

Recovery Kromat Dalam Rangka Reduksi Biaya Produksi Ammonium Perklorat (AP)

Oleh :
M. Fakhur Rosyidi*
Anita Pinalia**

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang recovery limbah kromat dari proses purifikasi larutan sodium klorat yang dilakukan dengan metode ion exchange. Recovery kromat dilakukan untuk mengurangi biaya produksi AP yang sebagian besar biaya didominasi oleh penggunaan senyawa kromat. Selain itu, recovery kromat juga dapat mengurangi pencemaran lingkungan karena kromat merupakan bahan beracun dan berbahaya. Pada penelitian ini dihasilkan 89,36 % kromat yang ter-recovery dari 48,48 mg/l limbah kromat hasil purifikasi sodium klorat. Dengan demikian, NaCl yang telah mengandung senyawa kromat dapat langsung digunakan sebagai umpan pada sel elektrolisis. Kata kunci: kromat, sodium klorat, penukar ion.

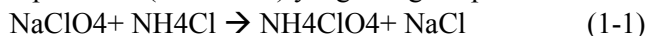
Abstract

Research of recovery chromate from purification of sodium chlorate used ion exchange method has done. Recovery chromate done to reduce production costs AP whose costs are largely dominated by the use of chromate compounds. In addition, the recovery of chromate can also reduce pollution because chromate is toxic and hazardous materials. In this study 89.36% chromate has recover from 48.48 m / l chromate waste yield purification sodium chlorate. To cacth the chromate compounds NaCl are used as regenerants lewattit MP-62 resin. Thus, NaCl which already contains chromate compounds can be directly used as feed in the electrolysis cell. Keywords: chromat, sodium chlorat, ion exchange.

1. PENDAHULUAN

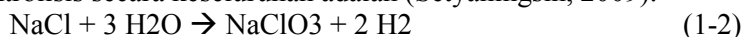
Dalam lima tahun terakhir ini, LAPAN terus melakukan penelitian dan pengembangan terhadap oksidator propelan padat khususnya AP. Proses pembuatan AP di LAPAN dilakukan dengan 4 tahap, tahap pertama (tahap elektrolisis) yaitu mengubah sodium klorida menjadi sodium perklorat. Tahap kedua (tahap amoniasi), adalah mereaksikan larutan sodium perklorat dari hasil elektrolisis dengan amonium klorida dalam tangki reaktor amoniasi pada suhu 90°C. Tahap ketiga (kristalisasi), dilakukan dengan proses pendinginan yaitu dari 90°C hingga 15°C. Tahap keempat adalah tahap pemurnian. Pemurnian perlu dilakukan karena kristal yang terbentuk masih mengandung pengotor atau sisa-sisa garam lain yang tidak diharapkan. (Pinalia, 2011).

Menurut Andrich 2007, Sintesis AP terdiri dari dua tahap, pertama sintesis elektrokimia sodium perklorat (NaClO₄) dari sodium klorat (NaClO₃) dan yang kedua konversi NaClO₄ dalam amonium perklorat (NH₄ClO₄) yang mengacu pada reaksi:



Di LAPAN Proses sintesis elektrokimia dikenal dengan istilah proses elektrolisis. Yaitu proses dimana ion klorida akan dioksidasi menjadi ion perklorat secara bertahap, melalui pembentukan hipoklorit (ClO⁻), pembentukan klorit (ClO₂⁻), pembentukan klorat (ClO₃⁻), dan terakhir pembentukan perklorat (ClO₄⁻). Karena larutan elektrolit yang dipergunakan adalah NaCl, maka pada tahap pertama ini hasil akhir yang diperoleh adalah larutan sodium perklorat (NaClO₄) (Prianto, 2008)

Reaksi elektrolisis pembentukan klorat bergantung pada reaksi kimiawi yang kompleks dan proses transfer elektron yang sederhana. Dalam bentuk yang disederhanakan, reaksi yang terjadi dalam sel elektrolisis secara keseluruhan adalah (Setyaningsih, 2009):



Pada proses elektrolisis diperlukan penambahan senyawa kromat, biasanya dalam bentuk Na₂Cr₂O₇ untuk meningkatkan efisiensi produksi klorat. Penambahan itu dipercaya dapat menghindari elektroreduksi OCl⁻ dan ClO₃⁻ yang terbentuk di anoda dan untuk membuat larutan menjadi buffer pada pH yang mendekati optimal 6,6. Dengan cara ini efisiensi arus dapat mencapai 100% (Setyaningsih, 2009).

