



Study on The Effect of pH Increase on Iron (Fe) Precipitation from Manganese Sulfate ($MnSO_4$) Solution Derived from Hydrometallurgical Leaching of Manganese Ore

Studi Pengaruh Peningkatan pH terhadap Pengendapan Tailing Besi (Fe) dari Larutan Mangan Sulfat ($MnSO_4$) Hasil Leaching Bijih Mangan Secara Hidrometalurgi

Farhan Putra ^{a,1*}, Dimas Satrya Utama ^{a,2}, Tri Wahyuningsih ^{a,3}

^a Program Studi Teknik Metalurgi, Fakultas Teknologi Mineral dan Energi, UPN "Veteran" Yogyakarta, Jl. SWK Jl. Ring Road Utara No.104, Ngropoh, Condongcatur, Kec. Depok, Kabupaten Sleman, Daerah Istimewa Yogyakarta 55283, Indonesia.

¹farhan2004farhan2024@gmail.com*; ²116220081@student.upnvk.ac.id; ³tri.wahyuningsih@upnvk.ac.id

*corresponding author

ARTICLE INFO

Article history

Received : October 4, 2025

Revised : November 5, 2025

Accepted : January 20, 2026

Published : February 5, 2026

Kata Kunci: Pengendapan Fe; pH; Mangan

Keywords: Fe Precipitation; pH; Manganese

ABSTRAK/ABSTRACT

Penelitian ini mengkaji pengaruh peningkatan pH terhadap proses pengendapan besi (Fe) dari larutan mangan sulfat ($MnSO_4$) yang diperoleh melalui proses leaching bijih mangan secara hidrometalurgi. Permasalahan utama yang diangkat adalah keberadaan pengotor berupa ion Fe yang ikut terlarut selama proses pelindian sehingga menurunkan kualitas produk mangan. Berdasarkan perbedaan kelarutan antara $Fe(OH)_3$ dan $Mn(OH)_2$, penelitian ini bertujuan menentukan kondisi pH optimum untuk mengendapkan Fe tanpa banyak mengurangi kandungan Mn dalam larutan. Tahapan penelitian dimulai dari preparasi bijih mangan, meliputi pengeringan, pengecilan ukuran, dan pembuatan pellet. Pellet kemudian melalui proses roasting untuk mereduksi MnO_2 menjadi MnO yang lebih mudah dilindi. Proses pelindian dilakukan menggunakan asam sulfat (H_2SO_4) hingga diperoleh larutan mangan yang masih mengandung Fe sebagai pengotor. Larutan hasil pelindian kemudian diuji melalui percobaan presipitasi dengan menambahkan $CaCO_3$ secara bertahap guna menaikkan pH. Pada kondisi asam ($pH \pm 2$), Fe tetap larut, namun ketika pH dinaikkan ke kisaran 5–7, Fe mulai mengendap sebagai $Fe(OH)_3$ berwarna coklat kehitaman, sedangkan Mn tetap berada dalam bentuk ion Mn^{2+} di dalam larutan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada kondisi pH netral hampir seluruh Fe dapat diendapkan, menghasilkan larutan Mn^{2+} yang lebih jernih dan berkualitas. Metode ini terbukti sederhana, ekonomis, serta ramah lingkungan, sehingga berpotensi diaplikasikan pada skala industri untuk pemurnian mangan.

This study investigates the effect of pH increase on the precipitation of iron (Fe) from manganese sulfate ($MnSO_4$) solution obtained through hydrometallurgical leaching of manganese ore. The main issue addressed is the presence of Fe impurities that co-dissolve during leaching, thereby reducing the quality of the manganese product. Based on the solubility differences between $Fe(OH)_3$ and $Mn(OH)_2$, the research aims to determine the optimal pH conditions to selectively remove Fe while retaining Mn in solution. The experimental work began with ore preparation, including drying, particle size reduction, and pelletizing. The pellets were then roasted to convert MnO_2 into MnO, which is more amenable to acid leaching. Leaching was carried out using sulfuric acid (H_2SO_4) under varied conditions to obtain a Mn-rich filtrate still containing Fe impurities. This filtrate was subjected to pH-controlled

precipitation by gradually adding CaCO_3 . At low pH (≈ 2), Fe remained soluble, but as the pH increased to the range of 5–7, Fe precipitated as brownish $\text{Fe}(\text{OH})_3$ while Mn stayed dissolved as Mn^{2+} ions due to the higher solubility product of $\text{Mn}(\text{OH})_2$. The results indicate that nearly all Fe was removed at neutral pH, leaving a clear, pink Mn^{2+} solution with improved purity. The method is simple, cost-effective, and environmentally friendly, suggesting its strong potential for industrial-scale application in manganese purification.

