



Uji Validitas Model *Shrinking Core* terhadap Pengaruh Konsentrasi Asam Sitrat dalam Proses *Leaching* Nikel Laterit

Kevin Cleary Wanta^{1*}, Himawan T. B. M. Petrus², Indra Perdana² dan Widi Astuti³

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan
Jalan Ciumbuleuit No. 94, Bandung, 40141

²Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada
Jalan Grafika No. 2 Kampus UGM, Yogyakarta, 55281

³Balai Penelitian Teknologi Material, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia
Jalan Ir. Sutami Km. 15, Tanjung Bintang, Lampung Selatan, 35361

*Alamat korespondensi: kcwanta@unpar.ac.id

Submisi: 27 Maret 2017; Penerimaan: 22 Mei 2017

ABSTRACT

Atmospheric pressure acid leaching process is one of nickel laterite processing which has a big potential to be applied in industry. The leaching process is influenced by several factors such as concentration of acid as leachant. This study aims to investigate the effect of citric acid concentration in the leaching of nickel laterites process evaluated by shrinking core reaction model. The process was conducted by varying citric acid concentration i.e. 0.1, 1.0, and 2.0 M. Other operating conditions, such as particle size, solid-liquid ratio, temperature, stirring speed, and leaching process were kept constant at 125-150 μm , 0.2 sample mass/volume of acid solution, 85°C, 200 rpm, and 120 minutes, respectively. The experiment results showed that the percentage recovery of nickel increases with higher concentration of citric acid. In addition, the validity test of shrinking core model indicates a positive impact to describe physical phenomenon of this leaching process.

Keywords : *citric acid, leaching, nickel laterite, shrinking core*

ABSTRAK

Proses *atmospheric pressure acid leaching* merupakan salah satu proses pengolahan nikel laterit yang berpotensi untuk diaplikasikan dalam skala industri. Proses *leaching* ini dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya konsentrasi asam sebagai *leachant*. Studi ini dilakukan dengan tujuan untuk mempelajari pengaruh konsentrasi asam sitrat terhadap penggunaan model kinetika *shrinking core* dalam proses *leaching* nikel laterit. Proses *leaching* dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi

asam sitrat sebesar 0.1, 1.0, dan 2.0 M. Kondisi operasi lainnya, seperti ukuran partikel, rasio padat-cair, suhu, kecepatan pengadukan, dan lama proses dijaga konstan pada 125-150 μm , 0.2 massa sampel/volume larutan asam, 85°C, 200 rpm, dan 120 menit, secara berurutan. Hasil percobaan menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi asam sitrat yang digunakan, maka semakin tinggi pula nilai persentase *recovery* nikel yang diperoleh. Selain itu, uji validitas model *shrinking core* terhadap data percobaan menunjukkan dampak yang positif dalam mendeskripsikan fenomena fisis proses *leaching*.

Kata kunci : asam sitrat, *leaching*, nikel laterit, *shrinking core*

1. Pendahuluan

Mineral logam merupakan salah satu sumber daya alam tak terbarukan yang mempunyai peranan penting sebagai penopang perekonomian Indonesia. Salah satu mineral logam yang banyak dimanfaatkan dalam industri kimia adalah nikel. Nikel dapat diperoleh dari beberapa sumber utama, seperti batuan nikel laterit dan batuan nikel sulfida. Indonesia sebagai negara tropis memiliki potensi nikel laterit yang sangat besar. Dalvi, dkk. (2004) menyatakan bahwa Indonesia merupakan negara terbesar keempat di dunia yang memiliki cadangan nikel laterit. Hal ini menunjukkan bahwa Indonesia memiliki potensi sebagai salah satu negara produsen nikel terbesar di dunia.

Selama ini, proses yang mendominasi pengolahan nikel laterit di Indonesia adalah proses *smelting*. Proses ini menghasilkan produk berupa *ferronickel* atau *nickel matte*, yaitu produk yang bersifat tidak murni atau masih mengandung unsur logam lain, seperti besi (Fe). Proses hidrometalurgi perlu dilakukan untuk memperoleh produk nikel yang murni. Proses Caron dan proses *high pressure acid leaching* (HPAL) merupakan 2 (dua) jenis proses hidrometalurgi yang umum digunakan dalam skala industri. Namun, kedua proses ini masih dinilai memiliki kelemahan dari sisi lingkungan, ekonomi, dan energi (Simate, dkk., 2010). Salah satu solusi untuk mengatasi kelemahan proses Caron dan proses HPAL tersebut adalah dengan mengaplikasikan proses *atmospheric pressure acid leaching* (APAL). Penggunaan tekanan atmosferis dalam proses *leaching* ini menyebabkan kebutuhan energi dan biaya

operasional menurun signifikan (Kyle, 2010; Kusuma, 2012). Hal inilah yang menyebabkan proses APAL dinilai cukup menarik untuk diaplikasikan dalam dunia industri.