* Perakayasa Bidang Teknologi Propelan, Pusat Teknologi Roket, LAPAN

** Peneliti Bidang Teknologi Propelan, Pusat Teknologi Roket, LAPAN

Karena bahan kromat yang mahal dan merupakan bahan berbahaya apabila menjadi limbah, maka perlu dilakukan proses *recovery* sehingga kromat tersebut dapat digunakan lagi dalam proses elektrolisis selanjutnya. Proses *recovery* dapat dilakukan dengan proses pengendapan yang menggunakan penambahan bahan kimia dan dengan menggunakan kolom resin *ion exchange*. Metode *ion exchange* merupakan proses terbaik ditinjau dari limbah yang dihasilkan dan mahalnya biaya proses *recovery* (Setyaningsih, 2009).

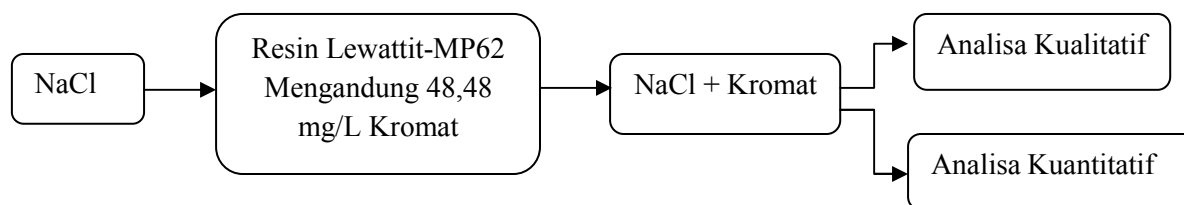
Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh kembali kromat yang digunakan pada proses elektrolisis. Kromat tersebut dapat digunakan lagi dalam proses elektrolisis selanjutnya, sehingga dapat menghemat biaya produksi AP. Selain itu, penelitian ini juga bertujuan untuk mengurangi pencemaran lingkungan yang diakibatkan oleh limbah kromat.

2. METODOLOGI

Kegiatan penelitian dilakukan di Laboratorium amonium perklorat yang terletak di LAPAN Rumpin Bogor. Penelitian *recovery* kromat ini menggunakan bahan utama resin lewattit MP-62 yang telah digunakan untuk proses purifikasi larutan sodium klorat, larutan NaCl, NaOH, dan *aquadest* dengan peralatan skala laboratorium yaitu kolom penukar ion dan alat uji AAS.

Recovery kromat dilakukan dengan metode pertukaran ion. Diagram Proses *Recovery* kromat dapat dilihat pada Gambar 2.2. Senyawa kromat yang telah terperangkap dalam resin lewattit MP-62 pada proses pemurnian sodium klorat, diambil kembali dengan cara mengalirkan NaCl 285 gr/Lt ke dalam kolom penukar ion yang sebelumnya telah digunakan untuk pemurnian sodium klorat. Selain menggunakan NaCl, *recovery* juga dilakukan dengan menggunakan NaOH. Larutan hasil *recovery* yang telah melewati resin kemudian dianalisa dengan dua metode:

- Analisa Kualitatif
Analisa kualitatif dilakukan dengan membandingkan warna larutan NaCl sebelum melewati kolom resin dan NaCl yang mengandung kromat sesudah melewati kolom resin penukar ion. Warna setelah melewati kolom resin penukar ion akan lebih jernih dari warna sebelum melewati kolom.
- Analisa Kuantitatif
Analisa kuantitatif dilakukan pada larutan sebelum dan sesudah melewati kolom penukar ion dengan menggunakan AAS.