1. Pendahuluan

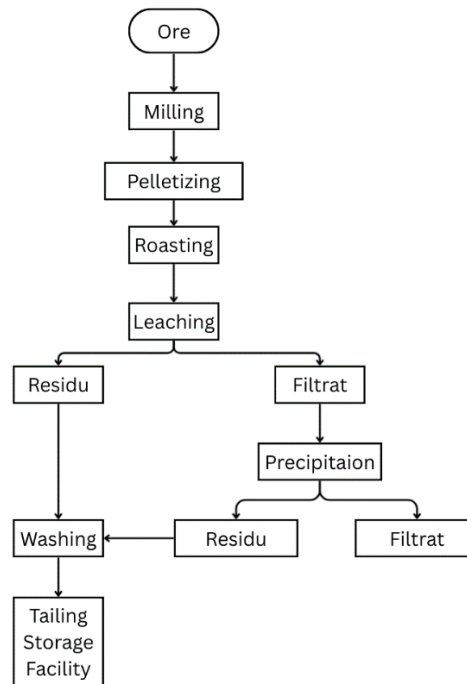
Indonesia merupakan negara dengan cadangan mineral yang melimpah, salah satunya bijih mangan yang memiliki potensi besar namun belum dimanfaatkan secara optimal [1]. Mangan merupakan logam penting setelah besi, aluminium, dan tembaga [2]. Sebaran cadangan bijih mangan terdapat di berbagai daerah, dengan konsentrasi terbesar di Nusa Tenggara Timur [3]. Pada tahun 2020, produksi mangan nasional tercatat mencapai 4.912,5 ton [4]. Produk mangan tersebut dimanfaatkan pada industri metalurgi, khususnya untuk produksi besi dan baja, serta di sektor non-metalurgi seperti baterai kering, keramik, gelas, dan bahan kimia [5].

Pengolahan bijih mangan umumnya dibedakan menjadi dua jalur berdasarkan kadar mangan. Bijih dengan kadar $>45\%$ (*metallurgical grade*) diolah melalui proses pirometalurgi untuk menghasilkan ferromangan dan silikon mangan [6]. Proses ini biasanya menggunakan tanur busur listrik guna menekan biaya energi sekaligus mengurangi dampak lingkungan [7]. Sementara itu, bijih dengan kadar $<45\%$ (*non-metallurgical grade*) diolah menggunakan jalur hidrometalurgi untuk menghasilkan produk oksida yang digunakan sebagai depolarisator baterai kering [8]. Pada jalur ini, bijih mangan akan direduksi melalui proses *roasting* dengan tujuan untuk mengubah Mn(IV) menjadi Mn(II) agar larut dalam asam pada saat pelindian [2]. Namun, hasil larutan pelindian tidak hanya mengandung Mn, melainkan juga pengotor Fe yang menurunkan kualitas produk [9].

Salah satu metode untuk mengatasi permasalahan tersebut adalah pengaturan pH larutan sehingga Fe dapat diendapkan sebagai $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sementara Mn tetap berada dalam bentuk ion Mn^{2+} . Metode ini dinilai sederhana, ekonomis, serta mudah diaplikasikan [10]. Oleh karena itu, penelitian ini difokuskan pada studi pengaruh peningkatan pH terhadap pengendapan Fe dari larutan MnSO_4 hasil *leaching* bijih mangan secara hidrometalurgi, guna mendukung upaya pemurnian mangan yang lebih efektif di Indonesia.

2. Metode Penelitian

Dalam proses pengendapan filtrat hasil *leaching* bijih mangan, dilakukan beberapa Langkah sebelum nantinya akan dilakukan pengendapan. Langkah-langkah tersebut dapat dilihat pada diagram alir berikut.



