



## Pengaruh Derajat Keasaman (pH) dalam Proses Presipitasi Hidroksida Selektif Ion Logam dari Larutan Ekstrak *Spent Catalyst*

Kevin Cleary Wanta<sup>1\*</sup>, Federick Dwi Putra<sup>1</sup>, Ratna Frida Susanti<sup>1</sup>, Gelar Panji Gemilar<sup>2</sup>, Widi Astuti<sup>3</sup>, Shinta Virhdian<sup>4</sup> dan Himawan Tri Bayu Murti Petrus<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan  
Jl Ciumbuleuit No. 94, Bandung 40141

<sup>2</sup>PT Petrokimia Gresik

Jl Jenderal Ahmad Yani, Gresik, 61119

<sup>3</sup>Balai Penelitian Teknologi Mineral, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia  
Jl Ir. Sutami Km. 15, Tanjung Bintang, Lampung Selatan, 35361

<sup>4</sup>Balai Besar Logam dan Mesin, Kementerian Perindustrian  
Jl Sangkuriang No. 12, Bandung, 40135

<sup>5</sup>Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada  
Jl Grafika No. 2 Kampus UGM, Yogyakarta, 55281

\*Alamat korespondensi: [kcwanta@unpar.ac.id](mailto:kcwanta@unpar.ac.id)

(**Submisi:** 7 Maret 2019; **Revisi:** 9 Juli 2019; **Penerimaan:** 13 Juli 2019)

### ABSTRACT

Nickel hydroxide [Ni(OH)<sub>2</sub>] is an important compound in producing rechargeable batteries. The synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> can be carried out using a hydroxide precipitation method from a solution containing nickel (II) (Ni<sup>2+</sup>) ions. In this study, the synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> was investigated from the solution of extracted spent catalyst using sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) solution. The selective precipitation was conducted using sodium hydroxide (NaOH) solution and the degree of acidity (pH) was varied in the range of 4–14. The operating temperature was kept constant at 30°C. The experimental results showed that the optimum precipitation conditions of Al<sup>3+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions were obtained at different pH where the optimum pH values were 6 and 10, respectively. Precipitate samples were characterized and the results showed that the purity of Ni(OH)<sub>2</sub> in those samples was 13.1%. The XRD results indicated that the structure of precipitate still contains other impurities, such as Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> and those compounds were mutually agglomerate.

**Keywords:** nickel hydroxide; selective precipitation; spent catalyst

### ABSTRAK

Nikel hidroksida [Ni(OH)<sub>2</sub>] merupakan senyawa penting dalam produksi baterai yang dapat didaur ulang. Sintesis senyawa Ni(OH)<sub>2</sub> dapat dilakukan melalui metode presipitasi hidroksida dari suatu larutan yang mengandung ion nikel (II) (Ni<sup>2+</sup>). Pada studi ini, sintesis Ni(OH)<sub>2</sub> dilakukan dari larutan induk hasil ekstraksi *spent catalyst* dengan menggunakan larutan asam sulfat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Proses presipitasi selektif dilakukan dengan menggunakan larutan natrium hidroksida (NaOH) dan derajat keasaman (pH) divariasikan pada kisaran 4 hingga 14. Temperatur operasi dijaga konstan pada 30 °C. Hasil percobaan menunjukkan bahwa proses presipitasi ion Al<sup>3+</sup> dan ion Ni<sup>2+</sup> mencapai keadaan optimum pada pH yang berbeda dengan nilai pH optimumnya adalah 6 dan 10, secara berurutan. Hasil karakterisasi sampel menunjukkan bahwa kemurnian Ni(OH)<sub>2</sub> dalam sampel sebesar 13,1%. Hasil pengujian XRD mengindikasikan bahwa struktur presipitat yang terbentuk masih mengandung

senyawa pengotor lain, seperti senyawa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dan senyawa-senyawa tersebut saling mengaglomerasi.

**Kata kunci:** nikel hidroksida; presipitasi selektif; *spent catalyst*

## 1. Pendahuluan

Nikel merupakan salah satu unsur logam transisi yang bermanfaat dalam industri kimia. Unsur ini memiliki beberapa karakteristik penting yang dimanfaatkan dalam pengaplikasiannya, seperti tahan terhadap korosi dan panas, konduktivitas panas dan listrik yang cukup rendah, kekuatan impak dan keuletan yang tinggi serta dapat membentuk *alloy* dengan unsur logam lain (IARC, 2012). Dalam bidang industri, nikel banyak diaplikasikan dalam produksi *stainless* dan *alloy steel*, *nonferrous alloys* dan *superalloys*, baterai, katalis, serta industri *electroplating* (Ananikov, 2015; Campagnol dkk., 2017; McRae, 2018; Wanta dkk., 2018).

Bijih nikel sulfida dan nikel laterit merupakan dua sumber mineral primer dari nikel (Mudd, 2009). Akan tetapi, kedua sumber tersebut dapat dikelompokkan ke dalam sumber daya mineral tak terbarukan. Hal ini mengakibatkan cadangan sumber nikel ini akan semakin menipis seiring dengan waktu. Dengan demikian, untuk memenuhi kebutuhan nikel di masa mendatang, pemanfaatan sumber mineral sekunder harus dilakukan. Sumber mineral sekunder, seperti *spent catalyst* mengandung unsur nikel dalam jumlah yang cukup besar. Dalam beberapa studi yang telah dilakukan, kandungan nikel (atau senyawa nikel oksida) dalam *spent catalyst* berada pada antara 3–22% (Al-Mansi dan Monem, 2002; Negrea dkk., 2010; Sahu dkk., 2004; Sahu dkk., 2005).

*Spent catalyst* dapat didefinisikan sebagai katalis padat yang sudah tidak dapat digunakan lagi dalam reaksi kimia secara efektif karena sudah berada dalam kondisi jenuh. Meskipun katalis ini sudah tidak digunakan, katalis ini tetap mengandung unsur-unsur logam berat, seperti aluminium (Al), besi (Fe), kobalt (Co), molybdenum (Mo), nikel (Ni) dan vanadium (V) (Marafi dan Stanislaus, 2003; Szymczycha-Madeja dkk., 2007). Hal ini menyebabkan *spent*

*catalyst* termasuk dalam kelompok limbah bahan berbahaya dan beracun (B3) apabila katalis ini dibuang ke lingkungan tanpa diolah terlebih dahulu. Salah satu pengolahan *spent catalyst* yang telah dipelajari oleh beberapa peneliti adalah dengan menggunakan metode hidrometalurgi.

