

PENGARUH HNO_3 DAN TINGKAT EKSTRAKSI PADA PENINGKATAN Ce DALAM KONSENTRAT CERI HIDROKSIDA MEMAKAI TBP

MV Purwani, Dwi Retnani, Suyanti
PTAPB – BATAN Yogyakarta

ABSTRAK

PENGARUH HNO_3 DAN TINGKAT EKSTRAKSI PADA PENINGKATAN Ce DALAM KONSENTRAT CERI HIDROKSIDA MEMAKAI TBP. Telah dilakukan ekstraksi konsentrat $\text{Ce}(\text{OH})_4$ hasil olah pasir monasit. Ceri hidroksida dilarutkan dalam asam nitrat sebagai fase air dan tri butil fosfat (TBP) sebagai ekstraktan atau fase organik. Ekstraksi dilakukan secara bertingkat dan stripping dilakukan tiga kali memakai air dan asam oksalat 5%. Parameter yang diteliti adalah keasaman dan jumlah tingkat ekstraksi. Efisiensi ekstraksi Ce dan faktor pisah (FP) Ce-Th terbesar diperoleh pada ekstraksi bertingkat 500 gram $\text{Ce}(\text{OH})_4$ dalam 5.000 ml HNO_3 7 M memakai 15% TBP-kerosen. Ekstraksi dilakukan selama 15 menit dengan kecepatan pengadukan 150 rpm dan stripping dilakukan 3 kali memakai air dan asam oksalat 5 %, jumlah tingkat ekstraksi II. Berat FS yang diperoleh pada ekstraksi II = 115,4589 gram dan berat fase stripping (FS) pada ekstraksi II = 103,3786 gram. Kadar Ce rata-rata pada ekstraksi I = 82,95% (kadar awal Ce = 50,79%), Th = 3,83%, La = 0% dan Nd = 0,1% dan kadar Ce pada ekstraksi II = 73,92%, Th = 4,55%, La = 1,48%, Nd = 0,41%. Efisiensi Ce pada ekstraksi I = 39,98%, efisiensi Ce pada ekstraksi II = 29,34%, Kd Ce pada ekstraksi I = 0,6661, Kd Ce pada ekstraksi II = 0,9583. Pada ekstraksi I FP Ce – Th = 6,4670, FP. Ce – La = mendekati ∞ dan FP Ce – Nd = 80,2530 pada ekstraksi II FP Ce – Th = 8,2816, FP Ce – La = 31,9333 dan FP Ce – Nd = 22,9808.

ABSTRACT

INFLUENCE OF HNO_3 AND NUMBER OF EXTRACTION STAGE ON THE ENRICHMENT OF Ce IN CERIC HYDROXIDE CONCENTRATE USING TBP. The extraction of ceric hydroxide product of monazite sand treatment has been diluted in ceric hydroxide as aqueous phase and tri buthyl phosphate (TBP) as an extraction organic phase has been done. The multi stage extraction was carried out and the stripping was performed three times using water and 5% oxalic acid. The parameters observed were the molarity of HNO_3 and number of extraction stage. The maximum extraction efficiency of Ce and Separation Factor of Ce-Th (SF Ce-Th) was obtained at the multistage extraction of 500 gram $\text{Ce}(\text{OH})_4$ in 5000 ml HNO_3 7 M using 15% TBP-Kerosene. The extraxtion was done for 15 minute, with the rate of agitation was 150 rpm and the stripping was done three time using water and 5 % oxalic acid, the number of extraction stage was II. The weight of stripping phase of at the extraction I was 115.4589 gram and the weight of stripping phase at the extraction II was 103.3786 gram. The average concentration of Ce at extraction I was 82.95% (initial concentration of Ce = 50,79%), Th = 3.83%, La = 0% and Nd = 0.1% and the average concentration of Ce extraction II = 73,92%, Th = 4.55%, La= 1.48% Nd = 0.41%; the efficiency of Ce at the extraction I = 39.98%, efficiency of Ce II = 73.92%, Th = 4.55%, La= 1.48% Nd = 0.41%. The efficiency of Ce II = 29.34%, Kd Ce II = 73.92%, Th = 4.55%, La= 1.48% Nd = 0.41%. At the extraction I Kd of Ce = 0.6661, Kd Ce at the extraction II = 0.9583. At extraction I SF of Ce – Th = 6.4670, SF. of Ce – La = almost ∞ and SF of Ce – Nd = 80.2530, at the extraction II SF of Ce – Th = 8.2816, SF of Ce – La = 31.9333 and SF of Ce – Nd = 22.9808.

PENDAHULUAN

Cerium (Ce) merupakan salah satu unsur logam tanah jarang yang terdapat dalam pasir monasit. Pasir monasit merupakan bahan buangan penambangan timah oleh PT Timah yang diperoleh di laut sekitar P.Bangka, Belitung dan Singkep. Kegunaan Ce antara lain sebagai bahan katalis pada penyulingan minyak bumi, logam paduan yang tahan suhu tinggi dan korosi, industri kaca/optik (CRT, kamera), kapasitor, keramik berwarna, cat dan sebagai bahan pemoles tangki pengemas⁽¹⁾.

PURWANI dkk⁽²⁾, telah melakukan pembuatan konsentrat Ceri(IV) hidroksida atau $\text{Ce}(\text{OH})_4$ dari pasir monasit. Komposisi konsentrat $\text{Ce}(\text{OH})_4$: Th = 9,86%, La = 2,08%, Ce = 59,79%, Nd = 2,64%.