Proses APAL dapat dilakukan dengan menggunakan beberapa jenis asam, baik asam anorganik maupun asam organik sebagai *leachant* (McDonald dan Whittington, 2008a dan 2008b). Asam sulfat merupakan asam yang paling banyak digunakan dalam dunia industri karena persediaannya yang banyak dan harganya yang relatif lebih murah dibandingkan dengan asam lain. Akan tetapi, penggunaan asam sulfat sebagai *leachant* dinilai tidak ramah lingkungan karena tidak dapat didaur ulang (Astuti, dkk, 2016). Dengan demikian ide penggunaan asam organik, seperti asam sitrat muncul untuk mengatasi permasalahan lingkungan ini. Beberapa studi yang telah dilakukan oleh Astuti, dkk. (2015) dan Tzeferis (1994) telah menunjukkan keberhasilan penggunaan asam sitrat dalam proses *leaching* nikel laterit jenis saprolit dan hematit.

Proses *leaching* nikel laterit dengan menggunakan asam sitrat merupakan proses heterogen yang terdiri dari beberapa tahapan, yaitu difusi reaktan dan produk melalui lapisan film (difusi eksternal), difusi reaktan dan produk melalui lapisan abu (difusi internal), dan reaksi kimia (Levenspiel, 1999). Penyusunan dan evaluasi model kinetika proses *leaching* perlu dilakukan untuk mendeskripsikan fenomena fisis dari proses tersebut.

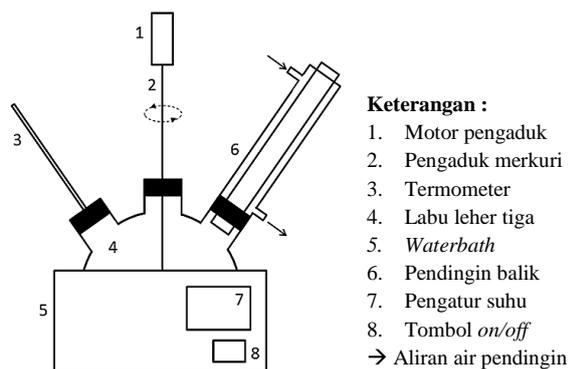
Beberapa studi proses *leaching* yang telah dilakukan oleh para peneliti sebelumnya menyimpulkan bahwa model kinetika *shrinking core* merupakan model kimia yang paling ideal

untuk proses *leaching* nikel laterit. Namun, studi yang dilakukan oleh Wanta, dkk. (2016) menunjukkan hasil yang berbeda. Wanta, dkk. (2016) menyatakan bahwa model *shrinking core* bukan merupakan model yang cocok untuk mendeskripsikan fenomena fisis proses *leaching* nikel laterit dengan menggunakan larutan asam sitrat konsentrasi rendah. Beberapa studi yang berhasil membuktikan validitas model *shrinking core* ini menggunakan larutan asam sitrat konsentrasi yang lebih tinggi (Astuti, dkk, 2015; Agacayak dan Zedef, 2012; Ayanda, dkk., 2011). Oleh karena itu, studi ini dilakukan dengan tujuan untuk mempelajari pengaruh konsentrasi asam sitrat terhadap uji validitas penggunaan model *shrinking core* dalam proses *leaching* nikel laterit.

2. Metode Penelitian

2.1. Bahan, Alat, dan Prosedur Penelitian

Jenis nikel laterit yang digunakan dalam studi ini adalah jenis limonit yang berasal dari wilayah Pomalaa, Sulawesi Tenggara. Sebelum dilakukan proses *leaching*, ukuran nikel laterit diseragamkan pada ukuran 125-150 μm . Sampel ini dianalisis kandungan nikelnya dengan menggunakan alat *X-Ray Fluorescence* (XRF) dengan kadar nikel dalam sampel sebesar 2.73% berat.