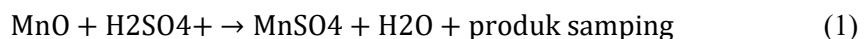
Gambar 1. Diagram Alir Pelindian Dan Pengendapan Bijih Mangan

Preparasi Sampel

Bijih mangan terlebih dahulu mengalami preparasi secara fisik yang meliputi pengeringan di oven pada suhu 65°C selama 24 jam untuk mengurangi kadar air, kemudian dilakukan reduksi ukuran menggunakan *jaw crusher* dan *roller crusher* hingga mencapai ukuran yang diinginkan. Selanjutnya dilakukan pengayakan (*sizing*) untuk memisahkan material berdasarkan ukuran partikel, diikuti dengan proses penggilingan (*grinding*) menggunakan *vibrating mill* hingga ukuran 200 mesh. *Pelletizing* dilakukan untuk membentuk material menjadi pellet dengan penambahan bahan binder seperti bentonit. Pellet kemudian mengalami proses *roasting* dengan penambahan kayu arang sebagai pereduksi untuk mengubah MnO₂ menjadi MnO agar lebih mudah dilindi.

Proses Pelindian

Pelindian dilakukan dengan menggunakan asam sulfat (H₂SO₄) sebagai pelarut pada suhu 90°C dan kecepatan pengadukan 300 RPM selama 2 jam dengan kontrol pH di bawah 1. Reaksi pelindian yang terjadi sebagai berikut.



Larutan hasil pelindian kemudian difiltrasi untuk memisahkan residu padat dan mendapatkan filtrat yang mengandung ion Mn dan Fe sebagai pengotor.

Proses Pengendapan

Pengendapan atau presipitasi dilakukan dengan metode peningkatan pH secara bertingkat untuk mengendapkan ion Fe sebagai hidroksida, sementara ion Mn tetap berada dalam larutan. Peningkatan pH dilakukan secara bertahap dengan penambahan kalsium karbonat (CaCO₃) sebagai agen peningkat pH, dimulai dari pH sangat asam menuju pH netral (sekitar pH 7). Setiap penambahan CaCO₃ diikuti dengan pengukuran pH menggunakan pH meter dan kertas pH. Setelah mencapai pH yang diinginkan, larutan diaduk menggunakan *stirrer* selama 3 jam pada suhu 85°C. Larutan hasil pengendapan kemudian difiltrasi untuk memisahkan endapan (residu) dan filtrat.

Analisis

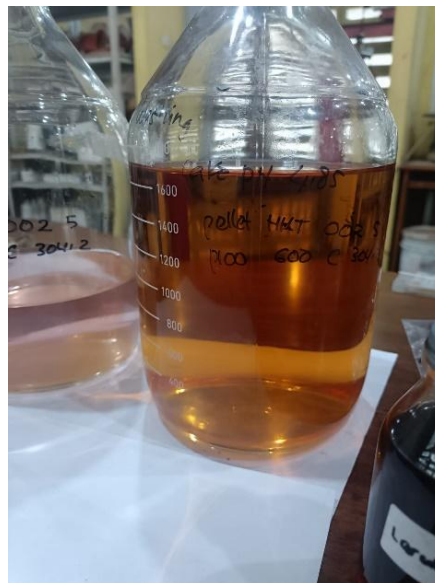
Residu hasil pengendapan dikeringkan menggunakan oven untuk kemudian dianalisis kandungan Fe-nya. Filtrat dianalisis untuk mengetahui kemurnian ion Mn yang tersisa. Efisiensi pemisahan Fe dipantau berdasarkan persentase Fe yang mengendap pada setiap peningkatan pH. Analisis juga mengacu pada nilai produk kelarutan (Ksp) dan diagram Pourbaix untuk mendukung pemahaman mekanisme pengendapan..

3. Hasil dan Pembahasan

Analisis pembahasan filtrat hasil proses pengendapan dapat ditinjau dari 3 aspek, yaitu dari perbandingan visual, perhitungan nilai produk kelarutan (Ksp), dan pada teori diagram pourbaix dari Fe dan Mn.

