

PEMISAHAN Ce DARI LIMBAH KATALIS BERBASIS OKSIDA BESI

Ridwan dan Grace Tj. Sulungbudi

Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) - BATAN
Kawasan Puspipetek, Serpong, Tangerang 15314

ABSTRAK

PEMISAHAN Ce DARI LIMBAH KATALIS BERBASIS OKSIDA BESI. Limbah katalis untuk produksi stirena dari etilbenzena mengandung Fe dan Ce sebagai unsur dominan. Metode pemisahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah pengendapan dengan oksalat. Limbah katalis dilarutkan dalam dua media, yaitu dalam larutan HCl encer dan HCl pekat. Reaksi pengendapan cerium oksalat dari larutan cerium klorida dengan penambahan sedikit demi sedikit larutan 0,2M natrium oksalat pada 50°C. Residu didekomposisi pada 450°C selama 2 jam, kemudian dikalsinasi pada 900°C selama 2 jam untuk membentuk oksida. Proses pemisahan dengan media HCl pekat berupa CeO₂, sedangkan dengan media HCl encer diperoleh campuran CaO dan CeO₂.

Kata kunci : Limbah katalis, pengendapan, CeO₂.

ABSTRACT

THE SEPARATION OF Ce FROM USED IRON OXIDE BASED CATALYST. The waste of catalyst for the production of styrene from ethylbenzene contains Fe and Ce as dominant elements. Separation method used in this investigation was oxalate precipitation. Catalyst waste was dissolved into two media, dilute and concentrate HCl solutions. Precipitation of cerium oxalate from cerium chloride solution by slow addition of 0.2 M sodium oxalate at 50°C. The obtained residue samples were decomposed at 450°C for 2 hours and calcined at 900°C for 2 hours to form its oxide. The separation product from concentrate HCl media was CeO₂; otherwise from dilute HCl media were mixed of CaO and CeO₂.

Key words : Catalyst waste, precipitation, CeO₂.

PENDAHULUAN

Persoalan utama yang banyak dihadapi oleh industri saat ini adalah bagaimana mengatasi problem dari limbah pabrik akibat proses produksi. Sehingga apabila dapat ditemukan cara untuk pengolahan kembali limbah tersebut menjadi suatu bahan lain yang bermanfaat, tentunya akan menjadi alternatif yang menguntungkan. Hal ini, misalnya dengan memanfaatkan limbah pabrik pengolahan polimer sebagai bahan dasar untuk suatu produk industri bahan magnet permanen ataupun bahan pewarna logam. Efek dari pemrosesan kembali bahan limbah ini, akan sangat membantu mengurangi biaya pengadaan bahan dasar pada tingkat industri. Untuk pengolahan kembali limbah ini, pengetahuan mengenai latar belakang limbah terutama komposisi bahan sangat dibutuhkan. Data tersebut dapat diketahui dari *material safety data sheet* atau melalui proses analisis awal baik secara fisika maupun kimia.

Salah satu jenis katalis aktif yang banyak digunakan dalam produksi stirena dari etilbenzena adalah cerium berbasis oksida besi, sehingga unsur utama yang terkandung di dalam limbah katalis adalah berupa Fe dan Ce. Sebagaimana telah diketahui sifat kimia redoks dari

unsur Fe dan Ce inilah yang digunakan sebagai katalis [1]. Reaksi kesetimbangan yang terjadi antara Fe(II)/Fe(III) dan Ce(III)/Ce(IV), terlihat pada persamaan di bawah ini [2]:



Konfigurasi elektron cerium dapat dinyatakan [Xe]4f¹5d¹6s², sedangkan Ce dengan valensi 3+ mempunyai konfigurasi gas mulia [Xe]4f¹ dan untuk valensi 4+ adalah [Xe]4f⁰. Keadaan yang stabil untuk Cerium adalah apabila kulit 4f kosong, [4f⁰], terisi separuh, [4f⁷] dan terisi penuh [4f¹⁴]. Oleh karena itu bilangan oksidasi yang stabil adalah untuk 4+. Cerium (IV) adalah oksidator kuat, dan dapat direduksi oleh asam halida, garam besi, dan hidrogen peroksida. Hal ini menyebabkan Cerium (IV) banyak digunakan sebagai katalis dalam reaksi kimia organik [1,3].

