari Alang-alang. *Jurnal Teknik Kimia*, Vol. 18 No. 2.
- Panjaitan R., Rumintang. (2011). The Study of The Utilization of Manganese Rocks/ Manganese Compounds In Industry. *Kajian Pemanfaatan Batu Mangan/ Senyawa Mangan dalam Industri*. Vol. X1 No. 2 PP 45-53.
- Putri E.S., Supartono. (2015). Pemanfaatan Limbah Tandan Kelapa Untuk Pembuatan Bioetanol Melalui Proses Hidrolisis dan Fermentasi. *Indonesian Journal of Chemical Science*, Vol. 4, No. 2.
- Putri E.S., (2014). Pemanfaatan Limbah Tandan Kelapa Untuk Pembuatan Bioetanol Melalui Proses Hidrolisis dan Fermentasi. *Skripsi*. Universitas Negeri Semarang.
- Prakash N., Karunanithi T. (2008). Kinetic Modeling in Biomassa Pyrolysis- A Review. *Journal of Applied Sciences Research*, Vol. 4, No. 12. hal. 1627-1638.
- Santos O.S.H., Carvalho C.F., Gilmore A.S. (2015). Manganese Ore Tailing: Optimization of Acid Leaching Conditions and Recovery of Soluble Manganese. *Jurnal of Enviromental. Management*, Vol. 147, hal. 314–320.
- Sucipto T. (2009). Struktur, Anatomi dan Identifikasi Jenis kayu. Departemen Kehutanan: Sumatera Utara
- Su H., Wen Y., Wang F., Li X., Tong Z. (2009). Leaching of Pyrolusite Using Molasses Alcohol Wastewater As A Reductant. *Minerals Engineering*, Vol. 22, hal. 207–209.
- Su H., Wen Y., Wang F., Sun Y., Tong Z. (2008). Reductive Leaching of Manganese From Low-Grade Manganese Ore In H₂SO₄ Using Cane Molasses As Reductant. *Hydrometallurgy*, Vol. 93, hal. 136–139.
- Sumardi S., Mubarak M.Z., Saleh N. (2013). Pengolahan Bijih Mangan Menjadi Mangan Sulfat Melalui Pelindihan Reduktif Menggunakan Asam Oksalat

Dalam Suasana Asam. *Prosiding Semirata FMIPA Universitas Lampung*. UPT. Balai Pengolahan Mineral Lampung- LIPI, Jurusan Metalurgi-ITB

- Sumardi S., Mubarak M.Z., Saleh N. (2014). Selektifitas Pelindihan Reduktif Bijih Mangan Nusa Tenggara Timur Dengan Menggunakan Molases Sebagai Reduktor Dalam Suasana Asam. *Prosiding Seminar Nasional Aplikasi Sains Dan Teknologi (SNAST)*, Yogyakarta.
- Sun, Y., Jiayang, C. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, Vol.83, Hal. 1–11.
- Sugiyarto H., Kristian, Suyanti D.R. (2010). Kimia Anorganik Logam. Edisi Pertama. Graha Ilmu: Yogyakarta.
- Senanayake G. (2004). A Mixed Surface Reaction Kinetic Model for The Reductive Leaching of Manganese Dioxide With Acidic Sulfur Dioxide. *Hydrometallurgy*, 73, 215-152.
- Setiawan., Agung O., Pamilia C. (2012). Pengaruh Komposisi Pembuatan Biobriket Dari Campuran Kulit Kacang dan Serbuk Gergaji Terhadap Nilai Pembakaran. *Jurnal Teknik Kimia*, Volume 18, No.2
- Svehla. (1985). Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro. Edisi Kelima. Jakarta: PT. Kalman Media Pustaka.
- Skoog A.D., West M.D., Holler J.F., Crouch M.S. (2004). Analytical Chemistry, Eighth Edition. Brooks/ Cole- Thomson Learning: USA.
- Taherzadeh, M. J., Niklasson,C. (2003). Ethanol from lignocellulosic materials pretreatment, acid and enzymatic, hydrolysis and fermentation. *Prentice-Hall International, Inc. New Jersey* 3ed pp 6-9.
- Tian X., Wen X., Yang C., Liang Y., Pi Z., Wang Y. (2010). Reductive Leaching of Manganese From Low-Grade Manganese Dioxide Ores Using Corncob As Reductant In Sulfuric Acid Solution. *Hidrometallurgy*, Vol. 100, hal. 157–160.
- Trifoni M., Toro L., Veglio F. (2001). Reductive Leaching of Manganiferous Ores by Glucose and H₂SO₄ : Effect of Alcohols. *Hydrometallurgy*, Vol. 59, hal. 1–14.
- Trisanti. (2009). Prospek Limbah Lignoselulosa Untuk Produksi Bioetanol. Pusat Penelitian Bioteknologi - LIPI, Bogor.