Perbandingan Visual Berdasarkan Warna Filtrat

Proses pengendapan pada filtrat hasil pelindian bijih mangan bertujuan untuk menghilangkan pengotor berupa besi (Fe) dengan memanfaatkan peningkatan pH. Secara visual, terdapat perubahan yang signifikan pada warna filtrat sebelum dan setelah proses pengendapan. Filtrat awal berwarna coklat kehitaman yang menunjukkan adanya ion Fe dan pengotor lain dalam larutan. Setelah pengendapan pada pH mendekati netral, warna filtrat berubah menjadi merah muda yang menunjukkan dominasi ion Mn dalam larutan dan berkurangnya kandungan Fe sebagai pengotor. Adapun perbandingan filtrat sebelum dilakukan pengendapan dan filtrat setelah pengendapan dapat dilihat pada Gambar 2 dan Gambar 3 berikut.



Gambar 2. Penampakan filtrat hasil *leaching* sebelum dilakukan pengendapan



Gambar 3. Penampakan filtrat hasil *leaching* setelah dilakukan pengendapan

Di sisi lain, residu yang dihasilkan dari proses pengendapan juga secara signifikan berwarna kecoklatan, hal ini mengindikasikan banyak pengotor besi yang mengendap akibat peningkatan pH. Adapun residu hasil proses pengendapan dapat dilihat pada Gambar 4 berikut.



Gambar 4. Residu Hasil Proses Pengendapan

Perbandingan Nilai Produk Kelarutan (Ksp) Besi Hidroksida dan Mangan Hidroksida

Selanjutnya, efektifitas pengendapan besi dari larutan mangan sulfat dapat ditinjau dari nilai produk kelarutan (Ksp). Nilai Ksp (*solubility product constant*) adalah konstanta kelarutan yang menunjukkan sejauh mana suatu garam/hidroksida larut dalam air. Ksp sangat bergantung pada senyawa dan suhu, tapi tidak langsung berubah oleh pH. yang berubah akibat pH adalah $[\text{OH}^-]$, hal ini dikarenakan semakin tinggi pH, konsentrasi ion logam dalam larutan makin kecil sehingga logam lebih mudah mengendap. Adapun rumus Ksp untuk senyawa hidroksida tanpa dipengaruhi perubahan temperatur (suhu konstan) dan hanya berfokus pada peningkatan pH sebagai berikut.

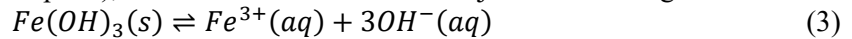
$$K_{sp} = [M^{n+}] \times [[OH^-]^n \quad (2)$$

untuk nilai K_{sp} (pada suhu ruang = 25 °C) untuk senyawa besi hidroksida ($Fe(OH)_3$) dan mangan hidroksida ($Mn(OH)_2$) dapat dilihat pada tabel 1 berikut.

Tabel 1. Nilai K_{sp} besi hidroksida dan mangan hidroksida

Senyawa	Rumus Kimia	K_{sp} (= 25 °C)
Besi(III) hidroksida	$Fe(OH)_3$	2.8×10^{-39}
Mangan(II) hidroksida	$Mn(OH)_2$	2×10^{-13}

Sehingga ketika dimasukkan ke dalam rumus perhitungan dengan nilai kenaikan pH bertingkat menuju pH netral (pH 2, pH 5 dan pH 7), untuk besi hidroksida akan terjadi reaksi sebagai berikut



$$K_{sp} = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 \quad (4)$$

- $pH = 2 \rightarrow pOH = 14 - 2 = 12 \rightarrow [OH^-] = 10^{-12} M$ (5)

- $pH = 5 \rightarrow pOH = 14 - 5 = 9 \rightarrow [OH^-] = 10^{-9} M$ (6)

- $pH = 7 \rightarrow pOH = 14 - 7 = 7 \rightarrow [OH^-] = 10^{-7} M$ (7)

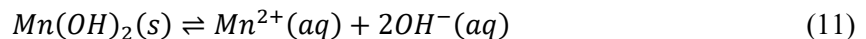
maka ketika dimasukkan ke rumus sebagai berikut

- $[Fe^{3+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^3} = \frac{2.8 \times 10^{-39}}{(10^{-12})^3} = 2.8 \times 10^{-3}$ (8)

- $[Fe^{3+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^3} = \frac{2.8 \times 10^{-39}}{(10^{-9})^3} = 2.8 \times 10^{-12}$ (9)

- $[Fe^{3+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^3} = \frac{2.8 \times 10^{-39}}{(10^{-7})^3} = 2.8 \times 10^{-18}$ (10)