Cerium paling mudah dan stabil diperoleh dalam bentuk oksida. Cerium oksida banyak digunakan dalam berbagai aplikasi keramik, gelas, *polishing*, katalis, dan lain-lain [1, 4]. Sehingga diharapkan pada proses

pemisahan ini dapat dihasilkan paling tidak dua unsur dominan yakni oksida besi maupun oksida cerium. Unsur cerium selain dapat dimanfaatkan seperti yang telah dijelaskan di atas, juga digunakan dalam proses pembuatan bahan magnet yakni sebagai *grain refiner* [1]. Adapun oksida besi Fe_2O_3 dapat digunakan kembali sebagai bahan dasar katalis, bahan dasar pewarna logam dan bahan magnet heksaferit $MO.6Fe_2O_3$ (M = Ba atau Sr). Khusus untuk pembuatan magnet, hasil penelitian tersebut akan dilaporkan secara terpisah.

METODE PERCOBAAN

Seperti telah dijelaskan di depan, identifikasi awal komposisi bahan limbah yang diperoleh dari pabrik pengolahan stirena, telah dilakukan dengan menggunakan peralatan X-Ray Fluorecense (XRF) yang terdapat di laboratorium Program Studi Ilmu PPs-FMIPA-UI, Salemba, dan teknik Difraksi Sinar-X (XRD) di Bidang Bahan Maju, Puslitbang Iptek Bahan, Batan Serpong. Guna mempercepat proses pelarutan, bahan terlebih dahulu digerus hingga cukup halus, sedangkan bahan pelarut yang digunakan adalah larutan 0,2M Natrium oksalat, pelarut asam klorida pekat (HCl 38%) yang diencerkan dengan *aquadest* dengan perbandingan (1:1) = media HCl pekat. Proses pemisahan cerium dari limbah katalis dilakukan dengan dua cara, yakni menggunakan media HCl pekat dan HCl encer, kemudian diikuti dengan pemanasan.

Proses Pemisahan Cara I (Media HCl Pekat)

Dalam proses ini, sebanyak 5 g limbah katalis dilarutkan dalam 50 mL media HCl pekat. Hasil proses pelarutan setelah melalui penyaringan adalah suatu larutan berwarna kuning jernih. Larutan tersebut,

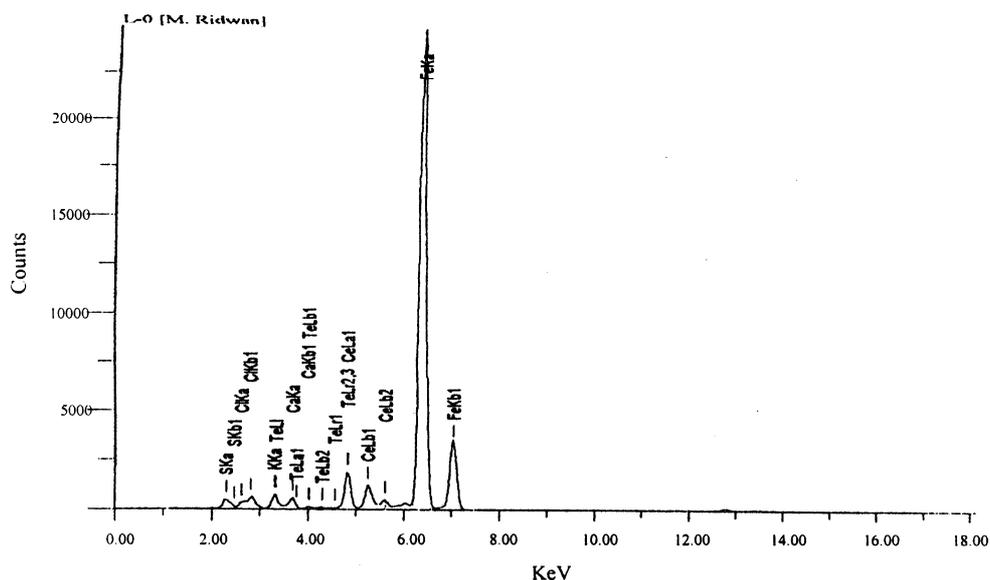
kemudian dipanaskan sampai $50^\circ C$ sambil ditambahkan sedikit demi sedikit larutan 0,2M Natrium oksalat panas, hingga terbentuk endapan yang sempurna [5]. Larutan didekantasi, kemudian endapan yang diperoleh dicuci dengan larutan 0,2M Natrium oksalat panas. Endapan yang diperoleh ini, kemudian dikeringkan dalam cawan penguap. Untuk menghilangkan oksalat yang masih terkandung di dalam endapan, dilakukan pemanasan sekitar $450^\circ C$ selama 2 jam, dan dilanjutkan pemanasan pada suhu $900^\circ C$ selama 2 jam guna memperoleh oksida yang sempurna.