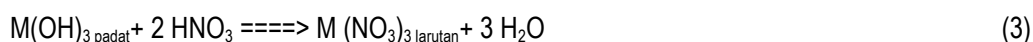
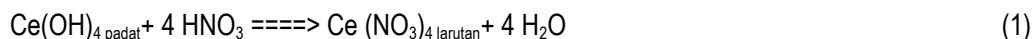
Untuk meningkatkan kadar Ce dilakukan proses ekstraksi bertingkat memakai TBP. Ekstraksi pelarut atau ekstraksi cair-cair adalah salah satu teknik pemisahan yang sering dipakai. Teknik pemisahan ini sangat sederhana, cepat, mempunyai ruang lingkup yang luas, dapat dipakai untuk memisahkan logam-logam dari kadar rendah sampai kadar tinggi. Terjadinya pemisahan unsur satu dengan lainnya karena berpindahannya salah satu

atau beberapa unsur dari fase cair yang satu ke fase cair yang lainnya yang tidak saling melarutkan. Pemisahan logam dari logam lain dapat dikerjakan dengan mengubah logam tersebut menjadi senyawa kompleks yang dapat larut dalam fase organik. Senyawa kompleks dibentuk dengan menambahkan pelarut atau pengompleks. Unsur – unsur yang akan dipisahkan biasanya berada pada larutan yang bersifat seperti air atau larutan anorganik yang sangat encer yang disebut fase air. Salah satu atau beberapa unsur akan berpindah ke fase cair yang lain yang biasanya berupa larutan organik yang disebut sebagai fase organik. Fase organik ini mempunyai gugus ligan yang dapat bereaksi selektif terhadap salah satu atau beberapa unsur yang ada dalam fase air. Reaksi yang terjadi bisa berbentuk reaksi pembentukan kompleks maupun reaksi yang lainnya. Terpisahnya unsur – unsur ini karena perbedaan reaktivitas setiap unsur dan perbedaan difusivitas masing – masing unsur terhadap fase organik⁽³⁾. Larutan organik yang dipakai sebagai ekstraktan untuk memisahkan logam – logam dalam bentuk organofosfat.

TBP termasuk senyawa organofosfat yang bersifat netral, yang mengandung 3 buah gugus butil dan mempunyai 1 atom oksigen donor. Atom oksigen pada gugus P=O merupakan basa Lewis dan bertindak sebagai atom donor yang dapat memberikan pasangan elektron bebasnya pada orbital kosong Th dan Ce, jadi pada hakekatnya ekstraksi Th atau Ce oleh TBP dapat dipandang sebagai reaksi netralisasi asam basa Lewis, Ekstraksi memakai TBP dapat digolongkan ekstraksi secara solvasi.

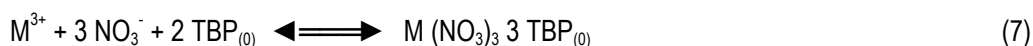
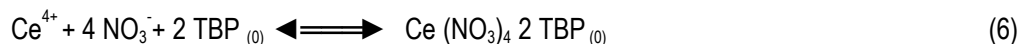
PRESTON, J.S.⁽⁴⁾, menyatakan bahwa pada pemisahan Ce dengan La dapat mencapai faktor pisah 4600 pada pemakaian TBP 15%, tetapi faktor pisah menurun sampai 2400 pada pemakaian TBP 30%. Oleh karena itu pada penelitian ini dicoba memakai TBP 15%. Menurut WALLACE, W.S.⁽⁵⁾, pemisahan Ce (IV) dengan lantanida lain yang bervalensi III (La, Nd) sangat mudah dengan memakai solven TBP. ISHIMORI dkk⁽⁶⁾ menyajikan data hubungan keasaman atau molaritas HNO₃ dengan besarnya koefisien distribusi (Kd) setiap unsur jika diekstraksi dengan TBP. Dari data ini dapat ditunjukkan perbedaan Kd Ce, Kd Th, Kd La dan Kd Nd sehingga diharapkan akan terjadi pemisahan antara Ce dengan Th, La dan Nd. Pada penelitian ini akan dilakukan ekstraksi konsentrat Ce(OH)₄ dalam larutan nitrat yang diekstraksi dengan TBP yang diencerkan dengan kerosen.

Reaksi pelarutan unsur – unsur dalam konsentrat Ce(OH)₄ dengan HNO₃ adalah sebagai berikut :



M = unsur logam tanah jarang yang lain (La, Nd, Y)

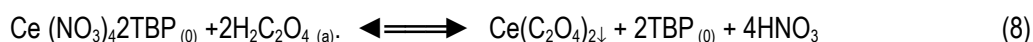
Menurut HANSON, C.,⁽⁷⁾ reaksi yang terjadi antara logam dengan TBP pada keasaman rendah mengikuti reaksi sebagai berikut:



(a) = fase air, (o) = fase organik

Untuk memungut kembali Ce dari senyawa kompleks dilakukan reekstraksi atau stripping memakai air dan asam oksalat encer. Ekstraksi bertingkat dilakukan beberapa kali sampai Ce, Th, La dan Nd tidak terekstrak ke dalam fase organik. Setiap kali ekstraksi dilakukan 3 (tiga) kali stripping. Stripping pertama dengan air, stripping kedua dengan asam oksalat 5%, dan stripping ketiga dengan air lagi. Pemakaian air sebagai fase penstripping bertujuan agar terjadi pemisahan lagi antara Ce dengan pengotornya apabila pengotor ikut terekstraksi ke fase organik, sedang pemakaian asam oksalat bertujuan untuk mengambil seluruh unsur logam yang tersisa dalam fase organik sehingga fase organik dapat dipakai kembali untuk ekstraksi berikutnya.

