



P-ISSN 0126-3188

E-ISSN 2443-3926

# METALURGI

MAJALAH ILMU DAN TEKNOLOGI

---

VOLUME 35 Nomor 3, DESEMBER 2020

AKREDITASI JURNAL ILMIAH NO.3/E/KPT/2019

---

Pelindian Zirkonium dari *Tailing* Magnetik Pasir Zirkon  
Hasil *Roasting* Menggunakan NaOH

Sintesis Material Implan Biokomposit PLA-ABS-Mg:Sifat Mekanik,  
Mikrostruktur, dan Perilaku Elektrokimia

Pengaruh Perlakuan Hidrotermal Terhadap Morfologi, Sifat Optik,  
dan Sifat Listrik Lapisan Tipis *Nanorods* ZnO

*Mechanical Properties Enhancement of Al-Si-Cu-Fe Alloy  
Through Aging Treatment Variations*

*Synthesis and Characterization of Nickel Hydroxide  
from Extraction Solution of Spent Catalyst*

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material  
Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia



# METALURGI

VOLUME 35 NOMOR 3, DESEMBER 2020

P-ISSN 0126-3188  
E-ISSN 2443-3926

**Penanggung Jawab :**

Kapuslit Metalurgi dan Material – LIPI

**Ketua Dewan Redaksi :**

Dr. Ika Kartika, S.T, M.T, P2MM - LIPI

**Dewan Editor :**

Prof. Dr. Ir. F. Firdiyono (P2MM – LIPI)

Dr. Ir. Rudi Subagja (P2MM - LIPI)

Prof. Dr. Ir. Akhmad Herman Yuwono,  
M.Phil. Eng (Teknik Metalurgi dan Material,  
Universitas Indonesia)

Prof. Dr. mont. Mohammad Zaki Mubarak,  
S.T, M.T (Teknik Metalurgi, Institut  
Teknologi Bandung)

Dr. I Nyoman Jujur, M.Eng (BPPT-Ristek  
BRIN)

**Mitra Bestari :**

Dr. Anawati, M.Sc (Fakultas MIPA,  
Universitas Indonesia)

Dr. Yuliati Herhani, M.Sc (Pusat Penelitian  
Fisika - LIPI)

Dr. Asep Ridwan S. (Teknik Mesin, Institut  
Teknologi Bandung)

Nofrijon Sofyan, Ph. D (Teknik Metalurgi dan  
Material, Universitas Indonesia, Universitas  
Indonesia)

Dr. Deni Shidqi Khaerudini (Pusat Penelitian  
Fisika-LIPI)

Prof. Dr. Timotius Pasang (Auckland  
University of Technology, New Zealand)

Dr. Witha Berlian Kesuma Putri S.Si, M.Si  
(Pusat Penelitian Fisika – LIPI)

**Redaksi :**

Lia Andriyah, M.Si

Tri Arini, M.T

Nadia Natasha, M.T

**Disain Grafis :**

Arif Nurhakim, M.A

**Website :**

Daniel Panghuhutan, M.Si

Adi Noer Syahid, A.Md

Galih Senopati, M.T

**Sekretariat dan Penerbit :**

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material –  
LIPI Ged. 470, Kawasan Puspiptek Serpong,  
Tangerang Selatan, 15314

Telp: (021) 7560911

**E-mail:**

ejurnal.material.metalurgi@gmail.com

Majalah ilmu dan teknologi terbit berkala setiap  
tahun, satu volume terdiri atas 3 nomor

**AKREDITASI : SK No. 3/E/KPT/2019**

**Pengantar**

**Redaksi.....xviii**

**Abstrak.....xix**

***Pelindian Zirkonium dari Tailing Magnetik  
Pasir Zirkon Hasil Roasting Menggunakan  
NaOH***

**Iga Trisnawati, dkk.....83-88**

***Sintesis Material Implan Biokomposit PLA-  
ABS-Mg: Sifat Mekanik, Mikrostruktur dan  
Perilaku Elektrokimia***

**Aprilia Erryani, dkk.....89-  
98**

***Pengaruh Perlakuan Hidrotermal terhadap  
Morfologi, Sifat Optik, dan Sifat Listrik  
Lapisan Tipis Nanorods ZnO***

**Lalu Suhaimi, dkk .....99-  
104**

***Mechanical Properties Enhancement of Al-Si-  
Cu-Fe Alloy through Aging Treatment  
Variations***

**Moch Iqbal Zaelana Muttahar, dkk.....105-  
110**

***Synthesis and Characterization of Nickel  
Hydroxide from Extraction Solution of Spent  
Catalyst***

**Kevin Cleary Wanta, dkk.....111-  
118**

**Indeks**



## **PENGANTAR REDAKSI**

Puji syukur Majalah Metalurgi Volume 35 Nomor 3, Desember 2020 kali ini dapat menampilkan 5 buah karya tulis ilmiah.

Tulisan pertama disampaikan oleh Iga Trisnawati dan kawan-kawan mengenai Pelindian Zirkonium dari *Tailing* Magnetik Pasir Zirkon Hasil *Roasting* Menggunakan NaOH. Tulisan kedua berjudul Sintesis Material Implan Biokomposit PLA-ABS-Mg: Sifat Mekanik, Mikrostruktur dan Perilaku Elektrokimia yang ditulis oleh Aprilia Erryani dan kawan-kawan. Tulisan selanjutnya yang ditulis oleh Lalu Suhaimi dan kawan-kawan dengan judul Pengaruh Perlakuan Hidrotermal terhadap Morfologi, Sifat Optik, dan Sifat Listrik Lapisan Tipis Nanorods ZnO. Untuk tulisan keempat ditulis oleh Moch Iqbal Zaelana Muttahar dan kawan-kawan menyampaikan tema *Mechanical Properties Enhancement of Al-Si-Cu-Fe Alloy through Aging Treatment Variations*. Pada tulisan kelima, Kevin Cleary Wanta dan kawan-kawan dengan judul *Synthesis and Characterization of Nickel Hydroxide from Extraction Solution of Spent Catalyst*.

Semoga penerbitan Majalah Metalurgi volume ini dapat bermanfaat bagi perkembangan dunia penelitian di Indonesia.

**REDAKSI**



UDC (OXDCF) 620.112

Iga Trisnawati<sup>a,b</sup>, Gyan Prameswara<sup>a</sup>, Kharistya Rozana<sup>b</sup>, Himawan Tri Murti Bayu Petrus<sup>a,c</sup>, Agus Prasetya<sup>a,c</sup>, Panut Mulyono<sup>a</sup> (<sup>a</sup>Departemen Teknik Kimia-Universitas Gajah Mada, <sup>b</sup>Pusat Sains dan Teknologi Akselerator, BATAN, <sup>c</sup>Unconventional Georesources Research Center, Universitas Gajah Mada)

Pelindian Zirkonium dari *Tailing* Magnetik Pasir Zirkon Hasil *Roasting* Menggunakan NaOH

Metalurgi, Vol. 35 No. 3 Desember 2020

*Tailing* pertambangan adalah penyebab sebagian besar pencemaran lingkungan yang terkait dengan industri ekstraktif. Peningkatan risiko pencemaran lingkungan telah diamati di seluruh dunia karena sejumlah besar pengolahan bijih kadar rendah. Dalam penelitian ini, pemulihan zirkonium dari *tailing* magnetik pasir zirkon telah diselidiki. Tujuan dari studi ini adalah untuk mengetahui pengaruh kondisi operasi pencucian terhadap pemulihan zirkonium dari *tailing* magnetik pasir zirkon. *Tailing* magnetik pasir zirkon yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari PT Monokem Surya. Awalnya, *tailing* magnetik pasir zirkon dipanggang dengan tujuan memisahkan senyawa zirkonium dan silikat sebagai pengotor. Proses pemangangan telah dilakukan dengan mereaksikan *tailing* magnetik zirkon pasir dan NaOH dengan perbandingan 1: 1 pada 450 °C selama 3 jam. Produk tersebut kemudian dicuci, dikeringkan dan dilindi menggunakan larutan HCl dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Untuk mengetahui kinerja pelindian, kondisi operasi bervariasi termasuk suhu (30 °C-110 °C), konsentrasi asam (0,125M-2M) dan rasio padat terhadap cair (0,05 g/mL-0,25 g/mL). Ditemukan bahwa pemulihan zirkonium mencapai optimal ketika proses pelindian menggunakan 0,5 M HCl dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pada kondisi di atas menghasilkan pemulihan untuk zirkonium dengan 88% HCl dan 26% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

*Kata Kunci: pelindian, zirkon, tailing magnetik, pemangangan*

*Zirconium Leaching from Roasted Zircon Magnetic Tailing Using NaOH*

*Mine tailings are the cause of most environmental pollution associated with extractive industries. Increasing the risk of environmental pollution has been observed world-widely due to no small number of low-grade ore processing. In this study, the recovery of zirconium from zircon sand magnetic tailings has been investigated. The study aims to determine the effect of the operating conditions of leaching on the recovery of zirconium from magnetic sand tailings. The zircon sand magnetic tailings used in this analysis was obtained from Monokem Surya Ltd. Initially, zircon sand magnetic tailings were toasted with the intention of separating zirconium and silicate compounds as impurities. The roasting process was carried out with the reaction of zircon sand magnetic tailings and NaOH at a ratio of 1:1 at 450 °C for 3 hours. The commodity was then washed, dried, and washed using HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. The operating conditions, including temperature (30 °C-110 °C), acid concentration (0.125M-2M) and solid to liquid ratio (0.05gr/ml-0.25gr/ml) were varied to determine the leaching efficiency. The recovery of zirconium was found to have reached its peak when 0.5M of HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> were used in the leaching process. Recovery of 88% and 26% for zirconium was achieved using HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectively.*

*Keywords: leaching, zircon, magnetic tailing, roasting*

UDC (OXDCF) 541.3

Aprilia Erryani<sup>a</sup>, Yulianti<sup>b</sup>, Yudi Nugraha Thaha<sup>a</sup>, Franciska Pramuji Lestari<sup>a</sup>, Adi Noer Syahid<sup>a</sup>, Rahma Nisa Hakim<sup>a</sup>  
(<sup>a</sup>Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI, <sup>b</sup>Teknik Metalurgi, Universitas Teknologi Sumbawa)

Sintesis Material Implan Biokomposit PLA-ABS-Mg: Sifat Mekanik, Mikrostruktur dan Perilaku Elektrokimia

Metalurgi, Vol. 35 No. 3 Desember 2020

Pada penelitian ini telah dilakukan pembuatan implan yang dapat diserap oleh tubuh dengan material polimer logam komposit. PLA/ABS/Mg (polylactic acid/acrylonitrile butadiene styrene/magnesium) dibuat dengan menggunakan metode *solvent casting* dengan tiga komposisi PLA:ABS yakni 70:30, 60:40, 80:20 dengan komposisi Mg masing-masing 5%, 10% dan 15%. Komposit logam polimer kemudian dilarutkan dengan kloroform sebanyak 17 ml sehingga mendapatkan sampel berbentuk film. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui variasi optimal PLA/ABS terhadap karakteristik mekanik, morfologi, perilaku elektrokimia dengan adanya penambahan Mg. Hasil karakterisasi mekanik menggunakan uji tarik dengan komposisi PLA:ABS 80:20 pada variasi Mg 10% dan 15% menunjukkan hasil yang optimal, sehingga Mg terbukti meningkatkan sifat mekanik dari PLA. Semakin banyak penambahan Mg pada polimer menunjukkan peningkatan nilai kekerasan vicker's pada polimer logam komposit. Spektrum impedansi direkam pada potensi sirkuit terbuka. Terlihat bahwa resistansi pemindahan muatan berubah secara signifikan dengan meningkatnya kandungan Mg pada komposit. Magnesium terdistribusi secara homogen pada komposit PLA-ABS. Perubahan  $R_{ct}$  (tahanan transfer muatan) mengalami perubahan perilaku korosi komposit PLA-ABS, semakin tinggi konsentrasi Mg pada matriks PLA-ABS maka Mg cenderung semakin mudah terkorosi karena sifat Mg yang mudah terkorosi.

*Kata Kunci: PLA, ABS, Mg, material implan, biokomposit*

*Material Synthesis of PLA-ABS-Mg Biocomposite Implants: Mechanical Properties, Microstructure, and Electrochemical Behavior*

*In this study, implants that can be absorbed by the body with metal composite polymer materials have been developed. Polymer polylactic acid-acrylonitrile/butadiene-styrene/magnesium (PLA/ABS/Mg) was built using a three-composition solvent casting process. The PLA: ABS ratio was 70:30, 60:40, 80:20 with different Mg values of 5, 10, and 15 %. All the compositions were dissolved with 17 mL of chloroform to produce a sample in film form. The goal of this study is to determine the optimum variation of PLA/ABS in mechanical, morphological, and electrochemical activity with the addition of Mg. Characterization of mechanical properties using the tensile test, the PLA: ABS composition of 80:20 at 10% and 15% of the Mg variations showed optimal results. Mg has been shown to improve the mechanical properties of PLA. In addition to the polymer, Mg showed an increase in the hardness of Vicker's in the composite metal-polymer. The impedance spectrum is recorded at the potential of the open circuit. It can be shown that the load transfer resistance changes dramatically with an increase in the Mg content of the composites. The Mg was evenly distributed in the PLA-ABS composite. The improvement in  $R_{ct}$  (charge transfer resistance) indicates a change in PLA-ABS composites corrosion: the higher the Mg concentration in the PLA-ABS matrix, the more likely Mg to be eroded the easily corroded nature of Mg.*

*Keywords: PLA, ABS, Mg, implant material, biocomposite*

UDC (OXDCF) 621.37

Lalu Suhaimi<sup>a</sup>, Akhmad Herman Yuwono<sup>b</sup>, Achmad Subhan<sup>c</sup> (<sup>a</sup>Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik Universitas Teknologi Sumbawa, <sup>b</sup>Departemen Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik Universitas Indonesia, <sup>c</sup>Pusat Penelitian Fisika - LIPI)

Pengaruh Perlakuan Hidrotermal terhadap Morfologi, Sifat Optik, dan Sifat Listrik Lapisan Tipis *Nanorods* ZnO

Metalurgi, Vol. 35 No. 3 Desember 2020

*Nanorods* seng oksida (ZnO NRs) merupakan salah satu material semikonduktor yang telah banyak diaplikasikan di berbagai bidang. Pada penelitian ini, ZnO NRs telah berhasil ditumbuhkan di atas substrat ITO (*indium thin oxide*) dengan metode CBD (*chemical bath deposition*). Proses diawali dengan pembuatan larutan bibit menggunakan campuran ekimolar Zn-nitrat dan HMTA (*hexamethylenetetramine*) pada temperatur 0 °C selama satu jam dengan konsentrasi sebesar 0,02 M. Selanjutnya, pembuatan lapisan bibit dengan teknik *spin coating*. ZnO NRs ditumbuhkan dengan metode CBD pada temperatur 90 °C selama tiga jam untuk kemudian dilakukan perlakuan variasi, yaitu perlakuan dengan metode hidrotermal dan perlakuan dengan tanpa metode hidrotermal pada temperatur 150 °C selama tiga jam. Karakterisasi dilakukan menggunakan SEM (*scanning electron microscope*), XRD (*x-ray diffraction*), UV-Vis dan *four-point probe*. Hasil SEM menunjukkan bahwa perlakuan hidrotermal mampu meningkatkan sebaran (*coverage*) *nanorods* di atas substrat yang lebih merata dan meningkatkan struktur vertikal *nanorods*. Hasil analisis XRD memperlihatkan material yang diberikan perlakuan hidrotermal mengalami peningkatan ukuran kristalit *nanorods*. Besarnya ukuran kristalit pada material dengan perlakuan variasi tanpa hidrotermal dan perlakuan dengan hidrotermal masing-masing sebesar 71,20 dan 165,70 nm. Perlakuan hidrotermal terhadap *nanorods* menyebabkan penurunan ukuran diameter dari 288,25 nm menjadi 125,82 nm. Nilai transmitansi material mengalami penurunan dengan adanya perlakuan hidrotermal yaitu 56,53% menjadi 38,67%. Perlakuan hidrotermal mampu menurunkan celah pita energi ( $E_g$ ) dari material, sedangkan material tanpa perlakuan hidrotermal nilai energi celah pita adalah sebesar 3,22 eV. Sementara itu, nilai celah pita energi ( $E_g$ ) setelah perlakuan hidrotermal sebesar 3,17 eV. Nilai resistivitas ZnO NRs dengan perlakuan hidrotermal sebesar  $0,83 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , sedangkan tanpa perlakuan hidrotermal adalah sebesar  $1,13 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ .

**Kata Kunci:** *nanorods* seng oksida, *chemical bath deposition*, hidrotermal

*The Effect of Hydrothermal Treatment through Morphology, Optical Properties, and Electrical Properties of Nanorods ZnO Thin Film*

*Zinc oxide nanorods (ZnO NRs) is a semiconductor material that has been widely applied in various fields. In this research, ZnO NRs were successfully grown on ITO (indium thin oxide) substrates by CBD (chemical bath deposition) method. The process begins with making a seed solution using an equimolar mixture of Zn-nitrate and HMTA (hexamethylenetetramine) at 0 °C for one hour with 0.02 M concentration. Furthermore, making a layer of seeds using a spin coating technique. ZnO NRs were grown using the CBD method at 90 °C for three hours then treated with variations: are hydrothermal method treatment and non-hydrothermal method treatment at 150 °C for three hours. The materials were given characterization treatment using (scanning electron microscope), XRD (x-ray diffraction), UV-Vis, and a four-point probe. SEM results showed that hydrothermal treatment increased the nanorods' coverage on the substrate to be more prevalently and improved the nanorods' vertical structure of the nanorods'. The results of XRD analysis showed that materials given hydrothermal treatment experienced an increase in the crystallite size. The amount of crystallite size in the material treated with a variation of non-hydrothermal treatment and hydrothermal treatment was 71.20 and 165.70 nm. Hydrothermal treatment of nanorods' materials decreased the diameter from 288.25 nm to 125.82 nm. The transmittance value of the materials decreased in the presence of hydrothermal treatment, which is 56.53% to 38.67%. The hydrothermal treatment reduced the energy bandgap ( $E_g$ ) of the material, while the non-hydrothermal treatment showed a value of the  $E_g$  was 3.22 eV. Meanwhile, the value of  $E_g$  after hydrothermal treatment was 3.17 eV. The resistivity value of ZnO NRs with hydrothermal treatment was  $0.83 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , while non-hydrothermal treatment was  $1.13 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ .*

**Keywords:** *zinc-oxide nanorods, chemical bath deposition, hydro-thermal*



UDC (OXDCF) 620.112

Moch Iqbal Zaelana Muttahar<sup>a</sup>, Shinta Virdhian<sup>a</sup>, Purbaja Adi Putra<sup>a</sup>, Dagus Resmana Djuanda<sup>a</sup>, Eva Afrilinda<sup>a</sup>, dan Amsal Genesar<sup>a</sup> (<sup>a</sup>Balai Besar Logam dan Mesin, Kementerian Perindustrian)

Peningkatan Sifat Mekanik Al-Si-Cu-Fe Alloy Melalui Variasi Aging

Metalurgi, Vol. 35 No. 3 Desember 2020

Paduan Al-Si digunakan secara luas sebagai komponen mesin menggantikan besi di beberapa bagian khususnya di industri otomotif. Beberapa sifat mekanik selalu menjadi pertimbangan dalam pemanfaatan paduannya. Pada penelitian ini dilakukan variasi perlakuan panas terhadap paduan Al-Si-Cu-Fe meliputi *solid solution treatment* dan *artificial aging*. Paduan Al-Si-Cu-Fe dipanaskan pada tungku dengan proses *solid solution treatment* pada temperatur 540 °C dengan waktu penahanan sekitar 5 jam dan proses *quenching* dilakukan pada temperatur 60 °C dengan media pendingin berupa air, dilanjutkan dengan 3 perlakuan *aging* yang berbeda yaitu *single-stage aging*, *artificial aging* dengan tahapan *pre-aged*, dan *double-stage aging*. Pengujian dilakukan melalui uji kekerasan, uji kuat tarik, uji dampak, pengamatan metalografi dan SEM-EDS (*scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy*). Hasil penelitian menunjukkan adanya perbedaan konstituen fase dan morfologi presipitat akibat variasi *aging*. Perbedaan masing-masing perlakuan terlihat pada morfologi endapan yang tersebar, yaitu berupa bentuk membulat dan menjarum, fase ini dapat mempengaruhi sifat mekanik paduan Al-Si-Cu-Fe. Hasil pengujian mekanis menunjukkan kekerasan tertinggi diperoleh dengan perlakuan penuaan tahap ganda yaitu 161,27 HRB. Kekuatan tarik tertinggi terjadi pada spesimen dengan perlakuan penuaan satu tahap yaitu 202,56 MPa. Resistensi benturan tertinggi terjadi pada paduan dengan perlakuan pra-penuaan 18,6 J.

*Kata Kunci: paduan Al-Si-Cu-Fe, pre-aged, double aging, solid solution treatment*

*Mechanical Properties Enhancement of Al-Si-Cu-Fe Alloy through Aging Treatment Variations*

*Al-Si alloys are widely used as main engine components replacing iron in several parts in the automotive industry. Some of its mechanical properties were a reference in its alloy utilization. In this research, the heat treatment was carried out via solid solution treatment and artificial aging process. The alloy was heated in a furnace at 540 °C with holding time of 5 hours and quenched into water at 60 °C followed by 3 different aging treatments namely single-stage aging, artificial aging with pre-aged, and double stage aging. Characterization was carried out through hardness test, tensile strength test, impact test, metallographic and SEM-EDS (scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy). This results showed the differences in phase constituent and morphology micro constituents due to aging variations. Each treatment's difference could be seen in the morphology of the precipitate that is dispersed, rounded, and needle-like shape. This phase can influence the mechanical properties of Al-Si-Cu-Fe alloys. The results of mechanical testing showed that the highest hardness was obtained by double stage aging treatment 161.27 HRB. The highest tensile strength was obtained in specimens with a single-stage aging treatment of 202.56 MPa. The highest impact resistance occurred in alloy with the pre-aging treatment of 18.6 J.*

*Keywords: Al-Si-Cu-Fe alloy, pre-aged, double aging, solid solution treatment*

UDC (OXDCF) 620.18

Kevin Cleary Wanta<sup>a</sup>, Felisha Hapsari Tanujaya<sup>a</sup>, Federick Dwi Putra<sup>a</sup>, Ratna Frida Susanti<sup>a</sup>, Gelar Panji Gemilar<sup>b</sup>, Widi Astuti<sup>c</sup>, Himawan Tri Bayu Murti Petrus<sup>d</sup> (<sup>a</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Industrial Technology Parahyangan Catholic University, <sup>b</sup>PT Petrokimia Gresik, <sup>c</sup>Research Unit for Mineral Technology-LIPI, <sup>d</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Gadjah Mada)

Sintesis dan Karakterisasi Nikel Hidroksida dari Larutan Ekstraksi *Spent Catalyst*

Metalurgi, Vol. 35 No. 3 Desember 2020

Nikel merupakan unsur logam yang esensial dan diaplikasikan dalam berbagai bidang. Salah satu produk turunan berbasis nikel yang bermanfaat adalah nikel hidroksida Ni(OH)<sub>2</sub>. Senyawa ini banyak diaplikasikan sebagai bahan baku dari elektroda baterai isi ulang, kapasitor, *electrolyser*, dan katalis. Studi ini berfokus pada sintesis Ni(OH)<sub>2</sub> dengan menggunakan metode presipitasi hidroksida. Larutan dari hasil ekstraksi *spent catalyst* digunakan sebagai larutan prekursor. Setelah larutan prekursor diperoleh, proses presipitasi dilakukan pada pH 10 dimana suhu operasi divariasikan pada 30–60 °C. Larutan NaOH, KOH, dan MgO digunakan sebagai agen presipitasi. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa senyawa Ni(OH)<sub>2</sub> dapat diproduksi secara maksimal pada suhu rendah, 30 °C. Hal ini terindikasi dari nilai konsentrasi ion Ni<sup>2+</sup> pada fasa cair terendah yang dicapai pada suhu tersebut. Ketiga agen presipitasi juga memberikan hasil yang baik dalam mempresipitasi ion Ni<sup>2+</sup> dimana hampir seluruh ion Ni<sup>2+</sup> terpresipitasi dari fasa cair. Produk presipitat yang terbentuk dikarakterisasi dengan menggunakan SEM (*scanning electron microscope*), XRD (*x-ray diffraction*), dan XRF (*x-ray fluorescence*). Hasil analisis menunjukkan bahwa produk teraglomerasi dan tidak berbentuk. Kemurnian presipitat yang terbentuk sebesar 24,1 dan 29% untuk agen presipitasi MgO dan NaOH, secara berurutan.