Pengolahan *spent catalyst* dengan metode hidrometalurgi dilakukan dengan tujuan untuk mengekstrak ion-ion logam yang masih terkandung di dalam katalis. Melalui metode ini, pengolahan *spent catalyst* tidak hanya dilakukan untuk menjaga lingkungan saja melainkan juga dapat memenuhi kebutuhan unsur logam di masa mendatang melalui sumber mineral sekunder. Secara umum, larutan asam, khususnya asam sulfat telah terbukti sebagai pelarut yang efisien untuk mengekstrak ion logam yaitu nilai *recovery* ion logam (nikel) yang diperoleh hampir mencapai 100% pada kondisi operasi tertentu (Abdel-Aal dan Rashad, 2004; Lee dkk., 2010; Mulak dkk., 2005; Nazemi dkk., 2011; Pinto dan Soares, 2013). Larutan ekstrak ion logam ini kemudian dapat dibuat menjadi berbagai senyawa berbasis nikel, seperti nikel sulfat ( $\text{NiSO}_4$ ), nikel klorida ( $\text{NiCl}_2$ ) atau nikel hidroksida [ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ]. Di antara berbagai senyawa berbasis nikel tersebut, senyawa  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  merupakan senyawa yang memiliki aplikasi yang paling luas dibandingkan dengan senyawa lainnya (Nickel Institute, 2015).

Nikel hidroksida merupakan senyawa berbasis nikel yang digunakan secara luas sebagai material aktif dalam katoda baterai alkalin yang dapat diisi ulang (*rechargeable alkaline batteries*) (Soler-Illia dkk., 1999). Selain itu, senyawa ini juga diaplikasikan dalam *fuel cells*, kapasitor elektrokimia, *electrolyzer*, perangkat elektronik, pelapis logam dan pewarna (Nickel Institute, 2015; Song dkk. 2002). Luasnya penggunaan nikel hidroksida dalam bidang baterai dan sejenisnya dikarenakan

senyawa ini memiliki struktur dan karakter komposisi yang memengaruhi sifat elektrokimianya sehingga memiliki densitas tenaga dan energi spesifik yang tinggi serta stabil saat perlakuan daur ulang baterai (Chen dkk., 1999; Rajamathi dkk., 1997).

Proses sintesis senyawa nikel hidroksida dapat dilakukan dengan menggunakan beberapa metode, seperti metode presipitasi kimia, elektrokimia, *chimie douce*, reaksi hidrolisis nikel asetat secara hidrotermal, dan lainnya (Ramesh dan Kamath, 2006). Akan tetapi, metode presipitasi kimia, khususnya presipitasi hidroksida merupakan metode yang paling umum digunakan karena metode ini murah dan mudah untuk dilakukan. Dalam metode presipitasi hidroksida, larutan yang mengandung ion nikel (II) ( $\text{Ni}^{2+}$ ) direaksikan dengan senyawa basa, seperti NaOH. Secara umum, persamaan reaksi yang terjadi adalah (Oustadakis dkk., 2006) seperti pada Persamaan 1.



Proses sintesis senyawa  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  melalui metode presipitasi hidroksida sudah banyak dilakukan dengan menggunakan larutan induk sintesis berbasis nikel seperti larutan sintetik  $\text{NiSO}_4$  atau  $\text{NiCl}_2$ . Mubarak dan Lieberto (2013) pernah melakukan studi terkait sintesis senyawa  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  dengan menggunakan larutan ekstrak bijih nikel laterit (sumber mineral primer). Akan tetapi, pemanfaatan sumber mineral sekunder, seperti *spent catalyst*, sebagai bahan baku sintesis senyawa  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , belum banyak dilakukan.

Dalam proses sintesis senyawa  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  dari larutan ekstrak *spent catalyst*, tantangan utamanya adalah terjadi presipitasi dari ion logam lain sehingga kemurnian senyawa  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  yang terbentuk menjadi rendah. Hal ini dapat terjadi karena pada umumnya dalam proses ekstraksi, seluruh ion logam yang terkandung dalam *spent catalyst* akan ikut terekstrak dalam larutan asam. Kemudian, saat tahap presipitasi dengan senyawa basa, ion-ion logam tersebut akan ikut terpresipitasi. Salah satu faktor yang memengaruhi presipitasi adalah nilai derajat keasaman (pH) dalam sistem. Saat nilai pH

larutan diatur, maka kelarutan senyawa logam hidroksida juga akan terpengaruh (Wang dkk., 2005).

Pada studi ini, fokus utamanya adalah mempelajari pengaruh pH dalam proses presipitasi selektif ion logam dari larutan ekstrak *spent catalyst* dari unit *reforming*. Larutan ekstrak *spent catalyst* diperoleh dengan melakukan proses ekstraksi dengan larutan asam sulfat konsentrasi pekat hingga mencapai kondisi setimbangnya. Selain itu, presipitat yang terbentuk dari proses ekstraksi juga akan dikarakterisasi sehingga karakter dari presipitat yang terbentuk dapat diketahui.

## 2. Metode Penelitian

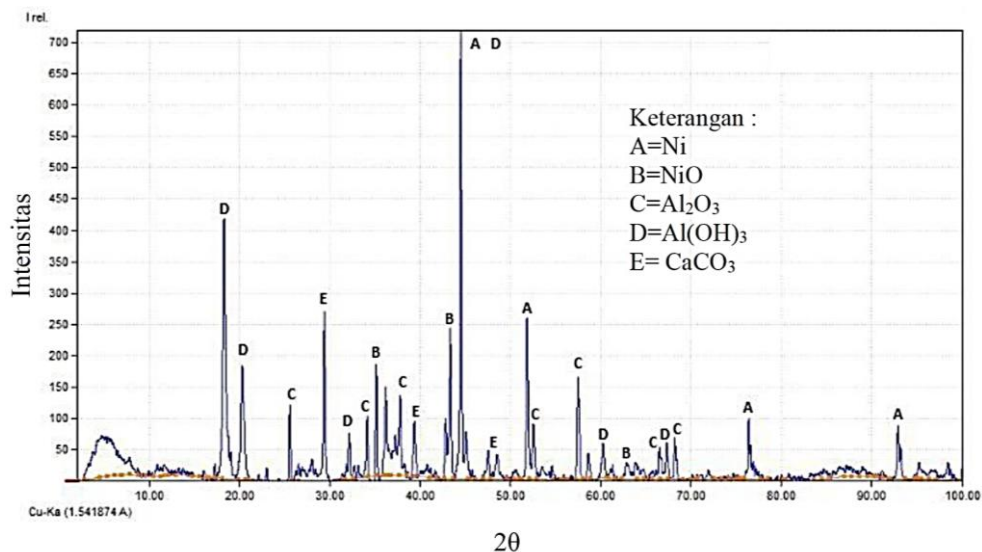
### 2.1 Bahan Penelitian

*Spent catalyst* yang digunakan sebagai bahan utama dalam studi ini berasal dari unit *reforming* PT. Petrokimia Gresik, Gresik, Jawa Timur, Indonesia. Katalis ini dianalisis terlebih dahulu dengan menggunakan alat *Energy-Disperse X-Ray* (EDX) (Shimadzu, EDX-8000) sebelum dilakukan proses ekstraksi. Tujuan analisis ini adalah untuk mengetahui komposisi unsur logam yang terkandung di dalam katalis. Hasil analisis EDX ini disajikan pada Tabel 1.