Gambar 1. Rangkaian alat proses *leaching*

Proses *leaching* dilakukan dengan menggunakan alat labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor, termometer, *waterbath*, dan pengaduk, seperti ditunjukkan pada Gambar 1. Variasi konsentrasi asam sitrat yang digunakan, yaitu 0.1, 1.0, dan 2.0 M, sedangkan kondisi operasi lainnya, seperti rasio padat-cair, suhu,

kecepatan pengadukan, dan waktu berjalannya proses dijaga konstan, yaitu 0.2 massa sampel/volume larutan asam, 85°C, 200 rpm, dan 120 menit, secara berurutan. Sampel diambil secara bertahap lalu disentrifugasi untuk memisahkan fase padat dan fasa cair. Setelah itu, fase cair diencerkan menggunakan *aquadest* sebanyak 20 kali. Sampel yang telah diencerkan dianalisis kandungan nikelnya menggunakan alat *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy* (ICP-OES).

2.2. Model Analisis

Pengujian validitas model *shrinking core* merujuk pada persamaan model kinetika yang telah dijabarkan oleh Levenspiel (1999). Penyusunan persamaan tersebut dilakukan dengan mengasumsikan hanya satu tahapan saja yang mengontrol proses *leaching* (Wanta, dkk., 2016). Persamaan-persamaan matematis yang dievaluasi dalam studi ini adalah (Wanta, dkk., 2016; Astuti, dkk., 2015, Levenspiel, 1999) :

Difusi eksternal mengontrol:

$$k_f \cdot t = x \quad (1)$$

Difusi internal mengontrol:

$$k_d \cdot t = 1 - 3(1-x)^{0.67} + 2(1-x) \quad (2)$$

Reaksi kimia mengontrol:

$$k_r \cdot t = 1 - (1-x)^{0.33} \quad (3)$$

dengan x merupakan nilai *recovery* nikel; t merupakan waktu; k_f , k_d , dan k_r merupakan konstanta laju proses *leaching*.

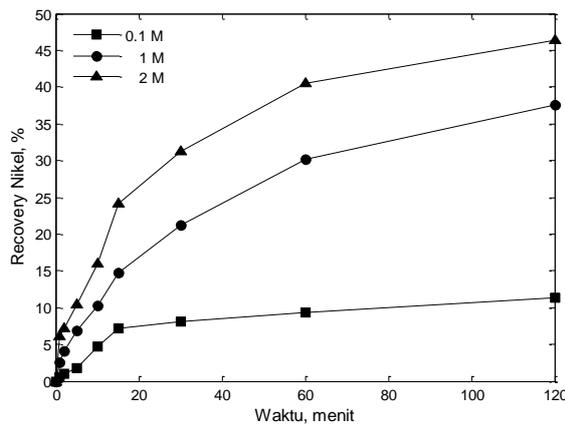
3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Pengaruh Konsentrasi Asam Sitrat terhadap *Recovery* Nikel

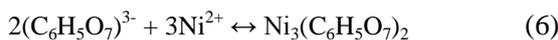
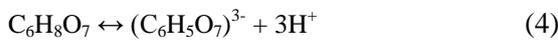
Variabel konsentrasi asam merupakan salah satu faktor yang mempunyai peranan penting dalam proses *leaching* nikel laterit karena menunjukkan banyaknya molekul asam dalam proses *leaching*. Hasil percobaan proses *leaching* ini disajikan pada Gambar 2.

Gambar 2 menunjukkan bahwa penggunaan konsentrasi asam sitrat yang semakin tinggi akan meningkatkan nilai *recovery* nikel. Fenomena ini berkaitan dengan mekanisme reaksi kimia yang terjadi. Persamaan reaksi yang terjadi pada proses *leaching* nikel laterit dengan menggunakan asam

sitrat mengikuti Persamaan 4, 5, dan 6 (Sukla, dkk., 2014).