Proses Pemisahan Cara II (Media HCl Encer)

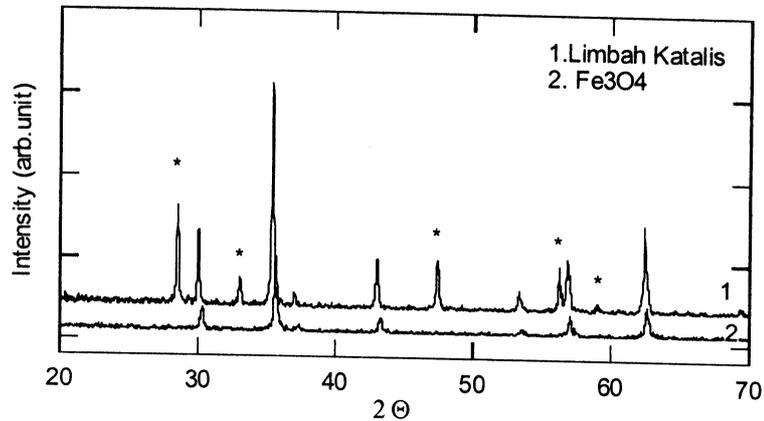
Seperti halnya proses I, dalam proses pemisahan cara II ini sebanyak 5 g limbah katalis ditambahkan 50 mL *aquadest*, yang kemudian dipanaskan hingga $50^\circ C$. Untuk mendapatkan larutan sempurna, keasaman larutan diatur dengan menambahkan beberapa tetes media HCl pekat hingga tingkat keasaman larutan, pH 2, sehingga terbentuk larutan yang berwarna putih susu. Sama halnya dengan proses I, pengendapan dilakukan dengan menambahkan sedikit demi sedikit larutan 0,2M Natrium oksalat yang telah dipanaskan sampai terbentuk endapan putih yang sempurna. Larutan didekantasi, dan endapan yang diperoleh dicuci dengan larutan 0,2M Natrium oksalat panas. Endapan yang diperoleh dikeringkan dalam cawan penguap serta dipanaskan pada $450^\circ C$ selama 2 jam untuk menghilangkan oksalat, dan selanjutnya suhu pemanasan dinaikkan hingga $900^\circ C$ selama 2 jam untuk memperoleh oksida yang sempurna.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Identifikasi komposisi limbah menggunakan teknik X-Ray Fluorecense (XRF) menunjukkan, bahwa



Gambar 1. Spektrum XRF dari sampel limbah katalis.



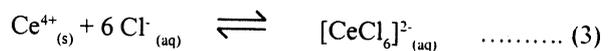
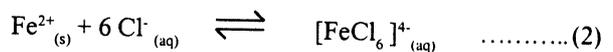
Gambar 2. Pola difraksi limbah awal dibandingkan dengan fasa Fe_3O_4

unsur-unsur yang dominan adalah Fe (80,97 % berat), dan Ce (12,60 % berat), sedangkan unsur lainnya adalah K (2,88 % berat) dan Ca (1,78 % berat). Hasil analisis XRF dengan % berat ≤ 1 diabaikan. Adapun spektrum XRF yang terukur dapat di lihat pada Gambar 1.