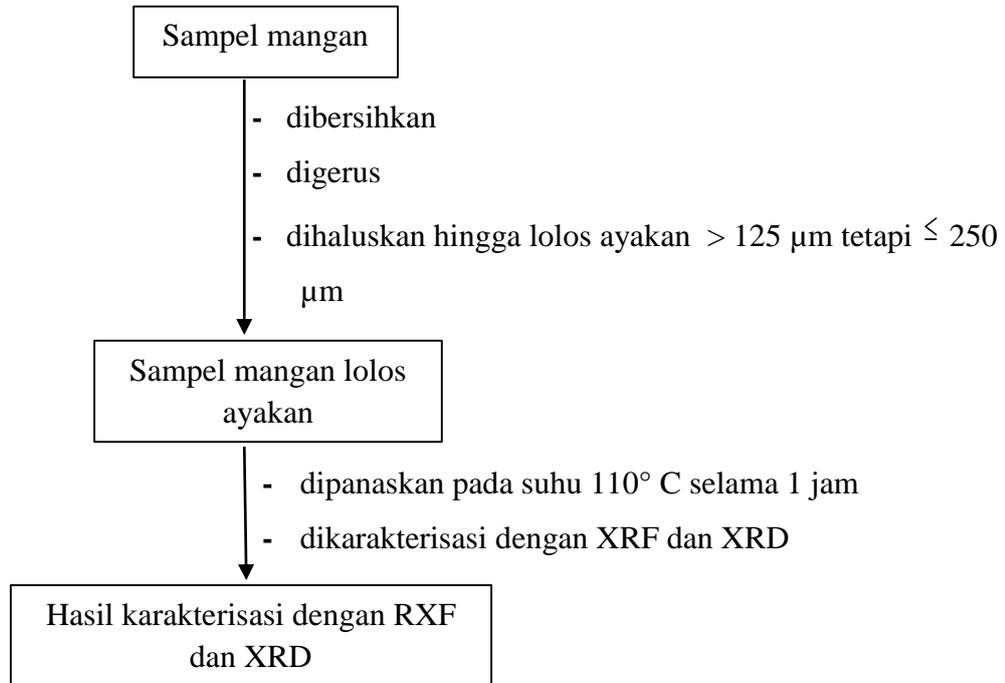
- Xiang, Q., Y. Y. Lee., P. O. Pettersson., and Robert W. T., (2003). Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of α -cellulose. *Applied biochemistry and biotechnology*, Vol. Hal.105–108.
- You Z., Li G., Zhang Y., Peng Z., Jiang T. (2015). Extraction of Manganese From Iron Rich MnO_2 Ores via Selective Sulfation Roasting with SO_2 Followed By Water Leaching. *Hydrometallurgy*, Vol. 156, hal. 225–231.
- Yoricya G., Shinta D., Manurung R., Bangun N. (2016). Hidrolisis Hasil Delignifikasi Tandan Kosong Kelapa Sawit Dalam Sistem Cairan Ionik *Choline Chloride*. *Jurnal Teknik Kimia USU*, Vol. 5 No.1.
- Zhang Y., You Z., Li G., Jiang T. (2013). Manganese Extraction By Sulfur-Based Reduction Roasting-Acid Leaching From Low-Grade Manganese Oxide Ores. *Hidrometallurgy*, Vol. 133, hal. 126-132.
- Zhong H.L., Yuan L. Chai., Qing W. Q. (2010). Galena Pyrolusite Co- extraction In Sodium Chloride Solution and Its Electrochemical Analysis. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 20, hal. 897- 902.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