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi asam sitrat terhadap nilai *recovery* nikel



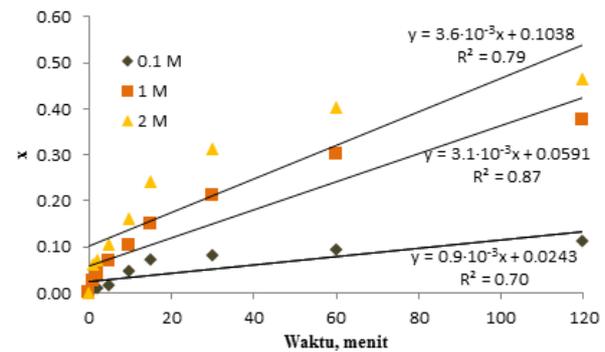
Berdasarkan Persamaan 4, konsentrasi asam sitrat yang semakin tinggi menyebabkan jumlah ion hidrogen (H^+) yang terbentuk pada tahap disosiasi asam juga semakin meningkat. Jumlah ion H^+ yang bertambah mengakibatkan terjadinya peningkatan aktivitas pada tahap *proton attack* (Persamaan 5). Ion H^+ bereaksi dengan senyawa NiO yang terkandung di dalam sampel nikel laterit Pomalaa. Semakin banyak ion H^+ yang bereaksi menyebabkan ion nikel (II) (Ni^{2+}) yang terbentuk akibat reaksi *proton attack* juga semakin bertambah. Dengan demikian, pembentukan produk nikel sitrat [$Ni_3(C_6H_5O_7)_2$] juga akan meningkat.

Selain itu, Gambar 2 juga menunjukkan adanya pengaruh durasi proses *leaching* terhadap nilai persentase *recovery* nikel. Semakin lama proses *leaching* dilakukan, semakin tinggi pula nikel yang diperoleh. Fenomena ini dapat terjadi karena frekuensi tumbukan yang terjadi antarmolekul meningkat apabila waktu proses *leaching* ditingkatkan. Peningkatan frekuensi tumbukan antarmolekul ini menyebabkan pembentukan produk (nikel sitrat) semakin tinggi.

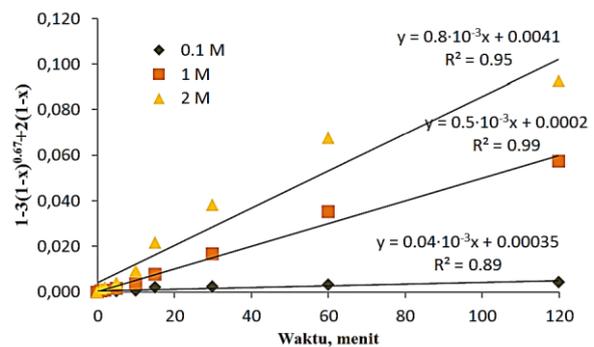
3.2. Uji Validitas Model Shrinking Core

Pengujian model *shrinking core* terhadap hasil

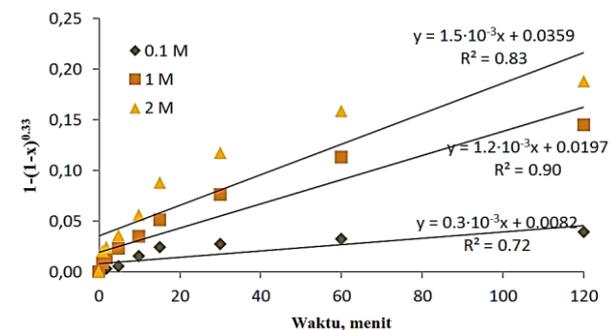
percobaan (Gambar 2) dilakukan dengan menggunakan Persamaan 1, 2, dan 3. Proses simulasi yang dilakukan merupakan uji kelinieran terhadap ketiga persamaan tersebut. Meskipun data percobaan menunjukkan hasil eksponensial, pengujian kelinieran tetap dilakukan karena ketiga persamaan dalam model *shrinking core* merupakan persamaan yang linier. Hasil simulasi yang diperoleh tersaji pada Gambar 3, 4, 5, dan Tabel 1.