Reaksi kimia yang terjadi pada stripping sebagai berikut :



Berdasar reaksi (1), maka dipelajari pengaruh molaritas asam nitrat dan jumlah tingkat ekstraksi. Keberhasilan proses dapat dilihat dari besarnya efisiensi yang dapat dihitung dengan rumus :

$$\text{Efisiensi Ekstraksi I} = \frac{\text{Berat unsur dalam FOI}}{\text{Berat unsur dalam umpan}} \times 100 \% \quad (9)$$

$$\text{Berat unsur dalam umpan} = \text{kadar unsur} \times \text{berat umpan} \quad (10)$$

$$\text{Berat unsur dalam FO} = \text{Berat unsur dalam FS 1} + \text{FS 2} + \text{FS 3} \quad (11)$$

$$\text{Berat unsur dalam FS} = \text{kadar unsur} \times \text{berat FS} \quad (12)$$

$$\text{Efisiensi Ekstraksi}_{n+1} = \frac{\text{Berat unsur dalam FOn} + 1 \times 100\%}{\text{Berat unsur dalam umpan} - \text{Berat Ce dalam FOn}} \quad (13)$$

$$\text{Koefisien distribusi (Kd)} = \frac{\text{Efisiensi}}{100 - \text{Efisiensi}} = \frac{\text{Berat unsur dalam FOI}}{\text{Berat unsur dalam FA}} \quad (14)$$

FA = fase air (konsentrat $\text{Ce}(\text{OH})_4$ dalam asam nitrat), FO = fase organik (TBP dalam kerosen) dan FS = fase stripping (air atau asam oksalat encer), n = tingkat ekstraksi.

TATA KERJA

Bahan

Sebagai umpan ekstraksi dipakai konsentrat $\text{Ce}(\text{OH})_4$ hasil olah pasir monasit dari Pulau Bangka dengan komposisi: Th = 9,86%, La = 2,08%, Ce = 59,79%, Nd = 2,64%. Untuk melarutkan $\text{Ce}(\text{OH})_4$ digunakan HNO_3 pekat teknis, sedangkan sebagai solven ekstraksi dipakai TBP buatan Merck yang diencerkan dengan kerosen buatan Fisher. Sebagai fase stripping digunakan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dan air suling dan endapan yang terbentuk disaring dengan kertas saring.

Peralatan

Timbangan Sartorius, hotplate IKAMAG, pH meter WTW, strirer IKA WERK, peralatan gelas, spektrometer pendar sinar X buatan Ortech, oven buatan Karl Kolb.