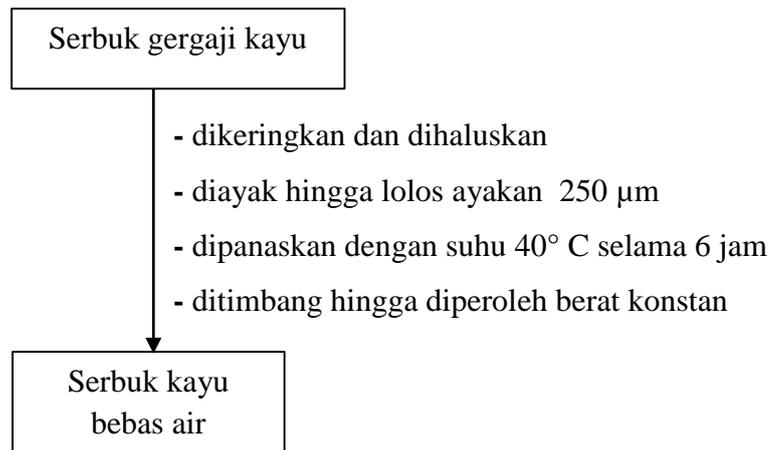
LAMPIRAN

Skema Penelitian

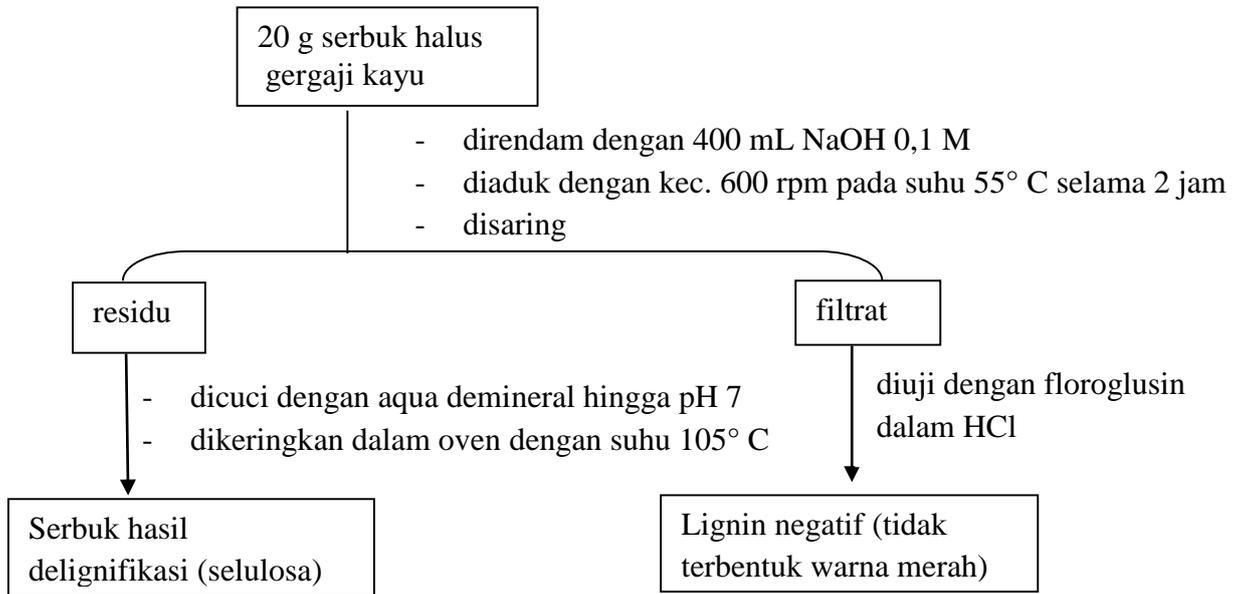
1. Pengujian kualitatif bijih mangan



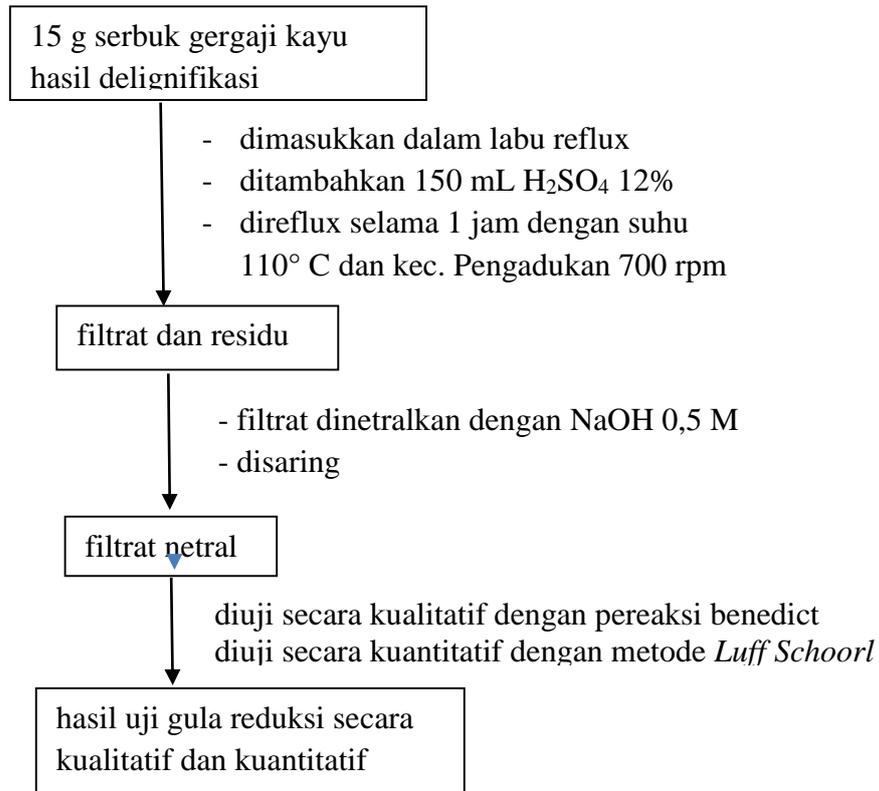
2. Preparasi serbuk gergaji kayu



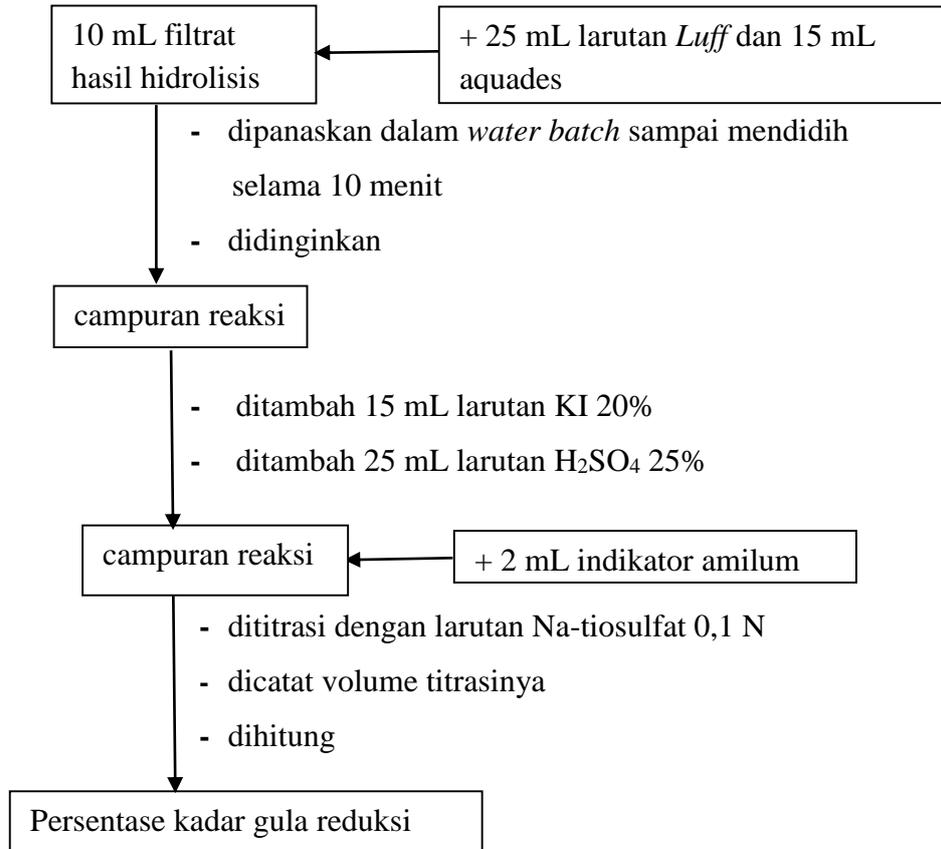
3. Delignifikasi serbuk gergaji kayu dengan alkali



