

Studi Fasa dan Sifat Termal Lantanum Oksida Berbasis Monasit

Study of Phase and Thermal Properties of Monazite Based Lanthanum Oxide

Sari Hasnah Dewi^{1*}, Suyanti², dan Wisnu Ari Adi¹

¹Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju-BATAN, Kawasan Nuklir Serpong, Banten, Indonesia, 15314

²Pusat Sains dan Teknologi Akselerator-BATAN, Jalan Babarsari, Yogyakarta, Indonesia, 55281

*E-mail: hasyarri@batan.go.id

Naskah diterima: 2 November 2019, direvisi: 18 November 2019, disetujui: 19 November 2019

DOI: [10.17146/eksplorium.2019.40.2.5646](https://doi.org/10.17146/eksplorium.2019.40.2.5646)

ABSTRAK

Potensi logam tanah jarang (LTJ) di Indonesia sangat besar, terutama yang berasal dari mineral monasit. Monasit merupakan gabungan unsur LTJ-U/Th-fosfat yang berkaitan dengan endapan timah dan unsur-unsur radioaktif. Melalui program BATAN *incorporated* mineral monasit diolah menjadi bahan yang lebih bernilai jual secara ekonomi. Lantanum (La) adalah logam yang termasuk dalam kelompok logam tanah jarang yang memiliki sifat-sifat unggul sebagai pigmen dan sebagai penyerap gelombang elektromagnetik. Tujuan penelitian ini adalah memperoleh informasi pengaruh pemanasan tinggi terhadap produk *pilot plant* pengolahan logam tanah jarang hidroksida (RE(OH)₃) dari monasit, khususnya produk La₂(C₂O₄)₃ untuk pembuatan *Certified Reference Material* (CRM) La₂O₃. Bahan yang telah ditimbang dikalsinasi pada *combustion boat* dengan menggunakan *furnace* pada suhu pemanasan 1.000 °C dan 1.300 °C. Dekomposisi termal dianalisis dengan menggunakan *Thermogravimetric analysis* (TGA). Formasi fasa bahan dianalisis dengan menggunakan teknik *X-Ray Diffraction* (XRD). Hasil analisis XRD menunjukkan hasil akhir fasa bahan berubah menjadi La₂O₃ sebesar 28,76% dan La(OH)₃ sebesar 71,24%.

Kata kunci: monasit, La₂O₃, fasa, sifat termal

ABSTRACT

Rare earth elements (REE) in Indonesia have great potency, mainly from monazite mineral. Monazite is a combination of REE-U/Th-phosphate elements which is associated with tin deposit and radioactive elements. Through BATAN incorporated program, monazite mineral is processed to become more economically valuable materials. Lanthanum (La) is a metal element, part of REE group, which has excellent properties for pigment and electromagnetic absorber. The purpose of this study is to obtain information related to the effect of calcination in high temperature on the product of monazite's REE hydroxide (RE(OH)₃) processing pilot plant, specific on La₂(C₄O₄)₃ for Certified Reference Material (CRM) La₂O₃ making. The weighed material is calcined on combustion boat by using a furnace at heating temperature of 1,000 °C and 1,300 °C. Thermal decomposition is analyzed by using Thermogravimetric analysis (TGA). Material phase formation is analyzed by using X-Ray Diffraction (XRD) method. XRD analysis shows the material in final phase has been transform to 28.76 % La₂O₃ and 71.24 % La(OH)₃.

Keywords: monazite, La₂O₃, phase, thermal properties

PENDAHULUAN

Logam Tanah Jarang (LTJ) di Indonesia ditemukan dalam mineral monasit. Monasit merupakan mineral gabungan yang tersusun

atas LTJ-U/Th-fosfat dan pembentukannya berkaitan dengan endapan timah dan unsur radioaktif. Karena hanya sebagai hasil samping dari pengolahan timah, monasit

dijual dengan harga yang murah, bahkan dibuang pada waktu tertentu, walaupun di dalamnya terkandung unsur tanah jarang yang memiliki nilai jual tinggi dan diperlukan di sektor industri. Unsur dominan mineral tanah jarang yang terkandung dalam monasit adalah Lantanum (La), Cerium (Ce), Neodymium (Nd), dan Praseodymium (Pr) [1]. Potensi ekonomi monasit dapat ditingkatkan sebagai sejalan dengan meningkatnya kebutuhan bahan baku pada sektor industri Indonesia [2, 3].