Cara kerja

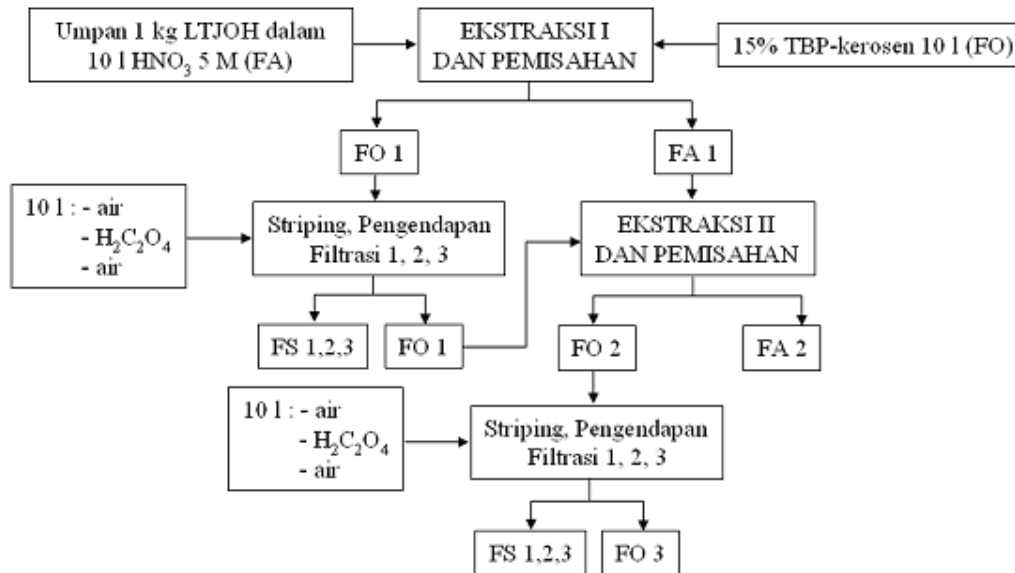
1. Ekstraksi I

- Ditimbang 500 g konsentrat $\text{Ce}(\text{OH})_4$ dengan timbangan Sartorius, kemudian dilarutkan ke dalam 5.000 ml HNO_3 pekat (fase air, FA) yang ditempatkan pada erlenmeyer sambil dipanaskan dan diaduk dengan alat pengaduk pemanas IKAMAG, yang divariasikan keasamannya 2, 3, 4, 5 dan 6 M. Kemudian diekstraksi dengan 5.000 ml TBP – kerosen 15% (fase organik, FO), yang ditempatkan dalam bejana plastik berukuran 30.000 ml. Kecepatan pengadukan 150 rpm dengan alat pengaduk IKA WERK. Setelah waktu 15 menit, antara FA dan FO dipisahkan dengan corong pisah, diperoleh 5.000 ml FOI dan 5.000 ml FA1. Masing-masing ditampung dalam bejana plastik ukuran 30.000 ml.
- FO1 distriping dengan air sebanyak 5.000 ml dengan kecepatan 150 rpm dengan pengaduk IKA WERK. Setelah 5 menit, FO1 dan fase stripping (FS1_{air}) dipisahkan dengan corong pisah. FS1_{air} diendapkan dengan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ seluruhnya sampai jenuh, kemudian disaring dan dikeringkan dalam oven 120°C . Endapan FS1 ditimbang dan dianalisis dengan spektrometer pendar sinar – X.
- FO1 setelah distriping dengan air, dilakukan stripping lagi dengan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 5%. Setelah 5 menit, FO1 dan FS2_{oks} dipisahkan. FS2_{oks} ditambah asam oksalat encer sampai tidak terjadi endapan lagi. Endapan yang terbentuk disaring dan dikeringkan kemudian ditimbang.
- FO1 setelah distriping dengan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, dilakukan stripping lagi dengan air 5.000 ml. Setelah 5 menit, FS3_{air} dan FO1 dipisahkan. FS3_{air} diendapkan dengan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sampai jenuh, disaring, dikeringkan dan ditimbang.

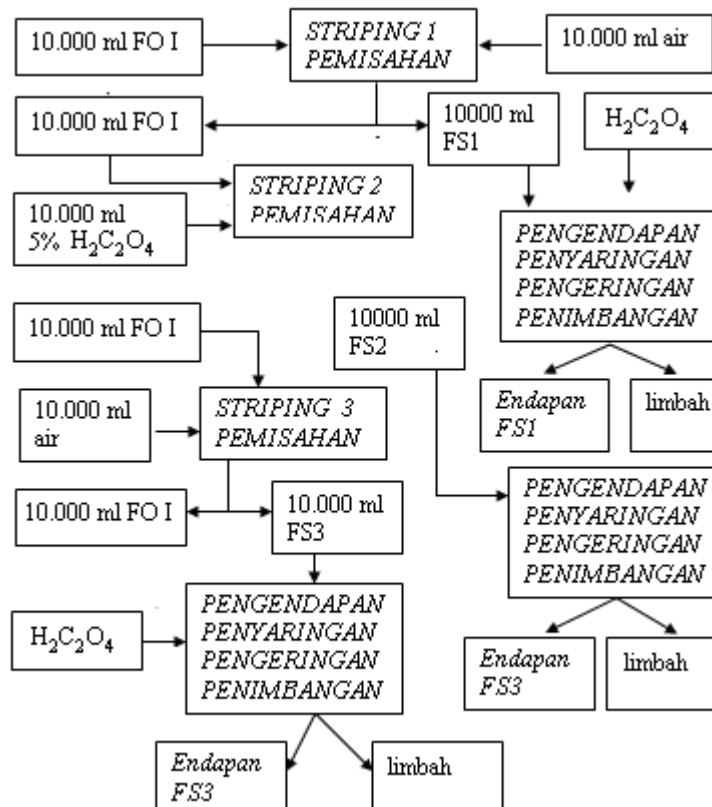
2. Ekstraksi II

FAI dari ekstraksi pertama, diekstraksi kembali dengan 15 % TBP – kerosen 5.000 ml bekas ekstraksi I atau fase organik (FO1) yang sudah bersih dengan kecepatan putar 150 rpm selama 15 menit. Kemudian dilakukan striping seperti pada ekstraksi

- Ekstraksi III dan seterusnya dilakukan seperti Ekstraksi I. Setelah selesai ekstraksi, endapan atau umpan yang tidak larut disaring dan FA diendapkan dengan asam oksalat. Semua endapan hasil striping dianalisis dengan spektrometer pendar sinar - X.



Gambar 1. Diagram alir ekstraksi



Gambar 2. Diagram alir striping

HASIL DAN PEMBAHASAN

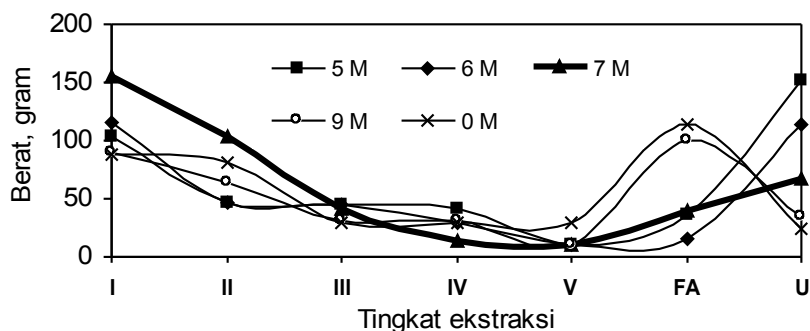
Pengaruh tingkat ekstraksi terhadap berat fase stripping (FS).

Pada Gambar 3 dapat dilihat hubungan tingkat ekstraksi dengan berat fase stripping (FS) dan kadar unsur. Endapan oksalat yang terbentuk pada fase stripping mewakili perpindahan massa dari fase air (FA) ke fase organik (FO). Fase organik diwakili oleh fase stripping (FS), karena unsur – unsur yang berada dalam FO semua diambil lagi oleh FS dan diendapkan sempurna dengan asam oksalat.