*Kata Kunci: nikel hidroksida, presipitasi, spent catalyst, natrium hidroksida, baterai isi ulang*

*Synthesis and Characterization of Nickel Hydroxide from Extraction Solution of Spent Catalyst*

*Nickel is an essential metal element and is applied in various sectors. One of the useful nickel-based derivatives products is nickel hydroxide Ni(OH)<sub>2</sub>. This compound is widely applied as raw material for electrodes of rechargeable batteries, capacitors, electrolyzers, and catalysts. This study focuses on the synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> using the hydroxide precipitation method. A solution from the extraction process of spent catalysts was used as a precursor solution. After the precursor solution was obtained, the precipitation process was carried out at pH 10, where the operating temperature was varied at 30–60 °C. NaOH, KOH, and MgO solutions were used as precipitating agents. The experimental results show that the Ni(OH)<sub>2</sub> compounds were produced optimally at low temperatures, 30 °C. It could be indicated from the lowest concentration of Ni<sup>2+</sup> ions in the liquid phase that reached that temperature. The three precipitation agents also gave good results in the precipitation of Ni<sup>2+</sup> ions, where almost all of the Ni<sup>2+</sup> ions were precipitated from the liquid phase. The precipitated products were characterized using SEM (*scanning electron microscope*), XRD (*x-ray diffraction*), and XRF (*x-ray fluorescence*). The analysis results showed that the product was agglomerated and formless. The purity of the precipitates formed were 24.1 and 29% for the precipitating agents MgO and NaOH, respectively.*

*Keywords: nickel hydroxide, precipitation, spent catalyst, sodium hydroxide, rechargeable battery*





## PELINDIAN ZIRKONIUM DARI *TAILING* MAGNETIK PASIR ZIRKON HASIL *ROASTING* MENGGUNAKAN NaOH

Iga Trisnawati<sup>a,b\*</sup>, Gyan Prameswara<sup>a</sup>, Kharistya Rozana<sup>b</sup>, Himawan Tri Murti Bayu  
Petrus<sup>a,c</sup>, Agus Prasetya<sup>a,c</sup>, Panut Mulyono<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Departemen Teknik Kimia, UGM

Jl. Grafika No. 2, Kampus UGM, Yogyakarta, Indonesia 55281

<sup>b</sup>Pusat Sains dan Teknologi Akselerator, BATAN

Jl. Babarsari Kotak Pos 6101 ykbb Yogyakarta, 55281

<sup>c</sup>Unconventional Georesources Research Center, UGM

Jl. Grafika No. 2, Kampus UGM, Yogyakarta, Indonesia 55281

\*E-mail: trisnawati@batan.go.id, pmulyono@ugm.ac.id

Masuk Tanggal :04-06-2020, revisi tanggal:08-10-2020, diterima untuk diterbitkan tanggal : 26-12-2020

### Abstrak

*Tailing* pertambangan adalah penyebab sebagian besar pencemaran lingkungan yang terkait dengan industri ekstraktif. Peningkatan risiko pencemaran lingkungan telah diamati di seluruh dunia karena sejumlah besar pengolahan bijih kadar rendah. Dalam penelitian ini, pemulihan zirkonium dari *tailing* magnetik pasir zirkon telah diselidiki. Tujuan dari studi ini adalah untuk mengetahui pengaruh kondisi operasi pencucian terhadap pemulihan zirkonium dari *tailing* magnetik pasir zirkon. *Tailing* magnetik pasir zirkon yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari PT Monokem Surya. Awalnya, *tailing* magnetik pasir zirkon dipanggang dengan tujuan memisahkan senyawa zirkonium dan silikat sebagai pengotor. Proses pemanggangan telah dilakukan dengan mereaksikan *tailing* magnetik zirkon pasir dan NaOH dengan perbandingan 1: 1 pada 450 °C selama 3 jam. Produk tersebut kemudian dicuci, dikeringkan dan dilindi menggunakan larutan HCl dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Untuk mengetahui kinerja pelindian, kondisi operasi bervariasi termasuk suhu (30 °C-110 °C), konsentrasi asam (0,125M-2M) dan rasio padat terhadap cair (0,05 g/mL-0,25 g/mL). Ditemukan bahwa pemulihan zirkonium mencapai optimal ketika proses pelindian menggunakan 0,5 M HCl dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pada kondisi di atas menghasilkan pemulihan untuk zirkonium dengan 88% HCl dan 26% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Kata Kunci:** Pelindian, zirkon, *tailing* magnetik, pemanggangan

### Abstract

*Mine tailings* are the cause of most environmental pollution associated with extractive industries. Increasing the risk of environmental pollution has been observed world-widely due to no small number of low-grade ore processing. In this study, the recovery of zirconium from zircon sand magnetic tailings has been investigated. The study aims to determine the effect of the operating conditions of leaching on the recovery of zirconium from magnetic sand tailings. The zircon sand magnetic tailings used in this analysis was obtained from Monokem Surya Ltd. Initially, zircon sand magnetic tailings were roasted with the intention of separating zirconium and silicate compounds as impurities. The roasting process was carried out with the reaction of zircon sand magnetic tailings and NaOH at a ratio of 1:1 at 450 °C for 3 hours. The commodity was then washed, dried, and washed using HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. The operating conditions, including temperature (30 °C-110 °C), acid concentration (0.125M-2M) and solid to liquid ratio (0.05gr/ml-0.25gr/ml) were varied to determine the leaching efficiency. The recovery of zirconium was found to have reached its peak when 0.5M of HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> were used in the leaching process. Recovery of 88% and 26% for zirconium was achieved using HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectively.

**Keywords:** Leaching, zircon, magnetic tailing, roasting

## 1. PENDAHULUAN

*Tailing* merupakan limbah yang dihasilkan oleh kegiatan tambang, dan kehadirannya dalam dunia pertambangan tidak bisa dihindari [1]. Sebagai limbah sisa pengolahan batuan-batuan yang mengandung mineral, *tailing* umumnya masih mengandung mineral-mineral berharga [2].

Pemrosesan mineral secara tradisional dapat menghasilkan *tailing* dalam jumlah besar dan deposit *tailing* ini harus menjadi perhatian serta penanganan dengan hati-hati [3]-[4]. Untuk mengurangi masalah *tailing* yang tidak terhindarkan ini, banyak teknik pemulihan *tailing* yang telah dilakukan, tetapi dengan hilangnya beberapa komponen yang berpotensi berharga [2], [5]. Sejauh ini kebanyakan *tailing* hanya disimpan dalam bendungan *tailing* setelah proses pengambilan mineral berharga dilakukan.

Mineral merupakan sumber daya yang tidak terbarukan, sehingga cadangan mineral dari tahun ke tahun jumlahnya semakin menurun, dan oleh karena itu bagaimana memaksimalkan pemanfaatan sumber daya mineral secara relevan telah mendapatkan perhatian lebih [2]. Daur ulang sumber sekunder memainkan peran yang semakin penting dalam hal ini [6]. Sebagai contoh, pemulihan logam-logam berharga (logam tanah jarang, niobium, besi dan titanium) dari *tailing* tambang telah menjadi area penelitian populer di beberapa tahun terakhir [2], [7]-[10]. Penggunaan kembali sumber daya sekunder memiliki tujuan yang sama yaitu memaksimalkan pemanfaatan sumber daya dan sementara itu mengurangi dampak yang berpotensi buruk terhadap lingkungan.

Dalam beberapa tahun terakhir, zirkonium dan paduannya menjadi semakin penting dan menarik untuk aplikasi yang luas [11]-[13]. Indonesia termasuk salah satu negara penghasil pasir zirkon dengan kontribusi sebesar 4% [14]. Dikarenakan produksi yang terus menerus selama bertahun-tahun, maka diperoleh *tailing* dalam jumlah besar. Menanggapi hal tersebut, penggunaan kembali *tailing* semakin mendesak. Mineral zirkon ( $ZrSiO_4$ ) kebanyakan berasosiasi dengan mineral berharga lain seperti monasit, senotim dan ilmenit [15]. Keuntungan mineral zirkon dilakukan melalui beberapa tahapan proses yaitu pemisahan berdasarkan perbedaan *specific gravity* dilanjutkan dengan pemisahan berdasarkan perbedaan sifat kemagnetan mineral. Hasil pemisahan sifat kemagnetan mineral diperoleh mineral zirkon sebagai mineral non magnetik dan *tailing* magnetik berupa beberapa campuran mineral berharga [15].

Dalam penelitian ini, pemungutan zirkonium dari *tailing* magnetik pasir zirkon dipelajari secara terperinci. Zirkon mempunyai stabilitas yang tinggi ( $dG, 1400K = -1498,1 \text{ kJmol}^{-1}$ ) [16], sehingga dekomposisi zirkon membutuhkan suhu yang tinggi dan bahan kimia yang reaktif. Proses dekomposisi yang banyak digunakan melibatkan fusi kaustik zirkon dengan menggunakan kelebihan natrium hidroksida [17]. Natrium zirkonat terbentuk bersama dengan natrium silikat, dan semua produk hasil dekomposisi ditambahkan air untuk melarutkan natrium silikat dan menghidrolisis natrium zirkonat membentuk  $Zr(OH)_4$  [16]. Hidroksida yang terbentuk kemudian dapat disaring dan dikalsinasi ke  $ZrO_2$  atau diolah dengan asam untuk diproses lebih lanjut menjadi senyawa lain.

Karena terbatasnya informasi yang tersedia dalam literatur tentang pemulihan zirkonium dari *tailing* magnetik pasir zirkon, maka penelitian yang kami lakukan bertujuan untuk menyelidiki kondisi optimum dari pelindian zirkonium dalam asam menggunakan *tailing* magnetik pasir zirkon sebagai bahan baku sekunder. Studi ini diharapkan dapat berkontribusi pada pemahaman yang lebih baik tentang pelindian zirkonium tidak hanya dari *tailing* magnetik pasir zirkon tetapi juga dari berbagai *tailing* mineral yang mengandung zirkonium.

## 2. PROSEDUR PERCOBAAN

### 2.1 Material

*Tailing* pasir zirkon yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari PT Monokem Surya. Komposisi kimia dianalisis menggunakan XRF (*x-ray fluorescence*) dan ditunjukkan pada Tabel 1. Analisis XRD (*x-ray diffraction*) sampel magnetik *tailing* pasir zirkon dilakukan menggunakan instrumen PANalytical AERIS Research DY 844. NaOH dan  $H_2SO_4$  analitik digunakan dalam seluruh percobaan ini.

### 2.2 Prosedur Penelitian

*Tailing* magnetik pasir zirkon dengan ukuran -120 mesh dipanggang dengan NaOH pada suhu  $450^\circ\text{C}$  selama 3 jam dalam sebuah tungku. Rasio massa NaOH dengan *tailing* magnetik pasir zirkon adalah 1:1. Produk pemanggaan dicuci dengan air suling panas dalam kondisi operasi:  $80^\circ\text{C}$ , 1 jam, rasio cairan-padatan 10mL/g. Setelah selesai, larutan dipisahkan dengan cepat dengan filtrasi vakum. Hasil padatan dari tahap pencucian dikeringkan di dalam oven. Padatan hasil pencucian yang telah kering digunakan sebagai umpan *leaching* menggunakan  $H_2SO_4$  dan HCl. Dalam percobaan ini *leaching* dipelajari

dengan teknik *batch* dengan waktu reaksi selama 1 jam, konsentrasi asam bervariasi antara 0,125 M dan 2 M, perbandingan padatan/cairan bervariasi antara 0,05 dan 0,25 (g/mL) dan suhu bervariasi antara suhu kamar dan 110 °C. Pada akhir tiap tes, padatan sisa *leaching* dianalisis untuk mengetahui sisa zirkon yang tidak sempurna saat proses *leaching* menggunakan XRF Epsilon 4. Persentase *leaching* (L,%) dari zirkon dapat dihitung sebagai persamaan (1).

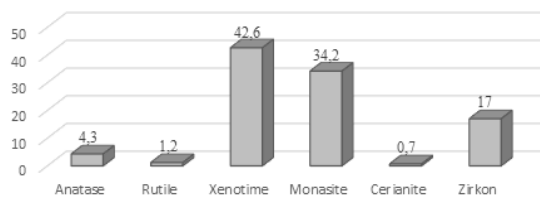
$$L(\%) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

Dimana  $C_0$  adalah konsentrasi zirkon fase padat awal, dan  $C_1$  adalah konsentrasi zirkon fase padat sisa *leaching*.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 3.1 Karakterisasi Mineralogi dari *Tailing* Magnetik Pasir Zirkon

Xenotime dikonfirmasi sebagai fase utama dalam pasir zirkon dari hasil XRD (*x-ray diffraction*). Selain xenotime, monasit, zirkon, anatase, rutil dan cerianite juga terdapat dalam mineral *tailing* pasir zirkon. Rincian masing-masing mineral disajikan pada Gambar 1.

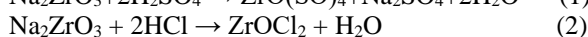


Gambar 1. Presentase berbagai mineral dalam *tailing* magnetic pasir zirkon

#### 3.2 Pelindian Zirkonium

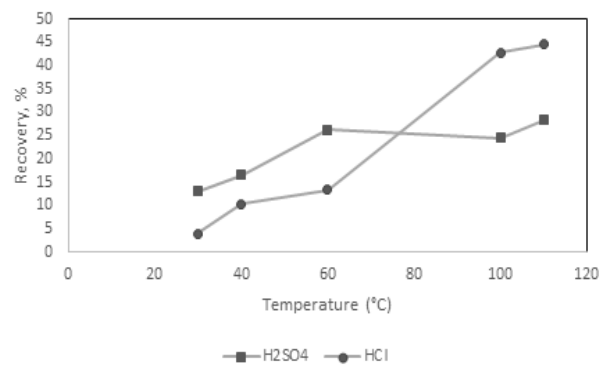
Produk alkali fusi yang tidak larut, yang diperoleh dari hasil pelindian sebelumnya menggunakan air terdiri dari natrium zirkonat, zirkon oksida terhidrasi, natrium silikat residu, asam silikat, sisa mineral zirkon yang merupakan reaksi antara mineral zirkon yang terdapat pada *tailing* magnetik dengan NaOH [17]. Sedangkan untuk mineral logam tanah jarang (monasit dan xenotim), produk alkali fusi yang tidak larut berupa logam tanah jarang hidroksida [18]-[19]. Untuk mineral titanium dalam bentuk rutil dan anatase, produk hasil alkali fusi yang tidak larut berupa natrium titanat [20]-[21].

Reaksi senyawa zirkon dan silikon yang merupakan hasil dari produk alkali fusi mineral zirkon dalam  $H_2SO_4$  dan HCl dapat diwakili oleh reaksi kimia (1) dan (2) [17], [22]



#### 3.2.1 Pengaruh Suhu

Suhu merupakan parameter yang penting dalam menentukan kondisi pelindian yang optimum. Pelindian dilakukan dalam kisaran suhu ruang hingga 110 °C untuk konsentrasi asam 2 M. Gambar 2 menyajikan pengaruh suhu pada pelindian zirkon menggunakan HCl dan  $H_2SO_4$ . Perubahan suhu dari suhu ruangan menjadi 100 °C meningkatkan pemungutan zirkonium dari 13% menjadi 24% untuk reagen pelindian  $H_2SO_4$ . Sedangkan untuk reagen pelindian HCl, pemungutan zirkonium meningkat menjadi 44%. Meningkatkan suhu lebih lanjut dalam proses pelindian akan menurunkan hasil pemungutan zirkonium [16], hal ini mungkin disebabkan karena terjadinya presipitasi oksida hidro dari zirkonium [23]. Fenomena yang sama juga diamati pada logam transisi lain seperti nikel [24] dan titanium [16].

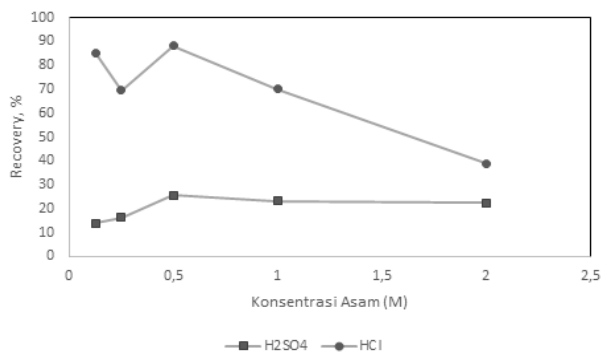


Gambar 2. Pengaruh suhu pada pelindian menggunakan HCl dan  $H_2SO_4$

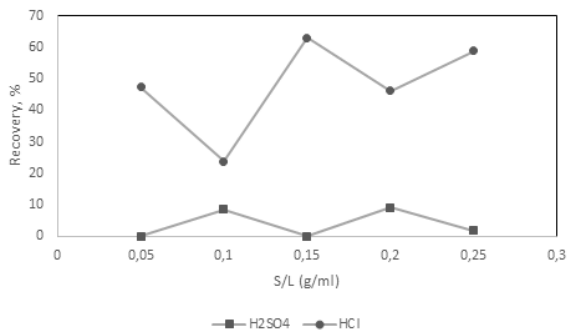
#### 3.2.2 Pengaruh Konsentrasi

Konsentrasi asam sebagai reagen pelindian merupakan parameter yang sangat berpengaruh dalam proses pelindian mineral [25]. Pengaruh konsentrasi asam terhadap hasil *recovery* zirkon dipelajari pada rentang konsentrasi asam antara 0,125 M-2 M pada suhu 80 °C. Penggunaan HCl dan  $H_2SO_4$  sebagai reagen pelindian juga dibandingkan dalam penelitian ini. Hasil yang diperoleh untuk pemungutan Zr (*Zr recovery*) karena pengaruh konsentrasi asam menggunakan HCl dan  $H_2SO_4$  dapat dilihat pada Gambar 3. Pemungutan zirkon meningkat seiring dengan kenaikan konsentrasi asam pada pelindian menggunakan  $H_2SO_4$ . Meningkatkan konsentrasi asam dari 0,125 M menjadi 2 M, pemungutan zirkonium meningkat dari 14% menjadi 22%. Hal ini dikarenakan peningkatan konsentrasi reaktan meningkatkan laju kecepatan reaksi pelindian [16]. Namun hal serupa tidak berlaku untuk pemungutan zirkonium menggunakan HCl. Dengan meningkatkan konsentrasi asam pemungutan zirkonium cenderung semakin turun,

hal ini dapat dikaitkan dengan pembentukan silika (aspek *gel*). *Gel* ini mengganggu proses filtrasi dan dapat dihindari dengan menggunakan konsentrasi HCl yang rendah selama proses pelindian zirkonium menggunakan HCl [17]. Selain itu HCl lebih selektif terhadap senyawa-senyawa lain hasil produk alkali fusi (Ti dan logam tanah jarang) dibandingkan dengan Zr. Dari penelitian Prameswara, dkk., [19], [26] pemungutan senyawa Ti dan logam tanah jarang memiliki kecenderungan meningkat dengan meningkatnya konsentrasi HCl.



Gambar 3. Pengaruh konsentrasi HCl dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pada pelindian zirkonium suhu 80 °C



Gambar 4. Pengaruh rasio padat-cair pada pelindian zirkonium menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan HCl

### 3.2.3 Pengaruh Padatan/Cairan

Efek rasio padat cair dalam kisaran 0,05-0,25 g/ml telah dipelajari pada 80 °C, konsentrasi asam awal 2M dan waktu pelindian 60 menit. Dalam reaksi kimia cair dan padat, rasio cair-padatan merupakan salah satu faktor penting. Diketahui bahwa rasio padatan dengan cairan yang lebih rendah dapat mengurangi viskositas campuran sehingga dapat meningkatkan laju perpindahan massa antara padatan dan cairan [27]. Gambar 4 menyajikan pengaruh rasio padatan-cairan pada pelindian zirkonium menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan HCl. Hasil menunjukkan bahwa tidak terjadi peningkatan nilai pemungutan secara signifikan untuk rasio padatan - cairan yang berbeda. Hasil ekstraksi zirkonium ini menunjukkan bahwa difusi

eksternal reagen pelindian dapat memenuhi kebutuhan reaksi pelindian di bawah rasio cairan-padatan ini. Sehingga dapat disimpulkan bahwa proses pelindian zirkonium dikendalikan oleh difusi internal atau laju reaksi kimia [27]. Dari hasil pelindian zirkonium menggunakan HCl atau H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, hasil pelindian maksimum mencapai 63%.

## 4. KESIMPULAN

Dari hasil percobaan dapat diperoleh kesimpulan bahwa konsentrasi asam, perbandingan padatan dan cairan serta suhu berpengaruh terhadap proses pelindian. Semakin tinggi konsentrasi asam yang digunakan, mengakibatkan presentase pemungutan zirkonium semakin menurun. Hal ini disebabkan karena terbentuknya *gel* silika yang mengganggu proses filtrasi, sehingga menambah jumlah residu dalam proses pelindian. HCl memberikan hasil yang lebih baik sebagai reagen pelindi dibandingkan dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Kondisi optimum proses pelindian diperoleh dengan reagen pelindi berupa HCl dengan konsentrasi sebesar 0,5 M, perbandingan padatan dan cairan 0,15g/mL, dan suhu operasi pada 100 °C.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Direktorat Jendral Penguatan Riset dan Pengembangan, Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi yang telah memberikan bantuan dana penelitian dalam program PDD (2898/UN1.DITLIT/DIT-LIT/LT/2019). Iga Trisnawati menghargai dukungan keuangan dari Beasiswa Saintek-Kemenristek/BRIN

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] E. Schoenberger, "Environmentally sustainable mining: The case of tailings storage facilities," *Resour. Policy*, vol. 49, pp. 119–128, 2016.
- [2] J. Zhai, H. Wang, P. Chen, Y. Hu, dan W. Sun, "Recycling of iron and titanium resources from early tailings: From fundamental work to industrial application," *Chemosphere*, vol. 242, pp. 125178, 2020.
- [3] Z. Bian, X. Miao, S. Lei, S. E. Chen, W. Wang, dan S. Struthers, "The challenges of reusing mining and mineral-processing wastes," *Science*, vol. 337, no. 6095, pp. 702–703, 2012.
- [4] L. Wang, B. Ji, Y. Hu, R. Liu, dan W. Sun, "A review on in situ phytoremediation of mine tailings," *Chemosphere*, vol. 184, pp.