**Tabel 1. Komposisi *spent catalyst* unit *reforming* PT. Petrokimia Gresik**

Unsur	Komposisi, %b
Al	16,67
Ni	6,50
Ca	3,30
Si	0,41
S	0,18
Fe	0,08
K	0,04
Cr	0,02
Sr	0,004
Mn	0,003

Selain itu, sampel *spent catalyst* juga dianalisis fase mineral yang terkandung di dalamnya dengan menggunakan alat *X-ray Diffraction* (XRD) (Rigaku, Smartlab) untuk menegaskan hasil pengujian EDX. Hasil analisis XRD disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Hasil pengujian XRD terhadap sampel *spent catalyst*

Gambar 1 menunjukkan fase mineral yang mendominasi sampel *spent catalyst* adalah Ni, NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Al(OH)<sub>3</sub>. Berdasarkan analisis sampel *spent catalyst* dengan menggunakan alat EDX dan XRD, unsur nikel (Ni) dan aluminium (Al) merupakan dua unsur utama penyusun sampel. Dengan demikian, unsur nikel dan aluminium dijadikan fokus utama pada studi ini.

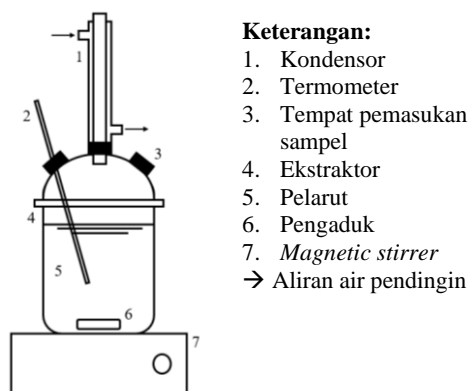
Bahan lain yang digunakan dalam studi ini adalah larutan asam sulfat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 96% (Merck) dan padatan natrium hidroksida (NaOH) teknis (Brataco Chemicals). Larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat ini diencerkan terlebih dahulu kemudian digunakan sebagai pelarut dalam tahap ekstraksi ion logam yang terkandung di dalam *spent catalyst*. Padatan NaOH dilarutkan terlebih dahulu dan digunakan sebagai agen presipitasi dalam tahap presipitasi ion logam menjadi senyawa logam hidroksida.

**2.2 Alat Penelitian**

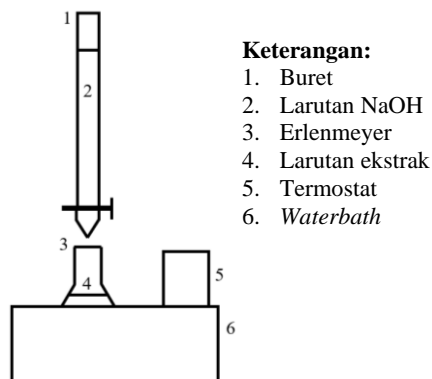
Pada studi ini, ada dua tahapan utama yang dilakukan, yaitu tahap ekstraksi dan tahap presipitasi. Dengan demikian, terdapat pula dua rangkaian alat utama yang digunakan. Kedua rangkaian alat tersebut tersaji pada Gambar 2 dan 3.

Untuk menganalisis hasil penelitian, alat instrumen yang digunakan adalah UV-vis spektrofotometer (General Scientific, UV-1800PC), X-ray Diffraction (XRD) (Rigaku,

Smartlab), X-ray Fluorescence (XRF) (Rigaku, Supermini 200) dan Scanning Electron Microscope (SEM) (JEOL, JSM-6510A).



Gambar 2. Rangkaian alat pada tahap ekstraksi



Gambar 3. Rangkaian alat pada tahap presipitasi

## 2.3 Cara Penelitian

### 2.3.1 Tahap ekstraksi

Sebelum dilakukan percobaan utama, yaitu tahap presipitasi, tahap ekstraksi ion logam dari *spent catalyst* perlu untuk dilakukan. Hal ini dikarenakan hasil ekstraksi yang diperoleh berupa larutan yang mengandung berbagai ion logam terlarut dalam larutan asam dan larutan ekstrak ini merupakan larutan induk yang digunakan untuk tahap presipitasi. Secara umum, tahap ekstraksi mengadopsi dari studi yang telah dilakukan oleh Wanta dkk. (2017a, b) dan dengan menggunakan rangkaian alat yang tersaji pada Gambar 2. Akan tetapi, pada studi ini, tahap ekstraksi dilakukan dengan menggunakan larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 M supaya tahap ekstraksi dapat mencapai keadaan setimbang lebih cepat. Keadaan setimbang ini mengindikasikan bahwa seluruh logam, khususnya unsur nikel dan aluminium telah terekstrak seluruhnya dari sampel *spent catalyst*. Setelah mencapai keadaan setimbang, larutan ekstrak dianalisis kadar ion nikel (II) ( $\text{Ni}^{2+}$ ) dan ion aluminium (III) ( $\text{Al}^{3+}$ ) dengan menggunakan alat UV-vis spektrofotometer pada panjang gelombang 560 nm untuk ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan 535 nm untuk ion  $\text{Al}^{3+}$ . Reagen pengompleks ditambahkan sebelum larutan dianalisis. Untuk pengujian kadar ion  $\text{Ni}^{2+}$ , reagen yang digunakan adalah *dimethylglyoxime* (Haar dan Westerveld, 1948) sedangkan reagen *Eriochrome Cyanine R* digunakan untuk menganalisis kadar ion  $\text{Al}^{3+}$  (Borst dan McNulty, 2018).

### 2.3.1 Tahap presipitasi

Larutan ekstrak yang telah diperoleh pada tahap ekstraksi dimasukkan ke dalam erlenmeyer 100 ml sebanyak 50 ml. Alat percobaan untuk tahap presipitasi dirangkai seperti yang tersaji pada Gambar 3. Setelah itu, larutan NaOH 10 M diteteskan sedikit demi sedikit ke dalam erlenmeyer yang terisi larutan ekstrak dengan menggunakan buret hingga pH larutan yang diinginkan tercapai. Penggunaan larutan NaOH pekat bertujuan untuk meminimalisir perubahan volume larutan di dalam erlenmeyer. Pada studi ini, nilai pH divariasikan pada 4, 6, 8, 10, 12 dan 14 dan suhu operasi dijaga tetap pada 30 °C.

Setelah pH tercapai, pengadukan dihentikan dan larutan dидiamkan selama 4 jam. Saat waktu proses presipitasi mencapai 4 jam, fase cair dalam sampel diambil dan dianalisis kandungan ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan ion  $\text{Al}^{3+}$  dengan menggunakan alat UV-vis spektrofotometer. Presipitat yang terbentuk (fase padat) dipisahkan dari fase cairnya dengan cara penyaringan menggunakan kertas saring. Padatan yang tertahan pada kertas saring kemudian dikeringkan dalam oven hingga massa konstan. Presipitat kering tersebut dianalisis karakternya dengan menggunakan alat XRD, XRF dan SEM.