Pada berbagai keasaman 5M sampai 9M, berat endapan FS yang terbentuk pada Ekstraksi I paling besar dibanding ekstraksi selanjutnya. Berat FS semakin lama semakin kecil hingga menjadi nol (pada ekstraksi VI). Pada tingkat ekstraksi I dengan berbagai variasi keasaman HNO_3 , berat FS (FS1 air + FS2 oksalat) berkisar antara 80 – 120 gram, pada ekstraksi V berat FS sekitar 10 – 30 gram. Hasil Ekstraksi VI tidak ditunjukkan karena ketika dilakukan stripping, sudah tidak terbentuk endapan lagi, ekstraksi dihentikan sampai tingkat VI.

Pada pelaksanaan penelitian, stripping dilakukan sebanyak 3 kali. Stripping pertama memakai air (FS1 air) untuk pemisahan Ce dengan unsur lainnya. Stripping kedua memakai asam oksalat (FS2 oksalat) untuk mengambil semua logam dalam fase organik yang masih tersisa (FO). Stripping ketiga memakai air (FS3) untuk membersihkan sisa oksalat dalam FO sehingga TBP dapat dipakai untuk ekstraksi selanjutnya.

Pada Ekstraksi I, TBP sebagai fase organik masih segar. Oleh karena itu, reaksi pembentukan kompleks dengan Ce masih baik. Semakin sering TBP dipakai untuk ekstraksi, kemampuan mengekstrak semakin berkurang. Hal ini disebabkan kejenuhan senyawa kompleks TBP dengan logam menjadi lebih terbatas. Disamping itu kemungkinan pencucian atau pengambilan kembali logam – logam yang terekstraksi oleh TBP belum sempurna, masih ada yang tertinggal di fase organik sehingga kemampuan TBP untuk bereaksi dengan Ce menjadi berkurang.



Gambar 3. Hubungan tingkat ekstraksi dengan berat FS. (FA : fase air setelah ekstraksi, U : umpan yang tidak larut)

Berpindahnya logam dari fase air ke fase organik, selain dipengaruhi oleh parameter-parameter kimia (HNO_3 , TBP), juga dipengaruhi oleh parameter – parameter yang menyebabkan terjadinya difusi logam dari fase air ke fase organik. Salah satu faktor yang sangat berpengaruh pada kecepatan perpindahan massa dari fase air ke fase organik adalah besarnya konsentrasi umpan. Pada umpan yang masih segar, konsentrasi Ce paling banyak. Oleh karena itu, kecepatan perpindahan massanya paling besar. Akumulasi dari massa yang berpindah menjadi semakin besar.

Pada Ekstraksi II, kadar atau konsentrasi logam pada fase air terutama Ce semakin berkurang, sehingga kecepatan perpindahan massa dari fase air ke fase organik menjadi berkurang. Pada Ekstraksi VI, kemampuan Ce dan unsur lainnya untuk berpindah ke fase organik sudah sangat kecil, disamping itu kemampuan TBP untuk membentuk senyawa kompleks juga sudah sangat kecil.

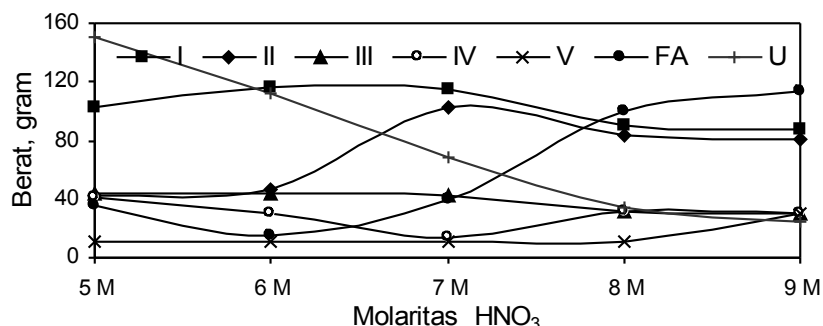
Keasaman HNO_3 semakin lama semakin berkurang dengan dilakukannya beberapa tingkat ekstraksi. Selain juga HNO_3 ikut terekstrak oleh TBP sehingga mengurangi kemampuan TBP, keasaman yang rendah menyebabkan logam-logam yang larut dalam HNO_3 (umpan) mengendap. Dari data Gambar 1 setelah ekstraksi I sampai V ditunjukkan berat endapan sisa umpan yang tidak larut (U) dan fase air yang tidak terekstrak (FA).

Pada pelaksanaan penelitian, sisa umpan yang tidak larut semakin bertambah dengan bertambahnya tingkat ekstraksi dan akhirnya setelah selesai ekstraksi dilakukan penyaringan. Pada berbagai keasaman, berat sisa umpan yang tidak larut berkisar antara 50 – 150 gram. Umpan (yang larut } fase air yang tidak terekstrak diendapkan memakai asam oksalat. Pada berbagai keasaman, endapan fase air yang tidak terekstraks berkisar antara 50 - 112 gram.

Pengaruh molaritas HNO_3 terhadap berat dan kadar unsur hasil ekstraksi.