- 594–600, 2017.
- [5] M. J. Khan dan D. L. Jones, “Effect of composts, lime and diammonium phosphate on the phytoavailability of heavy metals in a copper mine tailing soil,” *Pedosph. An Int. J.*, vol. 19, no. 5, pp. 631–641, 2009.
- [6] L. Raghupathy dan A. Chaturvedi, “Secondary resources and recycling in developing economies,” *Sci. Total Environ.*, vol. 461–462, pp. 830–834, 2013.
- [7] X. Lyu, G. Yao, Z. Wang, Q. Wang, dan L. Li, “Hydration kinetics and properties of cement blended with mechanically activated gold mine tailings,” *Thermochim. Acta*, vol. 683, pp. 178457, 2020.
- [8] B. Bagheri, J. Vazifeh Mehrabani, dan S. Farrokhpay, “Recovery of sphalerite from a high zinc grade tailing,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 381, pp. 120946, 2020.
- [9] G. T. Munive, M. A. Encinas, M. M. Salazar Campoy, V. E. Álvarez, V. M. Vazquez, dan D. C. Choque, “Leaching gold and silver with an alternative system, glycine: Thiosulfate from mineral tailings,” *Jom*, 2019. DOI : 10.1007/s11837-019-03652-z.
- [10] X. L. Yu, L. Bai, Q. C. Wang, J. Liu, M. Y. Chi, dan Z. C. Wang, “Recovery of rare earths, niobium, and thorium from the tailings of giant bayan obo ore in china,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 43, no. 3, pp. 485–493, 2012.
- [11] C. H. V. G. K. Murty, R. Upadhyay, dan S. Asokan, “Recovery of zircon from Sattankulam deposit in India-problems and prospects,” *6th Int. Heavy Miner. Conf. ‘Back to Basics’*, pp. 69–74, 2007.
- [12] R. K. Biswas, M. A. Habib, A. K. Karmakar, dan M. R. Islam, “A novel method for processing of Bangladeshi zircon: Part I: Baking, and fusion with NaOH,” *Hydrometallurgy*, vol. 103, no. 1–4, pp. 124–129, 2010.
- [13] S. Srikanth, V. L. Devi, dan R. Kumar, “Unfolding the complexities of mechanical activation assisted alkali leaching of zircon (ZrSiO<sub>4</sub>),” *Hydrometallurgy*, vol. 165, pp. 125–136, 2016.
- [14] T. Suseno, “Analisis prospek pasir zirkon Indonesia di pasar dunia,” *Teknol. Miner. dan Batubara*, vol. 11, no. 1, pp. 61–77, 2015.
- [15] H. Poernomo, D. Biyantoro, dan M. V. Purwani, “Kajian konsep teknologi pengolahan pasir zirkon lokal yang mengandung monasit, senotim, dan ilmenit,” *Eksplorium*, vol. 37, no. 2, pp. 73–88, 2016.
- [16] T. Makanyire, A. Jha, dan S. Sutcliffe, “A kinetic analysis of acid leaching of niobium and zirconium from titania waste residue stream: An energy efficient methodology for the reclamation of metal values,” *Energy Technol. 2015 Carbon Dioxide Manag. Other Technol.*, pp. 115–122, 2016.
- [17] R. J. F. Da Silva, A. J. B. Dutra, dan J. C. Afonso, “Alkali fusion followed by a two-step leaching of a Brazilian zircon concentrate,” *Hydrometallurgy*, vol. 117–118, pp. 93–100, 2012.
- [18] I. Trisnawati, G. Prameswara, P. Mulyono, A. Prasetya, dan H. T. B. M. Petrus, “Sulfuric acid leaching of heavy rare earth elements (HREEs) from Indonesian zircon tailing,” *Int. J. Technol.*, vol. 11, no. 4, pp. 804–816, 2020.
- [19] G. Prameswara, I. Trisnawati, H. Poernomo, P. Mulyono, A. Prasetya, dan H. T. B. M. Petrus, “Kinetics of yttrium dissolution from alkaline fusion on zircon tailings,” *Mining, Metall. Explor.*, vol. 37, no. 4, pp. 1297–1305, 2020.
- [20] R. Subagja, A. Royani, dan P. Prasetyo, “Pengaruh penambahan NaOH, temperatur dan waktu terhadap pembentukan fasa natrium titanat dan natrium ferit pada proses pemanggangan ilmenit Bangka,” *Metalurgi*, vol. 27, pp. 241–249, 2012.
- [21] A. Sari, J. Kimia, F. Matematika, dan P. Alam, “Studi pengaruh dekomposisi pasir besi dengan NaOH terhadap pemisahan titanium,” *J. Sains dan Seni Pomits*, pp. 0–6, 2003.
- [22] R. K. Biswas, M. A. Habib, dan M. R. Islam, “A novel method for processing of Bangladeshi zircon: Part II: Leaching of zircon-caustic fused mass by hydrochloric acid,” *Hydrometallurgy*, vol. 103, no. 1–4, pp. 130–135, 2010.
- [23] G. L. J. P. da Silva, M. L. C. P. da Silva, dan T. Caetano, “Preparation and characterization of hydrous zirconium oxide formed by homogeneous precipitation,” *Mater. Res.*, vol. 5, no. 2, pp. 149–153, 2002.
- [24] A. S. Madeja, “Kinetics of Mo, Ni, V and Al leaching from a spent hydrodesulphurization catalyst in a



- solution containing oxalic acid and hydrogen peroxide,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 2–3, pp. 2157–2161, 2011.
- [25] H. S. E. A. Gustiana, I. M. Bendiyasa, H. T. B. M. Petrus, F. R. Mufakhir, dan W. Astuti, “Pelindian nikel dari bijih limonit low-grade Pomalaa menggunakan pelarut asam asetat,” *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Kejuangan*, pp. 1–7, 2018.
- [26] G. Prameswara, P. Mulyono, A. Prasetya, H. Poernomo, dan I. Trisnawati, “Ekstraksi logam tanah jarang (LTJ) dan logam berharga hasil fusi alkali tailing zirkon,” *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Kejuangan*, pp. 1–7, 2019.
- [27] Y. Huang, Z. Dou, T. Zhang, dan J. Liu, “Leaching kinetics of rare earth elements and fluoride from mixed rare earth concentrate after roasting with calcium hydroxide and sodium hydroxide,” *Hydrometallurgy*, vol. 173, pp. 15–21, 2017.



## SINTESIS MATERIAL IMPLAN BIOKOMPOSIT PLA-ABS-Mg : SIFAT MEKANIK, MIKROSTRUKTUR, DAN PERILAKU ELEKTROKIMIA

Aprilia Erryani<sup>a</sup>, Yulianti<sup>b</sup>, Yudi Nugraha Thaha<sup>a</sup>, Franciska Pramuji Lestari<sup>a</sup>,  
Adi Noer Syahid<sup>a</sup>, Rahma Nisa Hakim<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Pusat Penelitian Metalurgi dan Material - LIPI

Gedung 470 Kawasan Puspiptek Serpong, Indonesia 15310

<sup>b</sup>Teknik Metalurgi, Universitas Teknologi Sumbawa

Jl. Olat Maras, Batu Alang, Nusa Tenggara Barat, Indonesia

\*E-mail: apri001@lipi.go.id

Masuk Tanggal :16-08-2020, revisi tanggal:16-08-2020, diterima untuk diterbitkan tanggal : 25-11-2020

### Abstrak

Pada penelitian ini telah dilakukan pembuatan implan yang dapat diserap oleh tubuh dengan material polimer logam komposit. PLA/ABS/Mg (polylactic acid/acrylonitrile butadiene styrene/magnesium) dibuat dengan menggunakan metode *solvent casting* dengan tiga komposisi PLA:ABS yakni 70:30, 60:40, 80:20 dengan komposisi Mg masing-masing 5%, 10% dan 15%. Komposit logam polimer kemudian dilarutkan dengan kloroform sebanyak 17 ml sehingga mendapatkan sampel berbentuk film. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui variasi optimal PLA/ABS terhadap karakteristik mekanik, morfologi, perilaku elektrokimia dengan adanya penambahan Mg. Hasil karakterisasi mekanik menggunakan uji tarik dengan komposisi PLA:ABS 80:20 pada variasi Mg 10% dan 15% menunjukkan hasil yang optimal, sehingga Mg terbukti meningkatkan sifat mekanik dari PLA. Semakin banyak penambahan Mg pada polimer menunjukkan peningkatan nilai kekerasan vicker's pada polimer logam komposit. Spektrum impedansi direkam pada potensi sirkuit terbuka. Terlihat bahwa resistansi pemindahan muatan berubah secara signifikan dengan meningkatnya kandungan Mg pada komposit. Magnesium terdistribusi secara homogen pada komposit PLA-ABS. Perubahan  $R_{ct}$  (tahanan transfer muatan) mengalami perubahan perilaku korosi komposit PLA-ABS, semakin tinggi konsentrasi Mg pada matriks PLA-ABS maka Mg cenderung semakin mudah terkorosi karena sifat Mg yang mudah terkorosi.

**Kata Kunci:** PLA, ABS, Mg, material implan, biokomposit

### Abstract

*In this study, implants that can be absorbed by the body with metal composite polymer materials have been developed. Polymer polylactic acid-acrylonitrile/butadiene-styrene/magnesium (PLA/ABS/Mg) was built using a three-composition solvent casting process. The PLA: ABS ratio was 70:30, 60:40, 80:20 with different Mg values of 5, 10, and 15 %. All the compositions were dissolved with 17 mL of chloroform to produce a sample in film form. The goal of this study is to determine the optimum variation of PLA/ABS in mechanical, morphological, and electrochemical activity with the addition of Mg. Characterization of mechanical properties using the tensile test, the PLA: ABS composition of 80:20 at 10% and 15% of the Mg variations showed optimal results. Mg has been shown to improve the mechanical properties of PLA. In addition to the polymer, Mg showed an increase in the hardness of Vicker's in the composite metal-polymer. The impedance spectrum is recorded at the potential of the open circuit. It can be shown that the load transfer resistance changes dramatically with an increase in the Mg content of the composites. The Mg was evenly distributed in the PLA-ABS composite. The improvement in  $R_{ct}$  (charge transfer resistance) indicates a change in PLA-ABS composites corrosion: the higher the Mg concentration in the PLA-ABS matrix, the more likely Mg to be eroded the easily corroded nature of Mg.*

**Keywords:** PLA, ABS, Mg, implant material, biocomposite

## 1. PENDAHULUAN

Beberapa komponen biomedis, seperti sendi buatan, implan, dan *drug delivery system* membutuhkan penggunaan material yang memiliki sifat biokompatibilitas (*biocompatible*) dan mudah terurai (*biodegradable*) sehingga diperlukan pengembangan biomaterial baru agar dapat digunakan untuk aplikasi tersebut [1]-[2]. Salah satu karakteristik yang diinginkan adalah kemampuan suatu material untuk bisa terurai secara langsung dalam tubuh manusia untuk menghindari operasi pengangkatan kedua, dan mengurangi risiko peradangan lokal yang mungkin muncul setelah penanaman jangka panjang dari implan yang bersifat permanen [3]. Biokompatibilitas material sangat penting untuk menghindari reaksi inflamasi dan respon sitotoksik pada tubuh. Dengan implan logam, biokompatibilitas sulit dicapai karena sifat logam yang korosif. Selain itu, logam menunjukkan sifat mekanik yang tidak sebanding dengan jaringan alami sehingga sifat mekaniknya perlu diubah. Untuk memperoleh sifat mekanik yang diinginkan, komposit merupakan salah satu material yang bisa dipilih [4]-[6].

Ketika partikel (serpihan atau bubuk) dari material penguat tertanam dalam matriks, terbentuklah jenis komposit partikel, jenis lainnya adalah komposit yang diperkuat oleh serat dan komposit laminar [4]. Dalam penelitian ini komposit yang diperkuat partikulat telah dikembangkan dengan menambahkan partikel logam dalam matriks polimer. Polimer digunakan sebagai material dengan matriks karena ringan, lebih ekonomis, mudah diproses, tersedia secara luas dan ramah lingkungan. Jenis matriks polimer dan interaksinya dengan material penguat yang digunakan sangat mempengaruhi sifat fisik dan mekanik komposit [5]-[6].

PLA (*polylactic acid*) adalah salah satu material polimer yang memiliki sifat biologis dan sangat serbaguna bila diaplikasikan secara komersial. Namun, sifat mekanik PLA murni tidak dapat memenuhi persyaratan untuk menjadi material implan sehingga perlu material pengisi yang dapat meningkatkan sifatnya agar layak menjadi sebuah material implan [7].

PLA merupakan jenis polimer yang dapat terurai (*biodegradable*), termoplastik dan poliester alifatik yang terbuat dari bahan-bahan terbarukan seperti pati jagung atau tanaman tebu. Akan tetapi PLA mempunyai beberapa kekurangan seperti kristalinitas rendah, deformasi termal rendah, dan mudah rapuh [8]. Oleh karena itu, pencampuran PLA dengan polimer lain adalah metode yang paling praktis

dan ekonomis untuk meningkatkan sifat dari PLA. Salah satu polimer yang digunakan yakni ABS (*acrylonitrile-butadiene-styrene*) yaitu untuk menguatkan PLA karena sifatnya yang sangat baik seperti ketangguhan tinggi, kekakuan, stabilitas panas yang baik dan ketahanan korosi yang baik. Ini juga efektif, tahan lama dan koefisien perpindahan panas yang rendah, sehingga mudah untuk mencetak produk dengan stabilitas dimensi yang baik. Keunggulan ini membuat ABS dan PLA sangat cocok untuk digunakan dalam aplikasi implan [9].

Beberapa penelitian telah dilakukan mengenai penggunaan material yang melepaskan ion bioaktif seperti  $Zn^{2+}$ ,  $Si^{4+}$  dan  $Mg^{2+}$  untuk regenerasi jaringan pada area yang mengalami kerusakan dalam tubuh manusia [13]-[15]. Ion  $Mg^{2+}$  memiliki kelebihan tersendiri karena sangat penting dalam metabolisme pada tubuh manusia, seperti sintesis protein, fungsi otot, sistem saraf dan kekebalan [10]-[11]. Beberapa riset menunjukkan bahwa ion  $Mg^{2+}$  meningkatkan pembaruan jaringan kulit, meningkatkan fungsi pelindung kulit, meningkatkan hidrasi kulit, dan mengatur proliferasi dan diferensiasi epiderma [12]-[13]. Selain itu, ion  $Mg^{2+}$  yang dilepaskan memberikan respons biologis yang sangat baik dan mendorong pembentukan kolagen pada luka kulit [14]. Keunggulan ini memberikan peluang yang menjanjikan untuk penggunaan Mg sebagai biomaterial regenerasi jaringan, material implan dan *drug delivery system*.

Penambahan logam Mg pada polimer selain karena manfaat ion yang dihasilkan juga memiliki sifat-sifat yang dapat terurai secara alami di dalam tubuh. Kehadiran Mg pada komposit juga dapat meningkatkan sifat mekanik polimer dan dengan adanya polimer dapat mengendalikan laju degradasi Mg. Selain untuk meningkatkan sifat mekanik Mg, polimer juga dapat meningkatkan sifat kekuatan mulur (*creep*) dan biokompatibilitas dari Mg [15].

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui variasi optimal PLA/ABS terhadap karakteristik sifat mekanik, morfologi dan karakteristik elektrokimia dengan variasi penambahan Mg.

## 2. PROSEDUR PERCOBAAN

### 2.1 Persiapan Material

Bahan dasar pada penelitian ini adalah PLA/ABS/Mg (*polylactic acid/acrylonitrile-butadiene-styrene/magnesium*) dengan pemberian variasi pada komposisinya. Serbuk Mg dilakukan penggerusan terlebih dahulu dengan mortar selama 15 menit. Pelet PLA-ABS dicampur

dengan serbuk Mg akan dilarutkan dengan kloroform dan dengan menggunakan metode *solvent casing* untuk mendapatkan sampel uji berbentuk film. Pelet PLA, ABS dan serbuk Mg dengan komposisi yang telah ditentukan kemudian ditimbang dan diberi kodefikasi. Berat total sampel sebesar 5 gram dengan komposisi ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi material komposit dengan variasi Mg pada perbandingan PLA:ABS = 70:30

Komposisi Material (PLA:ABS)Mg	Berat Serbuk (gram)		
	PLA	ABS	Mg
(70:30) 5%	3,325	1,425	0,25
(70:30)10%	3,325	1,425	0,5
(70:30)15%	3,325	1,425	0,75

Tabel Error! No text of specified style in document.. Komposisi material komposit dengan variasi Mg pada perbandingan PLA:ABS = 60:40

Komposisi Material (PLA:ABS)Mg	Berat Serbuk (gram)		
	PLA	ABS	Mg
(60:40) 5%	2,7	1,8	0,25
(60:40)10%	2,7	1,8	0,5
(60:40)15%	2,7	1,8	0,75

Tabel 2. Komposisi material komposit dengan variasi Mg pada perbandingan PLA:ABS = 80:20

Komposisi Material (PLA:ABS)Mg	Berat Serbuk (gram)		
	PLA	ABS	Mg
(80:20) 5%	3,4	0,85	0,25
(80:20) 10%	3,4	0,85	0,5
(80:20)15%	3,4	0,85	0,75

Pencampuran material dilakukan dengan melarutkan pelet PLA dan ABS menggunakan larutan cloroform sebanyak 20 ml selama 2 jam 30 menit, kemudian serbuk Mg ditambahkan dan diaduk hingga menjadi pasta/mengental. Pasta yang sudah mengental kemudian dicetak. Sampel hasil cetak kemudian dikarakterisasi untuk mengetahui karakteristik sifat mekanik, morfologi struktur mikro dan kestabilan dalam larutan elektrokimia.

## 2.2 Uji Tarik

Uji tarik dilakukan dengan alat Tinius Olsen menggunakan standar ASTM E8 untuk memperoleh nilai kuat luluh (*yield strength*), dan kuat tarik maksimum (*ultimate tensile strength*).

## 2.3 Uji Kekerasan

Uji kekerasan komposit secara mikro menggunakan metode vicker's (merk HM-200 Mitutoyo) dengan pembebanan 0,01N dan waktu pembebanan selama 5 detik.

## 2.4 SEM

Untuk melihat struktur topografi permukaan, ukuran butiran, dan cacat struktural pada komposit diamati dengan menggunakan SEM (*scanning electron microscope*) merk JEOL JSM6390A. SEM juga didukung dengan EDS (*energy dispersive spectroscopy*) dan *mapping* untuk mengetahui sebaran logam magnesium pada komposit. Sampel komposit sebelum diuji, dilakukan *mounting* dan diampelas permukaannya hingga halus menggunakan amplas ukuran 1200.

## 2.5 EIS

EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*) digunakan untuk melihat perilaku elektrokimia biokomposit PLA/ABS/Mg. Pengujian EIS dilakukan menggunakan alat Metrohm Autolab PGSTAT 302N dengan software NOVA 2.0. Perilaku elektrokimia diukur dari grafik Nyquist yang diplot dari Z real dan Z imajiner dan diukur pada frekuensi 0,1Hz – 0,1 MHz.

# 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

## 3.1 Analisis Kekuatan Tarik

Nilai hasil uji tarik komposit dengan perbandingan polimer PLA/ABS sebesar 70:30, 60:40, 80:20 dengan penambahan Mg sebesar (%berat) 5, 10 dan 15 ditunjukkan pada Tabel 4, sedangkan kurva tegangan vs regangan dapat dilihat pada Gambar 1(a)-(c).

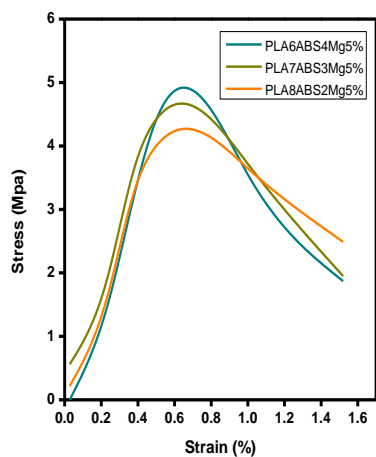
Tabel 4. Nilai kuat tarik komposisi PLA dan ABS dengan penambahan Mg (%berat)

PLA-ABS-Mg	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_U$ (MPa)	$\sigma_f$ (MPa)	E (MPa)	e (%)
60-40-5	3,60	4,45	1,95	900	1,23
70-30-5	4,17	5,47	1,87	706	0,59
80-20-5	3,24	4,03	1,49	1130	2,38
60-40-10	3,25	4,13	2,65	959	2,14
70-30-10	3,00	5,33	1,90	109	4,92
80-20-10	4,47	5,25	3,30	918	1,77
60-40-15	4,59	6,30	2,82	784	0,63
70-30-15	4,23	6,70	2,83	971	1,68
80-20-15	4,59	6,30	2,80	816	1,71

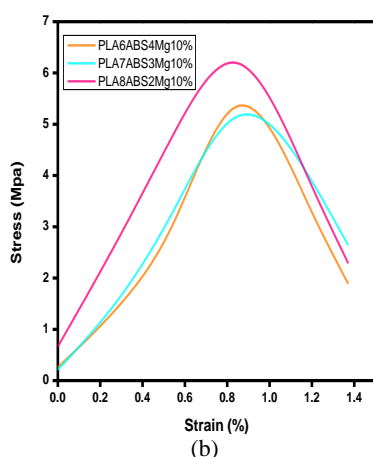
Pada kurva tegangan vs regangan dalam Gambar 1(a)-1(c) terlihat bahwa tren linier melebihi nilai 3-4 MPa untuk penambahan 5 dan 10%berat Mg, sedangkan dengan penambahan 15%berat Mg tren linier meningkat melebihi nilai 4 MPa, dimana nilai kekuatan luluh tertinggi ( $\sigma_y$ ) dihasilkan pada komposisi PLA60/ABS40/Mg15 dan PLA80/ABS20/Mg15 dengan nilai kekuatan luluh sebesar 4,59 MPa (Tabel 4). Kondisi ini juga membuktikan bahwa kekuatan komposisi PLA/ABS meningkat seiring dengan bertambahnya penambahan Mg dalam paduan.

Tren linier pada Gambar 1(a)-1(c) kemudian berubah secara signifikan dalam tahapan yang

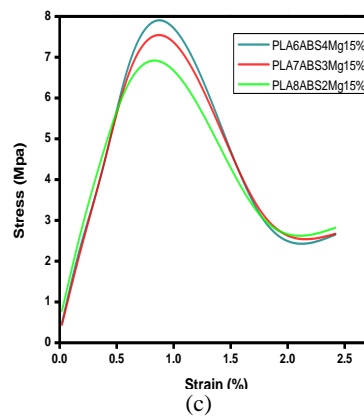
berbeda untuk setiap komposisi komposit saat kekuatan tarik maksimum tercapai ( $\sigma_U$ ). Kekuatan tarik maksimum tertinggi ( $\sigma_U$ ) diperoleh pada komposisi PLA70/ABS30/Mg15 yaitu sebesar 6,7 MPa dan Young Modulus sebesar 971 MPa, serta menghasilkan elongasi cukup tinggi yaitu 1,68% dengan mulur sampai dengan putus sepanjang 10,1 mm. Komposisi PLA80/ABS20/Mg5 menghasilkan kekuatan tarik maksimum terendah yaitu 4,03 MPa dan Young Modulus sebesar 1130 MPa serta menghasilkan elongasi cukup tinggi sebesar 2,38% dengan mulur sampai dengan putus sepanjang 7,3 mm (Gambar 1(c) dan Tabel 4). Komposisi ini memiliki tingkat kekakuan paling tinggi dengan keuletan yang cukup baik karena kandungan PLA cukup besar yaitu 80 %berat [16].



(a)



(b)



Gambar 1. Kurva tegangan vs regangan dari komposisi PLA-ABS dengan penambahan Mg (%berat) sebesar; (a) 5, (b) 10, dan (c) 15

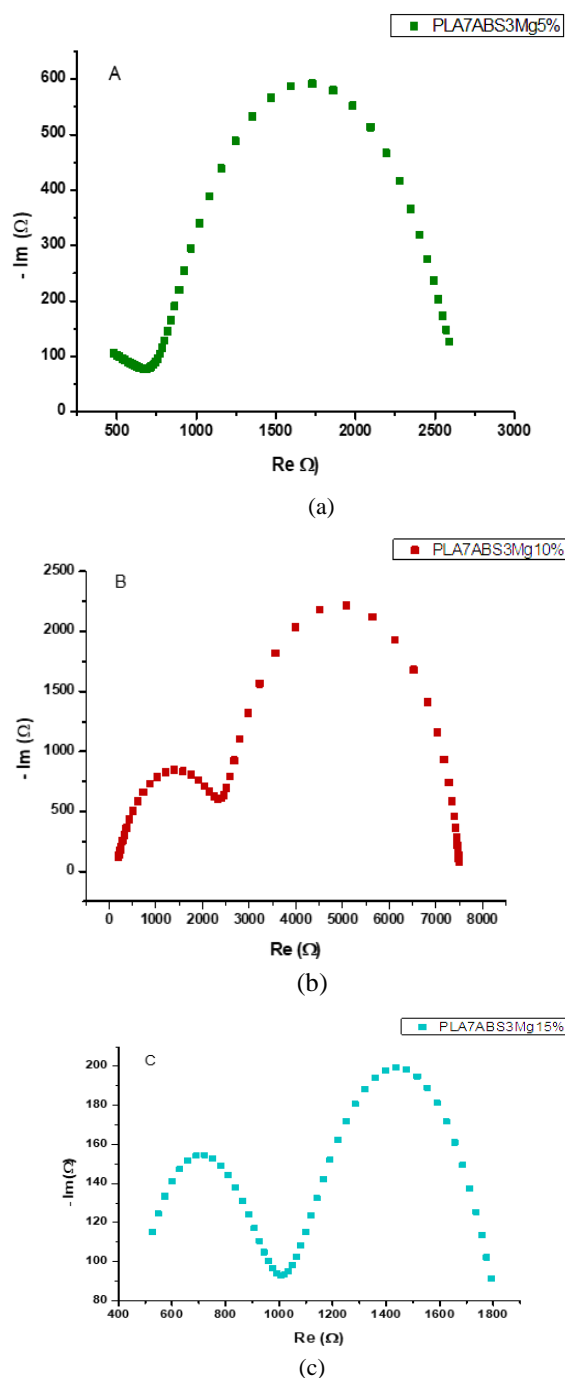
Dari Gambar 1(a)-1(c) dan Tabel 4, dapat disimpulkan bahwa semakin banyak variasi Mg yang ditambahkan maka akan meningkatkan kekuatan tarik maksimum komposisi PLA/ABS/Mg. Dalam penelitian paduan magnesium kekuatan tinggi (AZ31) yang diperkuat komposit PLA untuk aplikasi potensial fiksasi fraktur tulang dengan proses injeksi plastik pada batang Mg, menunjukkan bahwa komposit memiliki kekuatan tarik maksimum yang lebih tinggi bila dibandingkan PLA murni. Hal ini menunjukkan bahwa lapisan MgO memainkan peran yang sangat penting dalam meningkatkan sifat mekanik komposit pada penelitian tersebut. Caranya adalah dengan meningkatkan adhesi antarmuka antara Mg dan PLA melalui ikatan mekanis yang lebih tinggi berupa penahan secara mikro serta ikatan kimia dengan atom H dan O antara PLA dan lapisan MgO [17].