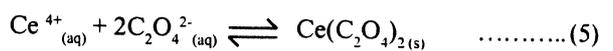
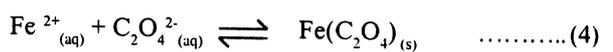
Identifikasi fasa menggunakan teknik difraksi sinar-x menunjukkan bahwa oksida besi yang terkandung di dalam limbah sesuai dengan fasa Fe_3O_4 , sedangkan cerium dalam bentuk CeO_2 (tanda * di dalam Gambar)[6]. Dalam batas ketelitian alat XRD yang digunakan, terlihat bahwa kandungan fasa-fasa lain tidak dapat terdeteksi (lihat Gambar 2). Sebelum pemrosesan lebih lanjut, limbah yang diperoleh juga dipanaskan pada suhu sekitar $850^\circ C$ beberapa jam, dengan tujuan menguapkan unsur-unsur pengotor organik lainnya yang mungkin masih terkandung di dalam bahan. Efek pemanasan ternyata menyebabkan perubahan dari fasa Fe_3O_4 . Identifikasi fasa menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan fasa Fe_3O_4 ke $\alpha-Fe_2O_3$, sedangkan fasa CeO_2 masih dapat terdeteksi dengan jelas (lihat Gambar 3).

Perubahan fasa dari Fe_3O_4 ke $\alpha-Fe_2O_3$ terlihat dengan adanya perubahan warna limbah, dari berwarna hitam menjadi “merah bata”. Limbah yang telah mengalami perlakuan pemanasan ini, kemudian digunakan di dalam proses pemisahan.

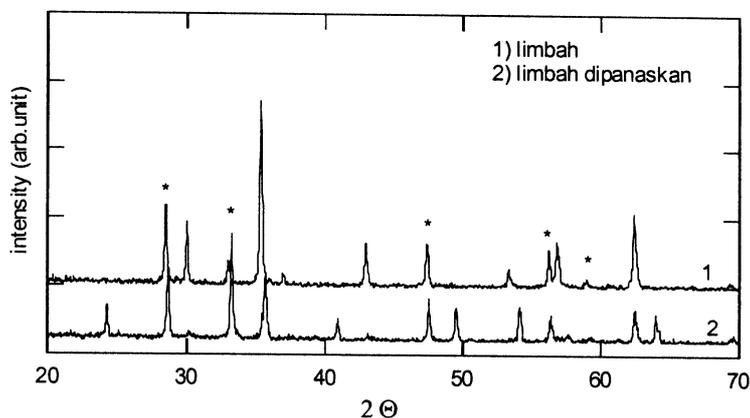
Seperti telah dijelaskan terdahulu, proses pemisahan cerium dari limbah dilakukan melalui proses pengendapan garam oksalat dari cerium yang terdapat di dalam sistem larutan asam klorida. Sedangkan oksida cerium sebagai produk akhir diperoleh dengan jalan pemanasan di dalam atmosfer udara. Proses pemisahan dengan cara I, yakni dimulai dengan pelarutan limbah ke dalam media HCl pekat mengikuti persamaan [2]:



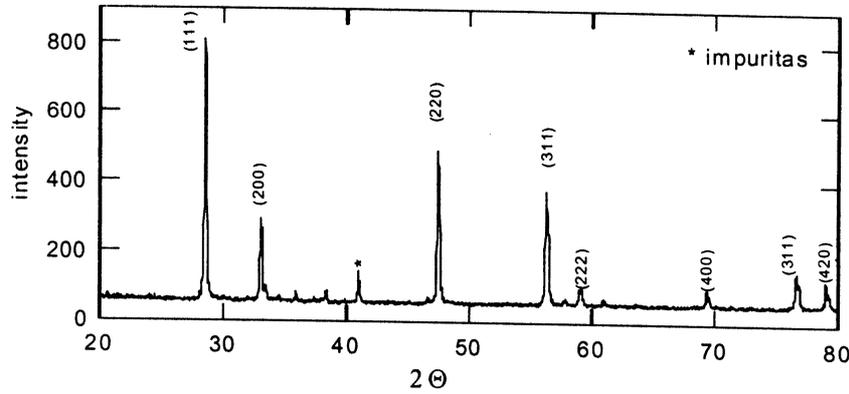
Larutan kemudian ditambahkan dengan larutan 0.2M Natrium oksalat panas, sehingga terbentuk endapan putih agak kemerahan dan ini sesuai reaksi kimia