Sedangkan untuk mangan hidroksida ketika dimasukkan ke dalam rumus perhitungan sebagai berikut.



$$K_{sp} = [Mn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \quad (12)$$

- $pH = 2 \rightarrow pOH = 14 - 2 = 12 \rightarrow [OH^-] = 10^{-12} M$

- $pH = 5 \rightarrow pOH = 14 - 5 = 9 \rightarrow [OH^-] = 10^{-9} M$

- $pH = 7 \rightarrow pOH = 14 - 7 = 7 \rightarrow [OH^-] = 10^{-7} M$

maka ketika dimasukkan ke rumus sebagai berikut

- $[Mn^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^2} = \frac{2 \times 10^{-13}}{(10^{-12})^2} = 2 \times 10^{11}$ (13)

- $[Mn^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^2} = \frac{2 \times 10^{-13}}{(10^{-9})^2} = 2 \times 10^5$ (14)

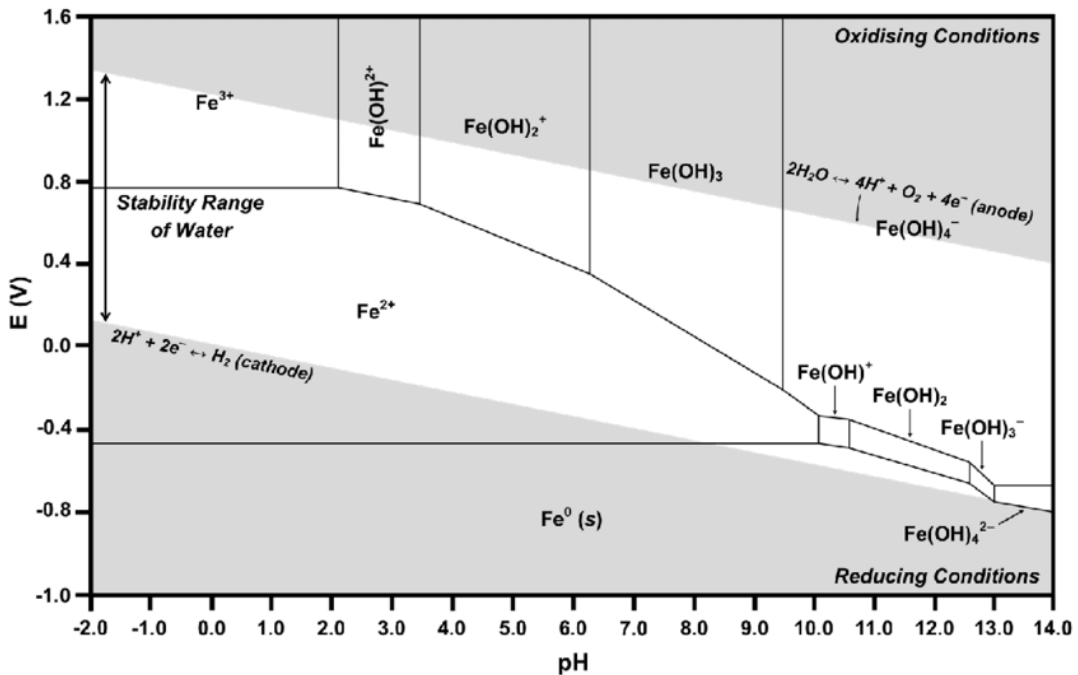
- $[Mn^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^2} = \frac{2 \times 10^{-13}}{(10^{-7})^2} = 2 \times 10^1$ (15)

Perbedaan mendasar terlihat jelas pada senyawa $Fe(OH)_3$ dan $Mn(OH)_2$. Nilai kelarutan ion Fe^{3+} diketahui sangat kecil, yaitu pada kisaran $2,8 \times 10^{-3}$ hingga $2,8 \times 10^{-18}$ pada peningkatan pH bertahap dari pH 2, pH 5, dan pH 7. Nilai ini menunjukkan bahwa kelarutan maksimum ion Fe^{3+} dalam kondisi berair sangat rendah. Sebagai konsekuensinya, pada saat pH larutan dinaikkan hingga kisaran netral (pH 7), konsentrasi $[OH^-]$ yang terbentuk sudah cukup untuk menurunkan konsentrasi ion Fe^{3+} bebas di bawah batas kelarutannya. Sebaliknya, ion Mn^{2+} memiliki nilai kelarutan jauh lebih besar, yaitu sekitar 2×10^1 hingga 2×10^{11} . Nilai ini mencerminkan bahwa ion Mn^{2+} masih stabil dalam larutan pada rentang pH rendah hingga menengah. Bahkan ketika pH mencapai 7, konsentrasi maksimum $[Mn^{2+}]$ yang dihitung berdasarkan K_{sp} masih jauh di atas konsentrasi aktual mangan dalam larutan hasil *leaching*, sehingga Mn^{2+} tetap larut.