### 3.2 Analisis Korosi dengan EIS

Dalam penelitian ini spektrokopi impedansi diukur sebagai fungsi frekuensi untuk melakukan analisis perilaku elektrokimia polimer logam komposit. *Nyquist* plot digunakan untuk memperoleh perilaku elektrokimia dari komposit PLA/ABS/Mg. Plot *Nyquist* diperoleh dari nilai real ( $Z'$ ) dan nilai imajiner ( $Z''$ ) yang didapat dari hasil respon komposit PLA/ABS/Mg terhadap larutan elektrolit dengan rentan frekuensi yang diberikan [18].

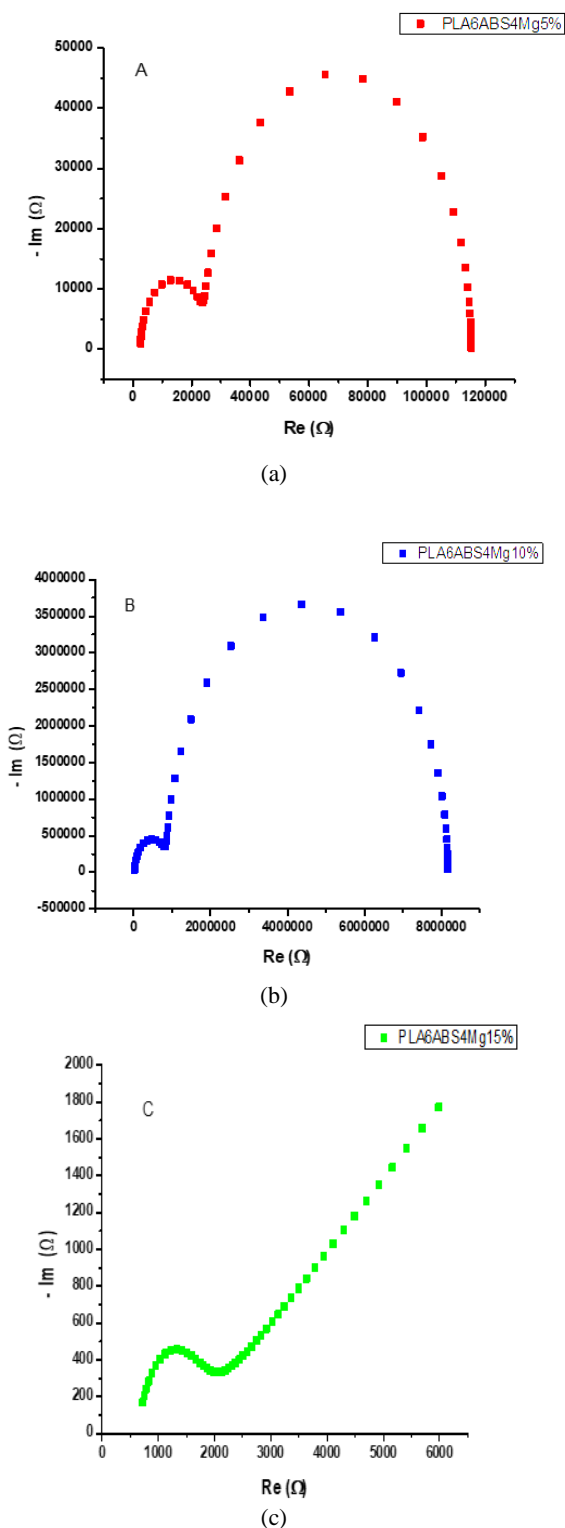
Hasil pengujian EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*) pada komposit PLA70/ABS 30 dengan variasi Mg (%berat) 5, 10 dan 15 dapat dilihat pada hasil plot *Nyquist* (Gambar 2). Pada grafik *Nyquist* diperoleh 2 *semi circle* dimana *semi circle* yg pertama menunjukkan transfer masa dan *semi circle* kedua menunjukkan transfer muatan. Semakin

banyak jumlah Mg pada komposit maka pola *semi circle* yang pertama semakin besar, artinya transfer massa semakin besar. Dengan pola seperti ini, semakin banyak jumlah Mg pada komposit maka semakin mudah material itu terkorosi.



Gambar 2. Grafik Nyquist material komposit dengan perbandingan PLA70 ABS30 dan penambahan Mg (%berat); (a) 5, (b) 10, dan (c) 15

Hasil pengujian EIS pada komposit PLA60/ABS40 dengan variasi Mg (%berat) 5, 10 dan 15 dapat dilihat pada Gambar 3. Plot *Nyquist* yang terbentuk hampir sama dengan perbandingan polimer PLA70/ABS30, dimana perubahan grafik lebih dipengaruhi dengan penambahan partikel Mg.



Gambar 3. Grafik Nyquist material komposit dengan perbandingan PLA60 ABS40 dan penambahan Mg (%berat); (a) 5, (b) 10, dan (c) 15

Pola *semi-circle* merupakan adanya hambatan elektrolit yang terjadi karena terbentuknya reaksi elektrokimia dalam elektrolit tersebut sehingga antara elektrolit dan permukaan material aktif akan membentuk lapisan ganda (*double-layer*). Sedangkan pola *straight line* merupakan proses difusi ion ke dalam *bulk*

material elektroda atau biasa disebut difusi *warburg*.

Titik awal dari pola *semi-circle* yaitu hambatan elektrolit ( $Z_{Real}$ ). Jarak dari titik Re ke titik akhir pola *semi-circle* disebut hambatan *charge-transfer* [19]. Hambatan *charge-transfer* menentukan nilai elektrokimia dari komposit PLA60/ABS40/Mg15 terlihat meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa semakin sempit pola yang dihasilkan maka reaktivitasnya semakin besar, sedangkan nilai impedansi semakin kecil seiring dengan semakin sempitnya pola dari *semi-circle*.

Gambar 4 menunjukkan hasil EIS pada PLA80/ABS20/Mg5-10-15. Sama dengan perbandingan polimer PLA70/ABS30 dan PLA60/ABS40, perubahan pola *semi circle* pada grafik *Nyquist* dipengaruhi oleh penambahan partikel Mg.

Pengujian EIS dilakukan untuk mempelajari perilaku elektrokimia dari komposit PLA ABS Mg. Spektrum impedansi direkam pada potensi sirkuit terbuka. Terlihat bahwa resistansi pemindahan muatan berubah secara signifikan dengan meningkatnya kandungan Mg pada komposit (Gambar 4). Hasil penelitian menunjukkan bahwa Mg terdistribusi secara homogen pada komposit PLA/ABS. Perubahan Rct menunjukkan juga perubahan perilaku korosi komposit PLA/ABS, semakin tinggi konsentrasi Mg pada matriks PLA/ABS maka Mg cenderung semakin mudah terkorosi.

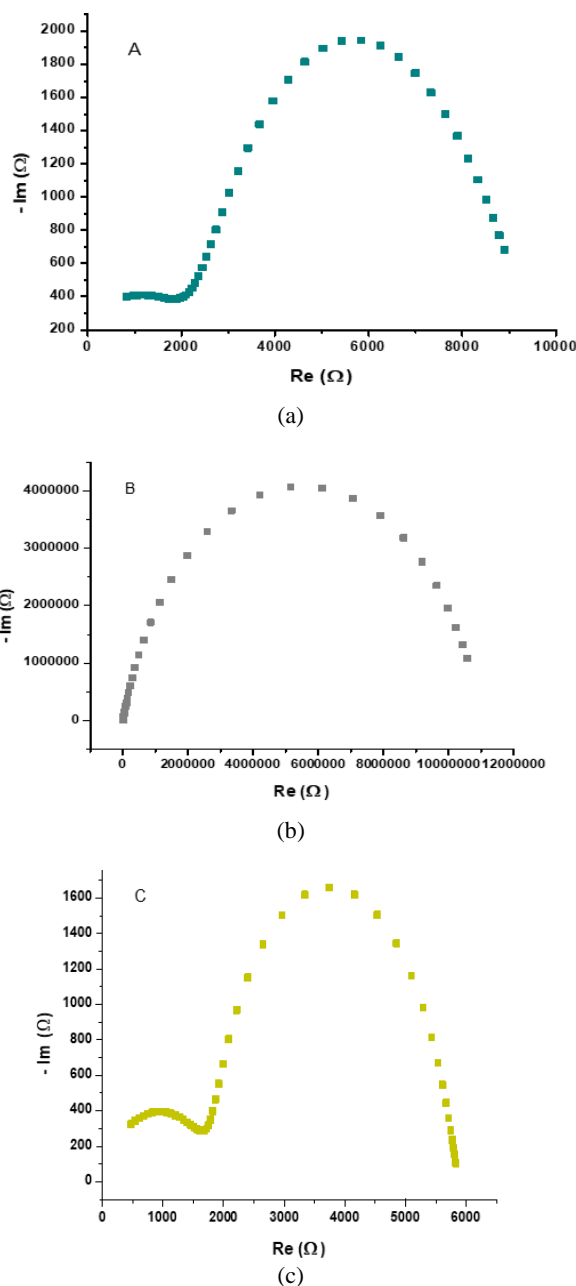
Hubungan spektrum impedansi dengan komposisi PLA/ABS/Mg terlihat pada frekuensi impedansi rendah, lebar setengah lingkaran pada frekuensi rendah cenderung menurun dengan bertambahnya konsentrasi Mg pada komposit. Ini menunjukkan perilaku antarmuka yang berubah secara signifikan antara komposit dan elektrolit.

### 3.3 Analisis Hasil Uji Keras

Nilai hasil uji kekerasan mikro Vicker's PLA70/ABS30, PLA60/ABS40, PLA80/ABS20 dengan masing masing variasi Mg (%berat) sebesar 5, 10 dan 15 dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Hasil uji kekerasan mikro vicker's logam polimer komposit (PLA/ABS/Mg)

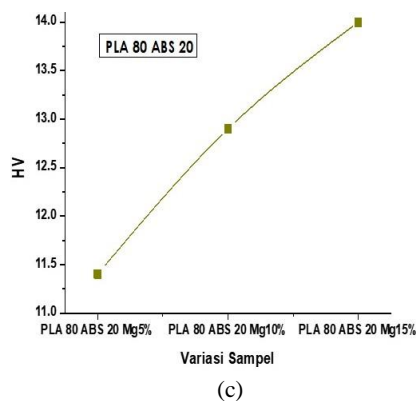
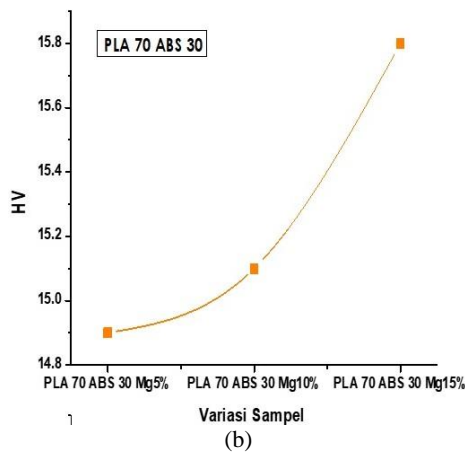
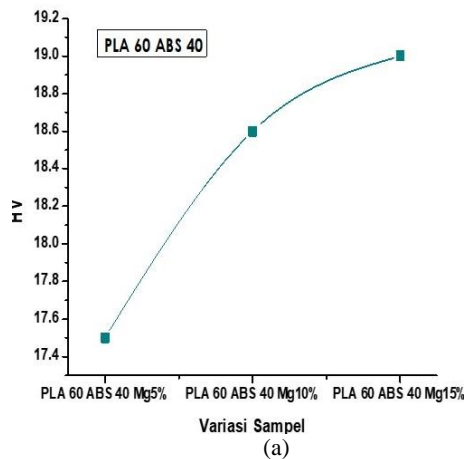
Komposisi Material PLA-ABS-Mg	Kekerasan Mikro (HVN)
70-30-5	14,9
70-30-10	15,1
70-30-15	15,8
60-40-5	17,5
60-40-10	18,6
60-40-15	19,0
80-20-5	11,4
80-20-10	12,9
80-20-15	14,0



Gambar 4. Grafik Nyquist material komposit dengan perbandingan PLA80 ABS20 dan penambahan Mg (%berat); (a) 5, (b) 10, dan (c) 15

Dari data Tabel 5 di atas dibuat grafik antara nilai kekerasan mikro terhadap komposisi (Gambar 7) terlihat nilai kekerasan semakin bertambah besar sebanding dengan jumlah penambahan variasi Mg. Hal ini dikarenakan Mg meningkatkan sifat mekanik dari polimer PLA/ABS[20].

Gambar 5 menunjukkan tingkat kekerasan komposit PLA/ABS/Mg dengan beban yang diberikan sebesar 0,01N. Nilai optimal komposit PLA70/ABS30 pada variasi Mg 15% yakni 15,8 HVN. Sedangkan pada komposit PLA60 ABS40 nilai kekerasan optimal terdapat pada variasi Mg15% dengan nilai 19,0 HVN dan PLA80/ABS20 nilai kekerasan optimum pada variasi 15% Mg yakni 14,0 HVN.



Gambar 5. Hasil uji kekerasan mikro Vicker's polimer logam komposit pada komposisi PLA/ABS; (a) 60:40, (b) 70:30, dan (c) 80:20

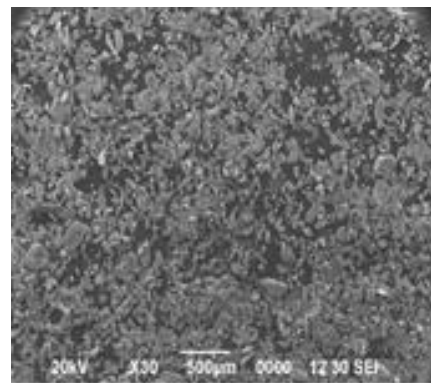
### 3.4 Analisis Hasil SEM

Gambar 8(a)-8(c) menunjukkan foto hasil SEM (*scanning electron microscope*) ukuran dan bentuk serbuk Mg setelah digerus selama 15 menit dengan mortar pada perbesaran foto yang berbeda. Proses penggerusan yang dilakukan selama 15 menit belum cukup membuat ukuran partikel Mg menjadi seragam.

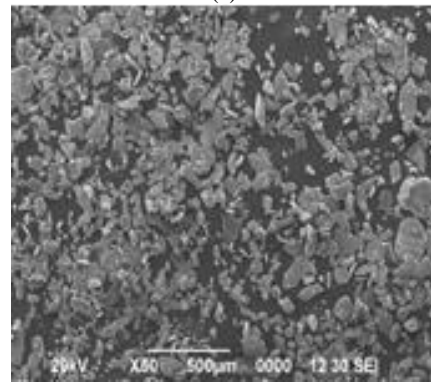
Gambar 9-11 menunjukkan foto hasil SEM dari variasi komposisi PLA/ABS/Mg pada posisi melintang. Hal ini bertujuan untuk melihat apakah partikel Mg sudah terlingkup di dalam matriks polimer. Adanya campuran polimer yang

berbeda, tidak mempengaruhi persebaran partikel Mg pada komposit.

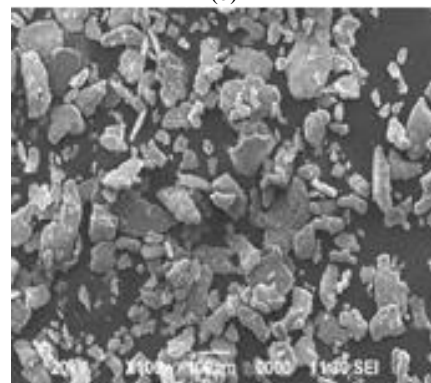
Pada proses pelarutan polimer dengan cloroform, larutan ABS memiliki kekentalan yang lebih tinggi dibanding PLA. Namun setelah dicampur, larutan PLA dan ABS dapat tercampur dengan baik karena sama-sama larut sempurna dalam chloroform. Dengan homogennya pencampuran polimer, proses pencampuran Mg pada komposit dapat tersebar merata. Pada komposit PLA70/ABS30/Mg (Gambar 9), PLA60/ABS40/Mg (Gambar 10) dan komposit PLA80/ABS20/Mg (Gambar 11), sebaran Mg pada komposit sudah cukup merata dan didukung oleh hasil plot *Nyquist* pada EIS yang menunjukkan semakin banyak partikel Mg maka interkoneksi antar partikel semakin naik.



(a)



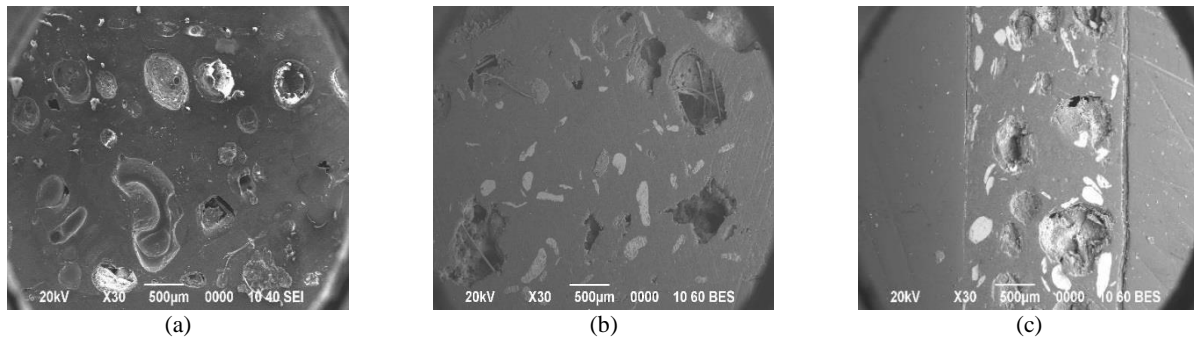
(b)



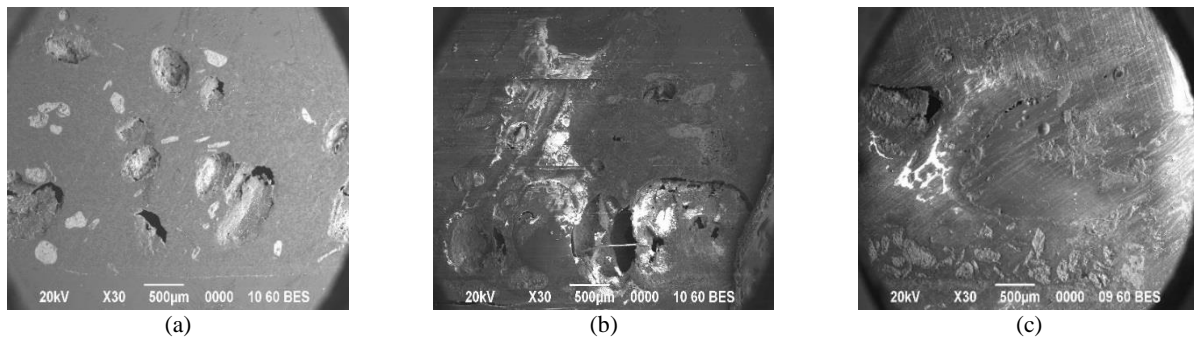
(c)

Gambar 8. Morfologi ukuran serbuk Mg setelah digerus dengan mortar selama 15 menit pada perbesaran foto; (a) 30X, (b) 50X, dan (c) 100X

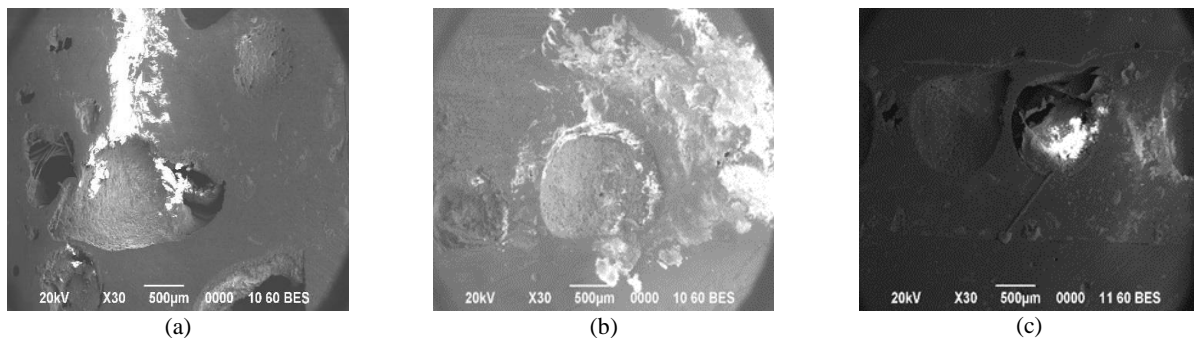




Gambar 9. Struktur mikro komposit PLA70/ABS30 dengan Mg sebesar (%berat); (a) 5, (b) 10, dan (c) 15



Gambar 10. Struktur mikro komposit PLA60/ABS40 dengan Mg sebesar (%berat); (a) 5, (b) 10, dan (c) 15



Gambar 11. Struktur mikro komposit PLA80/ABS20 dengan Mg sebesar (%berat); (a) 5, (b) 10, dan (c) 15

#### 4. KESIMPULAN

Sintesis biokomposit PLA-ABS-Mg telah berhasil dilakukan. Dari hasil karakteristik mekanik diperoleh bahwa pada komposisi PLA:ABS 80:20 pada variasi Mg 10% dan 15% merupakan komposisi dengan hasil yang paling optimal, dimana Mg terbukti dapat meningkatkan sifat mekanik dari komposit. Semakin banyak penambahan persentasi Mg pada polimer menunjukkan peningkatan nilai kekerasannya. Plot *Nyquist* yang dihasilkan menunjukkan sebaran Mg pada komposit sudah homogen. Pola *semi circle* pada setiap penambahan jumlah Mg menunjukkan lebar setengah lingkaran dengan frekuensi rendah cenderung menurun. Semakin banyak jumlah partikel Mg pada komposit maka inter-koneksi antar partikel semakin naik yang akan mengakibatkan laju korosi semakin meningkat. Hasil pengamatan dengan menggunakan SEM (*scanning electron microscope*) menunjukkan partikel Mg sudah terlingkup oleh matriks polimer. Jarak antar

partikel semakin rapat dengan meningkatnya jumlah partikel Mg.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI atas terselenggaranya kegiatan ini. Kontributor utama dalam makalah ilmiah ini adalah Aprilia Erryani.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] S. V Gohil, S. Suhail, J. Rose, T. Vella, dan L. S. Nair, "Polymers and composites for orthopedic applications," Elsevier Inc., 2020.
- [2] E. Göktürk dan H. Erdal, "Biomedical applications of polyglycolic acid (PGA)," vol. 21, no. 6, pp. 1237–1244, 2017. Doi: 10.16984/taufenbilder.283156.
- [3] X. Li, C. L. Chu, L. Liu, X. K. Liu, J. Bai, C. Guo, F. Xue, P. H. Lin, dan P. K. Chu, "Biomaterials biodegradable poly-lactic acid based-composite reinforced

- unidirectionally with high-strength magnesium alloy wires,” vol. 49, pp. 135–144, 2015. Doi: 10.1016/j.biomaterials.2015.01.060.
- [4] X. Li, C. Chu, Y. Wei, C. Qi, J. Bai, C. Guo, F. Xue, P. Lin, dan P. K. Chu, “Acta biomaterialia in vitro degradation kinetics of pure PLA and Mg / PLA composite: Effects of immersion temperature and compression stress,” *Acta Biomater.*, vol. 48, pp. 468–478, 2017. Doi: 10.1016/j.actbio.2016.11.001.
- [5] K. Aoki dan N. Saito, “Biodegradable polymers as drug delivery systems for bone regeneration,” pp. 1–19, 2020. Doi: 10.3390/pharmaceutics12020095.
- [6] F. Bensiamar, B. Olalde, dan S. C. Cifuentes, “Antibacterial effect of novel biodegradable and bioresorbable PLDA / Mg composites,” *Biomed. Mater.*, vol. 12, 015025, 2017. Doi : 10.1088/1748-605X/aa5a14.
- [7] A. F. Montero, M. Lieblisch, J. L. G.-Carrasco, R. Benavente, V. Lorenzo, R. Detsch, A. R. Boccaccini, dan B. Ferrari, “Development of biocompatible and fully bioabsorbable PLA/Mg films for tissue regeneration applications,” *Acta Biomater.*, vol. 98, pp. 114–124, 2019. Doi: 10.1016/j.actbio.2019.05.026.
- [8] C. Zhao, H. Wu, J. Ni, S. Zhang, dan X. Zhang, “Development of PLA/Mg composite for orthopedic implant: Tunable degradation and enhanced mineralization,” *Compos. Sci. Technol.*, 2017. Doi: 10.1016/j.compscitech.2017.04.037.
- [9] M. Ziabka, M. Dziadek, dan E. Menaszek, “Biocompatibility of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) nanocomposites modified with silver nanoparticles,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 11, pp. 1–13, 2018. Doi: 10.3390/polym10111257.
- [10] G. Manivasagam dan S. Suwas, “Biodegradable Mg and Mg based alloys for biomedical implants,” *Mater. Science Technol.*, vol. 30, no. 5, pp. 515–520, 2014. Doi: 10.1179/1743284713Y.0000000500.
- [11] Q. Chen dan G. A. Thouas, “Metallic implant biomaterials,” *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 87, pp. 1–57, 2015. Doi: 10.1016/j.mser.2014.10.001.
- [12] J. M. Carbajo dan F. Maraver, “Salt water and skin interactions: new lines of evidence,” *International Journal of Biometeorology*, vol. 62, no. 8, pp. 1345–1360, 2018. Doi : 10.1007/s00484-018-1545-z.
- [13] E. Proksch , H. P. Nissen, M. Bremgartner, dan C. Urquhart “Bathing in a magnesium-rich Dead Sea salt solution improves skin barrier function , enhances skin hydration , and reduces inflammation in atopic dry skin,” *Int. J. Dermatol.*, pp. 151–157, 2005.
- [14] J. Vormann, “Magnesium: Nutrition and metabolism,” *Molecular Aspects of Medicine*, vol. 24, no. 1–3. pp. 27–37, 2003. Doi: 10.1016/S0098-2997(02)00089-4.
- [15] M. C. F. Calderóna, D. R. Guzmánac, A. F. M. C. P. Giraldo, J. L. G. Carrasco, M. L. R. B. B. Ferrari, M. L. G. Martín, dan A. M. G. Moreno, “Impact of PLA/Mg films degradation on surface physical properties and biofilm survival,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 2019. Doi: 10.1016/j.colsurfb.2019.110617.
- [16] M. Bijarimi, N. Shahadah, A. Ramli, S. Nurdin, dan W. Alhadadi, “Poly (Lactic Acid) (PLA)/acrylonitrile butadiene styrene (ABS) with graphene nanoplatelet (GNP) nanocomposites,” *Indones. J. Chem.*, pp. 1–6, 2017. Doi: 10.22146/ijc.40880.
- [17] M. S. Butt, J. Bai, dan F. Xue, “Biodegradable Mg strengthened polylactic acid composite through interfacial properties,” vol. 900, pp. 7–11, 2017. Doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.900.7.
- [18] R. Vadori, M. Misra, dan A. K. Mohanty, “Sustainable biobased blends from the reactive extrusion of polylactide and acrylonitrile butadiene styrene,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016. Doi: 10.1002/app.43771.
- [19] A. Rigoussen, J. M. Raquez, P. Dubois, dan P. Verge, “A dual approach to compatibilize PLA/ABS immiscible blends with epoxidized cardanol derivatives,” *Eur. Polym. J.*, 2019. Doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.02.017.
- [20] S. C. Cifuentes, E. Frutos, J. L. G. Carrasco, Muñoz, M. Multigner, J. Chao, R. Benavente, dan M. Lieblisch, “Novel PLLA / magnesium composite for orthopedic applications: A proof of concept,” vol. 74, pp. 239–242, 2012. Doi: 10.1016/j.matlet.2012.01.134.