Unsur tanah jarang ditemukan secara bersamaan di alam dalam beberapa mineral seperti bastnasit, monasit, *xenotime*, dan lainnya. Harga unsur tersebut tergantung pada kemurnian senyawanya. Pemisahan campuran logam tanah jarang menjadi unsur tunggal di alam sangat sulit untuk dicapai karena sangat kurangnya faktor pemisahan untuk logam tanah jarang di alam yang disebabkan sifatnya sangat mirip satu sama lain [4, 5].

Berbagai macam proses telah dikembangkan untuk mengekstraksi unsur tanah jarang pada mineral. Setelah ditambang, bijih monasit diambil dengan proses flotasi, magnetik atau metode gravitasi untuk memperoleh monasit dalam konsentrasi tinggi, kemudian dilanjutkan dengan proses hidrometalurgi untuk ekstraksi logam atau senyawa tanah jarang. Mekanisme secara kimia pada monasit dilakukan dengan menggunakan natrium hidroksida atau menggunakan asam sulfat [6], asam nitrat, dan asam oksalat [7]. Kemudian untuk proses selanjutnya adalah kalsinasi. Kalsinasi diperlukan sebagai penyiapan serbuk untuk diproses lebih lanjut dan juga mendapatkan ukuran partikel yang optimum serta menguraikan senyawa-senyawa dalam bentuk garam atau dihidrat menjadi oksida, membentuk fasa kristal La_2O_3 [8].

Penelitian Logam Tanah Jarang (LTJ) adalah untuk mendukung hilirisasi pemanfaatannya sebagai *smart magnetic materials* (SMAG) dalam upaya mendukung pertahanan nasional dan aplikasi LTJ lainnya yang menunjang ketahanan energi serta industri di Indonesia. Produk SMAG, khususnya lantanum, memiliki fungsi ganda, yaitu berfungsi sebagai pigmen dan penyerap gelombang elektromagnetik (radar) [9, 10]. Karena kemampuannya tersebut, bahan ini digunakan untuk pelapisan atau *coating* pada pesawat tempur, kapal perang. Selain itu, bahan ini juga digunakan untuk baju tentara terutama di garda depan.

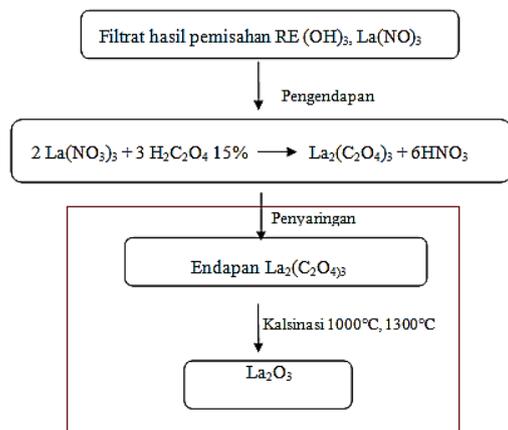
Tujuan dari penelitian ini adalah untuk memperoleh informasi pengaruh pemanasan tinggi terhadap produk *pilot plant* pengolahan $\text{RE}(\text{OH})_3$ (logam tanah jarang hidroksida), khususnya untuk produk $\text{La}(\text{OH})_3$ untuk keperluan pembuatan CRM La_2O_3 .

TATA KERJA

Bahan utama yang digunakan dalam studi ini adalah produk yang dihasilkan oleh *pilot plant* pengolahan $\text{RE}(\text{OH})_3$. Instalasi ini berada di Pusat Sains dan Teknologi Akselarator (PSTA), Yogyakarta. Konsentrasi Lanthanum yang digunakan berdasarkan hasil analisis *X-Ray Fluoresence* (XRF) adalah sebesar 81 %. Reaksi yang terjadi pada saat proses pemurnian La_2O_3 dari filtrat hasil rangkaian pemisahan $\text{RE}(\text{OH})_3$ dapat dilihat pada Gambar 1.