Gambar 4 menyajikan hubungan molaritas HNO_3 dengan berat FS dan Tabel 1 dapat dilihat hubungan keasaman dengan kadar unsur. Semakin besar keasaman HNO_3 , endapan yang terbentuk semakin besar. Semakin besar molaritas HNO_3 , Ce, Th, La dan Nd sebagai umpan semakin mudah larut ke dalam HNO_3 , sehingga mudah diekstraksi. Disamping itu semakin banyak HNO_3 , reaksi terbentuknya kompleks antara Ce, Th, La dan Nd semakin baik. Pada keasaman yang lebih tinggi lagi kemungkinan hasil ekstraksi akan semakin berkurang karena pada HNO_3 yang sangat pekat akan merusak TBP sehingga kemampuan mengekstrak akan berkurang. Disamping itu pada HNO_3 pemakaian yang sangat pekat dapat menghambat laju difusi dari FA ke FO. Keasaman diatas 9 M tidak dicoba karena resiko segi keselamatan kerja yang kemungkinan tidak seimbang dengan hasil yang diperoleh. Pada variasi molaritas HNO_3 , semakin besar molaritas HNO_3 kadar Ce semakin meningkat karena reaksi yang semakin sempurna dan cepat sehingga kompetisi Ce dengan unsur Th maupun dengan La dan Nd bereaksi dengan TBP semakin baik.

Pada ekstraksi 500 gram $\text{Ce}(\text{OH})_4$ dalam 5000 ml HNO_3 5M, berat FS pada ekstraksi I 103,3117 gram (FS1 + FS2) menurun terus sampai ekstraksi V berat FS 10,6620 gram. Pada pemakaian HNO_3 6M dan 7M, berat FS pada ekstraksi I semakin besar dibanding pemakaian HNO_3 5M. Berat FS pada pemakaian 6M HNO_3 kira-kira 116 gram (FS1 + FS2) menurun terus sampai ekstraksi V berat FS 10,5091 gram. Berat FS pada pemakaian 6M HNO_3 kira-kira 116 gram (FS1 + FS2) menurun terus sampai ekstraksi V berat FS 11,1937 gram. Pada pemakaian HNO_3 8M dan 9M, berat FS pada ekstraksi I lebih sedikit dibanding pemakaian HNO_3 7M. Berat FS pada pemakaian 8M HNO_3 kira-kira 90,5 gram (FS1 + FS2) menurun terus sampai ekstraksi V berat FS 10,7554 gram. Berat FS pada pemakaian 9M HNO_3 kira-kira 48,2 gram (FS1 + FS2) menurun terus sampai ekstraksi V berat FS 30,4021 gram.



Gambar 4. Hubungan molaritas HNO_3 dengan berat FS.

Pemakaian HNO_3 yang encer menyebabkan konsentrat $\text{Ce}(\text{OH})_4$ sulit larut. Semakin pekat HNO_3 semakin mudah melarutkan $\text{Ce}(\text{OH})_4$. Umpan yang tidak larut pada pemakaian HNO_3 5M sebesar 150,8593 gram, pada pemakaian HNO_3 6M umpan yang tidak sebesar 112,5693 gram. Pada pemakaian HNO_3 7M sebesar 68,1312 gram dan pada pemakaian HNO_3 8M sebesar 34,1575 gram. Kelarutan ini terus meningkat, hingga pada pemakaian HNO_3 9M, umpan yang tidak larut tinggal 23,6529 gram. Berbeda dengan sisa umpan yang tidak larut. umpan dalam fase air (yang larut dalam HNO_3) yang tidak terekstraks semakin bertambah dengan meningkatnya keasaman HNO_3 . Ada tiga alasan yang menyebabkan umpan tidak terekstrak. Semakin banyak umpan yang larut, kemampuan TBP untuk membentuk kompleks terbatas (karena jumlahnya tetap), sehingga ada sebagian unsur terutama Ce tidak bisa terekstrak. Semakin pekat HNO_3 , TBP bisa terdegradasi mengalami kerusakan sehingga menurunkan kemampuan TBP. Asam nitrat yang terlalu pekat, juga menghambat laju difusi ke FO. Pada pemakaian HNO_3 5M (yang paling encer) endapan FA yang tidak terekstrak 35,7671 gram dan pada pemakaian HNO_3 9M (yang paling pekat) endapan FA yang tidak terekstrak sebanyak 112,5693 gram

Pengaruh tingkat ekstraksi terhadap kadar unsur.

Tabel 1 menyajikan hubungan molaritas HNO₃ dan tingkat ekstraksi dengan kadar unsur. Pada ekstraksi I, logam yang terekstrak adalah Ce dan sedikit Th, La dan Nd hampir tidak terekstrak. Pada berbagai keasaman kadar Ce meningkat berkisar antara 75 – 83% (kadar awal Ce 60%), kadar Th turun 1 - 5 % (kadar awal Th 9%), kadar La turun berkisar 0 – 0,3% (kadar awal La = 2%) dan kadar Nd turun 0 – 0,5% (kadar awal Nd). Pada ekstraksi I, TBP masih segar dan sangat kuat untuk mengekstraksi Ce, dan unsur lain tidak ikut terekstraksi. Pada ekstraksi I, TBP masih segar dan sangat kuat untuk mengekstraksi Ce, sedang unsur lain tidak ikut terekstraksi

Pada ekstraksi II, logam yang terekstrak masih didominasi oleh Ce dan sedikit Th, La dan Nd hampir tidak terekstrak. Pada berbagai keasaman kadar Ce meningkat berkisar antara 62–79%, kadar Th turun 2-12 %, kadar La turun berkisar 0–1,28% dan kadar Nd turun menjadi 0–0,62%. Seperti pada ekstraksi I, TBP masih mampu untuk mengekstraksi Ce dengan baik. Pada ekstraksi III, meskipun Ce yang terekstrak masih banyak, tetapi karena konsentrasi Th, La dan Nd dalam FA sudah meningkat karena Ce mengalami penurunan, maka Th, La dan Nd terekstrak lebih banyak dibanding ekstraksi I dan II. Pada berbagai keasaman kadar Ce berkisar antara 54–73%, kadar Th 4-19 %, kadar La berkisar 0–0,42% dan kadar Nd 0–1,32%.