## PENGARUH PERLAKUAN HIDROTERMAL TERHADAP MORFOLOGI, SIFAT OPTIK, DAN SIFAT LISTRIK LAPISAN TIPIS NANORODS ZnO

Lalu Suhaimi<sup>a,\*</sup>, Akhmad Herman Yuwono<sup>b</sup>, Achmad Subhan<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik Universitas Teknologi Sumbawa  
Jl. Raya Olat Maras, Kec. Moyo Hulu, Kab. Sumbawa, NTB, Indonesia

<sup>b</sup>Departemen Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik Universitas Indonesia  
Universitas Indonesia, Depok, Indonesia 16424

<sup>c</sup>Pusat Penelitian Fisika - LIPI

Gedung 440-442, Kawasan PUSPITEK Serpong, Indonesia 15310

\*E-mail: lalu.suhaimi@uts.ac.id

Masuk Tanggal :02-11-2020, revisi tanggal:23-11-2020, diterima untuk diterbitkan tanggal : 27-11-2020

### Abstrak

*Nanorods* seng oksida (ZnO NRs) merupakan salah satu material semikonduktor yang telah banyak diaplikasikan di berbagai bidang. Pada penelitian ini, ZnO NRs telah berhasil ditumbuhkan di atas substrat ITO (*indium thin oxide*) dengan metode CBD (*chemical bath deposition*). Proses diawali dengan pembuatan larutan bibit menggunakan campuran ekimolar Zn-nitrat dan HMTA (*hexamethylenetetramine*) pada temperatur 0 °C selama satu jam dengan konsentrasi sebesar 0,02 M. Selanjutnya, pembuatan lapisan bibit dengan teknik *spin coating*. ZnO NRs ditumbuhkan dengan metode CBD pada temperatur 90 °C selama tiga jam untuk kemudian dilakukan perlakuan variasi, yaitu perlakuan dengan metode hidrotermal dan perlakuan dengan tanpa metode hidrotermal pada temperatur 150 °C selama tiga jam. Karakterisasi dilakukan menggunakan SEM (*scanning electron microscope*), XRD (*x-ray diffraction*), UV-Vis dan *four-point probe*. Hasil SEM menunjukkan bahwa perlakuan hidrotermal mampu meningkatkan sebaran (*coverage*) *nanorods* di atas substrat yang lebih merata dan meningkatkan struktur vertikal *nanorods*. Hasil analisis XRD memperlihatkan material yang diberikan perlakuan hidrotermal mengalami peningkatan ukuran kristalit *nanorods*. Besarnya ukuran kristalit pada material dengan perlakuan variasi tanpa hidrotermal dan perlakuan dengan hidrotermal masing-masing sebesar 71,20 dan 165,70 nm. Perlakuan hidrotermal terhadap *nanorods* menyebabkan penurunan ukuran diameter dari 288,25 nm menjadi 125,82 nm. Nilai transmitansi material mengalami penurunan dengan adanya perlakuan hidrotermal yaitu 56,53% menjadi 38,67%. Perlakuan hidrotermal mampu menurunkan celah pita energi ( $E_g$ ) dari material, sedangkan material tanpa perlakuan hidrotermal nilai energi celah pita adalah sebesar 3,22 eV. Sementara itu, nilai celah pita energi ( $E_g$ ) setelah perlakuan hidrotermal sebesar 3,17 eV. Nilai resistivitas ZnO NRs dengan perlakuan hidrotermal sebesar  $0,83 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , sedangkan tanpa perlakuan hidrotermal adalah sebesar  $1,13 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ .

**Kata Kunci:** *Nanorods* seng oksida, *chemical bath deposition*, hidrotermal

### Abstract

*Zinc oxide nanorods (ZnO NRs)* is a semiconductor material that has been widely applied in various fields. In this research, ZnO NRs were successfully grown on ITO (*indium thin oxide*) substrates by CBD (*chemical bath deposition*) method. The process begins with making a seed solution using an equimolar mixture of Zn-nitrate and HMTA (*hexamethylenetetramine*) at 0 °C for one hour with 0.02 M concentration. Furthermore, making a layer of seeds using a *spin coating* technique. ZnO NRs were grown using the CBD method at 90 °C for three hours then treated with variations: are hydrothermal method treatment and non-hydrothermal method treatment at 150 °C for three hours. The materials were given characterization treatment using (*scanning electron microscope*), XRD (*x-ray diffraction*), UV-Vis, and a *four-point probe*. SEM results showed that hydrothermal treatment increased the *nanorods*' coverage on the substrate to be more prevalently and improved the *nanorods*' vertical structure of the *nanorods*. The results of XRD analysis showed that materials given hydrothermal treatment experienced an increase in the crystallite size. The amount of crystallite size in the material treated with a variation of non-hydrothermal treatment and hydrothermal treatment was 71.20 and 165.70 nm. Hydrothermal treatment of *nanorods* materials

decreased the diameter from 288.25 nm to 125.82 nm. The transmittance value of the materials decreased in the presence of hydrothermal treatment, which is 56.53% to 38.67%. The hydrothermal treatment reduced the energy bandgap ( $E_g$ ) of the material, while the non-hydrothermal treatment showed a value of the  $E_g$  was 3.22 eV. Meanwhile, the value of  $E_g$  after hydrothermal treatment was 3.17 eV. The resistivity value of ZnO NRs with hydrothermal treatment was  $0.83 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , while non-hydrothermal treatment was  $1.13 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ .

**Keywords:** zinc-oxide nanorods, chemical bath deposition, hydro-thermal

## 1. PENDAHULUAN

Salah satu material semikonduktor oksida yang menarik banyak perhatian para peneliti saat ini adalah seng oksida (*zinc oxide*, ZnO) karena material ini memiliki sifat-sifat yang unik seperti energi celah pita (*band gap energy*) yang lebar sebesar 3,37 eV, mempunyai emisi ultraviolet yang kuat pada temperatur ruang karena memiliki energi ikatan elektron yang tinggi energi sebesar 60 meV, sehingga material tersebut banyak diaplikasikan pada teknologi terkini seperti laser semikonduktor UV biru, dioda pemancar cahaya, fotokatalis, pemanas transparan dan divais optoelektronik lainnya [1]-[3]. Sifat lain yang dimiliki oleh ZnO adalah biokompatibilitas, tingkat toksisitas yang rendah, mobilitas elektron yang tinggi, mudah untuk difabrikasi dan memiliki stabilitas kimia yang baik. Selain itu, *nanorods* ZnO memiliki daerah elektroaktif yang jauh lebih besar dibandingkan dengan ukuran *bulk*nya disebabkan karena rasio permukaan terhadap volum yang tinggi pada skala nano, sehingga material ini menjanjikan untuk diterapkan di bidang biomedikal seperti biosensor dan elektrokimia sensor [4]-[7].

Seng oksida dalam bentuk nanostruktur satu dimensi (1-D) seperti *nanorods* telah banyak diteliti untuk berbagai aplikasi. Pada umumnya, metode yang digunakan dalam fabrikasi nanostruktur ZnO ada dua yaitu, *wet chemical* dan *phase gas*. Metode *wet chemical* lebih banyak digunakan untuk memfabrikasi *nanorods* ZnO dibandingkan dengan metode *phase gas* karena biayanya lebih terjangkau. Salah satu metode *wet chemical* yang banyak digunakan dalam fabrikasi *nanorods* ZnO adalah CBD (*chemical bath deposition*) karena metode ini dioperasikan pada temperatur rendah, berbiaya rendah, dan metodenya sederhana [8]. Pourshabana, dkk., telah berhasil mensintesis *nanorods* ZnO di atas substrat kaca dengan metode CBD. Penelitian ini dilakukan untuk melihat pengaruh konsentrasi larutan bibit pada lapisan bibit terhadap struktur, morfologi dan sifat optik *nanorods* ZnO di atas substrat kaca [9]. Penelitian lainnya yang dilakukan oleh Abdulrahman, dkk., telah berhasil menumbuhkan *nanorods* ZnO di atas substrat kaca mikroskop

dengan melakukan variasi konsentrasi prekursor. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa perbedaan konsentrasi prekursor memiliki pengaruh yang signifikan terhadap pertumbuhan dan karakteristik *nanorods* ZnO [10].

Pada umumnya, sintesis *nanorods* ZnO menggunakan metode CBD belum mampu menghasilkan struktur vertikal tegak sempurna di atas substrat [11]. Struktur vertikal tegak sempurna dari *rods* di atas substrat dapat ditingkatkan dengan membuat lapisan bibit pada substrat. Selain itu, pembuatan lapisan bibit berfungsi sebagai dasar atau awal mula untuk pertumbuhan *nanorods* ZnO [12]. Sementara itu, Amoupur, dkk., telah berhasil meningkatkan karakteristik lapisan tipis seperti kualitas kristal, sifat listrik, sifat optik, dan morfologi dengan menerapkan proses *post-annealing* [13]. Pada penelitian lainnya yang dilakukan oleh Yuwono, dkk., tekanan pada proses post-hidrotermal mampu meningkatkan ukuran kristalit dan menurunkan celah pita energi dari nanopartikel ZnO [14]. Pada penelitian ini, dilakukan proses penumbuhan *nanorods* ZnO di atas substrat menggunakan metode CBD yang berlangsung pada temperatur rendah dan melihat pengaruh perlakuan hidrotermal dengan menggunakan tekanan uap air pada reaktor. Perlakuan hidrotermal ini diharapkan mampu meningkatkan struktur vertikal *nanorods* yang tumbuh di atas substrat.

## 2. PROSEDUR PERCOBAAN

Proses pembuatan lapisan tipis *nanorods* ZnO dimulai dengan persiapan substrat sebagai medium penumbuhan *nanorods* ZnO. Substrat yang digunakan pada penelitian ini yaitu kaca konduktor ITO (*indium thin oxide*). Substrat dibersihkan menggunakan *deionized water*, aseton, dan etanol masing-masing selama 480 detik kemudian dikeringkan. Setelah itu, dilakukan pembuatan larutan bibit. Pembuatan larutan bibit dilakukan menggunakan campuran ekimolar Zn-nitrat dan HMTA (*hexamethylenetetramine*) pada temperatur  $0^\circ\text{C}$  selama satu jam dengan konsentrasi sebesar 0,02 M. Proses pembuatan larutan bibit dilakukan dengan melarutkan Zn-nitrat sebanyak 0,39 gr

dan HMTA sebanyak 0,21 gr ke dalam *beaker* gelas yang berisi 100 ml *deionized water*. Selanjutnya, senyawa tersebut dimasukkan ke dalam *cool box* yang telah berisi es batu selama satu jam untuk memperoleh larutan yang homogen.

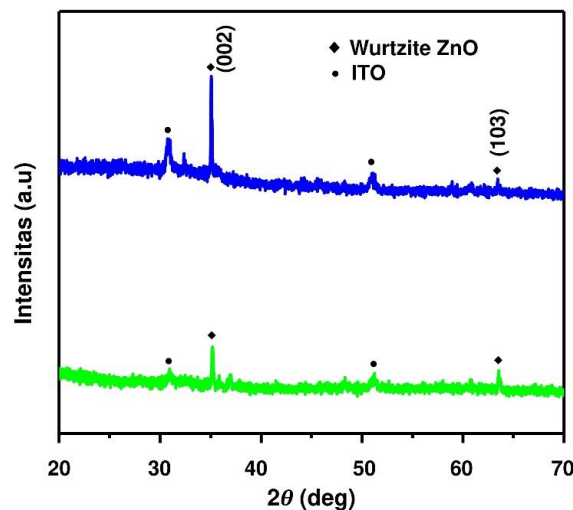
Selanjutnya adalah pembuatan lapisan bibit menggunakan teknik *spin coating* dengan kecepatan 2000 rpm selama 20 detik yang diawali dengan meneteskan larutan bibit ke atas substrat untuk kemudian dibiarkan selama sepuluh menit agar larutan bibit tersebut terserap pada permukaan substrat. Setelah itu, kaca yang telah terlapis bibit dianil dalam *muffle furnace* pada temperatur 200 °C selama 5 menit untuk meningkatkan adhesi antara lapisan bibit dengan substrat. Lapisan bibit yang telah dibuat selanjutnya diproses untuk menumbuhkan *nanorods* ZnO di atas substrat dengan cara menggantungkan substrat secara vertikal di dalam *beaker glass* yang telah berisi larutan ekimolar Zn-Nitrat dan HMTA dengan konsentrasi 0,02 M pada temperatur 90 °C selama tiga jam. Setelah itu, substrat dicuci menggunakan *deionized water* kemudian dikeringkan di udara. Sampel yang sudah diberi perlakuan untuk proses penumbuhan akan diberi variasi perlakuan hidrotermal dan perlakuan non-hidrotermal. Proses hidrotermal dilakukan dengan meletakkan substrat menghadap sisi dasar reaktor hidrotermal pada temperatur 150 °C selama tiga jam. Hasil dari proses ini akan dilanjutkan dengan proses karakterisasi XRD (*x-ray diffraction*), SEM (*scanning electron microscope*), UV-Vis dan *four point probe* untuk mengetahui sifat listrik sampel.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 3.1 Lapisan Tipis *Nanorods* ZnO dengan Variasi Hidrotermal (ZnO\_HT) dan Non-Hidrotermal (ZnO\_NHT)

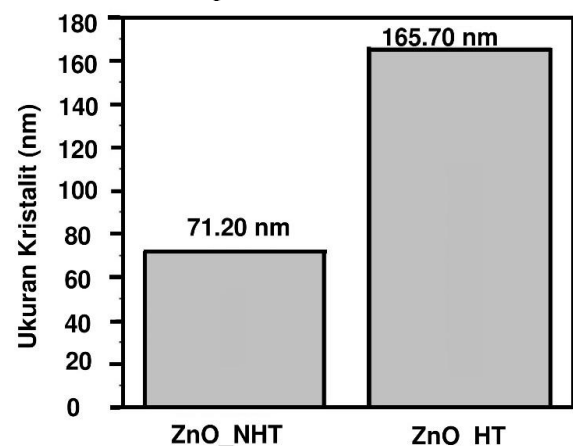
Gambar 1 memperlihatkan hasil karakterisasi XRD (*x-ray diffraction*) dari lapisan tipis *nanorods* ZnO dengan variasi hidrotermal dan non-hidrotermal. Berdasarkan hasil karakterisasi XRD, terdeteksi dua puncak difraksi yang bersesuaian dengan puncak bidang kristal (002) dan (103) dari polikristalin ZnO dengan struktur *wurtzite* heksagonal berdasarkan JCPDS No. 36-1451, sedangkan puncak-puncak difraksi lainnya dikonfirmasi sebagai bidang bidang kristal dari substratnya. Selain itu, perbedaan pola difraksi sinar-x tampak antara material yang diberi perlakuan hidrotermal dengan material non-hidrotermal. Intensitas puncak bidang kristal (002) pada material ZnO yang diberikan perlakuan hidrotermal mengalami

kenaikan. Hal ini menunjukkan bahwa *nanorods* ZnO pada material tersebut tumbuh secara vertikal sepanjang sumbu-z. Peningkatan intensitas ini berkorelasi dengan peningkatan kristalinitas *nanorods* ZnO.



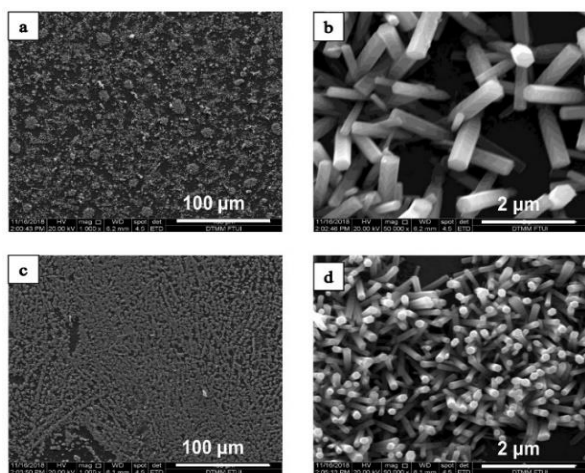
Gambar 1. Hasil karakterisasi XRD untuk material: (a) ZnO\_HT (b) ZnO\_NHT

Selain itu, puncak (002) yang semakin tajam menunjukkan adanya peningkatan ukuran kristalit *nanorods* ZnO dari 71,20 nm (sebelum perlakuan hidrotermal) menjadi 165,70 nm (setelah perlakuan hidrotermal) seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Puncak intensitas yang lebih rendah berkorelasi dengan tingkat kristalinitas yang lebih rendah pula. Sementara itu, adanya spektra ITO (*indium thin oxide*) yang terlihat lebih dominan pada material dengan perlakuan hidrotermal disebabkan karena tidak optimalnya proses pembuatan lapisan bibit di atas substrat. Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan oleh Wang, dkk., memperlihatkan bahwa lapisan bibit pada sintesis nanostruktur ZnO *nanorods* dengan menggunakan metode hidrotermal merupakan pemicu pertumbuhan nanostruktur menjadi lapisan yang rapat dan merata di seluruh permukaan substrat [15].



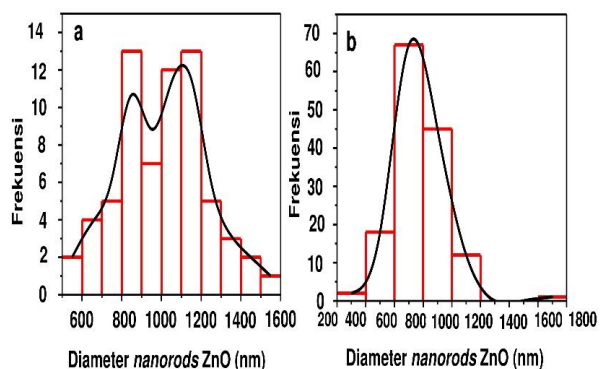
Gambar 2. Ukuran kristalit dari material ZnO\_HT dan ZnO\_NHT

Struktur morfologi penampang atas lapisan tipis *nanorods* ZnO sebelum dan sesudah proses hidrotermal diperlihatkan pada Gambar 3. Pada gambar tersebut, *nanorods* ZnO terlihat memiliki struktur batang heksagonal. Sebaran (*coverage*) *nanorods* dengan arah vertikal di atas substrat ITO setelah perlakuan hidrotermal lebih merata dan dominan dibandingkan dengan sebelum diberi perlakuan hidrotermal, serta *nanorods* tampak tumbuh dengan arah vertikal yang baik di atas substrat ITO. Selain itu, perlakuan hidrotermal terhadap *nanorods* menyebabkan penurunan ukuran diameter material yaitu dari 288,25 nm menjadi 125,82 nm.



Gambar 3. Struktur morfologi penampang (a)-(b) ZnO\_NHT dan (c)-(d) ZnO\_HT

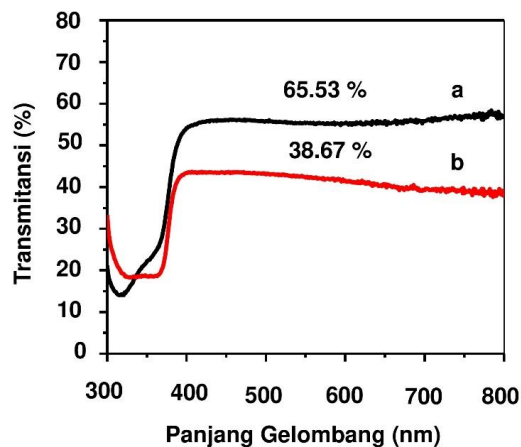
Sementara itu, distribusi ukuran diameter ZnO dengan perlakuan hidrotermal memiliki distribusi yang lebih seragam dibandingkan dengan material ZnO yang tidak diberi perlakuan hidrotermal seperti yang diperlihatkan pada Gambar 4.



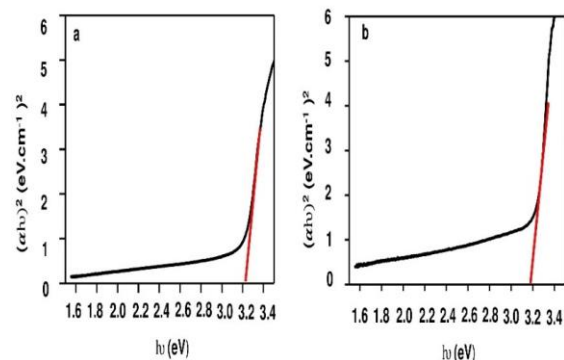
Gambar 4. Distribusi diameter *nanorods* ZnO (a) ZnO\_NHT dan (b) ZnO\_HT

Gambar 5 menunjukkan nilai transmitansi dari lapisan tipis *nanorods* ZnO dengan variasi tanpa hidrotermal (Gambar 5 (a)) dan hidrotermal (Gambar 5 (b)). Nilai transmitansi dari material ZnO mengalami penurunan dengan adanya

perlakuan hidrotermal sehingga nilai transmitansi untuk material ZnO dengan variasi tanpa hidrotermal menjadi 56,53%. Sementara itu, nilai transmitansi untuk ZnO dengan perlakuan hidrotermal adalah sebesar 38,67%. Penurunan nilai transmitansi dari ZnO disebabkan oleh peningkatan sebaran (*coverage*) *nanorods* ZnO di atas substrat.



Gambar 5. Nilai transmitansi dari lapisan tipis *nanorods* ZnO: (a) ZnO\_NHT; (b) ZnO\_HT



Gambar 6. Kurva  $(\alpha hv)^2$  terhadap  $hv$  *nanorods* ZnO: (a) ZnO\_NHT dan (b) ZnO\_HT

Selain nilai transmisi, sifat optik lain yang dikaji pada penelitian ini yaitu nilai celah pita energi ( $E_g$ ). Gambar 6 menunjukkan nilai  $E_g$  dari lapisan tipis *nanorods* ZnO dengan variasi tanpa hidrotermal dan dengan perlakuan hidrotermal. Berdasarkan kurva tersebut, perlakuan hidrotermal mampu menurunkan  $E_g$  dari material. Material ZnO tanpa perlakuan hidrotermal memiliki nilai  $E_g$  sebesar 3,22 eV, sedangkan nilai  $E_g$  setelah perlakuan hidrotermal adalah sebesar 3,17 eV. Pada umumnya, salah satu faktor yang menyebabkan penurunan nilai  $E_g$  adalah perbaikan dalam pertumbuhan kristal yang ditandai dengan naiknya ukuran kristalit. Hasil ini telah terkonfirmasi berdasarkan hasil analisis XRD sebelumnya, bahwa ukuran kristalit meningkat dengan variasi hidrotermal dan menurun tanpa perlakuan hidrotermal. Semakin rendah energi celah pita maka semakin rendah

energi yang diperlukan untuk transisi elektronik. Dengan demikian, konsentrasi pembawa muatan bebas menjadi meningkat [16]. Oleh karena itu, energi celah pita yang rendah sangat berguna untuk meningkatkan konduktivitas listrik material karena konduktivitas listrik berbanding lurus dengan konsentrasi pembawa muatan.