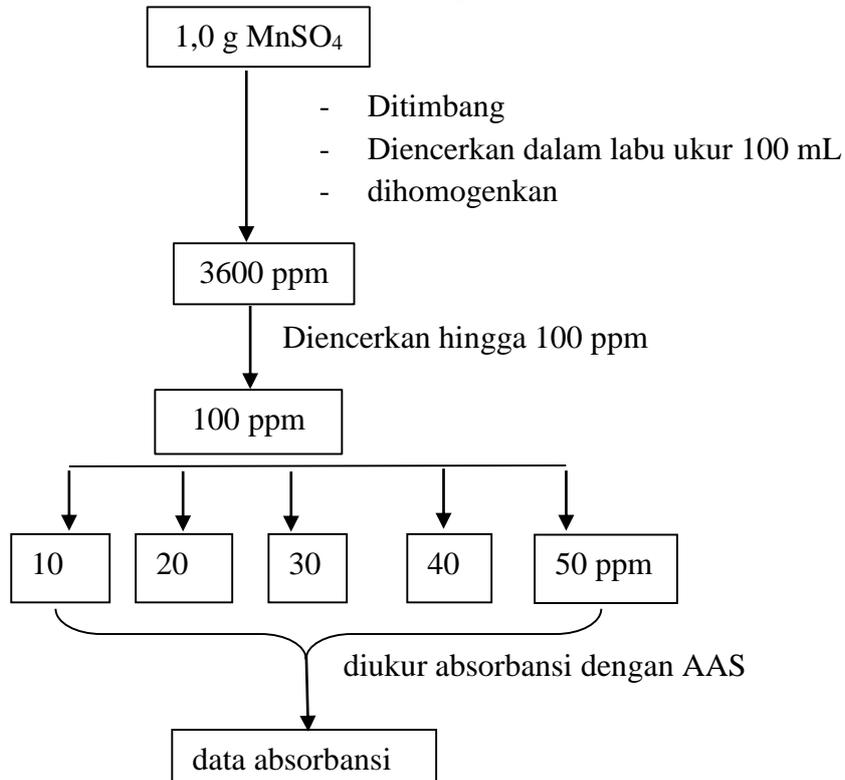
4. Hidrolisis serbuk gergaji kayu dengan asam



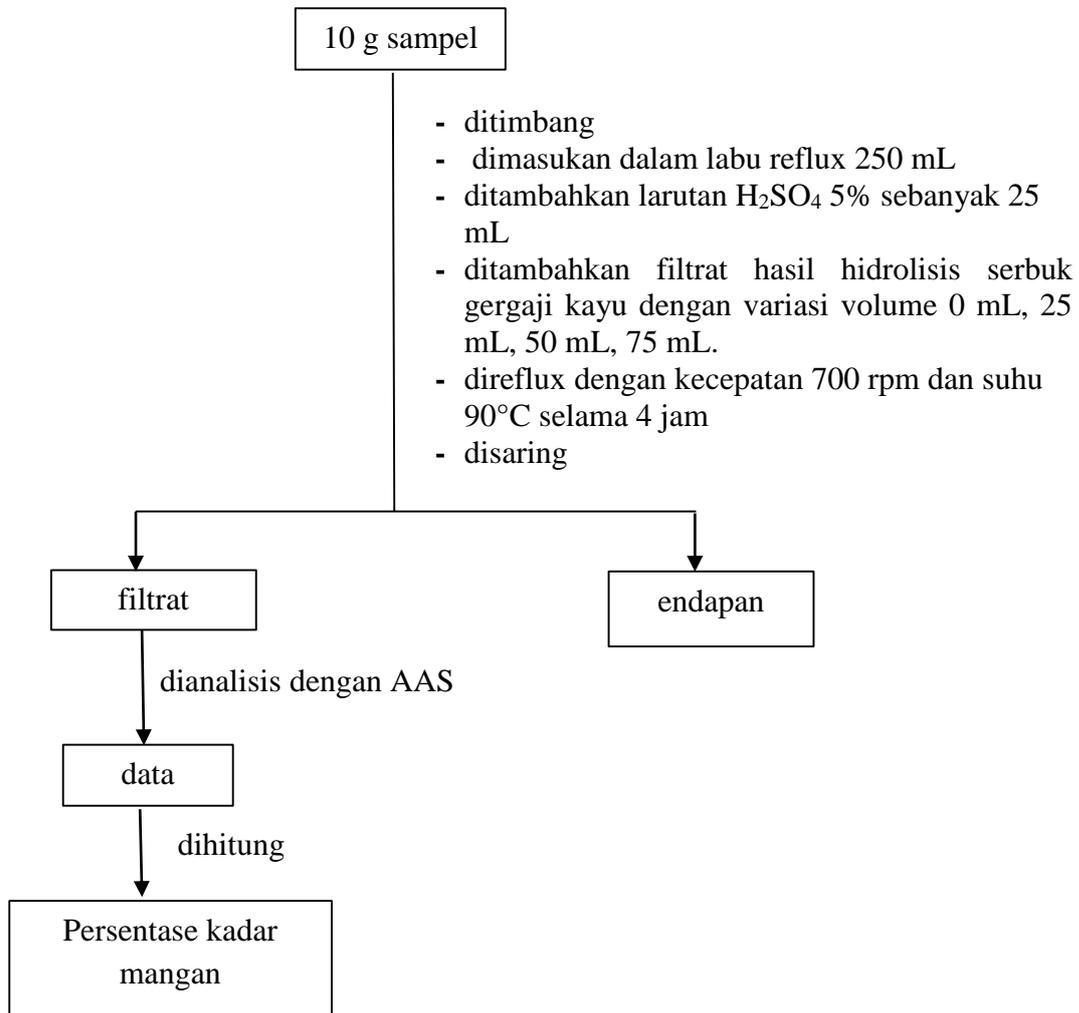
5. Pengujian kadar gula reduksi hasil hidrolisis (Metode *Luff Schoorl*)