Untuk pemanasan kalsinasi bahan digunakan *furnace carbolite*. Analisis formasi fasa bahan menggunakan teknik *X-Ray Diffraction* (XRD) dengan *Pananalytical Phillips*. Dekomposisi termal dianalisis dengan menggunakan *Thermogravimetric analysis* (TGA) *Setaram Instrument*. Alat-alat tersebut merupakan fasilitas yang terdapat di Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju

(PSTBM), Serpong. Analisis unsur dengan menggunakan mesin *X-Ray Fluorescence* (XRF) tipe ORTEC 7010 di PSTA, Yogyakarta.



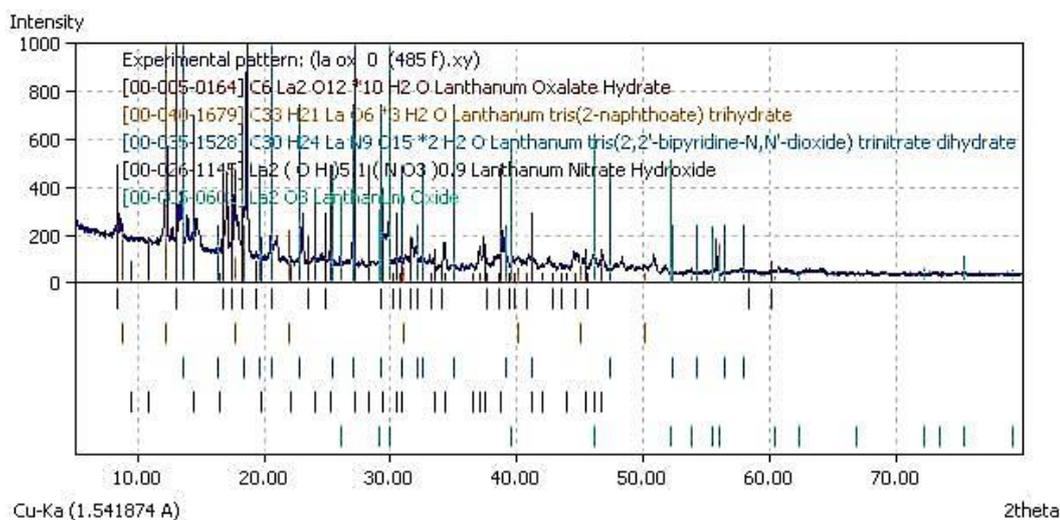
Gambar 1. Diagram alir proses pemurnian La_2O_3 .

Sebanyak 10 gram $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ditimbang pada neraca. Bahan yang telah ditimbang dikalsinasi pada *combustion boat* dengan menggunakan *furnace* pada suhu pemanasan

1.000 °C dan 1.300 °C. Proses kalsinasi berlangsung selama 5 jam.

HASIL DAN PEMBAHASAN

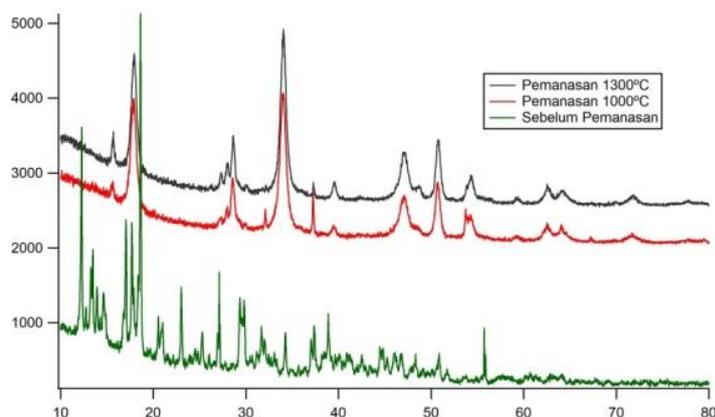
Berdasarkan hasil pencocokan dengan menggunakan perangkat lunak *Match* yang ditunjukkan pada Gambar 2, fasa yang didapatkan masih banyak, yaitu: $\text{C}_6\text{La}_2\text{O}_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (*Lanthanum Oxalate Hydrate*), $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{LaO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Lanthanum tris(2-naphthoate) trihydrate*), $\text{La}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3)$ (*Lanthanum Nitrate Hydroxide*). Banyaknya fasa terjadi karena belum adanya proses *sintering*. Fasa tersebut didapatkan karena masih banyak fasa organik yang terkandung dalam sampel, bahan organik yang berasal dari sisa proses pelarutan dan pencucian bahan.