Nilai resistivitas dan konduktivitas merupakan parameter untuk mengetahui sifat listrik dari material *nanorods* ZnO. Keduanya memiliki nilai yang berkebalikan satu sama lain dan sangat dipengaruhi oleh konsentrasi serta mobilitas pembawa muatan. Berdasarkan hasil pengujian material ZnO menggunakan *four-point probe*, *nanorods* ZnO dengan variasi hidrotermal diperoleh nilai resistivitas sebesar  $0,83 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ . Sementara itu, nilai resistivitas ZnO tanpa perlakuan hidrotermal adalah sebesar  $1,13 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ . Penurunan nilai resistivitas pada material ZnO dengan variasi hidrotermal diduga disebabkan oleh beberapa faktor. Pertama, meningkatnya keteraturan *nanorods* yang tumbuh di atas substrat ITO dengan adanya perlakuan hidrotermal sehingga menyebabkan penurunan hamburan elektron di *nanorods* [17]-[18]. Kedua, meningkatnya mobilitas pembawa muatan akibat peningkatan ukuran butir (kristalit) rata-rata *nanorods* ZnO, seperti yang telah diperlihatkan sebelumnya melalui analisis XRD dan SEM (*scanning electron microscope*). Ukuran butir yang meningkat menyebabkan kontak permukaan antar butir mengalami kenaikan sehingga mobilitas elektron menjadi lebih besar. Peningkatan mobilitas elektron menyebabkan peningkatan konduktivitas listrik, begitu pula sebaliknya [18]-[19].

#### 4. KESIMPULAN

*Nanorods* ZnO telah berhasil ditumbuhkan di atas substrat ITO dengan metode *chemical bath deposition*. Pemberian perlakuan hidrotermal pada material ZnO mampu memperbaiki morfologinya. Hasil ini ditunjukkan berdasarkan foto SEM (*scanning electron microscope*) yang menunjukkan sebaran (*coverage*) *nanorods* di atas substrat meningkat dan struktur *nanorods* tumbuh secara vertikal. Hasil analisis XRD (*x-ray diffraction*) memperlihatkan bahwa intensitas puncak bidang kristal (002) pada material ZnO yang diberi perlakuan hidrotermal mengalami kenaikan. Puncak (002) yang semakin tajam menunjukkan adanya peningkatan ukuran kristalit *nanorods*. Besarnya ukuran kristalit pada material ZnO dengan variasi perlakuan tanpa hidrotermal dan perlakuan dengan hidrotermal masing-masing adalah sebesar 71,20 dan 165,70 nm. Perlakuan

hidrotermal terhadap material ZnO, *nanorods* ZnO menyebabkan penurunan ukuran diameter yaitu dari 288,25 nm menjadi 125,82 nm. Nilai transmitansi dari material ZnO mengalami penurunan dengan adanya perlakuan hidrotermal yaitu 56,53% menjadi 38,67%. Perlakuan hidrotermal mampu menurunkan celah pita energi ( $E_g$ ) dari material ZnO. Material ZnO tanpa perlakuan hidrotermal memiliki nilai  $E_g$  sebesar 3,22 eV, sedangkan nilai  $E_g$  setelah mendapat perlakuan hidrotermal adalah sebesar 3,17 eV. Nilai resistivitas *nanorods* ZnO dengan perlakuan hidrotermal sebesar  $0,83 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , sedangkan tanpa perlakuan hidrotermal adalah sebesar  $1,13 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ .

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Indonesia atas dukungan finansial melalui hibah penelitian PITTA Universitas Indonesia tahun 2018.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] S. A. Azzez, Z. Hassan, J. J. Hassan, M. S. Mukhlif, M. S. Mahdi, dan M. Bououdina, "Effect of temperature on hydrothermally grown high-quality single-crystals Mg-doped ZnO nanorods for light-emitting diode application," *J. Lumin.*, vol. 192, pp. 634-643, 2017. Doi: 10.1016/j.jlumin.2017.07.050.
- [2] N. D. Raskar, D. V. Dake, V. A. Mane, E. Stathatos, U. Deshpande, dan B. Dole, "One step synthesis of vertically grown Mn-doped ZnO nanorods for photocatalytic application," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, pp. 10886-10889, 2019. Doi: 10.1007/s10854-019-01433-7.
- [3] A. H. Yuwono, L. Suhaemi, N. Sofyan, D. Dhaneswara, G. Ramahdita, A. Sholehah, dan C. Hudaya, "Nanostructural growth investigation of ZnO nanorods derived from chemical bath deposition for transparent heater application," *Int. J. Technol.*, vol. 9, no. 6, pp. 1216-1224, 2018. Doi: 10.14716/ijtech.v9i6.2452.
- [4] M. Marie, A. Manoharan, A. Kuchuk, S. Ang, dan M. O. Manasreh, "Vertically grown zinc oxide nanorods functionalized with ferric oxide for in vivo and non-enzymatic glucose detection," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 11, 2018. Doi: 10.1088/1361-6528/aaa682.
- [5] N. S. Ridhuan, K. Abdul Razak, dan Z. Lockman, "Fabrication and



- characterization of glucose biosensors by using hydrothermally grown ZnO nanorods,” *Sci. Rep.*, vol. 8, 2018. Doi: 10.1038/s41598-018-32127-5.
- [6] R. Ahmad, M. S. Ahn, dan Y. B. Hahn, “Fabrication of a non-enzymatic glucose sensor field-effect transistor based on vertically-oriented ZnO nanorods modified with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *Electrochem. commun.*, vol. 77, pp. 107-111, 2017. Doi: 10.1016/j.elecom.2017.03.006.
- [7] S. K. Naveen Kumar, A. Akshaya Kumar, A. A. Aniley, S. Bhansali, dan R. E. Fernandez, “Hydrothermal growth of zinc oxide (ZnO) nanorods (NRs), structural, and chemical composition studies for pH measurement sensor applications,” *ECS Trans.*, vol. 8, no. 1, pp. 437-447, 2018. Doi: 10.1149/08801.0437ecst.
- [8] M. Willander, *Zinc oxide nanostructures: Advances and applications*. 2014.
- [9] E. Pourshaban, H. Abdizadeh, dan M. R. Golobostanfard, “ZnO nanorods array synthesized by chemical bath deposition: Effect of seed layer sol concentration,” *Procedia Mater. Sci.*, vol. 11, pp. 352-358, 2015. Doi: 10.1016/j.mspro.2015.11.124.
- [10] A. F. Abdulrahman, S. M. Ahmed, N. M. Ahmed, dan M. A. Almessiere, “Enhancement of ZnO nanorods properties using modified chemical bath deposition method: Effect of precursor concentration,” *Crystals*, vol. 10, no. 386, 2020. Doi: 10.3390/cryst10050386.
- [11] A. Sholehah, A. H. Yuwono, N. Sofyan, C. Hudaya, dan M. I. Amal, “Effect of post-hydrothermal treatments on the physical properties of ZnO layer derived from chemical bath deposition,” *Int. J. Technol.*, vol. 8, no. 4, pp. 651-661, 2017. Doi: 10.14716/ijtech.v8i4.9487.
- [12] R. H. Zhang, E. B. Slamovich, dan C. A. Handwerker, “Controlling growth rate anisotropy for formation of continuous ZnO thin films from seeded substrates,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 195603, 2013. Doi: 10.1088/0957-4484/24/19/195603.
- [13] E. Amoupour, A. Abdolazadeh Ziabari, H. Andarva, dan F. E. Ghodsi, “Influence of air/N<sub>2</sub> treatment on the structural, morphological and optoelectronic traits of nanostructured ZnO:Mn thin films,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 65, pp. 332-343, 2014. Doi: 10.1016/j.spmi.2013.11.014.
- [14] A. H. Yuwono, D. Kurniawan, N. Sofyan, G. Ramahdita, dan A. Sholehah, “Effect of pressure in post-hydrothermal treatment on the nanostructural characteristics of ZnO nanoparticles,” *Int. J. Technol.*, vol. 7, no. 3, pp. 424-430, 2016. Doi: 10.14716/ijtech.v7i3.2990.
- [15] Z. L. Wang, “Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, pp. R829-R858, 2004. Doi: 10.1088/0953-8984/16/25/R01.
- [16] N. K. Bakirhan dan S. A. Ozkan, “Quantum dots as a new generation nanomaterials and their electrochemical applications in pharmaceutical industry,” in *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, pp. 521, 2018.
- [17] Y. Y. Chen, C. L. Chen, P. C. Lee, dan M. N. Ou, “Fabrication, characterization and thermal properties of nanowires,” in *Nanowires - Fundamental Research*, pp. 277, 2011.
- [18] E. Karaköse dan H. Çolak, “Effect of substrate temperature on the structural properties of ZnO nanorods,” *Energy*, vol. 141, pp. 50-55, 2017. Doi: 10.1016/j.energy.2017.09.080.
- [19] R. J. Hong, X. Jiang, B. Szyszka, V. Sittinger, dan A. Pflug, “Studies on ZnO:Al thin films deposited by in-line reactive mid-frequency magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 207, pp. 341-350, 2003. Doi: 10.1016/S0169-4332(02)01525-8.



## MECHANICAL PROPERTIES ENHANCEMENT OF Al-Si-Cu-Fe ALLOY THROUGH AGING TREATMENT VARIATIONS

Moch Iqbal Zaelana Muttahar\*, Shinta Virhdian, Purbaja Adi Putra,  
Dagus Resmana Djuanda, Eva Afrilinda, and Amsal Genesar

Balai Besar Logam dan Mesin, Kementerian Perindustrian

Jl. Sangkuriang 12 Dago Bandung, Indonesia

\*E-mail: mochiqbal@kemenperin.go.id

Masuk Tanggal : 10-11-2020, revisi tanggal: 02-12-2020, diterima untuk diterbitkan tanggal : 22-12-2020

### Abstrak

Paduan Al-Si digunakan secara luas sebagai komponen mesin menggantikan besi di beberapa bagian khususnya di industri otomotif. Beberapa sifat mekanik selalu menjadi pertimbangan dalam pemanfaatan paduannya. Pada penelitian ini dilakukan variasi perlakuan panas terhadap paduan Al-Si-Cu-Fe meliputi *solid solution treatment* dan *artificial aging*. Paduan Al-Si-Cu-Fe dipanaskan pada tungku dengan proses *solid solution treatment* pada temperatur 540 °C dengan waktu penahanan sekitar 5 jam dan proses *quenching* dilakukan pada temperatur 60 °C dengan media pendingin berupa air, dilanjutkan dengan 3 perlakuan *aging* yang berbeda yaitu *single-stage aging*, *artificial aging* dengan tahapan *pre-aged*, dan *double-stage aging*. Pengujian dilakukan melalui uji kekerasan, uji kuat tarik, uji impak, pengamatan metalografi dan SEM-EDS (*scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy*). Hasil penelitian menunjukkan adanya perbedaan konstituen fase dan morfologi presipitat akibat variasi *aging*. Perbedaan masing-masing perlakuan terlihat pada morfologi endapan yang tersebar, yaitu berupa bentuk membulat dan menjarum, fasa ini dapat mempengaruhi sifat mekanik paduan Al-Si-Cu-Fe. Hasil pengujian mekanis menunjukkan kekerasan tertinggi diperoleh dengan perlakuan penuaan tahap ganda yaitu 161,27 HRB. Kekuatan tarik tertinggi terjadi pada spesimen dengan perlakuan penuaan satu tahap yaitu 202,56 MPa. Resistensi benturan tertinggi terjadi pada paduan dengan perlakuan pra-penuaan 18,6 J.

**Kata Kunci:** Paduan Al-Si-Cu-Fe, *pre-aged*, *double aging*, *solid solution treatment*

### Abstract

*Al-Si alloys are widely used as main engine components replacing iron in several parts in the automotive industry. Some of its mechanical properties were a reference in its alloy utilization. In this research, the heat treatment was carried out via solid solution treatment and artificial aging process. The alloy was heated in a furnace at 540 °C with holding time of 5 hours and quenched into water at 60 °C followed by 3 different aging treatments namely single-stage aging, artificial aging with pre-aged, and double stage aging. Characterization was carried out through hardness test, tensile strength test, impact test, metallographic and SEM-EDS (scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy). This results showed the differences in phase constituent and morphology microconstituents due to aging variations. Each treatment's difference could be seen in the morphology of the precipitate that is dispersed, rounded, and needle-like shape. This phase can influence the mechanical properties of Al-Si-Cu-Fe alloys. The results of mechanical testing showed that the highest hardness was obtained by double stage aging treatment 161.27 HRB. The highest tensile strength was obtained in specimens with a single-stage aging treatment of 202.56 MPa. The highest impact resistance occurred in alloy with the pre-aging treatment of 18.6 J.*

**Keywords:** Al-Si-Cu-Fe alloy, *pre-aged*, *double aging*, *solid solution treatment*

## 1. INTRODUCTION

Al-Si alloys are widely used as main engine components replacing iron in several parts in the

automotive industry [1]. This is supported by its superior casting properties, low density, excellent corrosion resistance, and high wear and heat

resistance [2]. Al-Si casting alloys, including Al-Si-Cu and Al-Si-Mg alloys, have been widely applied because they can significantly reduce engine weight.

Infield conditions, casting alloys' mechanical properties are relatively lower and not yet ready to be applied to automotive components or other applications. Therefore, it is necessary to improve some mechanical properties of aluminum alloys in daily life, either through heat treatment or through alloying elements [2].

The mechanical properties of aluminum alloys depend on many factors, including alloys composition, casting method, cooling speed, the appearance of the iron intermetallic phase, and Si content of the alloys. A high level of Si can increase aluminum's ductility, provides strong resistance to aging, and tends to improve the size of intermetallics grains. However, the alloy's strength is related to the magnitude of Mg and Cu composition, and given heat treatment [3].

One of the heat treatments that can be done is a precipitation hardening, increasing the alloy by dissolving solid solutions through three main stages: solid solution treatment, quenching, and aging [4]. The mechanical properties obtained depend on the duration and temperature of the heating operation [5]. During heating, the alloy is heated to the solidus state to dissolve the second phase particles in the parent matrix for a certain period to reach one homogeneous phase before cooling from high temperatures. This process takes place between 170-200 °C and with a specific duration. The heat treatment that allows the homogenization process to form particles larger than 1 μm significantly impacts the metal phase's evolution. It is suitable for the nucleation of particles [1]. As a result, dissolved atoms diffuse to form small deposits in the alloy matrix. This causes the Al matrix in the area of the particle to have a very tense tendency. This tight area becomes the point that triggers recrystallization [6].

The most recent research showed that the influence of heat treatment on Al-Si-Cu-Fe alloy is found in the morphology of the α-Fe (Chinese script) and β-Fe (needle-like) phase [3]. The increasing temperature of solid solution treatment involves silicon fragmentation and spheroidization on dendritic Si. Another research found that aging treatment affects the corrosion resistance and hardness of Al-Si-Cu-Fe alloys caused by the dispersion of precipitate after aging treatment [7].

Comparisons that occur due to aging treatments variations in pre-aging, single-stage aging, and double-stage aging in Al-Si-Cu-Fe alloys have been observed and comprehensively

studied are the focus of this research. Therefore, the purpose of this study is to determine the synergistic effects of various aging treatments on microstructure and changes in mechanical properties that occur mainly on tensile strength.

## 2. MATERIALS AND METHOD

### 2.1 Materials

Al-Si-Cu-Fe alloy was obtained through a casting process with pouring temperature at 690 °C, rotary argon degassing around 20 minutes, and dwell time degassing around 30 minutes. The raw material for this casting process came from Al-Si ingot and aluminum scrap (mostly velg). Milling was conducted on the sample to prepare the specimen for composition testing with OES (optical emission spectroscopy). The composition of the alloy is shown in Table 1 [8]. The as-cast sample corresponded to the tensile test size with the addition of a riser on its top for around 50 mm. At the end of the casting process, the riser was cut to get the proportional sample. The test piece for impact testing had a size of 25 x 25 x 170 mm (Figure 1), and then milling was done on the test piece to get a sample with a size of 10 x 10 x 55 mm.

Table 1. Al-Si-Cu-Fe alloys composition

Element	Weight Percent (%)
Al	88.80
Si	6.38
Fe	1.54
Cu	1.21
Mn	0.11
Mg	0.06
Cr	0.04
Ni	0.11
Zn	1.47



Figure 1. Specimen for tensile and impact testing

### 2.2 Heat Treatment

Specimens that had adjusted for their dimensions to the relevant test standards were

heated in a furnace. This process is called solid solution treatment (SST) process. Heating was carried out at a temperature of 540 ° C for 5 hours, followed by a quenching process using water quenchant at 65–80 ° C for 10 minutes [9]. In aging, the followed process was carried out with three aging treatment variations: pre-age treatment, single-stage aging, and double stage aging. The pre-aging process was done at a temperature of 100 ° C for 1 hour. The artificial aging was carried out by heating the specimen to a temperature of 155 ° C for 5 hours in the furnace. After the single-stage aging, double aging was carried out at a temperature of 180 ° C for 2 hours [7].

### 2.3 Metallographic and SEM-EDS Observation

Metallographic (Olympus DSX510) and SEM-EDS (JEOL-JCM 6000, single-phase 100 V AC, 50/60 Hz, 3.0 kVA) were observed to determine and analyze the phases formed in the matrix before and after the heat treatment process on the specimen. Samples were taken in separate blocks and made into a cube of 1 × 1 × 1 cm. Etching reagent used in this research was Keller's reagent with a composition of 95% water, 2.5% HNO<sub>3</sub>, 1.5% HCl, and 1% HF [2].

### 2.4 Tensile Strength and Hardness Testing

The tensile test followed the JIS Z 2201 tensile test standard no. 5. Based on this standard, the length of the test specimen is 120 mm, the gauge length is 50 mm, and the gauge diameter is 14 mm, as shown in Figure 2 [8]. The hardness test specimen was adjusted to the grip size of the tensile test specimen. Based on the standard, the hardness test specimen's diameter was 20 mm, with a thickness of 10 mm. Hardness testing was done using the Brinell method, followed by the JIS Z 2243 standard. The indenter used was 2.5 mm, with an induced force of 62.5 kgf. The indentation was carried out for 10 seconds and three times, testing for each sample.

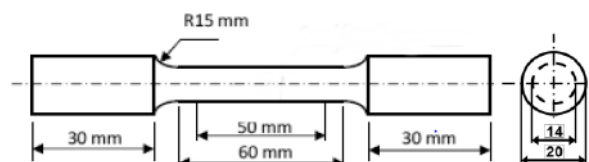


Figure 2. The dimension of tensile strength testing standard (JIS Z 2201)

### 2.5 Impact Testing

Impact test specimens were adjusted to the JIS Z 2242 impact test standard shown in Figure

3. Based on this standard, the size of the test specimens was 55 × 10 × 10 mm with v-shaped notched and 45 ° notch angles [8].

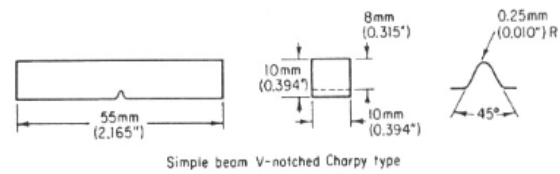


Figure 3. The dimension of impact testing standard (JIS Z 2242)

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Microstructure and SEM-EDS

#### Observation Analysis

Figure 4 shows the result of microstructure and SEM (scanning electron microscope) observation of Al-Si-Cu-Fe alloy with various aging treatments. Figure 4(a) shows the microstructure of Al-Si-Cu-Fe alloy without treatment with a bar scale of 50 μm. It can be seen that there was a dendrite phase. This phase grew due to the effects of the casting solidification process. This dendrite is dominated by silicon, which is triggered by impurity particles. This mechanism occurs due to an unmodified alloy. It becomes a recurring reconnaissance interface that causes deviations formed due to cubic crystal twinning at the compaction interface [8].

It can be seen from Figure 4(b) that in the process of pre-aged silicon forms clusters and has decreased concentration in its phase. Silicon has not been dispersed evenly, so that the strength of the alloy is still relatively low. While artificial aging with pre-aged, there are AlFeSi phases and AlSi precipitates (EDS results in Table 2). SEM observations result for the specimen after the single-stage aging process can be seen in Figure 4(c). There is an α-Al matrix, AlFeSi phase, and AlSi precipitates (EDS results in Table 2)

Table 2. EDS results of Al-Si-Cu-Fe alloy with artificial aging with pre-aged

	Area	Element	Weight %	Atomic %
Pre-Aging	Spot 1	Al	62.96	72.33
		Si	12.98	14.32
		Fe	24.06	13.35
	Area 1	Al	43.24	44.23
		Si	56.76	55.77
Single-Stage Aging	Area 1	Al	26.24	27.02
		Si	73.76	72.98
	Spot 1	Al	86.76	90.59
		Si	5.48	5.50
		Fe	7.76	3.91

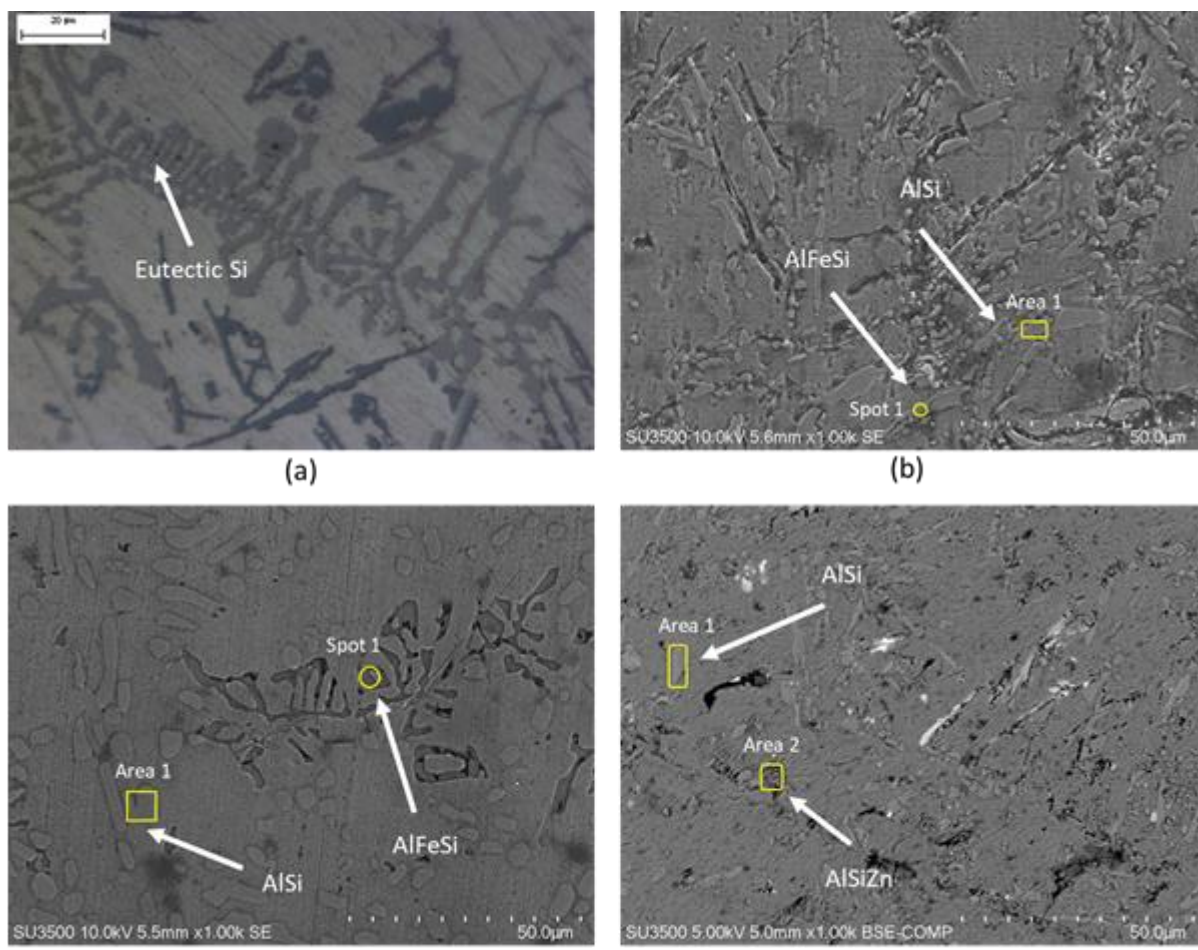


Figure 4. Microstructure of SEM results (a) As-cast Al-Si-Cu-Fe alloy (the bar scale is 20 mm), (b) Artificial aging with pre-aged treatment (the bar scale is 50 mm), (c) Single-stage aging treatment (the bar scale is 50 mm), (d) Double-stage aging treatment (the bar scale is 50 mm). Etched with Keller's reagent

Table 3. EDS results of Al-Si-Cu-Fe alloy with double stage aging

	Area	Element	Weight %	Atomic %
Double Stage Aging	Area 1	Al	21.39	22.07
		Si	78.61	77.93
		Zn	2.40	1.01
	Area 2	Al	91.53	93.06
		Si	6.08	5.93

In the single aging process for 5 hours, silicon has experienced dispersion and spheroidization seen in the rounded Si's morphology. The presence of heat in the furnace provides an opportunity for precipitates formed after the quenching process to spread and form spheres [3]. The difference between the two AlFeSi phases is on the morphology of its phase, where Al-Si-Cu-Fe alloy with pre-aged treatment has a rounded shape; the specimen with single-stage aging has a Chinese script shape. According to Engler [10], the AlFeSi phase's

growth, among other phases, tends to cause the different phases to split and create clusters.