## 2.4 Analisis Data

Analisis data yang dilakukan pada studi ini adalah persentase penurunan konsentrasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan ion  $\text{Al}^{3+}$  yang terkandung dalam fase cair. Persamaan yang digunakan untuk menganalisis data ini adalah Persamaan 2.

$$\%P_i = \frac{C_o - C_i}{C_o} \times 100\% \quad (2)$$

dengan  $\%P_i$  merupakan persentase penurunan konsentrasi ion logam  $i$  (%),  $C_o$  merupakan konsentrasi ion logam awal dalam fase cair (ppm),  $C_i$  merupakan konsentrasi ion logam  $i$  akhir dalam fase cair (ppm). Persamaan (2) tersebut akan digunakan untuk mencari nilai selektivitas ion  $\text{Ni}^{2+}$  terhadap ion  $\text{Al}^{3+}$  ( $S_{\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}}$ ) dengan persamaan yang digunakan adalah Persamaan 3.

$$S_{\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}} = \frac{\%P_{\text{Ni}^{2+}}}{\%P_{\text{Al}^{3+}}} \quad (3)$$

## 3. Hasil dan Pembahasan

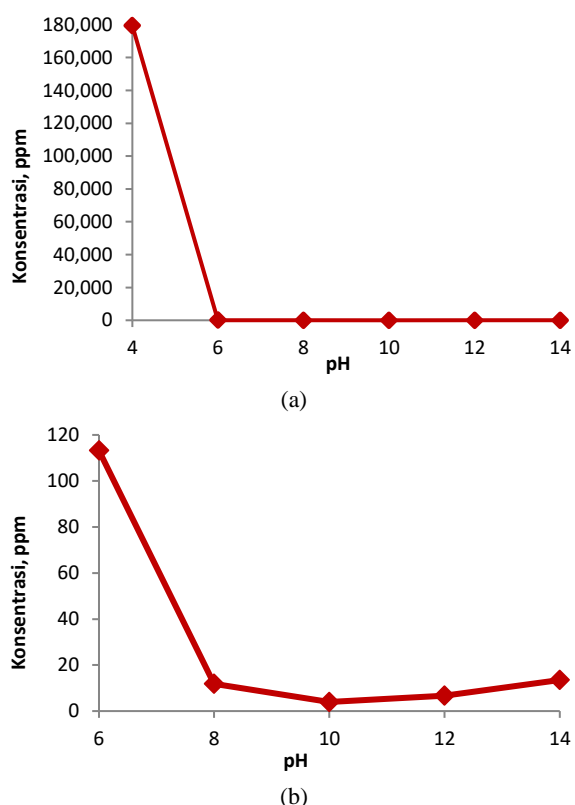
### 3.1 Pengaruh Derajat Keasaman (pH) terhadap Proses Presipitasi Ion Logam

Derajat keasaman (pH) merupakan parameter yang penting dalam proses presipitasi selektif ion logam. Setiap jenis ion logam memiliki kondisi pH optimum yang berbeda. Pada kondisi ini ion logam dapat larut dalam jumlah yang paling sedikit. Pada studi ini, ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan ion  $\text{Al}^{3+}$  merupakan dua ion logam yang menjadi fokus utama karena unsur nikel dan aluminium

merupakan dua unsur utama penyusun *spent catalyst* (telah dibahas pada subbagian 2.1) sehingga larutan ekstrak didominasi oleh kedua unsur tersebut dan kandungan unsur logam lainnya sangat sedikit (dapat dibuktikan pula pada Tabel 2). Dalam proses presipitasi dengan menggunakan larutan basa, produk yang terbentuk adalah senyawa  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  dan aluminium hidroksida  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ . Secara umum persamaan reaksi yang terjadi seperti pada Persamaan 4 dan 5.



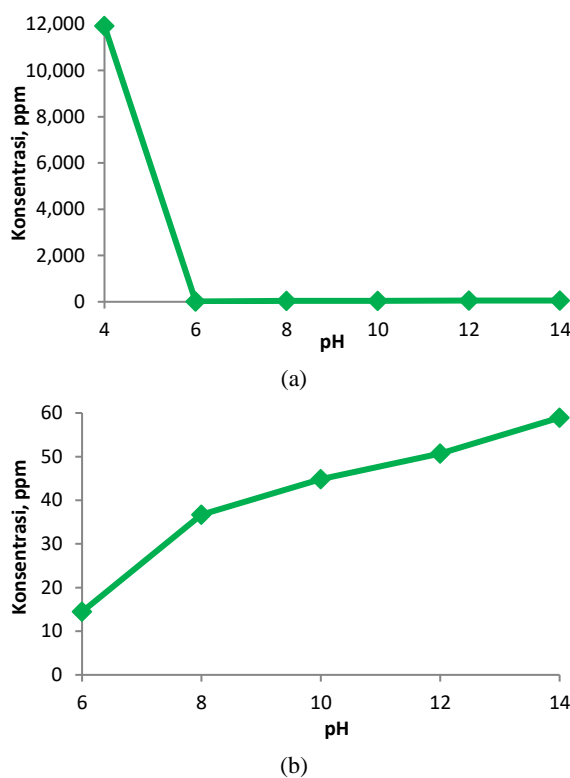
Parameter pH divariasikan pada studi ini dan nilai pH tersebut adalah 4, 6, 8, 10, 12 dan 14. Hasil percobaan terhadap proses presipitasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan ion  $\text{Al}^{3+}$  disajikan pada Gambar 4 dan 5.



Gambar 4. Pengaruh pH terhadap proses presipitasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dengan (a) pH 4–14 dan (b) 6–14

Gambar 4 dan 5 mengilustrasikan bagaimana pengaruh pH terhadap konsentrasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan ion  $\text{Al}^{3+}$  yang masih terkandung dalam fase cair setelah proses presipitasi selesai. Gambar

4b dan 5b merupakan ilustrasi yang dipakai untuk memperjelas data atau kecenderungan yang terjadi pada pH 6–14, namun tidak terlalu tampak jelas perubahan nilainya pada Gambar 4a dan 5a. Berdasarkan kedua grafik tersebut, kedua ion logam memiliki nilai pH optimum yang berbeda. Hal ini ditandai dengan konsentrasi kedua ion terkecil yang masih ada pada fase cairan. Untuk ion  $\text{Ni}^{2+}$ , konsentrasi ion akhir pada fase cair terkecil terdapat pada pH 10 dengan nilai konsentrasinya adalah 3,95 ppm. Sementara itu, konsentrasi ion  $\text{Al}^{3+}$  pada fase cair terkecil terdapat pada pH 6 dengan nilai konsentrasi ion sebesar 14,45 ppm.

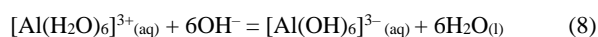
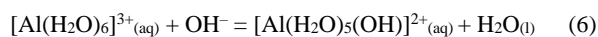


Gambar 5. Pengaruh pH terhadap proses presipitasi ion  $\text{Al}^{3+}$  dengan (a) pH 4–14 dan (b) 6–14

Keberadaan titik optimum pada kedua ion logam ini akan memengaruhi kelarutan dari ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan ion  $\text{Al}^{3+}$  dalam suatu cairan. Berdasarkan Gambar 4 dan 5, kelarutan kedua ion menurun drastis dari pH 4 ke 6. Hal ini ditandai dengan semakin berkurangnya konsentrasi kedua ion dalam fase cairnya. Penambahan senyawa basa ini akan meningkatkan konsentrasi ion  $\text{OH}^-$  dalam larutan dan memicu pembentukan ikatan antara ion

logam dengan ion hidroksida sehingga terbentuk senyawa logam hidroksida yang bersifat sukar larut dalam air. Kemudian, kelarutan kedua ion dalam air akan kembali bertambah seiring dengan penambahan senyawa NaOH secara berlebih setelah melewati pH 6 untuk ion  $\text{Al}^{3+}$  dan pH 10 untuk ion  $\text{Ni}^{2+}$ . Pada kondisi ini, penambahan senyawa basa secara berlebih menyebabkan terjadinya pembentukan senyawa kompleks hidroksida-logam. Senyawa ini bersifat mudah larut dalam air dan meningkatkan pula kelarutan logam secara keseluruhan. Kecenderungan dari pembentukan senyawa kompleks ini tergantung pada jenis ion logamnya. Hal ini pula yang menyebabkan mengapa pH optimum proses presipitasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan ion  $\text{Al}^{3+}$  berbeda.