Gambar 3. Hasil simulasi model *shrinking core* dengan tahapan difusi eksternal sebagai pengontrol proses *leaching* nikel laterit



Gambar 4. Hasil simulasi model *shrinking core* dengan tahapan difusi internal sebagai pengontrol proses *leaching* nikel laterit



Gambar 5. Hasil simulasi model *shrinking core* dengan tahapan reaksi kimia sebagai pengontrol proses *leaching* nikel laterit

Tabel 1. Nilai R^2 dari hasil simulasi *model shrinking core* pada setiap tahapan pengontrol *proses leaching* nikel laterit

Konsentrasi Asam Sitrat, M	Nilai R^2 pada Setiap Tahapan Pengontrol Proses		
	Difusi Eksternal	Difusi Internal	Reaksi Kimia
0.1	0.791	0.945	0.830
1	0.873	0.987	0.899
2	0.709	0.891	0.717

Validitas model *shrinking core* ditentukan dari nilai koefisien determinasi (R^2) yang mendekati 1. Berdasarkan Tabel 1, data menunjukkan bahwa penggunaan model *shrinking core* dengan tahap difusi internal yang mengontrol proses *leaching* nikel laterit merupakan model yang paling sesuai untuk mendeskripsikan fenomena fisis yang terjadi selama proses *leaching* berlangsung. Hal ini juga menandakan bahwa tahapan difusi internal memiliki laju proses yang paling lambat.

Lambatnya tahap difusi internal dalam proses *leaching* dapat terjadi karena terhambatnya proses transportasi senyawa produk menuju badan utama cairan. Jalur atau ukuran pori yang kecil diisi oleh molekul reaktan dan produk berupa senyawa kompleks yang berukuran besar. Hal ini didukung oleh nilai *recovery* nikel yang terdapat pada Gambar 2. Profil grafik pada Gambar 2 menunjukkan adanya kecenderungan bahwa tahapan difusi merupakan pengontrol utama dari proses *leaching* nikel laterit. Selain itu, studi lain yang pernah dilakukan oleh Astuti, dkk. (2015) menyatakan hasil yang serupa dengan studi ini.

Uji validitas model *shrinking core* ini memiliki hasil yang berbeda dengan studi lain yang telah dilakukan dengan memvariasikan ukuran partikel dalam proses *leaching* nikel laterit dan menggunakan larutan asam sitrat 0.1 M (Wanta, dkk., 2016). Hasil simulasi dari studi tersebut menunjukkan ketidakvalidan penggunaan model *shrinking core* dalam proses *leaching*. Perbedaan dari kedua studi ini menunjukkan bahwa adanya pengaruh konsentrasi asam dalam penggunaan model *shrinking core* sebagai model kinetika proses *leaching*.

Wanta, dkk. (2016) menyebutkan adanya kekurangan dari model *shrinking core* jika hanya mempertimbangkan satu tahapan saja sebagai pengontrol proses dalam ekstraksi menggunakan konsentrasi reaktan rendah. Dalam hal sebaliknya, yaitu penggunaan konsentrasi asam sitrat yang tinggi, hal ini menyebabkan peningkatan jumlah molekul, baik reaktan maupun produk dalam pori partikel nikel laterit. Oleh karena itu, proses transportasi molekul-molekul terhambat, sehingga asumsi penyusunan model *shrinking core* dengan satu tahapan saja, khususnya difusi internal sebagai pengontrol proses *leaching* justru dapat diterima dalam fenomena yang terjadi pada studi ini.

Namun, berdasarkan data pada Tabel 1, penggunaan konsentrasi 2 M justru memberikan hasil yang kurang baik dibandingkan dengan penggunaan konsentrasi 0.1 M. Hal ini diduga karena adanya kesetimbangan kimia pada tahapan disosiasi asam sitrat. Persamaan 4 merupakan reaksi bolak-balik, sehingga penggunaan larutan asam sitrat 2 M dianggap terlalu berlebihan, sehingga ion hidrogen yang terbentuk tidak maksimal. Kelebihan jumlah asam akan menggeser kesetimbangan ke kanan dan meningkatkan jumlah ion H^+ . Namun, dapat pula terjadi kelebihan jumlah ion H^+ dalam sistem dan akan menggeser kesetimbangan ke kiri, sehingga asam sitrat kembali terbentuk. Dengan demikian, penggunaan konsentrasi yang tinggi memungkinkan tahapan difusi reaktan dalam padatan, reaksi kimia, dan difusi produk dalam padatan memiliki pengaruh yang tidak dapat diabaikan dalam mekanisme proses *leaching* nikel laterit dengan menggunakan larutan asam sitrat karena ketiga tahapan tersebut berperan sebagai pengontrol proses *leaching*.