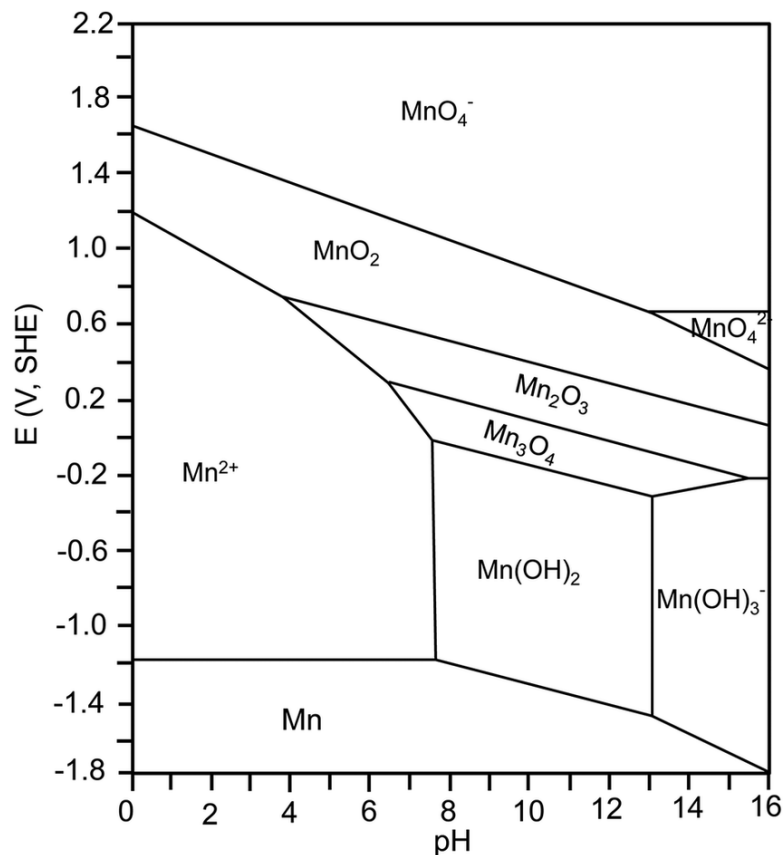
Perbandingan Berdasarkan Diagram Pourbaix Fe dan Mn

Hubungan hasil perhitungan K_{sp} dengan diagram Pourbaix semakin memperkuat analisis. Pada pH sekitar 7, Fe^{3+} memasuki zona kestabilan $Fe(OH)_3$ sehingga terjadi presipitasi yang jelas, sedangkan Mn^{2+} masih berada di wilayah kestabilannya sebagai ion terlarut. Kondisi ini menjelaskan mengapa pada percobaan, Fe mulai mengendap sementara Mn tetap dominan dalam larutan. Dengan demikian, percobaan yang dilakukan di laboratorium sejalan dengan prediksi teoritis berdasarkan termodinamika

elektrokimia. Hal ini dapat dilihat pada diagram pourbaix untuk besi dan mangan pada Gambar 5 dan Gambar 6 berikut.



Gambar 5. Diagram Pourbaix Fe



Gambar 6. Diagram Pourbaix Mn

Secara praktis, metode pengendapan Fe melalui peningkatan pH dengan penambahan CaCO_3 terbukti sederhana, ekonomis, dan efektif. Proses ini tidak memerlukan reagen kompleks, serta menggunakan bahan yang murah dan mudah diperoleh. Dari sisi lingkungan, penggunaan CaCO_3 relatif aman sehingga dapat diterapkan dalam skala industri tanpa menimbulkan dampak signifikan. Ke depan,

optimasi nilai pH dapat dilakukan untuk menentukan titik operasi yang paling efisien, yaitu pada kondisi di mana hampir seluruh Fe dapat dipisahkan dengan tetap mempertahankan kadar Mn yang tinggi dalam filtrat.