Ion-ion logam dapat membentuk senyawa kompleks berupa kompleks *aquo* (dengan air) maupun kompleks hidroksido (dengan senyawa hidroksida), sebagai contoh adalah ion  $\text{Al}^{3+}$ . Ion  $\text{Al}^{3+}$  di dalam larutan akan berikatan dengan air membentuk kompleks  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  dan kemudian mengalami serangkaian reaksi sebagai akibat dari penambahan senyawa basa. Persamaan reaksi yang terjadi adalah seperti pada Persamaan 6, 7 dan 8 (UMICH, 2019):



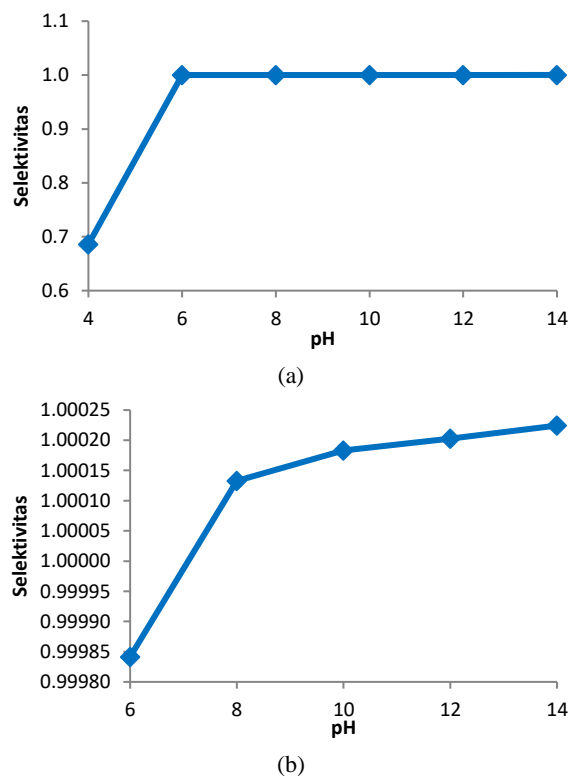
Ketiga reaksi (Persamaan 6, 7, 8) akan terjadi secara optimum pada tingkat keasaman yang berbeda. Persamaan (6) akan dominan terjadi pada saat pH optimum belum tercapai atau pada pH di bawah 6 (pada studi ini) sedangkan Persamaan (7) akan optimum terjadi pada pH 6 (pada studi ini). Hal ini dapat terlihat pada Gambar 5 bahwa konsentrasi ion  $\text{Al}^{3+}$  akhir dalam larutan paling kecil. Senyawa  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$  merupakan produk padatan yang terbentuk dan dinyatakan sebagai presipitat. Pembentukan presipitat terbaik dicapai pada pH optimumnya dan kemudian akan terjadi fenomena pelarutan kembali ion  $\text{Al}^{3+}$  sehingga menyebabkan konsentrasi ion  $\text{Al}^{3+}$  akhir dalam larutan kembali meningkat. Fenomena ini terjadi karena reaksi seperti pada Persamaan (8)

mendominasi proses dan membentuk senyawa  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  yang bersifat larut dalam air dan meningkatkan kelarutan logam secara keseluruhan. Peristiwa atau reaksi-reaksi yang terjadi pada ion  $\text{Al}^{3+}$  tersebut analog dengan yang terjadi pada ion  $\text{Ni}^{2+}$ .

### 3.2 Pengaruh Derajat Keasaman (pH) dalam Selektivitas Ion $\text{Ni}^{2+}$ terhadap Ion $\text{Al}^{3+}$

Tujuan utama studi ini adalah sintesis senyawa  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  dari larutan ekstrak *spent catalyst* dan diharapkan bahwa kemurnian dari senyawa  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  dapat mencapai titik tertinggi. Karakteristik presipitat yang terbentuk akan dibahas pada subbagian berikutnya. Subbagian ini akan berfokus pada pembahasan mengenai selektivitas ion  $\text{Ni}^{2+}$  bila dilihat dari sudut pandang konsentrasi ion logam di fase cair setelah proses presipitasi selesai.

Pada studi ini, selektivitas didefinisikan sebagai rasio persentase penurunan kadar ion  $\text{Ni}^{2+}$  terhadap persentase penurunan kadar ion  $\text{Al}^{3+}$ . Hasil perhitungan terhadap selektivitas ion  $\text{Ni}^{2+}$  ini tersaji pada Gambar 6.



Gambar 6. Selektivitas ion  $\text{Ni}^{2+}$  terhadap ion  $\text{Al}^{3+}$  pada (a) pH 4–14 dan (b) 6–14

Gambar 6 menunjukkan bahwa semakin tinggi nilai pH, maka semakin tinggi pula tingkat selektivitas ion  $\text{Ni}^{2+}$  terhadap ion  $\text{Al}^{3+}$ . Peningkatan nilai selektivitas ini disebabkan oleh pembentukan senyawa kompleks  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  yang mudah larut dalam keadaan sistem yang basa. Sebaliknya, pada keadaan yang basa, senyawa  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  akan semakin banyak terbentuk. Namun, perlu diperhatikan pula bahwa peningkatan nilai pH tidak juga diimbangi dengan nilai selektivitas yang meningkat secara signifikan. Hal ini mengindikasikan bahwa ion  $\text{Al}^{3+}$  dan ion  $\text{Ni}^{2+}$  sama-sama telah larut kembali ke dalam larutan sebagai akibat adanya penambahan senyawa basa secara berlebihan. Fenomena ini dapat dibuktikan pula dengan melihat Gambar 4 dan 5. Keadaan yang berbeda justru terlihat saat pH operasi bernilai 4 atau keadaan asam dengan nilai selektivitas ion  $\text{Ni}^{2+}$  kurang dari 1. Hal ini menunjukkan bahwa ion  $\text{Al}^{3+}$  lebih banyak yang terpresipitasi dibandingkan dengan ion  $\text{Ni}^{2+}$ .

Reaksi presipitasi merupakan reaksi asam-basa Lewis sehingga kecenderungan pembentukan senyawa logam hidroksida (presipitat) dan senyawa kompleks sangat bergantung pada kekuatan asam (ion logam) dan basa yang terlibat (ion  $\text{OH}^-$ ). Kekuatan asam Lewis didasarkan pada kemudahannya menerima donor elektron dari basa. Semakin tinggi bilangan oksidasi ion logam dan semakin kecil jari-jari atomnya, maka semakin besar kecenderungan ion logam tersebut menerima elektron. Sifat ion logam inilah yang menyebabkan pada pH yang lebih rendah, pembentukan senyawa kompleks hidroksida akan lebih mendominasi (Wang, 2005).