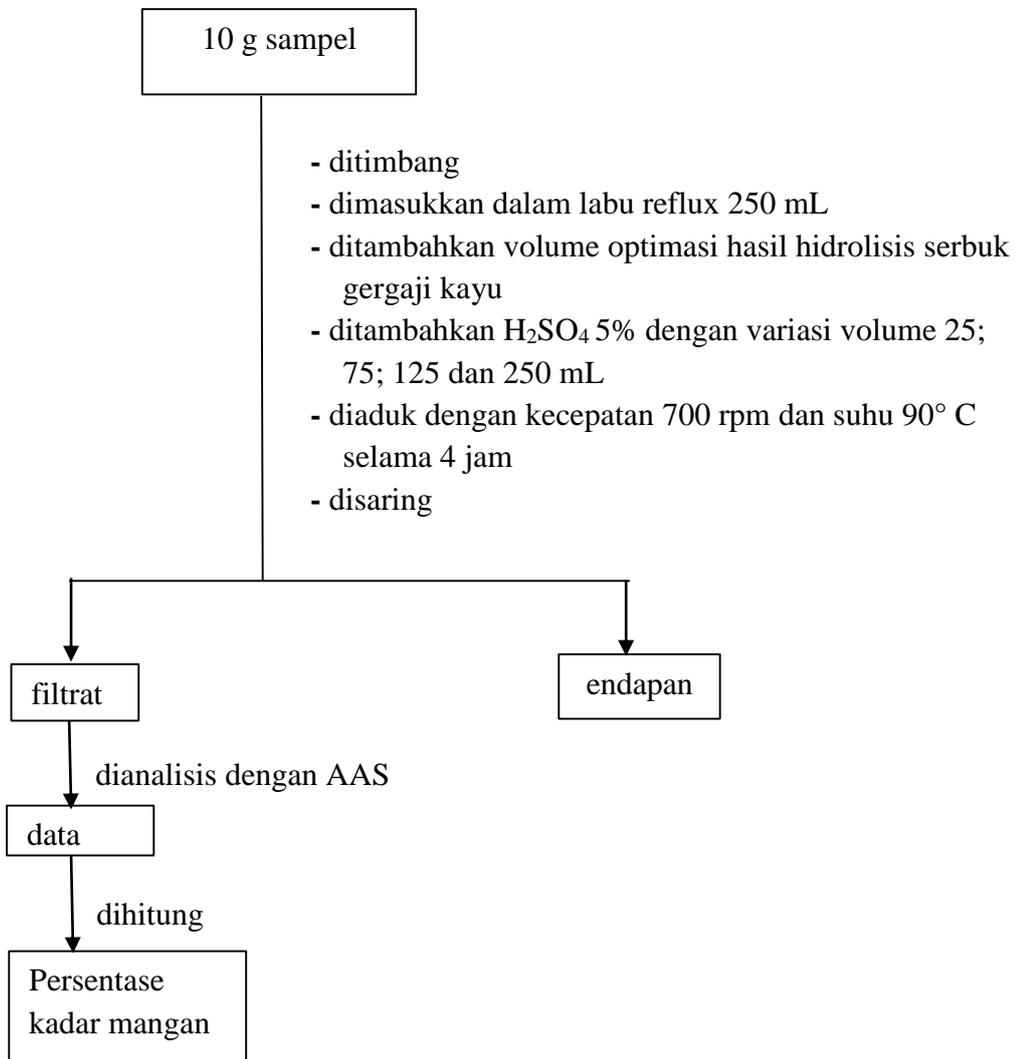
6. Pembuatan kurva standar mangan



7. Optimasi volume gula reduksi dari serbuk gergaji kayu



8. Optimasi volume asam



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN B

Pembuatan larutan

1. Pembuatan larutan NaOH 0,1M

Pembuatan larutan NaOH 0,1M dilakukan dengan cara melarutkan padatan NaOH kemudian diencerkan dalam labu ukur.

$$\text{Mr NaOH} = 40 \text{ g/mol}$$

$$\text{V larutan} = 250 \text{ ml}$$

$$\frac{\text{mol}}{\text{vol lar}} = \frac{m \times \text{Mr}}{\text{Vol lar}}$$

$$m = M \cdot \text{Vol lar} \cdot \text{Mr}$$

$$m = 0,1 \text{ M} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 40 \text{ g/mol}$$

$$m = 1 \text{ g}$$

Jadi untuk membuat larutan NaOH 0,1M diambil padatan NaOH 1 gram dan dilarutkan dengan aquademineral. Selanjutnya dimasukkan dalam labu ukur 250 ml dan ditambahkan aquademineral hingga tanda batas.

2. Pembuatan larutan NaOH 0,5 M

Pembuatan larutan NaOH 0,5M dilakukan dengan cara melarutkan padatan NaOH kemudian diencerkan dalam labu ukur.

$$\text{Mr NaOH} = 40 \text{ g/mol}$$

$$\text{V larutan} = 250 \text{ ml}$$

$$\frac{\text{mol}}{\text{vol lar}} = \frac{m \times \text{Mr}}{\text{Vol lar}}$$

$$m = M \cdot \text{Vol lar} \cdot \text{Mr}$$

$$m = 0,5 \text{ M} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 40 \text{ g/mol}$$

$$m = 5 \text{ g}$$

Jadi untuk membuat larutan NaOH 0,5M diambil padatan NaOH 5 gram dan dilarutkan dengan aquademineral. Selanjutnya dimasukkan dalam labu ukur 250 ml dan ditambahkan aquademineral hingga tanda batas.