Gambar 2. Analisis difraksi sampel $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ sebelum kalsinasi dengan menggunakan program *Match*.

Pada Gambar 3 dapat dilihat perbedaan spektrum difraksi antara bahan sebelum dan setelah dilakukan kalsinasi. Fasa bahan pada spektrum difraksi setelah kalsinasi lebih sedikit. Spektrum berbentuk lebih tajam dan puncak lebih sedikit dikarenakan fasa organik yang terkandung pada bahan tersebut sudah

hilang karena pemanasan tinggi. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa tahap kalsinasi sangat berperan dalam proses pemurnian endapan $\text{RE}(\text{OH})_3$ menjadi RE Oksida. Bila telah dipisahkan, unsur tersebut dapat memiliki nilai lebih, contohnya sebagai bahan baku cat anti radar.

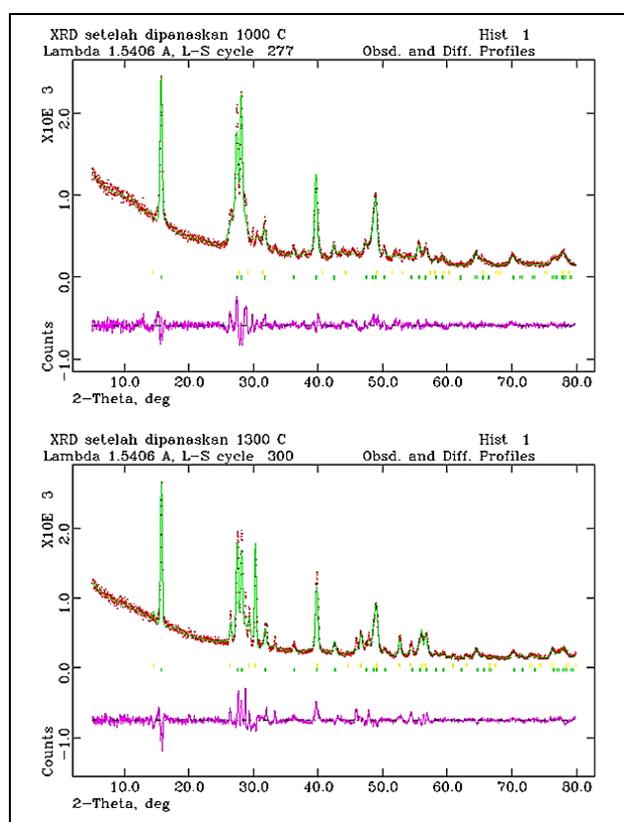


Gambar 3. Difraksi $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ sebelum dan setelah kalsinasi 1.000°C dan 1.300°C.

Analisis Fasa dan Kuantitatif Bahan Setelah Kalsinasi

Gambar 4 dan Tabel 1 menunjukkan bahwa hasil refinement pola difraksi sinar-X dengan program GSAS memiliki kualitas *fitting* yang sangat baik sesuai dengan kriteria *fit* (Rwp) dan *goodness of fit* (χ^2). Nilai Rwp adalah rasio berat perbedaan antara pola observasi dan perhitungan XRD (nilai ideal $R_{wp} < 10\%$). Sedangkan χ^2 (*chi-squared*) adalah rasio dari pola XRD hasil observasi yang sebanding dengan harapan.