Bila dibandingkan dengan nikel, aluminium memiliki jari-jari atom yang lebih kecil. Selain itu, pada studi ini, ion aluminium memiliki bilangan oksidasi sebesar 3 sedangkan ion nikel memiliki bilangan oksidasi sebesar 2. Kondisi aluminium seperti inilah yang mengakibatkan ion  $\text{Al}^{3+}$  cenderung berperan sebagai akseptor elektron yang lebih baik dibandingkan ion  $\text{Ni}^{2+}$ . Hal ini yang menyebabkan ion  $\text{Al}^{3+}$  memiliki pH optimum yang lebih rendah dibandingkan dengan ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam proses presipitasi ion logam dan

nilai selektivitas ion  $\text{Ni}^{2+}$  terhadap ion  $\text{Al}^{3+}$  akan rendah pada keadaan asam.

Hasil studi yang telah dibahas pada subbagian 3.1 dan 3.2 menunjukkan bahwa untuk dapat memperoleh senyawa nikel hidroksida yang banyak, kondisi operasi basa harus tercipta di dalam sistem. Barbooti (2011) memperkuat hasil studi yang dilakukan kali ini. Dalam studinya, proses presipitasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  akan mencapai keadaan yang lebih baik saat pH operasi dalam keadaan basa dan optimum pada pH 10.

### 3.3 Karakterisasi Senyawa Hasil Presipitasi (Presipitat)

Presipitat hasil proses presipitasi hidroksida ini dikarakterisasi dengan menggunakan beberapa instrumen seperti XRF dan XRD. Padatan yang dikarakterisasi dengan menggunakan kedua alat tersebut adalah padatan hasil presipitasi pada pH larutan sebesar 6 dan 10. Hasil pengujian sampel dengan menggunakan XRF bertujuan untuk mengetahui kandungan logam yang terdapat di dalam sampel secara kuantitatif dan hasil pengujian tersaji pada Tabel 2.

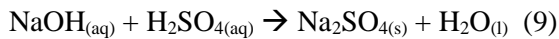
**Tabel 2. Komposisi presipitat yang terbentuk dari hasil proses presipitasi pada pH 10**

Unsur	Komposisi, %b	
	pH 6	pH 10
S	41,1	41,8
Na	34,6	35,3
Ni	13,5	13,1
Al	10,0	9,4
Fe	0,170	0,138
K	0,177	0,099

Berdasarkan Tabel 2, pengaruh pH tidak terlalu memberikan perbedaan secara signifikan terhadap kadar nikel kedua sampel presipitat. Hal ini juga didukung oleh hasil pengujian XRD yang tersaji pada Gambar 7 dengan beberapa *peak* terbentuk pada sudut  $2\theta$  yang sama. Akan tetapi, pada sampel presipitat pH 6, kadar aluminium lebih tinggi dibandingkan dengan sampel presipitat pH 10. Hal ini memperkuat hasil percobaan pada Gambar 4 bahwa pH optimum untuk mempresipitasi ion  $\text{Al}^{3+}$  adalah pH 6.



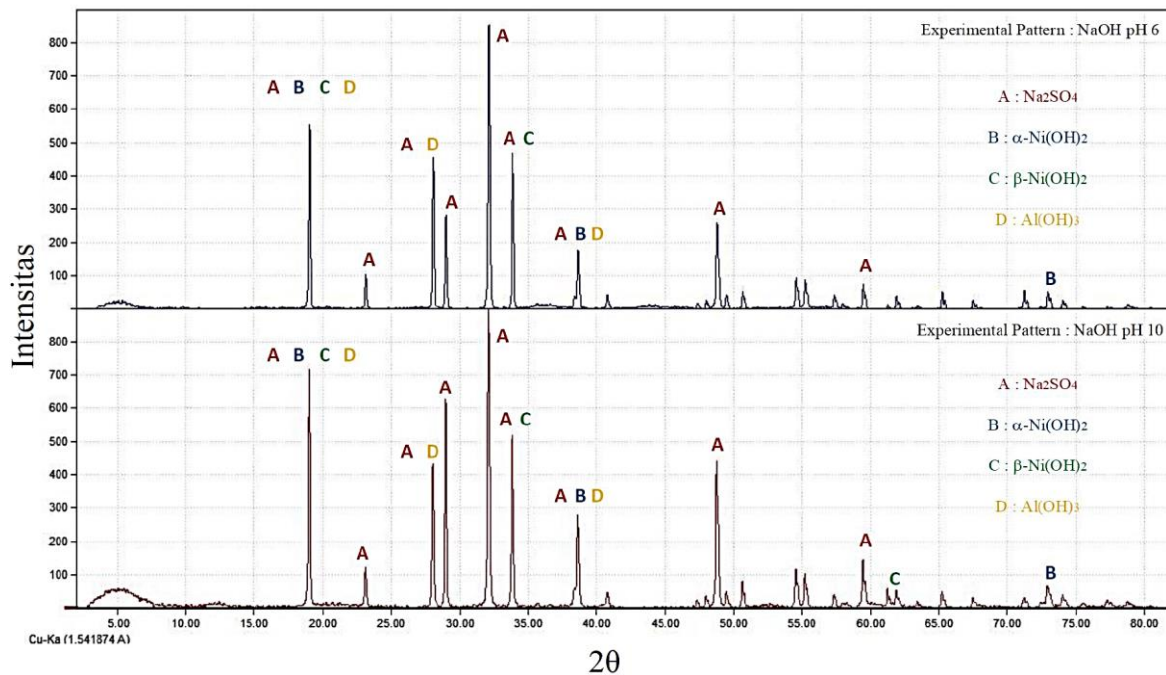
Berdasarkan Tabel 2, komponen penyusun sampel presipitat yang mendominasi adalah unsur sulfur (S) dan natrium (Na). Unsur nikel (Ni) yang diharapkan sebagai unsur utama dalam sampel presipitat hanya terkandung sekitar 13%. Faktor utama yang menyebabkan unsur S dan Na merupakan unsur yang terbesar dalam presipitat adalah faktor agen ekstraksi ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dan agen presipitasi ( $\text{NaOH}$ ) yang digunakan dalam studi ini tergolong sangat pekat. Tujuan penggunaan asam pekat dalam proses ekstraksi adalah untuk menjamin seluruh logam yang terkandung dalam sampel *spent catalyst* awal terekstrak sedangkan penggunaan larutan  $\text{NaOH}$  pekat bertujuan untuk meminimalisasi perubahan volume saat proses presipitasi dilakukan. Akan tetapi, penggunaan kedua larutan yang berlebihan ini menghasilkan senyawa baru, yaitu natrium sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) dan senyawa ini ikut terkristal saat proses presipitasi. Persamaan reaksi yang terjadi disajikan pada Persamaan 9.