Gambar 2.2. Diagram Proses *Recovery* Kromat

3. RESIN PENUKAR ION

Resin pertukaran ion merupakan bahan sintetik yang berasal dari aneka ragam bahan, alamiah maupun sintetik, organik maupun anorganik, memperagakan perilaku pertukaran ion dalam analisis laboratorium dimana keseragaman dipentingkan dengan jalan penukaran dari suatu ion. Pertukaran ion bersifat stokiometri, yakni satu H⁺ diganti oleh suatu Na⁺. Pertukaran ion adalah suatu proses kesetimbangan dan jarang berlangsung lengkap, namun tak peduli sejauh mana proses itu terjadi, stokiometrinya bersifat eksak dalam arti satu muatan positif meninggalkan resin untuk tiap satu muatan yang masuk. Ion dapat ditukar yakni ion yang tidak terikat pada matriks polimer disebut ion lawan (*Counterion*) (Underwood, 2001).

Suatu resin penukar ion yang ingin direaksikan dalam suatu sistem dapat dilakukan dengan memasukkan gugus-gugus dari suatu resin yang terionkan kedalam suatu matriks polimer organik, yang paling lazim diantaranya ialah polisterina hubungan silang yang diatas diberikan sebagai absorbent. Produk tersedia dengan berbagai derajat hubungan silang. Suatu resin umum yang lazim ialah resin “8% terhubung silang” yang berarti kandungan divinilbenzenanya 8 %. Resin-resin itu dihasilkan dalam bentuk manik-manik bulat, biasanya dengan 0,1-0,5 mm, meskipun ukuran-ukuran lain juga tersedia (Svehla, 1985).

Resin dapat digunakan dalam suatu analisis jika resin itu harus cukup terangkai silang, sehingga keterlarutan yang dapat diabaikan, resin itu cukup hidrofilik untuk memungkinkan difusi ion-ion melalui strukturnya dengan laju yang terukur dan berguna. Selain itu, resin juga harus menggunakan cukup banyak gugus penukar ion yang dapat dicapai dan harus stabil kimiawi dan resin yang sedang mengembang, harus lebih besar rapatannya daripada air (Harjadi, 1993).

Semua resin penukar ion, memilih beberapa kesamaan sifat: mereka hampir tak dapat larut dalam air dan pelarut organik, serta mengandung ion-ion aktif dan ion-ion lawan yang akan bertukar secara reversibel dengan ion-ion lain dalam larutan yang mengelilinginya tanpa terjadi perubahan-perubahan fisika yang berarti dalam bahan tersebut. Penukaran ion bersifat kompleks dan sesungguhnya adalah polimerik. Polimer ini membawa suatu muatan listrik yang tepat dinetralkan oleh muatan-muatan pada ion-ion lawannya (ion aktif). Ion-ion aktif ini berupa kation-kation dalam penukar kation, dan berupa anion-anion dalam penukar anion (Bassett, 1994).

Berdasarkan muatan ion yang dapat dipertukarkan, resin pertukaran ion dapat dikelompokkan menjadi (Benefield, 1982):

1. Resin pertukaran kation (mengandung kation yang dapat dipertukarkan)

Terdiri dari resin pertukaran asam lemah dan asam kuat. Resin pertukaran asam kuat mengandung gugus fungsional yang diturunkan dari asam kuat (biasanya asam sulfat). Resin pertukaran asam lemah mengandung gugus fungsional yang diturunkan dari asam lemah (umumnya bentuk karboksilat atau fenolat).

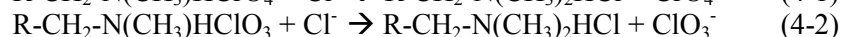
2. Resin pertukaran anion (mengandung anion yang dapat dipertukarkan)

Terdiri dari resin pertukaran basa kuat dan basa lemah. Resin pertukaran basa kuat mengandung gugus fungsional yang berasal dari gugus ammonium kuarter tipe I dan II, sedangkan resin pertukaran basa lemah mengandung amina primer, sekunder dan/atau tersier sebagai gugus fungsional.