The SEM result of the double-aging process is shown in Figure 4(d). The presence of AlSi and AlSiZn precipitates is shown in Table 3. During the double aging process, the AlSi phase is deformed into finer grains. This phenomenon also occurs in Guo's research [11], which concluded that increasing heating time and increasing heating temperature resulted in increasing precipitate volume and affected its clustering. However, the precipitate elements remain. Furthermore, the phase is forced to grow with the existing element.

### 3.2 Hardness Testing Analysis

The results of hardness testing show that variations in aging affect the value of hardness of Al-Si-Cu-Fe alloy. Figure 5 shows that the amount of hardness in the material has increased, influenced by the heat treatment process. The variation of aging treatment produces a significant change in the as-cast material's

hardness. In the single-aging process, it gets a hardness value of 84.14 BHN. The increase in the hardness value is caused by the formation of the strengthening phase in the matrix. Ma [12] explained that about 0.5-1.3% Cu content was able to increase the hardness in the aging process by up to 15%. In artificial aging with pre-aged, the hardness value was 133.62 BHN, while in the double-aging process, 161.27 BHN. The result shows because precipitate dispersion has formed earlier so that the distribution can grow into finer phases at higher temperatures. Since the AlSiZn phase appears on the matrix, it contributes to increasing the hardness of the alloy [13].

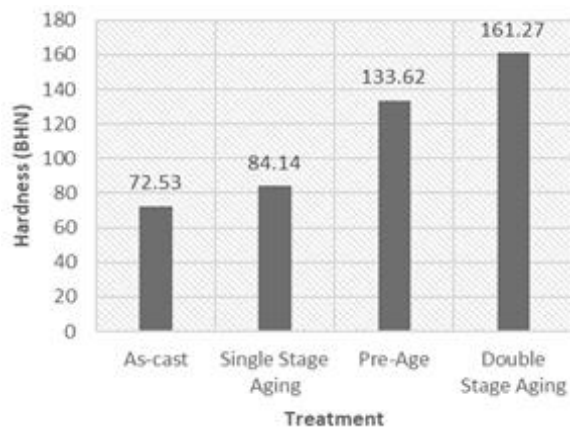


Figure 4. Hardness test result of Al-Si-Cu-Fe alloy with different aging variations

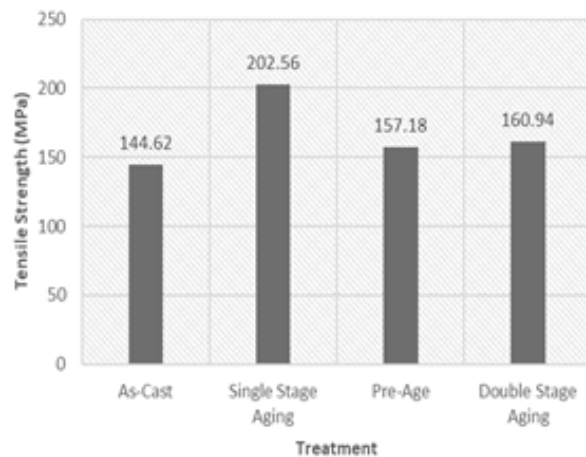


Figure 5. Tensile strength of Al-Si-Cu-Fe alloy with different aging variations

### 3.3 Tensile Strength Testing Analysis

Figure 6 shows the tensile strength values of Al-Si-Cu-Fe alloy by several aging treatments. For materials with single-aging treatment, the tensile strength significantly changed from the as-cast material of 202.56 MPa. The artificial aging process with pre-aged and double-aging has increased to 157.18 and 160.94 MPa, respectively. Compared with the two tensile test results, the tensile strength value at double-stage

aging is lower because of the over-aging process. This condition also happened in Umaru's research [13], which showed that the treatment of double-aging at higher temperatures or longer time would result in over aging. In the single-stage aging treatment, uniformity of the microconstituents and the intermetallic phase experienced dispersion and regrowth so that some constituents were able to increase tensile strength [14]. Besides, the presence of Cu content in the alloy will increase the tensile strength but reduce the toughness [3].

### 3.4 Impact Testing Analysis

Figure 7 shows the impact resistance of Al-Si-Cu-Fe alloy with different aging treatments. For material subjected to the pre-aging process significantly changes the impact resistance of as-cast material, 18.60 J. In contrast, it changes to 7.84 and 12.42 J, respectively, for single-stage aging and double-aging processes. Because some of the precipitates have changed their shape from the Chinese script to a rounded shape, which is the most stable shape. A study conducted by Elsebaie [15] showed that the longer duration of aging would result in the expected softening of the alloy by its phase's growth or change of form, which had an impact on increasing the ductility properties associated with an increase in the total energy that was able to be absorbed by the alloy.

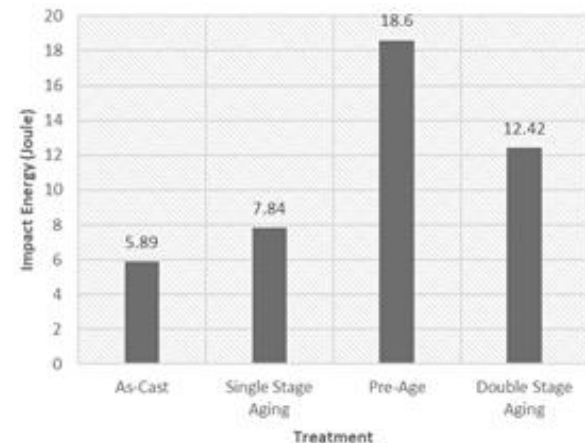


Figure 6. Impact toughness of Al-Si-Cu-Fe alloy with different aging variations

## 4. CONCLUSION

The heat treatment process of Al-Si-Cu-Fe with aging variations has been examined. The SEM results analysis showed that the microstructure appeared due to differences in aging treatment processes was the AlSi and AlFeSi phases. In the double-aging treatment process, other phases appear in the form of the AlSiZn phase.

There was an increase in the mechanical properties of Al-Si-Cu-Fe alloy due to the addition of aging treatment. The maximum increase value for hardness, tensile strength, and impact occurred of 120%, 40%, and 210%, respectively, higher than the as-cast Al-Si-Cu-Fe's mechanical properties.

## ACKNOWLEDGEMENT

Terima kasih kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Universitas Indonesia atas dukungan finansial melalui hibah penelitian PITTA Universitas Indonesia tahun 2018.

## REFERENCE

- [1] J. G. Jeon, J. H. Shin, S. E. Shin, H. J. Choi, and D. H. Bae, "Recrystallized fine grains induced by nanoparticles in Al-Si-Mg-Cu-based alloy sheets," *Mater. Charact.*, pp. 110457, 2020. Doi : 10.1016/j.msea.2020.139791
- [2] B. Lin, H. Li, R. Xu, Y. Zhao, H. Xiao, and Z. Tang "Thermal exposure of Al-Si-Cu-Mn-Fe alloys and its contribution to high temperature mechanical properties," *Integr. Med. Res.*, vol. 9, no. 2, pp. 1856–1865, 2019.
- [3] S. Beroual, Z. Boumerzoug, P. Paillard, and Y. Borjon-piron, "Effects of heat treatment and addition of small amounts of Cu and Mg on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu and Al-Si-Mg cast alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 784, pp. 1026–1035, 2019.
- [4] M. Zhang, J. Wang, J. Han, H. Sui, and H. Huang, "Calphad optimization of heat treatment process of Al – Mg – Si cast alloys with Zn additions by simulation and experimental investigations," *Calphad*, vol. 67, pp. 101684, 2019.
- [5] A. N. Singh, A. Moitra, P. Bhaskar, G. Sasikala, A. Dasgupta, and A. K. Bhaduri, "Effect of thermal aging on microstructure, hardness, tensile and impact properties of Alloy 617," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 710, pp. 47–56, 2018.
- [6] A. L. Rominiyi, K. M. Oluwasegun, J. O. Olawale, M. B. Shongwe, and A. R. Adetunji, "Effect of post-ECAP aging on the microstructure, hardness and impact behaviour of 6061 Al alloy," *Mater. Today Proc.*, In Press, 2020. Doi : 10.1016/j.matpr.2020.05.670.
- [7] Y. Liu, Q. Pan, H. Li, Z. Huang, J. Ye, and M. Li, "Revealing the evolution of microstructure, mechanical property and corrosion behavior of 7A46 aluminum alloy with different ageing treatment," *J. Alloys Compd.*, vol. 792, pp. 32–45, 2019.
- [8] M. I. Z. Muttahar, "Pengaruh variasi temperatur dan waktu tahan (holding time) pada proses artificial aging terhadap struktur mikro dan kekerasan aluminium AC2C," *Jurnal Informatika, Manajemen dan Teknologi*, vol. 21, no. 2, pp. 77–86, 2019. Doi : 10.23969/infomatek.v21i2.1979
- [9] M. A. Afifi, Y. C. Wang, P. H. R. Pereira, and Y. Huang "Effect of heat treatments on the microstructures and tensile properties of an ultrafinegrained Al-Zn-Mg alloy processed by ECAP," *J. Alloys Compd.*, vol. 749, pp. 567-574, 2018. Doi :10.1016/J.JALLCOM.2018.03.206
- [10] O. Engler, C. D. Marioara, Y. Aruga, M. Kozuka, and O. R. Myhr, "Effect of natural ageing or pre-ageing on the evolution of precipitate structure and strength during age hardening of Al – Mg – Si alloy AA 6016," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 759, pp. 520–529, 2019.
- [11] M. X. Guo, Y. D. Zhang, G. J. Li, S. B. Jin, and G. Sha, "Solute clustering in Al-Mg-Si-Cu-(Zn) alloys during aging," *Journal of Alloys and Compound*, vol. 774, no. 5, pp. 347-363, 2018. Doi :10.1016/j.jallcom.2018.09.309
- [12] Z. Ma, E. Samuel, A. M. A. Mohamed, A. M. Samuel, F. H. Samuel, and H. W. Doty, "Influence of aging treatments and alloying additives on the hardness of Al-11Si-2.5Cu-Mg alloys," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 8, pp. 3791–3803, 2010.
- [13] O. B. Umaru, M. Abdulwahab, A. Tokan, A. M. Bello, and H. A. Umar, "Effect of double thermal ageing treatment on the mechanical properties of Al-Cu-Mg/3% rice husk ash composite," *Results Phys.*, vol. 6, pp. 342–345, 2016.
- [14] A. M. Samuel, H. W. Doty, S. Valtierra, and F. H. Samuel, "Relationship between tensile and impact properties in Al – Si – Cu – Mg cast alloys and their fracture mechanisms," *Mater. Des.*, vol. 53, pp. 938–946, 2014.
- [15] O. Elsebaie, A. M. Samuel, F. H. Samuel, and H. W. Doty, "Impact toughness of Al-Si-Cu-Mg-Fe cast alloys: Effects of minor additives and aging conditions," *Mater. Des.*, vol. 60, pp. 496–509, 2014.



## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NICKEL HYDROXIDE FROM EXTRACTION SOLUTION OF SPENT CATALYST

Kevin Cleary Wanta<sup>a,\*</sup>, Felisha Hapsari Tanujaya<sup>a</sup>, Federick Dwi Putra<sup>a</sup>, Ratna Frida Susanti<sup>a</sup>, Gelar Panji Gemilar<sup>b</sup>, Widi Astuti<sup>c</sup>, Himawan Tri Bayu Murti Petrus<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Industrial Technology, Parahyangan Catholic University  
Jalan Ciumbuleuit No. 94 Bandung, Indonesia 40141

<sup>b</sup>PT Petrokimia Gresik

Jalan Jenderal Ahmad Yani, Gresik, Indonesia 61119

<sup>c</sup>Research Unit for Mineral Technology, Indonesian Institute of Sciences (LIPI)  
Jalan Ir. Sutami Km. 15, Tanjung Bintang, Lampung Selatan 35361

<sup>d</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Gadjah Mada  
Jalan Grafika No. 2 Kampus UGM, Yogyakarta, Indonesia 55281

\*E-mail: kewanta@unpar.ac.id

Masuk Tanggal :16-11-2020, revisi tanggal:10-12-2020, diterima untuk diterbitkan tanggal : 25-12-2020

### Abstrak

Nikel merupakan unsur logam yang esensial dan diaplikasikan dalam berbagai bidang. Salah satu produk turunan berbasis nikel yang bermanfaat adalah nikel hidroksida Ni(OH)<sub>2</sub>. Senyawa ini banyak diaplikasikan sebagai bahan baku dari elektroda baterai isi ulang, kapasitor, *electrolyser*, dan katalis. Studi ini berfokus pada sintesis Ni(OH)<sub>2</sub> dengan menggunakan metode presipitasi hidroksida. Larutan dari hasil ekstraksi *spent catalyst* digunakan sebagai larutan prekursor. Setelah larutan prekursor diperoleh, proses presipitasi dilakukan pada pH 10 dimana suhu operasi divariasikan pada 30–60 °C. Larutan NaOH, KOH, dan MgO digunakan sebagai agen presipitasi. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa senyawa Ni(OH)<sub>2</sub> dapat diproduksi secara maksimal pada suhu rendah, 30 °C. Hal ini terindikasi dari nilai konsentrasi ion Ni<sup>2+</sup> pada fasa cair terendah yang dicapai pada suhu tersebut. Ketiga agen presipitasi juga memberikan hasil yang baik dalam mempresipitasi ion Ni<sup>2+</sup> dimana hampir seluruh ion Ni<sup>2+</sup> terpresipitasi dari fasa cair. Produk presipitat yang terbentuk dikarakterisasi dengan menggunakan SEM (*scanning electron microscope*), XRD (*x-ray diffraction*), dan XRF (*x-ray fluorescence*). Hasil analisis menunjukkan bahwa produk teraglomerasi dan tidak berbentuk. Kemurnian presipitat yang terbentuk sebesar 24,1 dan 29% untuk agen presipitasi MgO dan NaOH, secara berurutan.

**Kata Kunci:** Nikel hidroksida, presipitasi, *spent catalyst*, natrium hidroksida, baterai isi ulang

### Abstract

Nickel is an essential metal element and is applied in various sectors. One of the useful nickel-based derivatives products is nickel hydroxide Ni(OH)<sub>2</sub>. This compound is widely applied as raw material for electrodes of rechargeable batteries, capacitors, electrolyzers, and catalysts. This study focuses on the synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> using the hydroxide precipitation method. A solution from the extraction process of spent catalysts was used as a precursor solution. After the precursor solution was obtained, the precipitation process was carried out at pH 10, where the operating temperature was varied at 30–60 °C. NaOH, KOH, and MgO solutions were used as precipitating agents. The experimental results show that the Ni(OH)<sub>2</sub> compounds were produced optimally at low temperatures, 30°C. It could be indicated from the lowest concentration of Ni<sup>2+</sup> ions in the liquid phase that reached that temperature. The three precipitation agents also gave good results in the precipitation of Ni<sup>2+</sup> ions, where almost all of the Ni<sup>2+</sup> ions were precipitated from the liquid phase. The precipitated products were characterized using SEM (*scanning electron microscope*), XRD (*x-ray diffraction*), and XRF (*x-ray fluorescence*). The analysis results showed that the product was agglomerated and formless. The purity of the precipitates formed were 24.1 and 29% for the precipitating agents MgO and NaOH, respectively.

**Keywords:** Nickel hydroxide, precipitation, *spent catalyst*, sodium hydroxide, rechargeable battery



## 1. INTRODUCTION

As in daily life, nickel becomes one of the essential metal elements. Various sectors, such as infrastructure, materials, electronics, plating, transportation, and chemical industries, require nickel as the main and supporting raw materials [1]–[6]. The large and wide utilization of nickel in many sectors is due to its outstanding physical and chemical properties. Some useful nickel characteristics are high melting point, resistance to corrosion and oxidation, highly ductile, alloys readily, magnetic at room temperature, can be deposited by electroplating, to have catalytic properties, and can be recycled entirely [6]–[10].

Nickel can be obtained or recycled by a variety of methods. The conventional and established methods that are usually used involve the smelting method and or the leaching method [11]. The two methods are then followed by the refining or finishing step to obtain a pure nickel product or a nickel derivative product. One of the nickel derivative products that are widely used is nickel hydroxide.

Nickel hydroxide  $\text{Ni(OH)}_2$  is a nickel derivative compound categorized as an intermediate product. In its utilization,  $\text{Ni(OH)}_2$  requires further processing so that this compound can be of maximum benefit. The most extensive application of  $\text{Ni(OH)}_2$  compounds is as active material in the electrode of rechargeable batteries, such as nickel-metal hydride (Ni-MH), nickel-hydrogen (Ni- $\text{H}_2$ ), and nickel-cadmium (Ni-Cd) batteries [12]–[16]. As one of the components of electrode materials for rechargeable batteries, nickel hydroxide can support that battery performance so that the battery has good electrochemical properties; namely, it has high power density, cyclability, and specific energy [17]. The importance of the structure and electrochemical properties of  $\text{Ni(OH)}_2$  is not limited to applications for manufacturing rechargeable batteries. Several applications such as capacitors, electrolyzers, catalyst also use this nickel compound as raw material [16]–[18].

Nickel hydroxide compounds can be synthesized in various ways, such as through precipitation, electrochemical method, *Chimie douce*, hydrolysis in polyol medium, and others [19]. Of all these synthesis processes, the hydroxide precipitation process is the most widely used method. This method's advantages are low cost, easy to do, and easy to control [20]. The hydroxide precipitation process principle is to convert the water-soluble ions into the water-insoluble molecule by adding an alkaline compound as the precipitating agent. The precipitating agents that are usually used in the

hydroxide precipitation method are sodium hydroxide (NaOH), magnesium oxide (MgO), calcium oxide (CaO).

The addition of these alkaline compounds will increase the solution's pH, then create conditions in which a metal ion has low solubility in the liquid phase. In general, the chemical reaction that occurs during the hydroxide precipitation process is [21]:



with M is a metal element. Each metal ion has an optimum pH to obtain maximum metal hydroxide precipitates. This pH condition will affect the concentration of dissolved metal ions in solution [20]. If the pH is above the optimum pH value, it is possible to form complex soluble compounds. The reaction equation that occurs is as follows [21]:



Apart from the precipitation agents used, another important and main raw material for the precipitation process is the precursor solution. This solution provides the main source of metal ions. The synthesis of  $\text{Ni(OH)}_2$  has been widely studied using synthetic precursor solutions, such as nickel sulfate ( $\text{NiSO}_4$ ), nickel chloride ( $\text{NiCl}_2$ ), or nickel nitrate [ $\text{Ni(NO}_3)_2$ ] solution [22]. In this study, the precursor solution used was the solution from the extraction process of spent catalysts. The use of extract solutions as a precursor for the synthesis of  $\text{Ni(OH)}_2$  has not been widely studied.

The main difference between the two precursor solutions lies in the metal ion content in that solution. In synthetic solutions, the metal ion content is only (or dominated) by  $\text{Ni}^{2+}$  ions. However, the types of metal ions contained in the extract solution vary widely. In our other study [23], the extract solution had not only nickel (Ni) elements but also other metal elements, such as aluminum (Al), iron (Fe), sodium (Na). In other words, if the precipitation process is applied in that solution, the formed precipitate products will contain more than one metal element. This condition raises whether the metal ions contained in the precursor solution affect the formation of  $\text{Ni(OH)}_2$  products, especially regarding the characteristic of the precipitate products, such as the purity, phase minerals, and morphology of precipitates. It is the main focus of this study. This study also studied the effect of temperature and the type of precipitating agent on the  $\text{Ni(OH)}_2$  synthesis process, especially the effect of a precipitating agent on the precipitates' character.

## 2. MATERIALS AND METHOD

### 2.1 Materials

The primary raw material for this study is the spent catalyst from PT. Petrokimia Gresik, East Java Province. These spent catalysts contain several metal elements, which were presented in Table 1. Sulfuric acid solution ( $H_2SO_4$ ) was used as a leaching agent in the extraction process of metal ions from the spent catalysts. Also, sodium hydroxide (NaOH), potassium hydroxide (KOH), and magnesium oxide (MgO) were used as precipitating agents.

Table 1. The composition of spent catalyst

Element	Al	Ni	Si	Fe	Cr
Composition, %wt	16.7	6.5	0.4	0.1	0.02

### 2.2 Procedure

There were 3 (three) steps carried out in the  $Ni(OH)_2$  synthesis, namely (1) the precursor solution preparation step, (2) the synthesis of  $Ni(OH)_2$  step, and (3)  $Ni(OH)_2$  characterization. The workflow of this study is presented in Figure 1.

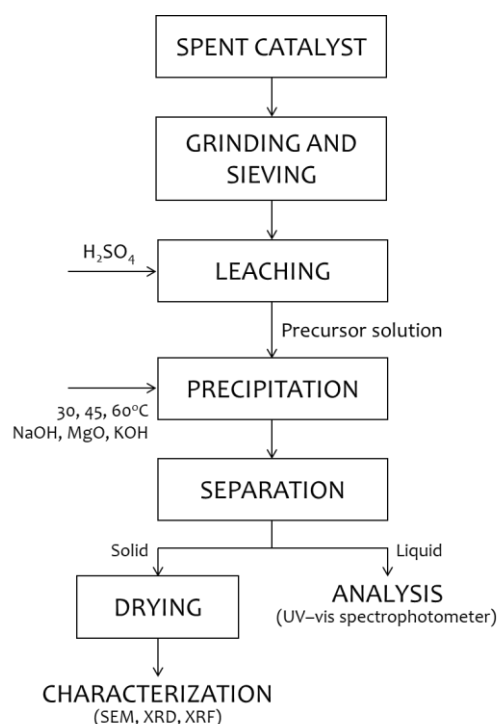


Figure 1. The workflow of  $Ni(OH)_2$  synthesis from the extraction solution of spent catalyst

In the first step, precursor solutions were made by extracting metal ions in the spent catalysts, especially  $Ni^{2+}$  ions. The spent catalysts were crushed first until it reaches a size of less than 0.149 mm so that the extraction process could take place optimally and fast. The extraction process took place in a series of

equipment consisting of a glass extractor, condenser, and hot magnetic stirrer. As a leaching agent, sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ) solution (5M) was used. The leaching process took place until the equilibrium conditioned was attained, where at this equilibrium condition, the metal ions have been completely dissolved into the solvent. After the solution reached equilibrium, and was analyzed, the precursor solutions contain 514,705 ppm of  $Ni^{2+}$  ions and 235,294 ppm of  $Al^{3+}$  ions.

In the next step, the resulted precursor solution was utilized to synthesize  $Ni(OH)_2$ . 50 ml of the precursor solution was taken and poured into an Erlenmeyer flask. After that, the concentrated NaOH solution was dropped into the flask until the solution's pH reached 10. This pH value of 10 was used because, at this condition, the  $Ni^{2+}$  ions precipitation process run optimally [23]. A stirring process also followed the process of dropping the NaOH solution. The precipitation process run at various temperatures of 30, 45, and 60 °C while the operating pressure was at atmospheric conditions.