4. Kesimpulan

Berdasarkan percobaan yang telah dilakukan, diperoleh kesimpulan dari analisis permasalahan yang telah diujikan, yaitu peningkatan pH berpengaruh signifikan terhadap proses pengendapan besi (Fe) dari larutan mangan sulfat ($MnSO_4$) hasil leaching bijih mangan. Pada kondisi pH rendah, Fe masih berada dalam bentuk terlarut, namun ketika pH dinaikkan ke rentang menengah bahkan mendekati pH netral (5-7), ion Fe mulai mengendap sebagai $Fe(OH)_3$ berwarna coklat kehitaman, hingga pada pH netral hampir seluruh Fe berhasil dipisahkan. Hal ini disebabkan oleh perbedaan kelarutan hidroksida antara Fe dan Mn, di mana $Fe(OH)_3$ dengan nilai Ksp yang sangat kecil mudah mengendap, sedangkan $Mn(OH)_2$ masih stabil dalam larutan. Akibatnya, kualitas larutan $MnSO_4$ meningkat, yang ditunjukkan dengan perubahan warna filtrat dari coklat keruh menjadi jernih merah muda sebagai indikasi dominasi ion Mn^{2+} .

5. Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kepada Ibu Tri Wahyuningsih selaku Dosen pembimbing dalam melakukan penelitian kerja praktik ini dan Terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu yang tidak dapat disebutkan satu per satu.

6. Referensi

- [1] A. Royani, R. Subagja, and A. Manaf, "A Study On Manganese Leaching From Manganese Dioxide Ores By Using Sulfuric Acid," *Jurnal Riset Teknologi Indonesia*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2017.
- [2] S. Sumardi, M. Z. Mubarak, and Saleh Nuryadi, "Pengolahan Bijih Mangan Menjadi Mangan Sulfat Melalui Pelindian Reduktif Menggunakan Asam Oksalat Dalam Suasana Asam," in *Prosiding Semirata FMIPA Universitas Lampung*, Lampung: Universitas Lampung, 2013, pp. 123–130.
- [3] A. Supriadi *et al.*, *Kajian Dampak Hilirisasi Mineral Mangan Terhadap Perekonomian Regional*, 1st ed., vol. 1. Pusat Data Dan Teknologi Informasi Energi Dan Sumber Daya Mineral Kementerian Energi Dan Sumber Daya Mineral, 2017.
- [4] C. M. Yasin, Y. Ramanda, A. I. Wardhana, W. Ferlianta, A. Praditya, and A. Asdriargo, *Peluang Investasi Mangan Indonesia*. Kementerian Energi Dan Sumber Daya Mineral Republik Indonesia, 2020.
- [5] M. Trifoni, L. Toro, and F. Vegliò, "Reductive leaching of manganiferous ores by glucose and H_2SO_4 : effect of alcohols," *Hydrometallurgy*, vol. 59, no. 1, pp. 1–14, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0304-386X(00)00138-9.
- [6] S. Olsen, M. Tanstad, and T. Lindstad, *Production of Manganese Ferroalloys*, vol. 1. 2007.
- [7] W. Zhang and C. Y. Cheng, "Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide," *Hydrometallurgy*, vol. 89, no. 3–4, pp. 137–159, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.hydromet.2007.08.010.
- [8] Y. Liu *et al.*, "Study on hydrometallurgical process and kinetics of manganese extraction from low-grade manganese carbonate ores," *Int J Min Sci Technol*, vol. 24, no. 4, pp. 567–571, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.ijmst.2014.05.022.
- [9] Z. You, G. Li, Y. Zhang, Z. Peng, and T. Jiang, "Extraction of manganese from iron rich MnO_2 ores via selective sulfation roasting with SO_2 followed by water leaching," *Hydrometallurgy*, vol. 156, pp. 225–231, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.hydromet.2015.05.017.

-
- [10] A. A. Baba *et al.*, “Hydrometallurgical Processing of Manganese Ores: A Review,” *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, vol. 02, no. 03, pp. 230–247, 2014, doi: 10.4236/jmmce.2014.23028.