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

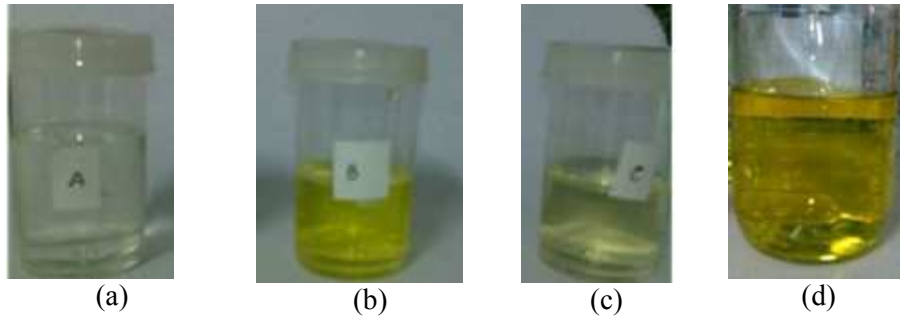
Proses *recovery* kromat dilakukan dengan cara menggantikan ion kromat yang tertangkap oleh resin selama proses pemurnian sodium klorat dengan ion regeneran. Proses *recovery* berlangsung dalam proses regenerasi resin, yang juga bertujuan untuk mengembalikan resin ke kapasitas semula, sehingga resin dapat digunakan untuk proses pemurnian sodium klorat secara berulang kali.

Penelitian proses *recovery* melibatkan resin Lewattit MP-62. Hal ini dikarenakan penelitian ini merupakan lanjutan dari penelitian pemurnian sodium klorat dengan metode penukar ion yang menggunakan resin Lewattit MP-62 sebagai media penukar ion. Lewattit MP-62 merupakan resin basa lemah, dengan struktur makroporus dan gugus amina sebagai gugus fungsionalnya, karena hal ini yang menjadikan resin mempunyai kebasaaan yang rendah dan struktur manik-manik yang standar. Resin ini memiliki kapsitas total pertukaran yang tinggi dan stabilitas mekanik yang menjadikan resin ini sangat unik digunakan dalam proses demineralisasi. Strukturnya yang makropori membuatnya sangat efektif digunakan dalam adsorpsi dan desorpsi senyawa organik yang terjadi secara natural. Dengan resin ini, reaksi pertukaran yang mungkin terjadi adalah :



Pada umumnya asam-asam mineral digunakan untuk meregenerasi resin kation dan alkali digunakan untuk meregenerasi resin anion. Dalam penelitian ini digunakan NaCl dan NaOH untuk meregenerasi resin Lewattit MP-62. Hal ini dikarenakan NaCl merupakan bahan baku utama dalam proses elektrolisis sodium klorat, sedangkan NaOH dipilih karena berperan dalam memperoleh pH yang optimal.

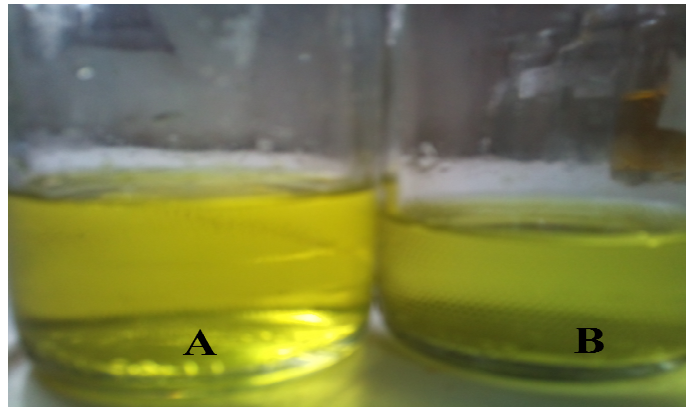
Pada penelitian ini dihasilkan data analisa baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Berdasarkan hasil analisa secara kualitatif terlihat perbedaan warna antar larutan NaCl murni sebelum melewati resin, dengan larutan NaCl setelah melewati resin dan telah mengikat ion kromat (Gambar 3).



Gambar. 4.1. (a) Larutan NaCl murni, (b) Larutan NaCl setelah melewati resin, (c) larutan NaOH setelah melewati resin, (d) larutan kromat murni.

Gambar 4.1 Menunjukkan larutan sebelum melewati resin (Gambar 4.1 (a)), dan larutan hasil *recovery* dari resin Lewatit MP-62 (Gambar 4.1 (b) dan (c)). Dari pengamatan kualitatif dapat dilihat bahwa NaCl mampu merecovery kromat yang terikat pada resin (Gambar 4.1 (b)). Untuk menyempurnakan proses *recovery* dilakukan juga pengaliran NaOH ke dalam resin, secara kualitatif kromat juga dapat *recovery* dari resin dengan menggunakan NaOH (Gambar 4.1 (c)). Keberhasilan ini dilihat dari warna larutan hasil *recovery* dengan NaCl dan NaOH yang berwarna kuning menyerupai larutan kromat murni (Gambar 4.1 (d)).