Hasil ini didukung oleh hasil pengujian XRD yang telah dilakukan. Hasil pengujian XRD

(dengan bantuan *software Match!*) semakin menegaskan bahwa senyawa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ikut terkristal selama proses presipitasi berlangsung. Hal ini dapat terlihat dari beberapa *peak* yang tinggi dalam hasil pengujian XRD didominasi oleh senyawa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Senyawa  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sebagai produk utama terbentuk pada fase  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  dan  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ .

Pada studi ini, terbentuknya senyawa kristal  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dalam presipitat dapat dianggap sebagai pengotor dan menyebabkan penurunan kemurnian  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  dalam produk presipitatnya. Selain senyawa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pada studi ini, kehadiran senyawa  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sebagai produk samping hasil presipitasi juga tidak diharapkan dan menurunkan kemurnian  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Tidak hanya menurunkan kemurnian saja, adanya senyawa-senyawa pengotor ini akan menyebabkan terbentuknya aglomerasi pada produk presipitat sehingga struktur presipitat yang terbentuk tidak sempurna. Hal ini dapat terlihat pada hasil pengujian SEM yang telah dilakukan dan tersaji pada Gambar 8. Kemurnian produk presipitat yang diperoleh dari studi ini masih tergolong rendah.



Gambar 7. Fase mineral yang terkandung dalam presipitat yang terbentuk dari hasil proses presipitasi pada pH 6 (atas) dan 10 (bawah)

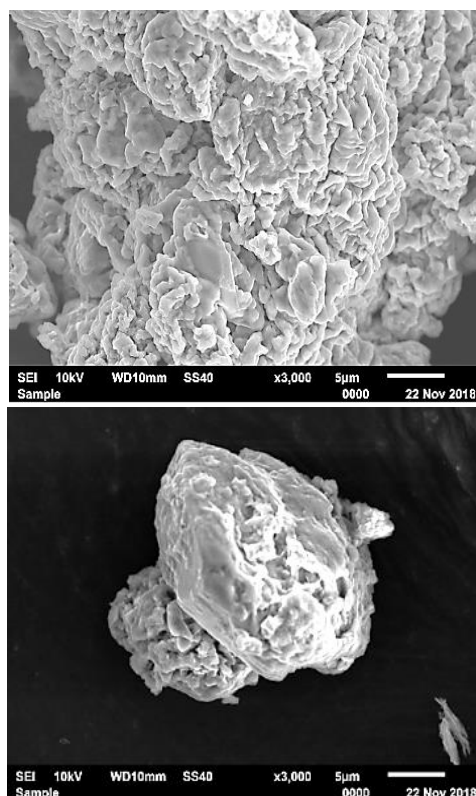
Dalam studinya, Mubarak dan Lieberto (2013) melakukan proses presipitasi selektif dari larutan ekstrak bijih nikel laterit dan diperoleh kemurnian yang lebih tinggi atau sekitar 35,2%. Salah satu perbedaan mendasar dari studi yang dilakukan oleh Mubarak dan Lieberto (2013) dan studi ini adalah konsentrasi agen ekstraksi dan agen presipitasinya.

Dalam studi ini, penggunaan konsentrasi yang pekat pada larutan  $H_2SO_4$  dan larutan  $NaOH$  akan menyebabkan terbentuknya senyawa  $Na_2SO_4$  dan hal ini telah dijelaskan sebelumnya. Hasil XRF menunjukkan bahwa sekitar 77% yang terkandung dalam sampel presipitat adalah unsur S dan Na yang berasal dari kedua senyawa tersebut. Dengan demikian, kedua unsur ini dapat ditekan dengan cara menggunakan larutan  $H_2SO_4$  dan  $NaOH$  pada konsentrasi yang tidak terlalu tinggi dan perlu dicari titik optimum sehingga antara proses ekstraksi, presipitasi dan produk yang terbentuk dapat beroperasi dan terbentuk dengan optimum.

Selain itu, peningkatan kemurnian  $Ni(OH)_2$  juga dapat ditingkatkan lagi dengan cara menghilangkan kandungan aluminium dalam presipitat. Cara yang dapat dilakukan adalah perlakuan presipitasi multistap. Berdasarkan studi yang telah dilakukan (pada sub bagian 3.1 dan 3.2) terdapat perbedaan yang cukup jauh antara pH optimum untuk presipitasi ion  $Ni^{2+}$  dan ion  $Al^{3+}$  sehingga perlakuan presipitasi multistap dapat dilakukan. Tahap pertama adalah presipitasi ion  $Al^{3+}$  dengan tujuan untuk menghilangkan kandungan ion  $Al^{3+}$  dari larutan ekstraknya. Menurut Lewis (2010), pada kondisi pH 4 sampai 8, ion  $Ni^{2+}$  masih memiliki tingkat kelarutan yang tinggi dalam air. Proses perlakuan pada tahap pertama ini akan beroperasi lebih optimum saat temperatur operasi ditingkatkan.

Studi yang telah dilakukan oleh Basturkcu dan Acarkan (2017) menyimpulkan bahwa peningkatan temperatur akan menyebabkan kemampuan presipitasi ion  $Ni^{2+}$  akan berkurang. Hal ini mengakibatkan pada perlakuan presipitasi tahap 1, kehilangan ion  $Ni^{2+}$  akan terminimalisasi. Pada proses presipitasi tahap kedua, larutan induk “bebas” ion  $Al^{3+}$  dipresipitasi lebih lanjut hingga mencapai pH

optimum dan ion  $Ni^{2+}$  akan terpresipitasi maksimum.



Gambar 8. Hasil SEM terhadap presipitat yang terbentuk dari hasil proses presipitasi pada pH 10

#### 4. Kesimpulan

Proses presipitasi selektif ion logam sangat dipengaruhi oleh derajat keasaman (pH) larutan karena akan berkaitan dengan tingkat kelarutan suatu senyawa logam. Secara umum, peningkatan pH larutan akan menurunkan kelarutan senyawa logam hingga mencapai keadaan optimumnya. Pada studi ini, ion  $Al^{3+}$  dan ion  $Ni^{2+}$  terpresipitasi dengan maksimum pada pH 6 dan 10, secara berurutan. Setelah itu, apabila pH larutan melebihi dari pH optimum maka senyawa logam kompleks akan terbentuk dan larut kembali ke fase cairnya. Hasil percobaan juga menunjukkan bahwa ion  $Ni^{2+}$  terpresipitasi secara selektif apabila pH larutan berada dalam kondisi basa.

Kemurnian presipitat  $Ni(OH)_2$  yang diperoleh dalam studi ini sebesar 13,1% dan didominasi oleh senyawa  $Na_2SO_4$  yang juga terbentuk sebagai produk samping. Adanya produk samping ini menyebabkan struktur produk tidak

murni dan mengakibatkan terjadinya aglomerasi antara struktur Ni(OH)<sub>2</sub> dan senyawa pengotor, seperti Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan Al(OH)<sub>3</sub>. Peningkatan nilai kemurnian senyawa presipitat dapat dilakukan dengan penurunan konsentrasi agen ekstraksi (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dan agen presipitasi (NaOH) serta perlakuan proses presipitasi multistap.