When the solution's pH reached 10, the stirring process was stopped. The solution was left for 4 hours. During that time, the precipitation process was carried out according to its mechanism. After 4 hours, the suspension solution formed was separated between the liquid phase and the solid phase. The liquid phase was analyzed for the remaining  $Ni^{2+}$  ions content in that phase. This analysis was performed using UV-vis spectrophotometer. Dimethylglyoxime reagent was also added as a complexing agent during the analysis of the  $Ni^{2+}$  ions [24]. The solid sample formed from the precipitation process was washed and dried until the solid mass did not change anymore. After the solid sample was dry, the sample was characterized by using SEM (scanning electron microscope), XRD (x-ray diffraction), and XRF (x-ray fluorescence). The precipitation step was repeated with the same procedure for the other precipitation agents, namely KOH and MgO.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 The Effect of Temperature on Decreasing $Ni^{2+}$ Ions Concentration

Temperature is an essential parameter in the synthesis of  $Ni(OH)_2$ . This parameter influences the rate of formation of  $Ni(OH)_2$  and the solubility of  $Ni(OH)_2$ . Theoretically, the high temperature causes the kinetic energy of the molecules in the system to be greater so that the rate of precipitation reaction and the formation of  $Ni(OH)_2$  will also be faster. However, The

increase of temperature will also increase the solubility of  $\text{Ni(OH)}_2$ . This condition causes the probability in the precipitates that have been formed dissolving back into the liquid phase will also increase. The experimental results of this study are presented in Figure 2.

Figure 2 shows the effect of temperature on  $\text{Ni}^{2+}$  ion concentration in the liquid phase after the synthesis of  $\text{Ni(OH)}_2$  has been completed. The profile of the results obtained in that figure informs that the higher the temperature used, the final  $\text{Ni}^{2+}$  ions concentration in the solution also increases, which indicating the decrease of  $\text{Ni}^{2+}$  ions conversions from the liquid phase to the solid phase. As a result, the ability to form  $\text{Ni(OH)}_2$  compounds will decrease as well.

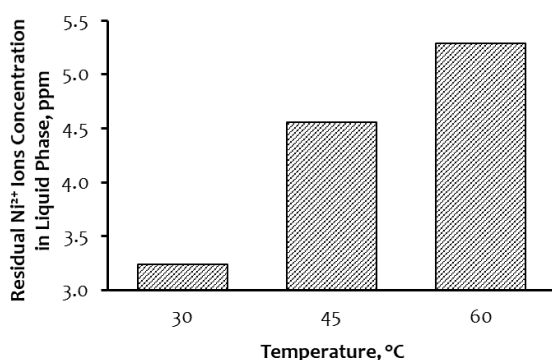


Figure 2. The effect of temperature on decreasing  $\text{Ni}^{2+}$  ions concentration in the synthesis of  $\text{Ni(OH)}_2$

This study experimental comes from experiments designed at pH 10, where this condition is the optimum pH for precipitating  $\text{Ni}^{2+}$  ion [23]. In the use of higher operating temperatures, the conditions obtained in Figure 2 can occur because of an apparent shift in the optimum pH of the precipitation towards a lower pH. In their study, Albrecht et al. [25] stated that a shift in metal ion stability could occur at higher operating temperatures in the process of hydroxide precipitation. The phenomenon of shifting metal ion's stability was evidenced by the deposition of the metal ion hydroxide at a lower pH.

Albrecht's study results provide a strong suspicion that this study also occurs in this study, especially when the precipitation process was operated at 45 and 60 °C. That condition causes at pH 10,  $\text{Ni}^{2+}$  ions do not precipitate, and  $\text{Ni(OH)}_2$  precipitates are not formed optimally. The formation of this  $\text{Ni(OH)}_2$  precipitate product will be optimal at pH 10 when the temperature is set at 30°C.

The high and low temperature is also related to the solubility of a compound. In this study, the results shown in Figure 2 can occur because, at

higher temperatures,  $\text{Ni(OH)}_2$  compounds' solubility may also increase. Consequently, the concentration of  $\text{Ni}^{2+}$  ions in the liquid phase will increase at high temperatures.

The precipitation reaction is reversible because it forms complex compounds and does not dissolve in liquids. In general, this reaction is exothermic. In other words, if this precipitation reaction takes place at a higher temperature, the equilibrium reaction will tend to shift towards the reactants. As a result, the formation of precipitates will be inhibited and in a smaller amount.

The trend obtained during this study is in line with the survey conducted by Basturkcu and Acarkan [26]. Studies from Basturkcu and Acarkan prove that in studying the coprecipitation process for other metal ions, namely Fe from a mixture with nickel, the best conditions are achieved at higher temperatures. The use of temperature impacts reducing the percentage of nickel precipitated (nickel loss) during the Fe coprecipitation process. This study strengthens and proves that the  $\text{Ni}^{2+}$  ion precipitation process will run optimally when the temperature is low or at room temperature.

### 3.2 The Effect of Precipitating Agent on Decreasing $\text{Ni}^{2+}$ Ions Concentration

The synthesis of  $\text{Ni(OH)}_2$  compounds by chemical precipitation method requires a precipitation agent so that the reaction to form the compound occurs. In this study, a type of precipitation agent was studied in which NaOH, KOH, and MgO were used as precipitation agents. The experimental results of this variation are presented in Figure 3.

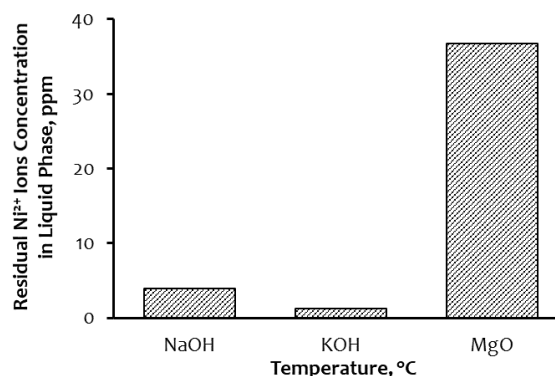


Figure 3. The effect of the precipitating agent on decreasing  $\text{Ni}^{2+}$  ions concentration in the synthesis of  $\text{Ni(OH)}_2$

Figure 3 shows the remaining  $\text{Ni}^{2+}$  ions concentration in the liquid phase after the precipitation process takes place. The results showed that KOH's use as a precipitating agent gave the smallest concentration of  $\text{Ni}^{2+}$  ions, 1.29

ppm. This result indicates that KOH is the best precipitating agent in the Ni(OH)<sub>2</sub> synthesis process because almost 100% of Ni<sup>2+</sup> ions turn into precipitated products insoluble in the precursor solution. KOH's usage is slightly better than NaOH even though NaOH is also classified as a right precipitation agent. More than 99% of the Ni<sup>2+</sup> ion concentration is no longer in the liquid phase. NaOH and KOH have relatively the same abilities as a precipitating agent because the two compounds have similar characters (classified as alkali metal hydroxides).

Magnesium oxide is also classified as a suitable precipitating agent in Ni(OH)<sub>2</sub> synthesis. Based on Figure 3, the use of MgO gives the highest residual Ni<sup>2+</sup> ions concentration compared to NaOH and KOH, which is 36.76 ppm. MgO is still categorized as a precipitation agent because more than 98% of the Ni<sup>2+</sup> ions have been removed from the liquid phase and moved to the solid phase (precipitates). Magnesium oxide (MgO) can precipitate large amounts of metal ions. Besides reacting to form Ni(OH)<sub>2</sub>, MgO also can adsorb metal ions [27]. As a result, Ni<sup>2+</sup> ions are reduced from the liquid phase and can occur through two mechanisms: losses due to precipitation and losses due to adsorption. This condition causes in the possibility of decreasing the level of selectivity to the precipitation process.

### 3.3 Characterization of Ni(OH)<sub>2</sub> Precipitates

The Ni(OH)<sub>2</sub> product formed from the precipitation process using the NaOH precipitation agent at room temperature was characterized using several instruments. This characterization will also be compared with the precipitate products' characterization results using another precipitation agent, MgO. The first analysis was performed using SEM (scanning electron microscope). The purpose of this analysis is to determine the morphology of the precipitates produced. The analysis results are presented in Figure 4, where the magnification used is 3,000x.

The precipitates formed from the precipitation agents NaOH and MgO show a similar morphology based on the analysis results, with irregular and formless morphologies. These results have a different morphology from the study conducted by Hall et al. [22]. This condition differs from the precipitation results in previous studies due to differences in the precursor solutions used. In another study, the precursor solution was a synthetic nickel-based solution, while the precursor solution used in this study was an extract solution from spent catalysts.

The extract solution used contains various types of metal ions, such as Ni<sup>2+</sup> dan Al<sup>3+</sup> ions, in which these metal ions will also be precipitated if they bond to one another. This condition is also proven by the results of precipitates testing using XRD (x-ray diffraction), as shown in Figure 5.

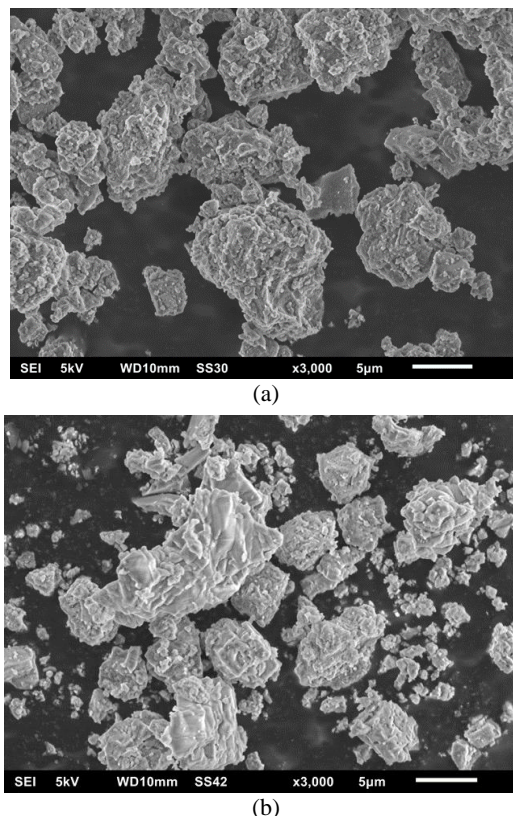


Figure 4. The morphology of precipitates formed from the precipitation process using: (a) NaOH and (b) MgO as precipitating agent

Figure 5 shows that in the two precipitates formed, there are crystalline forms other than Ni(OH)<sub>2</sub>, such as sodium sulfate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), magnesium sulfate (MgSO<sub>4</sub>), and aluminum hydroxide Al(OH)<sub>3</sub>. These three compounds are impurities from the precipitate product. Sulfuric salt contaminants are obtained the excess sulfuric acid solution (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) during the precursor solution's preparation step. The sulfuric acid solution acts as a solvent for metal ions in the spent catalyst. The remaining sulfuric acid molecules that do not react with the metal compounds in the catalyst react with the precipitating agent. For example, NaOH's use during the precipitation step causes a side reaction in which the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> compound will also form. The reaction equation that occurs is:



Also, spent catalysts, as the primary raw material, contain elements of aluminum and other metals. During the extraction process, the aluminum ions

also dissolve in the precursor solution. Thus, a precipitation agent's addition to the solution also impacts the emergence of another side reaction, namely the formation of the compound  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . This compound is also formed in the system because  $\text{Al}^{3+}$  ions can be optimally precipitated at pH 6 [20]. The  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  synthesis process is carried out at pH 10 so that in this study, during the process of raising the pH from low pH to pH 10, the  $\text{Al}^{3+}$  ion will also be precipitated.

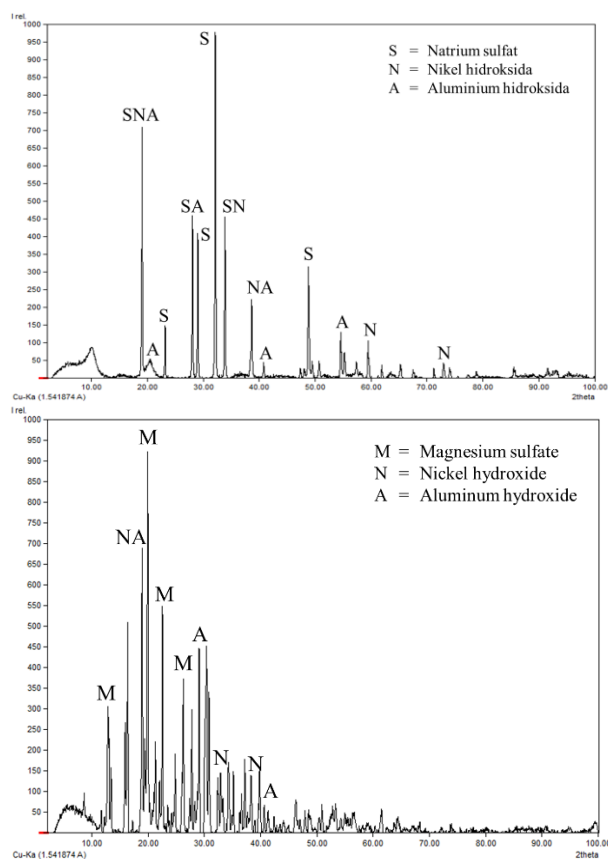


Figure 5. XRD patterns on precipitates formed from the precipitation process using NaOH (top) and MgO (bottom) as precipitating agent

Some of these contaminants' emergence causes the precipitates to form as a collection of various molecules that bond and agglomerate each other. The formation of this agglomeration phenomenon also causes the precipitates to have an irregular shapes and produce a relatively large molecular size. Agglomeration takes place when two or more particles come into contact and coalesce over a relatively long period. This agglomeration can be minimized as much as possible, especially if small (nano) size precipitates are to be produced. It is because if large particles are formed, it causes the precipitate's surface area to shrink. This small surface area will minimize optimum performance when applied to various applications.

Excessive precipitation duration can cause the formation of this agglomeration. Precipitation reactions are classified as spontaneous reactions in which as soon as the precipitating agent is added to the precursor solution, the precipitated products will immediately form. In this study, the precipitation time used is four hours, which considers a long enough precipitation time for agglomeration phenomena to be promoted. As a result, the resulting solid products overlap with each other and do not form an independent crystal.

This agglomeration phenomenon usually decreases the resulting precipitates' purity, mainly when the precursor solution consists of many metal ions. This precipitate's purity is also influenced by the mother liquor, which tends to be trapped in the interstitial space between the agglomerate crystals [20]. A similar phenomenon was also found in this study in which precipitate purity is affected by the presences of impurities in the precursor solution. The precipitate's purity was analyzed using XRF (x-ray fluorescence), and the analysis result is presented in Table 2.

Table 2. The composition of the precipitates formed

Element	Composition, wt.%	
	NaOH*	MgO*
S	29.2	47.3
Na	16.5	–
Mg	–	11.8
Ni	29.0	24.1
Al	23.2	13.2
Si	0.3	1.4
K	0.1	0.2
Ca	0.7	0.9
Cr	0.2	0.2
Fe	0.8	0.7

\*as precipitating agent

Based on Table 2, the precipitate formed's purity was 29% Ni for the precipitation experiment using NaOH as the precipitating agent and 24.1% Ni for that using MgO as the precipitating agent. This purity value is classified as low because the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  must be of high purity, with  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  purity of above 99%. As previously stated, the results of XRF analysis on the precipitates formed further prove the results of other tests that the four largest contaminants are sulfur (S), sodium (Na) or magnesium (Mg), and aluminum (Al). For the two precipitates, about 70% are the contaminants that should be removed from the precipitate product.

The precipitates produced in this study can be optimized in terms of the quality of the precipitates. The low  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  purity can be increased by removing the contaminants it

contains. The removal of aluminum elements can be done by applying a multistage precipitation process. Aluminum (III) ions can be converted into precipitation solids at a lower pH, namely at pH 6, while nickel (II) ions will be optimum at pH 10. Thus, in the case of using precursor solutions such as this study, the precipitation process can be carried out first at pH 6 to remove the aluminum element. The remaining liquid phase is continued by the precipitating process to produce Ni(OH)<sub>2</sub> compound. Based on the results of theoretical calculations and the assumption that all Al elements are precipitated at pH 6, the purity of Ni(OH)<sub>2</sub> from this experiment is estimated to increase up to 8.8%.

Apart from that, another effort that can be done is to wash the precipitate product as well gradually. It is done the elements Na/Mg and S. Sulfate salts, such as sodium sulfate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and magnesium sulfate (MgSO<sub>4</sub>), which are classified as water-soluble compounds. Thus, this salt compound can be removed by using repeated washing. To get more optimal results regarding the precipitate's size, the precipitation process can also be done by adding surfactants or using sonication media. It aims to obtain a more regular precipitate and a smaller and more uniform particle size.

#### 4. CONCLUSION

In this work, the synthesis and characterization of nickel hydroxide from the extracted solution of the spent catalyst were studied. This study indicates that the Ni(OH)<sub>2</sub> synthesis process runs optimally when the temperature is operated at a low temperature, 30 °C. As a precipitation agent, NaOH, KOH, and MgO give good results where almost all of the Ni<sup>2+</sup> ions are precipitated into Ni(OH)<sub>2</sub> compounds. The morphology characterization of the precipitates formed shows that the products are mutually agglomerated between molecules and are formless. Also, Ni(OH)<sub>2</sub> was low, where the purity of the precipitate was 24.1 and 29% for the precipitating agents MgO and NaOH, respectively. The precipitate's low purity is due to many contaminants, such as Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/MgSO<sub>4</sub> and Al(OH)<sub>3</sub> in the precipitate product.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank the Institute for Research and Community Service (LPPM), Parahyangan Catholic University, for funding this research (No.: III/LPPM/2020-01/07-P). The authors also thank PT. Petrokimia Gresik has provided spent catalysts as raw materials and LIPI's Science Services for Research Laboratories because of their support as partners

in sample analysis.

#### REFERENCE

- [1] McRae Michele/United States Geological Survey, "Nickel Statistic and Information," pp. 2, 2020.
- [2] M. Cempel and G. Nickel, "Nickel: A review of its sources and environmental toxicology," *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 15, no. 3, pp. 375–382, 2006.
- [3] G. Larco, "Nickel, world production and demand nickel, world production and demand," *Balk. Min. Congr.*, pp. 28–34, 2014.
- [4] K. C. Wanta, F. H. Tanujaya, R. F. Susanti, H. T. B. M. Petrus, I. Perdana, and W. Astuti, "Studi kinetika proses atmosferic pressure acid leaching bijih laterit limonit menggunakan larutan asam nitrat konsentrasi rendah," *J. Rekayasa Proses*, vol. 12, no. 2, p. 19, 2018.
- [5] A. Nieto, V. Montaruli, and M. Cardu, "The strategic importance of nickel: scenarios and perspectives aimed at global supply," *Trans. Soc. Min., Met. Explor.*, vol. 334, pp. 510–518, 2013.
- [6] Nickel Institute, (2016). The life of Ni. Nickel Institute, [Online]. Available: <https://nickelinstitute.org/media/1190/the-life-of-ni.pdf>.
- [7] K. C. Wanta, I. Perdana, and H. T. B. M. Petrus, "Evaluation of shrinking core model in leaching process of Pomalaa nickel laterite using citric acid as leachant at atmospheric conditions," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 162, no. 1, 2016.
- [8] F. Bidault, D. J. L. Brett, P. H. Middleton, N. Abson, and N. P. Brandon, "A new application for nickel foam in alkaline fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 16, pp. 6799–6808, 2009.
- [9] D. Zhu, X. Zhang, and H. Ding, "Tool wear characteristics in machining of nickel-based superalloys," *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 64, pp. 60–77, 2013.
- [10] K. C. Wanta, W. T. Gunawan, R. F. Susanti, G. P. Gemilar, H. T. B. M. Petrus, and W. Astuti, "Subcritical water as a solvent for extraction of nickel and aluminum ions from reforming spent catalysts," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 742, no. 1, 2020.
- [11] J. Kyle, "Nickel laterite processing technologies – where to next?" in ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Conference, pp. 1–36, 2010.
- [12] Z. Liu, S. W. Tay, and X. Li,

- “Rechargeable battery using a novel iron oxide nanorods anode and a nickel hydroxide cathode in an aqueous electrolyte,” *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 46, pp. 12473–12475, 2011.
- [13] K. C. Wanta, W. Astuti, I. Perdana, and H. T. B. M. Petrus, “Kinetic study in atmospheric pressure organic acid leaching: Shrinking core model versus lump model,” *Minerals*, vol. 10, no. 7, pp. 1–10, 2020.
- [14] A. K. Shukla, S. Venugopalan, and B. Hariprakash, “Nickel-based rechargeable batteries,” *J. Power Sources*, vol. 100, no. 1–2, pp. 125–148, 2001.
- [15] M. Geng, “Pasted Nickel Hydroxide Electrode and Additives for Rechargeable Alkaline Batteries,” U.S. Patent 9,337,483 B2, May 10, 2016.
- [16] W. K. Hu, X. P. Gao, D. Noréus, T. Burchardt, and N. K. Nakstad, “Evaluation of nano-crystal sized  $\alpha$ -nickel hydroxide as an electrode material for alkaline rechargeable cells,” *J. Power Sources*, vol. 160, no. 1, pp. 704–710, 2006.
- [17] J. Chen, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, and H. K. Liu, “Nickel hydroxide as an active material for the positive electrode in rechargeable alkaline batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 10, pp. 3606–3612, 1999.
- [18] D. D. Zhao, S. J. Bao, W. J. Zhou, and H. L. Li, “Preparation of hexagonal nanoporous nickel hydroxide film and its application for electrochemical capacitor,” *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 5, pp. 869–874, 2007.
- [19] T. N. Ramesh and P. V. Kamath, “Synthesis of nickel hydroxide: Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder,” *J. Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 655–661, 2006.
- [20] V. Asokbunyarat, P. N. L. Lens, and A. P. Annachhatre, *Permeable Reactive Barriers for Heavy Metal Removal*, vol. 1, pp. 101–120, 2017.
- [21] L. K. Wang, D. A. Vaccari, Y. Li, and N. K. Shamas, “Chemical Precipitation,” *Physicochem. Treat. Process.*, vol. 3, pp. 141–197, 2005.
- [22] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, and B. R. MacDougall, “Nickel hydroxides and related materials: A review of their structures, synthesis and properties,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 471, no. 2174, 2015.
- [23] K. C. Wanta, F. D. Putra, R. F. Susanti, G. P. Gemilar, W. Astuti, S. Virdhian, and H. T. B. M. Petrus, “Pengaruh derajat keasaman (pH) dalam proses presipitasi hidroksida selektif ion logam dari larutan ekstrak spent catalyst,” *Jurnal Rekayasa Proses*, 13(2), pp. 94–105, 2019.
- [24] K. Ter Haar and W. Westerveld, “The colorimetric determination of nickel. As Ni4 dimethylglyoxime,” *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, vol. 67, no. 1, pp. 71–81, 1948.
- [25] T. W. J. Albrecht, J. Addai-Mensah, and D. Fornasiero, “Effect of pH, Concentration and Temperature on Copper and Zinc Hydroxide Formation / Precipitation in Solution,” *CHEMECA 2011 - “Engineering a Better World,”* pp. 1–10, 2011.
- [26] H. Basturkcü and N. Acarkan, “Selective nickel-iron separation from atmospheric leach liquor of a lateritic nickel ore using the para-goethite method,” *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 53, no. 1, pp. 212–226, 2017.
- [27] M. M. Brbooti, B. Abid, and N. M. Alshuwaiki, “Removal of heavy metals Using chemicals precipitation,” *Engineering Technol. J.*, vol. 29, no. 3, pp. 595–612, 2011.

## INDEKS PENULIS

### A

Achmad Subhan, 99  
Adi Noer Syahid, 89  
Akhmad Herman Yuwono, 99  
Agus Prasetya, 83  
Amsar Genesar, 105  
Aprilia Erryani, 89

### D

Dagus Resmana Djuanda, 105

### E

Eva Afrilinda, 105

### F

Felisha Hapsari Tanujaya, 111  
Franciska Pramuji Lestari, 89

### G

Gelar Panji Gemilar, 111  
Gyan Prameswara, 83

### H

Himawan Trimurti Bayu Petrus, 83;111

### I

Iga Trisnawati, 83

### K

Kevin Cleary Wanta, 111  
Kharistya Rozana, 83

### L

Lalu Suhaimi, 99

### M

Moch Iqbal Zaelana Muttahar, 105

### O

Panut Mulyono, 83

### P

Purbaja Adi Putra, 105

### R

Rahma Nisa Hakim, 89  
Ratna Frida Susanti, 111

### S

Shinta Virdhian, 105

### W

Wadi Astuti, 111

### Y

Yudi Nugraha Thaha, 89  
Yulianti, 89



## INDEKS KATA

### A

ABS, 89

### B

Baterai isi ulang, 111

Biokomposit, 89

### C

*Chemical bath deposition*, 99

### D

*Double aging*, 105

### H

Hidrotermal, 99

### M

Material implan, 89

Mg, 89

### N

*Nanorods* seng oksida, 99 Natrium  
hidroksida, 111

Nikel hidroksida, 111

### P

Paduan Al-Si-Cu-Fe, 105

Pelindian, 83

Pemanggangan, 83

PLA, 89

Presipitasi, 111

*Pre-aged*, 105

### S

*Solid solution treatment*, 105

*Spent catalyst*, 111

### T

*Tailing* magnetik, 83

### Z

Zirkon, 83