Hasil dari studi ini menunjukkan bahwa tidak semua kondisi dapat menggunakan *shrinking core* sebagai model kinetika proses *leaching* nikel laterit. Pada kondisi tertentu, seperti penggunaan asam sitrat dengan konsentrasi 2 M, penyusunan model baru dapat dilakukan hingga diperoleh hasil simulasi yang lebih sesuai. Sebagai contoh, apabila merujuk pada Gambar 2, terdapat sedikit kecenderungan bahwa tahapan reaksi kimia juga mengontrol proses *leaching*

terutama pada 5 menit pertama proses *leaching* berlangsung. Oleh karena itu, ada kemungkinan bahwa penyusunan model kinetika dengan difusi internal dan reaksi kimia berperan sebagai pengontrol proses *leaching* dapat memberikan hasil yang lebih baik daripada penggunaan model *shrinking core*.

4. Kesimpulan

Konsentrasi asam sitrat memberikan pengaruh yang signifikan dalam proses *leaching* nikel laterit. Hasil percobaan menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi asam sitrat yang digunakan, maka semakin tinggi nilai *recovery* nikel yang diperoleh. Variabel konsentrasi asam juga mempengaruhi proses pengujian model *shrinking core*. Secara umum, penggunaan model *shrinking core* memberikan dampak yang positif dalam mendeskripsikan fenomena fisis yang terjadi dalam proses *leaching* nikel laterit. Namun, untuk menyempurnakan uji validitas model kinetika, penyusunan model difusi internal-reaksi kimia sebagai pengontrol proses perlu dilakukan.

5. Daftar Pustaka

- Agacayak, T. dan Zedef, V., 2012, Dissolution kinetics of a lateritic nickel ore in sulphuric acid medium, *Ročnik*, 17, 33-41.
- Astuti, W., Hirajima, T., Sasaki, K., Okibe, N., 2015, Kinetics of nickel extraction from Indonesian saprolitic ore by citric acid leaching under atmospheric pressure, *Minerals & Metallurgical Processing*, 32(3), 176-185.
- Astuti, W., Hirajima, T., Sasaki, K., Okibe, N., 2016, Comparison of effectiveness of citric acid and other acids in leaching of low-grade Indonesian saprolitic ores, *Minerals Engineering*, 85, 1-16.
- Ayanda, O., S., Adekola, F., A., Baba, A., A., Fatoki, O., S., Ximba, B., J., 2011, Comparative Study of the Kinetics of Dissolution of Laterite in some Acidic Media, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 10(15), 1457-1472.
- Dalvi, A., D., Bacon, W., G., dan Osborne, R. C., 2004, The Past and the Future of Nickel Laterites, PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Inventors Exchange.
- Kusuma, G. D., 2012, Pengaruh Reduksi *Roasting* dan Konsentrasi *Leaching* Asam Sulfat terhadap *Recovery* Nikel dari Bijih *Limonite*, Skripsi, Universitas Indonesia.
- Kyle, J., 2010, Nickel laterite processing technologies – Where to next?, ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Conference, Australia.
- Levenspiel, O., 1999, Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, New York.
- McDonald, R., G. dan Whittington, B., I., 2008, Atmospheric acid leaching of nickel laterites review : Part I. Sulphuric acid technologies, *Hydrometallurgy*, 91, 35-55.
- McDonald, R., G. dan Whittington, B., I., 2008, Atmospheric acid leaching of nickel laterites review : Part II. Chloride and biotechnologies, *Hydrometallurgy*, 91, 56-69.
- Simate, G., S., Ndlovu, S., Walubita, L., F., 2010, The fungal and chemolithotrophic leaching of nickel laterites – Challenges and opportunities, *Hydrometallurgy*, 103, 150-157.
- Sukla, L., B., Behera, S., K., dan Pradhan, N., 2014, Microbial Recovery of Nickel from Lateritic (Oxidic) Nickel Ore : A Review, dalam *Geomicrobiology and Biogeochemistry*, vol. 39, Springer Berlin Heidelberg, 137-151.
- Tzeferis, P., G., 1994, Leaching of a low grade hematitic laterite ore using fungi and biologically produces acid metabolites, *Int. J. Miner. Process*, 42, 267-283.
- Wanta, K., C., Perdana, I., Petrus, H., T., B., M., 2016, Evaluation of shrinking core model in leaching process of Pomalaa nickel laterite using citric acid as leachant at atmospheric conditions, Second International Conference on Chemical Engineering (ICCE) UNPAR, IOP Conf. Series : Materials Science and Engineering, 162, Indonesia.