3. Pembuatan larutan H₂SO₄ 5%

Pembuatan larutan H₂SO₄ 5% dilakukan dengan cara mengencerkan larutan H₂SO₄ 98%.

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 5\% (M}_2\text{)} = 250 \text{ mL (V}_2\text{)}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\% (M}_1\text{)} = \dots\dots\dots(\text{V}_1)$$

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

$$98\% \cdot V_1 = 5\% \cdot 250 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{5\% \cdot 250 \text{ mL}}{98\%}$$

$$V_1 = 12,75 \text{ mL}$$

4. Pembuatan larutan H₂SO₄ 12%

Pembuatan larutan H₂SO₄ 12% dilakukan dengan cara mengencerkan larutan H₂SO₄ 98%.

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 12\% (M}_2\text{)} = 250 \text{ mL (V}_2\text{)}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\% (M}_1\text{)} = \dots\dots\dots(\text{V}_1)$$

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

$$98\% \cdot V_1 = 12\% \cdot 250 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{12\% \cdot 250 \text{ mL}}{98\%}$$

$$V_1 = 30,61 \text{ mL}$$

5. Pembuatan larutan H₂SO₄ 25%

Pembuatan larutan H₂SO₄ 12% dilakukan dengan cara mengencerkan larutan H₂SO₄ 98%.

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 12\% (M}_2\text{)} = 250 \text{ mL (V}_2\text{)}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\% (M}_1\text{)} = \dots\dots\dots(\text{V}_1)$$

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

$$98\% \cdot V_1 = 12\% \cdot 250 \text{ mL}$$

$$V1 = \frac{12\% \cdot 250 \text{ mL}}{98\%}$$

$$V1 = 30,61 \text{ mL}$$

6. Pembuatan larutan H₂SO₄ 25%

Pembuatan larutan H₂SO₄ 12% dilakukan dengan cara mengencerkan larutan H₂SO₄ 98%.

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 25\% (M}_2\text{)} = 250 \text{ mL (V}_2\text{)}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\% (M}_1\text{)} = \dots\dots\dots(\text{V}_1)$$

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

$$98\% \cdot V_1 = 25\% \cdot 250 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{25\% \cdot 250 \text{ mL}}{98\%}$$

$$V_1 = 63,77 \text{ mL}$$

7. Pembuatan larutan Luff

Ditimbang padatan Na₂CO₃ anhidrat sebanyak 7,19 g lalu dilarutkan dalam 15 aquademineral. Ditambahkan 2,5 g asam sitrat monohidrat yang telah dilarutkan dengan 2,5 mL aquademineral. Campuran kemudian ditambahkan 1,25 g CuSO₄·5H₂O yang telah dilarutkan dengan 5 mL aquademineral. Campuran tersebut kemudian dipindahkan ke dalam labu ukur 50 mL lalu ditepatkan dengan aquademineral hingga tanda batas (SNI 3547.1:2008).

8. Pembuatan larutan KI 20%

Ditimbang padatan KI sebanyak 20% lalu dilarutkan dengan aquademineral dan ditepatkan ke labu 100 mL dan dihomogenkan.

9. Pembuatan pereaksi Benedict

Ditimbang Na-sitrat sebanyak 21,6 g, Na₂SO₄ sebanyak 12,5 g lalu dilarutkan dengan aquademineral dengan bantuan pemanasan lalu di encerkan dengan aquademineral hingga 100 mL.

10. Pembuatan indikator amilum 1%

Ditimbang 1,0 g padatan amilum lalu dilarutkan dalam gelas kimia 250 mL dengan 10 mL aquademineral dingin. Larutan kemudian ditambahkan dengan 90 mL aquademineral panas dan diaduk kemudian dipanaskan lagi hingga larutan menjadi jernih.

11. Pembuatan larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N

Pembuatan larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N dilakukan dengan cara melarutkan padatan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kemudian diencerkan dalam labu ukur.

$$\text{Mr Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 248,21 \text{ g/mol}$$

$$\text{Valensi} = 1$$

$$\text{V larutan} = 250 \text{ mL}$$

$$N = \left(\frac{g}{\text{Mr}} \times \frac{1000}{V \text{ lar}} \right) \times \text{valensi}$$

$$0,1N = \left(\frac{g}{248,21 \frac{g}{\text{mol}}} \times \frac{1000}{250 \text{ mL}} \right) \times 1$$

$$m = 0,1N \times \frac{248,21g}{\text{mol}} \times 4$$

$$m = 6,205 \text{ g}$$

Jadi, untuk membuat larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N diambil padatan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 6,205 gram dan dilarutkan dengan aquademineral. Selanjutnya dimasukkan dalam labu ukur 250 ml dan ditambahkan aquademineral hingga tanda batas.

LAMPIRAN C
Penentuan kadar gula reduksi

1. Serbuk gergaji kayu jati

m sampel	= 304 mg
V titrasi sampel (A mL)	= 20,5 mL
V titrasi blanko (B ml)	= 26,4 mL
Normalitas Na ₂ S ₂ O ₃	= 0,129N
Faktor pengenceran	= 80

$$\text{Angka Tabel (AT)} = (B \text{ mL} - A \text{ mL}) \times \left(\frac{N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{0,1} \right)$$

$$AT = (26,4 \text{ mL} - 20,5 \text{ mL}) \times \left(\frac{0,129N}{0,1} \right)$$

$$AT = 7,611$$

Angka Tabel = 7,6 >> antara 7 dan 8

Tabel luff school

mL Na ₂ S ₂ O ₃	Glukosa
1	2,4
2	4,8
3	7,2
4	9,7
5	12,2
6	14,7
7	17,2
8	19,8
9	20,4
10	25,0