Analisa secara kualitatif juga dilakukan dengan membandingkan larutan sodium klorat hasil elektrolisis yang masih mengandung kromat, dengan larutan hasil *recovery* pada proses regenerasi resin (gambar 4.2)



Gambar 4.2. Larutan hasil regenerasi (A) Larutan klorat awal (B) Larutan ion kromat hasil regenerasi

Berdasarkan Gambar 4.2 analisa kualitatif menunjukkan proses *recovery* telah terjadi dengan didapatkan larutan berwarna kuning yang keluar dari kolom penukar ion. Warna ini identik dengan warna larutan sodium klorat yang masih mengandung senyawa kromat sebelum melalui proses pemurnian.

Hasil pengamatan secara kualitatif, didukung dengan data hasil analisa secara kuantitatif yang dapat dilihat pada tabel 4.1.

Tabel 4.1 Recovery kromat dari resin pada proses pertukaran ion

[Cr dari proses removal] (mg/L)	[Cr Recovery] (mg/L)	[Cr recovery] % (dari kromat teradsorb)
48,48	43,32	89,36

Berdasarkan hasil analisa secara kuantitatif (Tabel 4.1) terlihat bahwa proses *recovery* mampu mengambil kembali ion kromat sebanyak 89,36 % dari kromat yang teradsorb pada proses pemurnian

sodium klorat. Akan tetapi proses *recovery* ini masih belum maksimal, hal ini kemungkinan disebabkan kurang tinggi konsentrasi NaCl sebagai regenerasi dan kurangnya waktu kontak antara resin dan larutan regenerasi. Kurang tingginya konsentrasi regenerasi akan menyebabkan ion kromat dalam resin tidak terdorong keluar seluruhnya dan waktu kontak yang terlalu cepat mengakibatkan resin belum bereaksi sempurna dengan ion dari regenerasi (ion Cl⁻). Selain itu, pada proses pemurnian sodium klorat, ada ion klorat yang terikat pada resin Lewatit MP-62, hal ini juga dapat mengganggu berlangsungnya proses *recovery* ion kromat.

Larutan NaCl yang telah mengikat ion kromat, dapat digunakan sebagai umpan sel elektrolisis sodium klorat, dengan hanya menambahkan senyawa kromat murni dalam jumlah yang relatif kecil. Yaitu sejumlah senyawa kromat yang tidak terikat oleh resin pada saat proses pemurnian sodium klorat, serta senyawa kromat yang tidak terikat oleh NaCl pada saat proses *recovery*.

Dengan demikian, terikatnya ion kromat dalam larutan NaCl, dapat mereduksi biaya produksi amonium klorat khususnya pada setiap *batch* proses elektrolisis sodium klorat. Besarnya biaya produksi yang dapat direduksi untuk setiap *batch* proses elektrolisis sodium klorat dengan jumlah larutan 130 lt NaClO₃ sebanyak 5 kali lipat. Hal ini dapat dilihat dari tabel perbandingan biaya produksi (Tabel 4.2.)