Endapan yang terbentuk dicuci kembali dengan larutan 0,2M Natrium oksalat panas. Mengingat konstanta kelarutan dari $Fe(C_2O_4)$ cukup besar ($K_{sp}=2 \times 10^{-7}$), maka $Fe(C_2O_4)$ cenderung melarut kembali [2]. Sehingga endapan yang diperoleh pada

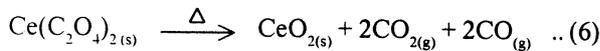


Gambar 3. Pola difraksi limbah sebelum dan sesudah proses pemanasan



Gambar 4. Pola difraksi sinar X oksida dari pemisahan I

tahap akhir diharapkan adalah $Ce(C_2O_4)_2$. Lebih lanjut endapan dicuci, dan dikeringkan, kemudian dipanaskan pada suhu $450^\circ C$ selama 2 jam untuk menghilangkan oksalat [5,6].

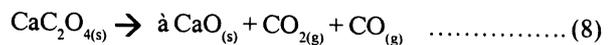


Untuk memperoleh oksida yang stabil, residu tersebut dipanaskan kembali pada $900^\circ C$ selama 2 jam, dan diperoleh oksida berwarna putih kecoklatan. Pola difraksi sinar-x dari produk akhir terlihat pada Gambar 4.

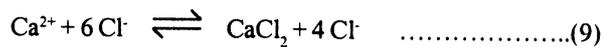
Pola difraksi sinar-x terhadap hasil proses pemisahan I, telah diidentifikasi menggunakan data base JCPDS [7] sesuai dengan JCPDS No. 43-1002 untuk senyawa Cerium oksida, CeO_2 .

Pada pemrosesan cara II, pemisahan cerium dari limbah dilakukan di dalam sistem HCl encer (0,01M) yang dipanaskan. Dalam hal ini limbah ditambahkan aquadest dan dipanaskan sekitar $50^\circ C$. Pada kondisi tersebut, ditetaskan larutan media HCl pekat sehingga diperoleh derajat keasaman pH 2. Pada saat penambahan HCl, larutan berubah menjadi putih keruh. Ini diduga di dalam larutan telah terbentuk senyawa klorida-klorida seperti $CeCl_3$, KCl , dan $CaCl_2$. Proses pengendapan cerium lebih

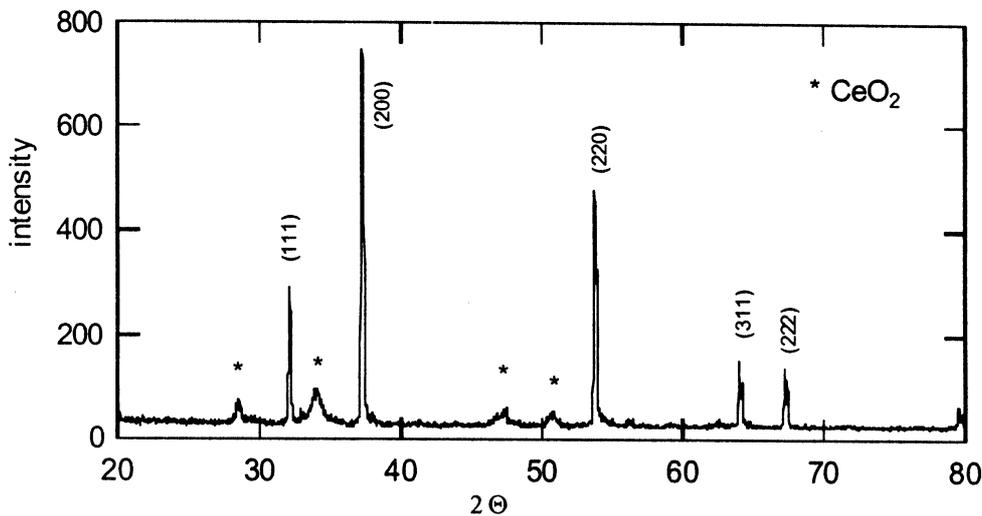
lanjut sesuai dengan cara I, yakni dengan menambahkan larutan 0,2M Natrium oksalat panas, sehingga terbentuk endapan oksalat $Ce(C_2O_4)_2$ dan CaC_2O_4 . Endapan putih yang diperoleh dicuci dengan larutan 0,2M Natrium oksalat panas, kemudian dikeringkan dalam cawan penguap dan dilanjutkan dengan pemanasan pada $450^\circ C$ selama 2 jam untuk menghilangkan oksalat, sesuai reaksi [2]:



Nampak pada proses cara II, terdapat reaksi lain (reaksi 7 dan 8), walaupun komposisi awal limbah yang digunakan pada cara II ini sama dengan cara I, yang pada akhirnya akan berpengaruh pada produk yang diperoleh. Dalam proses I tidak terbentuk $Ca(C_2O_4)$ karena di dalam media HCl pekat, terdapat jumlah Cl^- berlebih. Sehingga memungkinkan terbentuk reaksi:



Karena jumlah Cl^- berlebih, maka pada saat penambahan oksalat, kesetimbangan reaksi cenderung



Gambar 5. Pola difraksi sinar X dari oksida pemisahan II

pada posisi CaCl_2 bukan ke arah terbentuknya endapan CaC_2O_4 . Residu yang diperoleh dipanaskan lagi pada 900°C selama 2 jam untuk diperoleh oksida yang stabil, kemudian dikarakterisasi dengan teknik difraksi sinar-X. Pola difraksi dari proses akhir dengan cara II ini dapat dilihat dalam Gambar 5.

Dari proses identifikasi fasa menggunakan data base JCPDS, ternyata pola difraksi oksida hasil proses pemisahan II cocok dengan JCPDS No. 43-1001 untuk Calcium oksida, CaO dan No.43-4002 untuk Cerium Oksida, CeO_2 . Munculnya puncak-puncak difraksi CaO telah diduga sebelumnya dan sesuai dengan penjelasan terdahulu. Proses pemurnian lebih lanjut terutama untuk menghilangkan kandungan CaO , secara sederhana adalah dengan melakukan pencucian kembali bahan yang diperoleh dengan *aquadest*.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa proses pemisahan Cerium dari limbah katalis pabrik stirena dapat dilakukan dengan metode pengendapan oksalat. Produk akhir proses sangat ditentukan oleh media pelarut, yakni jika digunakan media HCl pekat akan diperoleh oksida cerium yang lebih murni daripada digunakan HCl encer (0,01 M). Pelarutan dengan HCl encer (0,01 M) menyebabkan unsur lain di dalam limbah seperti Ca dapat ikut terlarut, yang pada akhirnya dapat menjadi unsur pengotor utama. Identifikasi menunjukkan cerium yang dihasilkan berupa CeO_2 .

DAFTAR ACUAN

- [1]. MOLYCORP, INC., *Cerium: A Guide to its Role in Chemical Technology*, Molycorp, Inc., USA (1992).
- [2]. R. A. DAY, Jr., and A. L. UNDERWOOD, *Quantitative Analysis, 4th ed.*, Prentice-Hall, Inc., New Delhi (1981).
- [3]. F.A. COTTON and G. WILKINSON, *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1976).
- [4]. *Chemical and Process Technology Encyclopedia*, D. Maxwell, Ed., McGraw-Hill, Inc., New York (1974).
- [5]. Y. ALTAS, F. CELIK, H. TEL, *Investigation of Powder Properties of $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Derived CeO_2 for The Preparation of (Th, Ce) O_2 Pellets*, Ege University, Institute of Nuclear Sciences, Bornova-Izmir, Turkey (1998).
- [6]. M.V. JOHN and M.A. ITTYACHEN, Growth and Characterization of Cerium Lanthanum Oxalate Crystals grown in Hydro-Silica Gel, *Cryst. Res. Technol.*, **36** (2) (2001) 141-146.
- [7]. JCPDS, *International Centre for Diffraction Data* (1997).