### Ucapan Terima kasih

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat, Universitas Katolik Parahyangan (LPPM UNPAR) yang telah mendukung penulis dalam hal pendanaan penelitian (No.: III/LPPM/2018-01/12-P). Selain itu, ucapan terima kasih juga disampaikan kepada PT. Petrokimia Gresik yang telah mendukung penulis dalam penyediaan *spent catalyst* sebagai bahan baku utama penelitian.

### Daftar Pustaka

- Abdel-Aal, E.A., Rashad, M.M., 2004, Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid, *Hydrometallurgy*, 74, 189–194.
- Al-Mansi, N.M., Monem, N.M.A., 2002, Recovery of nickel oxide from spent catalyst, *Waste Manage.*, 22, 85–90.
- Ananikov, V.P., 2015, Nickel: the “spirited horse” of transition metal catalysis, *ACS Catal.*, 5, 1964–1971.
- Barbooti, M.M., Abid, B.A., Al-Shuwaiki, N.M., 2011, removal of heavy metals using chemicals precipitation, *Eng. & Tech. Journal*, 29(3), 595–612.
- Basturku, H., Acarkan, N., 2017, Selective nickel-iron separation from atmospheric leach liquor of a lateritic nickel ore using the para-goethite method, *Physicochem. Probl. Miner. Process*, 53(1), 212–226.
- Borst, K.E., McNulty, R., 2018, Analysis of Aluminum (III) in Water, diakses di [www.emich.edu/chemistry/genchemlab/](http://www.emich.edu/chemistry/genchemlab/) diakses pada April 2018.
- Campagnol, N., Hoffman, K., Lala, A., Ramsbottom, O., 2017, The future of nickel: A class act, *Basic Materials*, McKinsey & Company.
- Chen, J., Bradhurst, D.H., Dou, S.X., Liu, H.K., 1999, Nickel Hydroxide as an active material for the positive electrode in rechargeable alkaline batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3606–3612.
- Haar, K.T., Westerveld, W., 1948, The colorimetric determination of nickel as Ni(4) dimethylglyoxime, *Recueil*, 67, 71–81.
- International Agency for Research on Cancer (IARC), 2012, IARC Monographs: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts – A review of human carcinogens, vol. 100 C, World Health Organization, Lyon, pp. 169–218.
- Lee, J. Y., Rao, S.V., Kumar, B.N., Kang, D.J., Reddy, B.R., 2010, Nickel recovery from spent Raney nickel catalyst through dilute sulfuric acid leaching and soda ash precipitation, *J. Hazard. Mater.*, 176, 1122–1125.
- Lewis, A.E., 2010, Review of metal sulphide precipitation, *Hydrometallurgy*, 104, 222–234.
- Marafi, M., Stanislaus, A., 2003, Options and process for spent catalyst handling and utilization, *J. Hazard. Mater.*, B101, 123–132.
- McRae, M.E., 2018, Nickel, *Mineral Commodity Summaries 2018: U.S. Geological Survey*, 112–113.
- Mubarok, M.Z., Lieberto, J., 2013, Precipitation of nickel hydroxide from simulated and atmospheric-leach solution of nickel laterite ore, *Procedia Earth and Planetary Science*, 6, 457–464.
- Mudd, G.M., 2009, Nickel Sulfide Versus Laterite: The Hard Sustainability Challenge Remains, 48th Annual Conference of Metallurgists, Canadian Metallurgical Society, Ontario, Agustus 2009.
- Mulak, W., Miazga, B., Szymczycha, A., 2005, Kinetics of nickel leaching from spent catalyst in sulphuric acid solution, *Int. J. Miner. Process*, 77, 231–235.
- Nazemi, M.K., Rashchi, F., Mostoufi, N., 2011, A new approach for identifying the rate controlling step applied to the leaching of

- nickel from spent catalyst, *Int. J. Miner. Process.*, 100, 21–26.
- Negrea, D., David, E., Malinovschi, V., Moga, S., Ducu, C., 2010, X-ray analysis of spent catalysts and recovered metals, *Environ. Eng. Manage. J.*, 9(9), 1235–1241.
- Nickel Institute, 2015, *Nickel Compounds: The inside story*.
- Oustadakis, P., Agatzini–Leonardou, S., Tsakiridis, P.E., 2006, Nickel and cobalt precipitation from sulphate leach liquor using MgO pulp as neutralizing agent, *Miner. Eng.*, 19, 1204–1211.
- Pinto, I.S.S., Soares, H.M.V.M., 2013, Microwave-assisted selective leaching of nickel from spent hydrodesulphurization catalyst: A comparative study between sulphuric and organic acids, *Hydrometallurgy*, 140, 20–27.
- Rajamathi, M., Subbanna, G.N., Kamath, P.V., 1997, On the existence of a nickel hydroxide phase which is neither  $\alpha$  nor  $\beta$ , *J. Mater. Chem.*, 7(11), 2293–2296.
- Ramesh, T.N., Kamath, P.V., 2006, Synthesis of nickel hydroxide: Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder, *J. Power Sources*, 156, 655–661.
- Sahu, K.K., Agarwal, A., Pandey, B.D., 2005, Nickel recovery from spent nickel catalyst, *Waste Manage Res*, 23, 148–154.
- Sahu, K.K., Pandey, B.D., Chand, P., 2004, Process for Recovery of Nickel from Spent Catalyst, US Patent No. 6.733.564 BI.
- Soller–Illia, G.J.de.A.A, Jobbágy, M., Regazzoni, A.E., Blesa, M.A., 1999, Synthesis of nickel hydroxide by homogeneous alkanization. Precipitation mechanism, *Chem. Mater.*, 11, 3140–3146.
- Song, Q., Tang, Z., Guo, H., Chan, S.L.I., 2002, Structural characteristics of nickel hydroxide synthesized by a chemical precipitation route under different pH values, *J. Power Sources*, 112, 428–434.
- Szymczycha–Madeja, A., Mulak, W., Leśniewicz, A., 2007, Physicochemical study of spent hydrodesulphurization (HDS) catalyst, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 41, 125–132.
- Wang, L.K., Vaccari, D.A., Li, Y., Shammas, N.K., 2005, Chemical Precipitation dalam Physicochemical Treatment Processes, *Handbook of Environmental Engineering*, vol 3. Humana Press, pp. 141–197.
- Wanta, K.C., Perdana, I., Petrus, H.T.B.M., 2017, Evaluation of shrinking core model in leaching process of Pomalaa nickel laterite using citric acid as leachant at atmospheric conditions, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 162, 012018.
- Wanta, K.C., Petrus, H.T.B.M., Perdana, I., Astuti, W., 2017, Uji validitas model *shrinking core* terhadap pengaruh konsentrasi asam sitrat dalam proses *leaching* nikel laterit, *Jurnal Rekayasa Proses*, 11(1), 30–35.
- Wanta, K.C., Tanujaya, F.H., Susanti, R.F., Petrus, H.T.B.M., Perdana, I., Astuti, W., 2018, Studi kinetika proses *atmospheric pressure acid leaching* bijih laterit limonit menggunakan larutan asam nitrat konsentrasi rendah, *Jurnal Rekayasa Proses*, 12(2), 19–26. [www.umich.edu/~chem125/F08/Lec09F08key.pdf](http://www.umich.edu/~chem125/F08/Lec09F08key.pdf) f diakses pada Februari 2019.