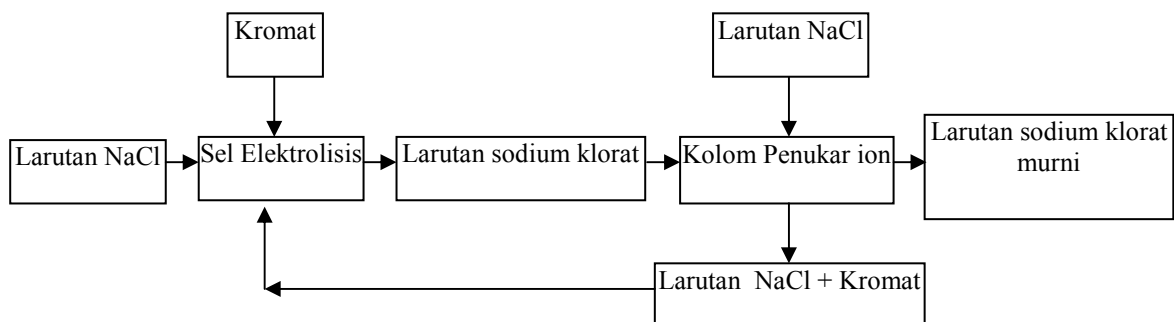
Tabel 4.2 Perbandingan Biaya Produksi

Proses elektrolisis tanpa <i>recovery</i> kromat	Proses elektrolisis dengan <i>recovery</i> kromat
Dalam proses ini bahan kimia yang digunakan adalah:	Dalam proses ini bahan kimia yang digunakan adalah:
1. NaOH = 60 gram = Rp 50.000,-	1. HCl = 500 gr = Rp 200.000,-
2. BaCl ₂ = 450 gram = Rp. 400.000,-	2. NaOH = 200 gr = Rp 100.000,-
3. Na ₂ Cr ₂ O ₇ = 250 gram = Rp.1.200.000,-	3. Na ₂ Cr ₂ O ₇ = 3 gram = Rp. 3.600,-
-----+	-----+
Total = Rp.1.650.000,	Total = Rp. 303.600,-

Sumber: Setyaningsih, 2009

Selain itu, proses *recovery* kromat juga dapat mengurangi pencemaran lingkungan. Hal ini dikarenakan kromat yang dihilangkan dari larutan sodium klorat tanpa menggunakan pertukaran ion, tidak dapat digunakan kembali dan menjadi limbah padat yang memerlukan penanganan khusus, dimana limbah padat yang dihasilkan akan menghasilkan chromat valensi 3 (Setyaningsih, 2009).

Jika metode ini digunakan dalam proses elektrolisis sodium klorat untuk produksi amonium perklorat, maka secara garis besar, proses *recovery* dan *recycle* kromat pada proses elektrolisis dapat dilihat pada Gambar 4.3



Gambar 4.3 Blok Diagram Proses *Recovery* dan *Recycle* Kromat Pada Proses Elektrolisis

4. KESIMPULAN

Pada penelitian ini dihasilkan 89,36% kromat yang dapat di-*recovery*. Kromat yang ter-*recovery* tersebut bisa langsung digunakan sebagai umpan sel elektrolisis. Dengan demikian Proses *recovery* kromat dapat digunakan sebagai alternatif untuk mereduksi biaya produksi ammonium perklorat. Tetapi proses ini harus diawali dengan proses penghilangan kromat dari larutan sodium klorat

menggunakan metode pertukaran ion. Hal ini dikarenakan kromat yang akan di-recovery merupakan kromat yang telah terikat pada resin lewattit-MP62. Resin lewattit MP-62 yang dimaksud adalah resin yang sebelumnya telah digunakan pada proses penghilangan kromat dari larutan sodium klorat dengan metode pertukaran ion. Pada proses penghilangan kromat tersebut resin mengikat ion kromat yang berada dalam larutan sodium klorat, sementara pada proses recovery, larutan NaCl mengikat ion kromat yang berada dalam resin. Keuntungan lain dari proses recovery yaitu proses ini juga dapat mengurangi pencemaran lingkungan. Hal ini dikarenakan dengan digunakannya NaCl sebagai regenerasi resin, kromat yang telah digunakan dapat di-recycle secara berulang sebagai umpan pada sel elektrolisis tanpa ada senyawa kromat yang terbuang menjadi limbah dan membahayakan lingkungan. Akan tetapi diperlukan penelitian lebih lanjut agar dihasilkan recovery yang optimal. Optimalisasi dapat dilakukan dengan variasi konsentrasi NaCl sebagai regenerasi serta variasi waktu kontak antara resin dan regenerasi.