Tabel 1 menunjukkan hasil *refinement* pola difraksi sinar-X sampel La_2O_3 hasil pemurnian dengan variasi kalsinasi 1.000 °C dan 1.300 °C. Pada kalsinasi 1.000 °C sampel memiliki dua fasa, yaitu $\text{La}(\text{OH})_3$ dengan persentase komposisi 76,37% dan La_2O_3 sebesar 23,63%. Pada kalsinasi 1.300 °C kandungan $\text{La}(\text{OH})_3$ pada sampel menurun menjadi 71,24% dan terjadi peningkatan kandungan La_2O_3 , yaitu menjadi 28,76%. Hasil ini sangat berbeda jauh dengan fasa sampel sebelum pemanasan, ketika fasa-fasa logam organik masih banyak yang tersisa karena proses pengendapan. Namun, harapan utama fasa tunggal $\text{La}(\text{OH})_3$ masih belum tercapai.



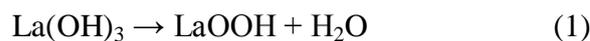
Gambar 4. Hasil refinement pola difraksi sinar-X .

Hasil Analisis Thermogravity (TGA)

Penurunan masa pertama terjadi pada suhu 100–300 °C dalam pembebasan uap air yang terperangkap pada permukaan La_2O_3 . Kemudian terjadi kehilangan masa yang sangat signifikan pada suhu 400 °C. Penurunan masa terjadi pada suhu 500 °C sampai suhu 770 °C. Penurunan ini berkaitan dengan adanya oksidasi produk gas yang terbentuk selama dekomposisi material

organik yang masih terkandung pada permukaan bahan [11]. Dekomposisi masa pada pemanasan $> 650^{\circ}\text{C}$ merupakan reaksi mulai terbentuknya La_2O_3 [12].

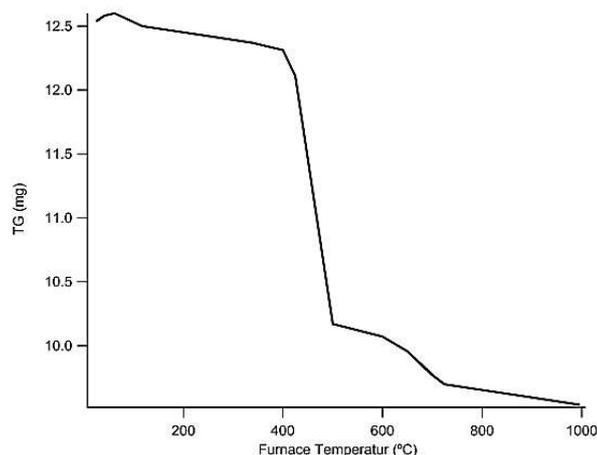
Dari kurva TGA tersebut dapat disimpulkan bahwa proses pembentukan La_2O_3 terbagi menjadi 2 tahap, yaitu:



Reaksi ini dimulai pada suhu 350°C .



Reaksi pembentukan logam oksida terjadi pada suhu $> 650^{\circ}\text{C}$ [12].



Gambar 5. Kurva TGA Pembentukan La_2O_3 .

Tabel 1. Nilai parameter struktur, kriteria *fit* (Rwp), *goodness of fit* (χ^2) dan fraksi massa fasa yang terbentuk dalam sampel La_2O_3 hasil pemurnian dengan variasi pemanasan: a. 1.000°C dan b. 1.300°C

a		Rwp	:	8,21	χ^2 (Chi squared)			:	1,308
Phase	System	SG	Lattice parameters (\AA)			V (\AA^3)	ρ (g/cm^3)	Fraction (%)	
			a	b	c				
$\text{La}(\text{OH})_3$	Hexagonal	P 63/m	6,498(1)	6,498(1)	3,8352(6)	140,26(4)	4,425	76,37	
La_2O_3	Hexagonal	P 3 2 1	3,709(4)	3,709(4)	6,137(6)	73,1(1)	7,400	23,63	

b		Rwp	:	10,42	χ^2 (Chi squared)			:	1,463
Phase	System	SG	Lattice parameters (\AA)			V (\AA^3)	ρ (g/cm^3)	Fraction (%)	
			A	b	c				
$\text{La}(\text{OH})_3$	Hexagonal	P 63/m	6,4824(9)	6,4824(9)	3,8316(7)	139,44(4)	4,451	71,24	
La_2O_3	Hexagonal	P 3 2 1	3,8971(8)	3,8971(8)	6,090(1)	80,10(4)	6,754	28,76	