Antara 7 dan 8 >> antara 17,2 dan 19,8 berselisih 2,6

Jadi, Angka Tabel dari 7,6 = 17,2 + (0,6 x 2,6)

$$= 17,2 + 1,56$$

$$= 18,76$$

Sehingga prosentase gula reduksi dapat dihitung dengan persamaan berikut;

$$\% \text{ gula} = \frac{AT \times fP}{\text{massa sampel (mg)}} \times 100\%$$

$$= \frac{18,76 \times 80}{3040} \times 100\%$$

$$= 49,36\%$$

Jadi, presentase gula reduksi yang diperoleh adalah sebesar 49,36%

2. Serbuk gergaji kayu sengon

m sampel	= 326 mg
V titrasi sampel (A mL)	= 21,4 mL
V titrasi blanko (B ml)	= 26,4 mL
Normalitas Na ₂ S ₂ O ₃	= 0,129N
Faktor pengenceran	= 80

$$\text{Angka Tabel (AT)} = (B \text{ mL} - A \text{ mL}) \times \left(\frac{\text{Normalitas Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{0,1} \right)$$

$$AT = (26,4 \text{ mL} - 21,4 \text{ mL}) \times \left(\frac{0,129N}{0,1} \right)$$

$$AT = 6,4$$

Angka Tabel = 6,4 >> antara 6 dan 7 (lihat tabel)

Antara 6 dan 7 >> antara 14,7 dan 17,2 berselisih 2,5

$$\begin{aligned} \text{Jadi, Angka Tabel dari } 6,4 &= 14,7 + (0,4 \times 2,5) \\ &= 14,7 + 1 \\ &= 15,7 \end{aligned}$$

Sehingga prosentase gula reduksi dapat dihitung dengan persamaan berikut;

$$\% \text{ gula} = \frac{AT \times fP}{\text{massa sampel (mg)}} \times 100\%$$

$$\begin{aligned} &= \frac{15,7 \times 80}{3260} \times 100\% \\ &= 38,52\% \end{aligned}$$

Jadi, presentase gula reduksi yang diperoleh adalah sebesar 38,52%

LAMPIRAN D
Persentase kadar mangan pada proses pelindihan

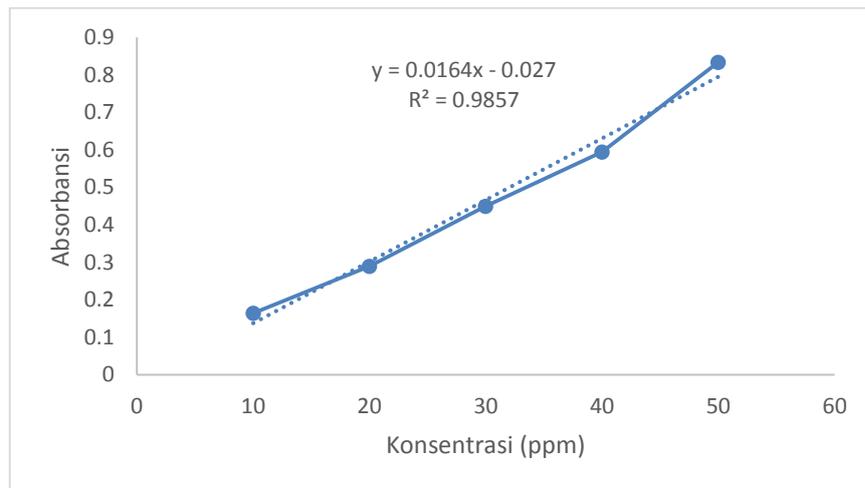
1. Pembuatan kurva standar mangan

Data pembuatan kurva standar AAS untuk logam mangan dapat ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1 Data absorbansi kurva standar Mn

Konsentrasi (ppm)	Absorbansi
10	0,1641
20	0,2894
30	0,4498
40	0,5946
50	0,8336

Kurva standar AAS dapat disajikan pada Gambar 1. Dari kurva standar tersebut diperoleh persamaan garis $y = 0,0164x - 0,027$ dengan $R^2 = 0,9857$



Gambar 1 Kurva standar mangan

2. Pengaruh gula reduksi hasil hidrolisis pada pelindihan bijih mangan

2.1 Gula reduksi dari serbuk gergaji kayu sengon

Pelindihan sampel mangan dilakukan menggunakan pelarut asam sulfat dengan rasio padat-cair 1:10, dengan suhu 90°C dan kecepatan pengadukan 700 rpm. Proses pelindihan dilakukan selama 4 jam. Filtrat yang diperoleh dianalisa kadarnya menggunakan instrumen AAS. Berikut ini merupakan hasil analisa AAS untuk unsur Mn seperti yang disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2 Data AAS pada filtrat pelindihan sampel mangan

Perlakuan/ variasi volume gula reduksi	Volume filtrat (mL)	fp	Absorbansi	Konsentrasi di alat (ppm)
0	100	5000	0,1157	4,92
25	100	1000	0,7049	45,65
50	100	1000	0,6683	43,49
75	100	1000	0,5115	34,21

Dari data tersebut dilakukan perhitungan sebagai berikut, diambil contoh perhitungan untuk variasi volume gula reduksi 25 mL, dimana absorbansi yang diperoleh adalah 0,7049, dimasukkan dalam persamaan linier kurva standar Mn.

$$y = 0.0164x - 0.027$$

$$0,7049 = 0.0164x - 0.027$$

$$x = 44,628$$

x merupakan konsentrasi Mn (ppm). Konsentrasi ini kemudian dikalikan dengan faktor pengenceran dimana pada pengujian kadar mangan ini digunakan pengenceran secara bertingkat dari 10 kali pengenceran dengan mengambil 10 mL filtrat lalu diencerkan menjadi 100 mL, kemudian diencerkan lagi 10 kali sebanyak 2x dengan mengambil 10 mL dari filtrat yang sudah diencerkan 10 kali ke dalam labu ukur 100 mL maka didapatkan faktor pengenceran 1000 kali.