DAFTAR PUSTAKA

1. Andrić, A.M.Ž., 2007. *Crystallization of Ammonium-Perchlorate from Solution of Electrolytically Produced Sodium-Perchlorate in a Pilot-Scale Plant. European Congress of Chemical Engineering*, Copenhagen, 16-20 September 2007.
2. Bassett, J. dkk. 1994. *Buku Ajar Vogel Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik*. Penerbit buku Kedokteran EGC. Jakarta.
3. Benefield, L.D. 1982. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. New Jersey: Prentice-Hall
4. Harjadi, W. 1993. *Ilmu Kimia Analitik Dasar*. Gramedia Pustaka Utama. Jakarta.
5. Pinalia, Anita. 2011. *Penentuan Metode Rekrystalisasi yang Tepat Untuk Meningkatkan Kemurnian Kristal AP*. Majalah Sains dan Teknologi Dirgantara Vol. 6 No. 2 Juni 2011 : 64-70
6. Prianto, Bayu. 2008. *Produksi Amonium Perchlorat (Nh4clo4) Sebagai Simbol Kemajuan Teknologi Roket Dan Ruda*. Berita Dirgantara Vol. 9 No. 1 Maret 2008:1-5
7. Setyaningsih, Henny & Nuryanto, Agus. 2009. *Analisis Penghilangan Chromat Dengan Metode Ion exchange dan Proses Pengendapan Pada Larutan Hasil Elektrolisis Sodium Chlorat*. Prosiding SIPTEKGAN XIII-2009. LAPAN.
8. Setyaningsih, Henny. 2009. *Upaya Kemandirian Ammonum Perchlorat Dalam Rangka Menunjang Roket Peluncur Satelit*. Berita Dirgantara Vo. 10 No. 4 Desember 2009 96-100
9. Svehla. 1985. *Analisis Kualitatif Anorganik Makro dan SemiMikro*. Kalman Media Pustaka. Jakarta.
10. Underwood, A.L., dan Day R. A. 2001. *Analisis Kimia Kuantitatif*, Edisi Keenam. Jakarta: Erlangga.

DAFTAR RIWAYAT HIDUP PENULIS

DATA UMUM

Nama Lengkap : M. Fakhur Rosyidi, S.Si
 Tempat & Tgl. Lahir : Malang, 9 Februari 1984
 Jenis Kelamin : Laki – laki
 Instansi Pekerjaan : LAPAN
 NIP. / NIM. : 19840209 200801 1 007
 Pangkat / Gol. Ruang : Penata Muda Tk. I – III/b
 Jabatan Dalam Pekerjaan : Perakayasa Pertama
 Agama : Islam
 Status Perkawinan : Belum kawin

DATA PENDIDIKAN

SLTA : SMU Negeri 3 Malang Tahun: 1999 - 2002
 STRATA 1 (S.1) : FMIPA - UGM Tahun: 2002 -2007

ALAMAT

Alamat Rumah : Jl. Cempaka III No. 5 Perumnas Suradita, Cisauk, Tangerang
HP. : 087771417101
Alamat Kantor / Instansi : Jl. Raya LAPAN, sukamulya, rumpin, bogor
Telp. : (021) 75790382
Email : mfakhrurrosyidi@gmail.com

DATA UMUM

Nama Lengkap : Anita Pinalia, S.T.
Tempat & Tgl. Lahir : Bogor, 23 Februari 1985
Jenis Kelamin : Perempuan
Instansi Pekerjaan : LAPAN
NIP. / NIM. : 19850223 200912 2 001
Pangkat / Gol. Ruang : Penata Muda/III.a
Jabatan Dalam Pekerjaan : Peneliti Pertama
Agama : Islam
Status Perkawinan : Menikah

DATA PENDIDIKAN

SLTA : SMAN 1 Rumpin Tahun: 1999-2002
STRATA 1 (S.1) : T. Kimia-Univ. Jayabaya Tahun: 2002-2006

ALAMAT

Alamat Rumah : Griya Serpong Asri, Kav. Anggrek Blok O No. 54 Cisauk-
Tangerang
HP. : 085710039004
Alamat Kantor / Instansi : Jl. Raya LAPAN, Sukamulya Rumpin- Bogor
Telp. : (021)75790031
Email: anita_vinel@yahoo.com

HASIL DISKUSI DALAM PELAKSANAAN SEMINAR

Pertanyaan :

1. Kromat dibuang kemana dan bagaimana penanganannya. Sutrisno (LAPAN)
2. Satuan mohon diterangkan. Maludin Sitanggang (LAPAN)

Jawaban :

1. Kromat masih disimpan didalam laboratorium dalam botol-botol steril dan selanjutnya akan diserahkan pada lembaga penanganan limbah B3.
2. Gram/liter adalah satuan yang menunjukkan banyaknya suatu senyawa dalam liter larutan