Pada ekstraksi IV, seperti pada ekstraksi III meskipun Ce masih terekstrak, tetapi karena konsentrasi Th, La dan Nd dalam FA semakin meningkat karena Ce mengalami penurunan, maka Th, La dan Nd terekstrak lebih banyak dibanding ekstraksi I dan II dan III. Pada berbagai keasaman kadar Ce berkisar antara 42–70%, kadar Th antara 6-20 %, kadar La berkisar 0–0,42% dan kadar Nd antara 0–0,32%.

Tabel 1. Pengaruh M HNO₃ dan tingkat ekstraksi terhadap kadar, Kd dan FP. (Konsentrat Ce(OH)₄ = 500 gram, volume FA = FO = 5000 ml, TBP – Kerosen = 15%, kecepatan pengadukan atau ekstraksi = 175 rpm, waktu ekstraksi = 15 menit)

Tk	Kadar, %				Kd (koefisien distribusi)				FP Ce terhadap		
	Th	Ce	La	Nd	Th	Ce	La	Nd	Th	La	Nd
5 M											
I	3,78 6,46	≈ 0 ≈ 0	79,23 80,60	≈ 0,12	0,1191	≈ 0	0,4650	0,0045	3,9043	≈ ∞	103
II	6,96	≈ 0	74,82	0,47	0,0703	≈ 0	0,2130	0,0148	3,2097	≈ ∞	14,3
III	11,47	≈ 0	65,43	1,32	0,1392	≈ 0	0,2435	0,0465	1,7493	≈ ∞	5,2934
IV	19,38	0,21	55,17	1,07	0,0662	0,0088	0,2431	0,0317	3,6722	32,7626	7,6687
V	20,98	0,13	49,78	1,81	0,0709	0,0014	0,0594	0,0165	0,8378	42,5	3,6
FA	12,81	3,21	59,39	2,03							
U	20,18	12,13	65,97	22,01							
6 M											
I	5,58 1,07	≈ 0 ≈ 0	75,46 60,79	≈ 0 0,1	0,0825	≈ 0	0,4343	0,0045	5,4288	≈ ∞	96,511
II	12,62	≈ 0	71,97	≈ 0	0,1463	≈ 0	0,2249	0	1,5411	≈ ∞	≈ ∞
III	19,19	≈ 0	62,06	1,04	0,2699	≈ 0	0,2722	0,0361	1,0461	≈ ∞	7,5432
IV	18,10	0,48	57,97	2,13	0,2099	0,0146	0,1758	0,0530	0,8421	11,600	3,3207
V	7,33	0,65	55,63	1,45	0,0292	0,0090	0,0628	0,0132	2,1506	6,9777	4,6866
FA	11,82	2,34	69,24	2,01	0,0825	≈ 0	0,4343	0,0045	5,4288	≈ ∞	96,511
U	20,69	23,93	66,28	23,01	0,1463	≈ 0	0,2249	0	1,5411	≈ ∞	≈ ∞
7 M											
I	5,27 2,39	≈ 0 ≈ 0	83,37 82,64	0,2 ≈ 0	0,0825	≈ 0	0,4343	0,0045	5,4288	≈ ∞	96,511
II	5,51 3,59	1,28 1,79	79,73 68,19	0,62 0,20	0,1463	≈ 0	0,2249	0	1,5411	≈ ∞	≈ ∞
III	4,76	0,31	73,50	≈ 0	0,2699	≈ 0	0,2722	0,0361	1,0461	≈ ∞	7,5432
IV	6,93	≈ 0	70,39	0,34	0,2099	0,0146	0,1758	0,0530	0,8421	11,600	3,3207
V	9,13	≈ 0	59,51	2,44	0,0292	0,0090	0,0628	0,0132	2,1506	6,9777	4,6866
FA	10,30	2,26	51,54	2,04	0,0825	≈ 0	0,4343	0,0045	5,4288	≈ ∞	96,511
U	23,50	20,17	63,89	25,85	0,1463	≈ 0	0,2249	0	1,5411	≈ ∞	≈ ∞
8 M											
I	2,91	≈ 0	74,92	0,11	0,0407	≈ 0	0,3651	0,0234	8,9705	≈ ∞	15,602

Tk	Kadar, %				Kd (koefisien distribusi)				FP Ce terhadap		
	Th	Ce	La	Nd	Th	Ce	La	Nd	Th	La	Nd
5 M											
	1,48	≈ 0	78,53	0,50							
II	6,15 2,57	≈ 0 ≈ 0	72,53 67,91	0,01 ≈ 0	0,0895	≈ 0	0,4425	0,0004	4,9441	$\approx \infty$	1106,2
III	9,88	≈ 0	53,17	0,21	0,0763	≈ 0	0,1136	0,0052	1,4889	$\approx \infty$	21,846
IV	20,79	0,41	48,49	0,13	0,1869	0,0126	0,1432	0,0031	0,7662	11,365	46,193
V	20,06	0,50	46,47	0,21	0,057	0,0054	0,0506	0,0017	0,0001	9,3704	29,764
FA	10,23	2,25	52,82	1,95	0,0407	≈ 0	0,3651	0,0234	8,9705	$\approx \infty$	15,6026
U	29,44	9,51	62,42	13,07	0,0895	≈ 0	0,4425	0,0004	4,9441	$\approx \infty$	1106,25
9 M											
I	5,25 1,17	0,3 ≈ 0	73,18 81,48	≈ 0 ≈ 0	0,0706	0,0127	0,3591	≈ 0	5,0864	26,700	$\approx \infty$
II	5,18 3,32	0,21 0,14	74,46 60,78	≈ 0 ≈ 0	0,0814	0,0146	0,4109	≈ 0	5,0479	28,143	$\approx \infty$
III	8,18	0,42	54,39	≈ 0	0,0617	0,0132	0,1394	≈ 0	2,2592	10,560	$\approx \infty$
IV	24,22	0,37	45,10	≈ 0	0,2249	0,0119	0,1215	0,0237	0,5402	63,842	5,1181
V	19,15	1,28	43,36	1,01	0,2163	0,0309	0,1431	0,0240	0,6616	4,6307	5,9625
FA	9,54	3,13	48,35	1,28	0,0706	0,0127	0,3591	≈ 0	5,0864	26,700	$\approx \infty$
U	20,56	8,57	68,22	11,85	0,0814	0,0146	0,4109	≈ 0	5,0479	28,143	$\approx \infty$