KESIMPULAN

Dari hasil kegiatan ini didapatkan informasi fasa intermediet $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ hasil produksi yang mendapatkan perlakuan pemanasan. Hasil akhir sebagian dari fasa sampel sudah berubah menjadi La_2O_3 sebesar 28,76% dan sebagian masih terdapat $\text{La}(\text{OH})_3$ sebanyak 71,24% sehingga perlu dilakukan *treatment* lebih lanjut untuk mendapatkan hasil yang lebih baik.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis sangat berterimakasih atas dukungan fasilitas dan dana dari PSTBM dan PSTA serta dukungan ketersediaan bahan penelitian yang diperoleh dari PTBGN dan PT. Timah.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] I. Hastiawan, F. Firmansyah, Juliandri, D. R. Eddy, dan A. R. Noviyanti, "Pemisahan Lanthanum dari Limbah Hasil Pengolahan Timah dengan Menggunakan Metode

- Pengendapan Bertingkat”, *Chim. Nat. Acta*, vol. 4, no. 2, pp. 93–96, 2016.
- [2] S. Tjokrokardono, B. Soetopo, dan Ngadenin, “Tinjauan Sumberdaya Monasit di Indonesia Sebagai Pendukung Litbang/Industri Superkonduktor”, *Seminar Iptek Nuklir dan Pengelolaan Sumber Daya Tambang*, pp. 206–202, 2002.
- [3] I. Rodliyah, S. Rochani, and T. Wahyudi, “Extraction of Rare Earth Metals from Monazite Mineral Using Acid Method”, *Indones. Min. J.*, vol. 18, no. 1, pp. 39–45, 2015.
- [4] D. Aditiasari, “Saingi China, RI Mau Produksi Logam ‘Tanah Jarang,’” *DetikFinance*, 2019, [Online]. Tersedia: <https://finance.detik.com/industri/d-4653350/saingi-china-ri-mau-produksi-logam-tanah-jarang>.
- [5] C. A. Morais and V. S. T. Ciminelli, “Process Development for the Recovery of High-grade Lanthanum by Solvent Extraction”, *Hydrometallurgy*, vol. 73, pp. 237–244, 2004.
- [6] C. N. A. C. Z. Bahri, W. Areqi, A. A. Majid, and M. I. F. M. Ruf, “Production of Rare Earth Elements from Malaysian Monazite by Selective Precipitation”, *Malaysian J. Anal. Sci.*, vol. 20, no. 1, pp. 44–50, 2016.
- [7] N. N. Soe, L. T. Shwe, and K. T. Lwin, “Study on Extraction of Lanthanum Oxide from Monazite Concentrate”, *Int. J. Mater. Metall. Eng.*, vol. 2, no. 10, pp. 226–229, 2008.
- [8] Suyanti dan M.V. Purwani, “Kalsinasi Konsentrat Serium Menjadi Serium Oksida”, *Penelitian dan Pengelolaan Perangkat Nuklir*, Surakarta, 2016.
- [9] Suyanti dan M.V. Purwani, “Pembuatan Konsentrat Neodimium dari Logam Tanah Jarang Hidroksida (REOH) Melalui Dijesti Ulang”, *Prosiding Seminar Nasional Teknologi Energi Nuklir 2016*, Batam, 2016.
- [10] Mashadi, Yunasfi, and A. Mulyawan, “Microwave Absorption Study of Manganese Ferrite in X-band Range Prepared by Solid State Reaction Method”, *J. Teknol.*, vol. 80, no. 2, pp. 147–151, 2018.
- [11] W. A. Adi and A. Manaf, “Microstructure and Phase Analysis of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{TixMn}_{(1-x)}\text{O}_3$ System for Microwave Absorber Material ($x = 0-0.7$)”, *Adv. Mater. Res.*, vol. 789, pp. 97–100, 2013.
- [12] S. Kim, W. Han, S. Kang, M. Han, and Y. Cheong, “Formation of Lanthanum Hydroxide and Oxide Via Precipitation”, *Solid State Phenom.*, vol. 135, no. 3, pp. 23–26, 2008.