$$\text{konsentrasi Mn (ppm)} = 44,628 \text{ ppm} \cdot 1000$$

$$\text{konsentrasi Mn (ppm)} = 44628,049 \text{ ppm}$$

Setelah diperoleh konsentrasi Mn (ppm) maka diubah menjadi konsentrasi Mn (mg):

$$\text{Maka } 44628,049 \text{ ppm} = 44628,049 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$= \frac{44628,049 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}}$$

Kemudian dihitung mg Mn dalam 100 mL filtrat awal:

$$\frac{\text{mg Mn}}{100 \text{ mL}} = \frac{44628,049 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}}$$

$$\text{mg Mn} = 4462,8049$$

konsentrasi Mn = 4462,8049 mg = 4,462 g

Dari total konsentrasi masing-masing dalam satuan mg tersebut, kemudian dikonversikan ke dalam satuan persen, berikut merupakan contoh perhitungan total persen Mn pada sampel Mn^{2+}

$$\begin{aligned} \% Mn^{2+} &= \frac{\text{konsentrasi } Mn^{2+} (g)}{\text{konsentrasi sampel awal } (g)} \times 100\% \\ &= \frac{4,462 \text{ g}}{10 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 44,62\% \end{aligned}$$

Maka, dengan perhitungan yang sama didapatkan kadar Mn dalam filtrat hasil pelindihan dengan gula reduksi dari serbuk gergaji kayu sengon dan pelarut asam sulfat sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3 Persentase pelarutan Mn dengan pengaruh gula reduksi dari serbuk gergaji kayu sengon

Perlakuan/ variasi volume gula reduksi	Kadar Mn (ppm)	Berat sampel awal (mg)	Kadar Mn (%)
0	23233,22	10000	23,23
25	44628,05	10000	44,62
50	43492,7	10000	43,49
75	34211,9	10000	34,21

2.2 Gula reduksi dari serbuk gergaji kayu jati

Perlakuan yang sama juga dilakukan untuk gula reduksi dari serbuk gergaji kayu jati. Dari hasil pengamatan dan perhitungan maka diperoleh persentase pelarutan Mn dalam asam sulfat dengan pengaruh gula reduksi serbuk gergaji kayu jati dapat ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4 Persentase pelarutan Mn dengan pengaruh gula reduksi dari serbuk gergaji kayu jati

Perlakuan/ Variasi volume gula reduksi	Kadar (ppm)	Berat sampel awal (mg)	Kadar Mn (%)
0	23233,22	10000	23,23
25	40481,7	10000	40,48
50	42371,95	10000	42,37
75	38353,66	10000	38,35

3. Pengaruh asam pada pelindihan bijih mangan

3.1 Pengaruh asam dengan optimasi gula reduksi dari serbuk gergaji kayu sengon

Perhitungan yang sama juga dilakukan pada proses pelindihan dengan variabel pengamatan adalah pengaruh asam terhadap pelarutan Mn. Dari hasil pengamatan dan perhitungan diperoleh data seperti yang ditunjukkan pada Tabel 5.

Tabel 5 Persentase pelarutan Mn dalam asam sulfat menggunakan gula reduksi dari serbuk gergaji kayu sengon

Perlakuan/ variasi volume asam	Kadar (ppm)	Berat sampel awal (mg)	Kadar Mn (%)
25	44628,04	10000	44,62
75	46432	10000	46,43
125	22789	10000	56,97
250	23193,55	10000	57,98

3.2 Pengaruh asam dengan optimasi gula reduksi dari serbuk gergaji kayu jati

Perlakuan yang sama juga dilakukan dengan menggunakan gula reduksi dari serbuk gergaji kayu jati. Dari hasil pengamatan dan perhitungan maka diperoleh prosentase pelarutan Mn dengan pengaruh asam seperti yang ditunjukkan pada Tabel 6.

Tabel 6 Persentase pelarutan Mn dalam asam sulfat menggunakan gula reduksi dari serbuk gergaji kayu jati

Perlakuan/ variasi volume asam	Kadar (ppm)	Berat sampel awal (mg)	Kadar Mn (%)
25	42371,95	10000	42,37
75	26353,65	10000	65,88
125	24868,9	10000	62,17
250	11920,73	10000	59,60

BIODATA PENULIS



Penulis memiliki nama lengkap Kristina Theresia Leto, lahir di Lembata- NTT pada tanggal 24 Juli 1988. Penulis adalah anak tunggal dari pasangan Laurensius L. Leuhoe (Alm) dan Yosefina Ina Belutowe (Almh). Penulis telah menyelesaikan pendidikan formal di SDK Leuhoe (1995-2001), SMPN I Nubatukan (2001-2004), SMAK Bhaktyarsa Maumere (2004-2007). Penulis melanjutkan pendidikan Strata 1 di KIMIA-FMIPA Universitas Nusa Cendana melalui jalur PMDK (2007-2012). Selama studi penulis menekuni riset di bidang Analitik. Penulis melanjutkan pendidikan sebagai mahasiswa Pascasarjana pada Departemen KIMIA-Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya (2015/2016) melalui jalur Beasiswa Pendidikan Indonesia (BPI-Afirmasi). Penulis mengambil bidang minat Kimia Analitik dan bergabung dalam kelompok penelitian “Ores Group” di bawah bimbingan Suprpto, M.Si., Ph.D. Penulis pernah menjadi asisten Kimia Dasar untuk mahasiswa S1 Jurusan Kimia, Keterampilan Analisis Kimia (KAK) untuk mahasiswa S1 semester 5 Jurusan Kimia. Penulis dapat dihubungi melalui email: artinleuhoe@gmail.com