Pada ekstraksi V, Ce yang terekstrak semakin sedikit, sedang Th, La dan Nd yang terekstrak semakin banyak dibanding ekstraksi sebelumnya. Pada berbagai keasaman, kadar Ce berkisar antara 40–50%, kadar Th antara 7–20 %, kadar La berkisar 0,13–1,28 % dan kadar Nd antara 1,01–2,44%.

Baik Ce, Th, La dan Nd tidak semua larut dalam HNO_3 . Pada berbagai keasaman, endapan yang tidak larut mengandung Ce antara 48–69%, rata-rata hampir sama dengan umpan. Demikian juga La dan Nd kadarnya sekitar 2%. Seding kadar Th yang tidak larut paling besar sekitar 10–12%, karena hasil kali kelarutan Th dalam HNO_3 paling besar dibanding Ce, La dan Nd.

Oleh karena TBP paling selektif terhadap Ce, maka Th, La dan Nd yang tertinggal dalam fase air yang tidak terekstraksi lebih besar dibanding umpan. Pada berbagai keasaman, kadar Ce sekitar 63–68%. Kadar Th antara 20–29%, lebih tinggi dibanding umpan, demikian juga La mempunyai kadar sekitar 8–20% dan kadar Nd antara 13–25%.

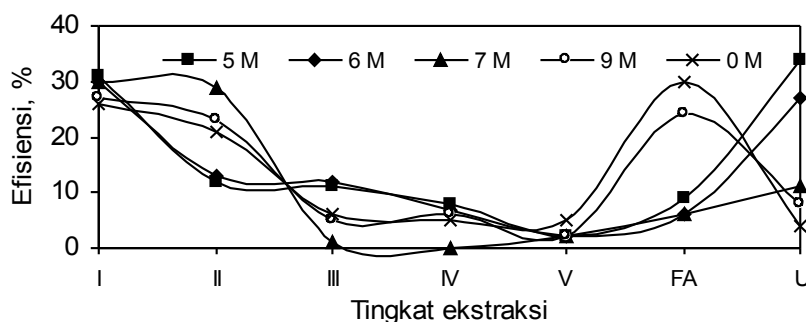
Pengaruh tingkat ekstraksi terhadap efisiensi

Pada Gambar 5 dapat dilihat hubungan tingkat ekstraksi dengan efisiensi. Efisiensi ekstraksi Ce semakin kecil dengan bertambahnya tingkat ekstraksi. Dengan penjelasan di atas dan dari hasil perhitungan dengan rumus yang dipakai diperoleh efisiensi Ce pada ekstraksi I paling besar dibanding efisiensi pada ekstraksi II. Demikian juga efisiensi pada ekstraksi II lebih besar dari efisiensi ekstraksi III dan efisiensi ekstraksi V paling kecil. Pada berbagai keasaman, efisiensi Ce pada ekstraksi I berkisar antara 26–39 % ($\text{FS}_1 + \text{FS}_2$). Efisiensi Ce pada ekstraksi II berkisar antara 20–25%, efisiensi Ce pada ekstraksi III sebesar 6–11%. Efisiensi Ce pada ekstraksi IV dan ekstraksi V menurun tajam yaitu efisiensi Ce pada ekstraksi IV berkisar antara 3–8,55% dan efisiensi Ce pada ekstraksi V berkisar antara 1,92–4,96%.

Pada ekstraksi VI, efisiensinya nol, sehingga ekstraksi berhenti sampai ekstraksi VI. Sisa Ce terdapat pada fase air yang tidak terekstraksi dan dalam endapan umpan yang tidak larut. Pada berbagai keasaman, Ce yang tidak larut dalam umpan sebesar 4,40–34,26 %, Ce yang tidak terekstrak dari FA sebesar 5,77–29,50%. Kalau dijumlahkan berat Ce pada ekstraksi I sampai ekstraksi V ditambah yang tidak larut dalam umpan dan sisa yang tidak terekstrak sama dengan berat Ce awal

Berbeda dengan Ce, efisiensi Th pada umumnya semakin meningkat sampai pada ekstraksi III atau IV dan menurun pada ekstraksi V. Pada berbagai keasaman, efisiensi Th pada ekstraksi I berkisar antara 3–10% ($\text{FS}_1 + \text{FS}_2$). efisiensi Th pada ekstraksi II berkisar antara 5–11%. Efisiensi Th pada ekstraksi III sebesar 4 - 12%. dan efisiensi Th pada ekstraksi IV berkisar antara 4–14,9%. Pada ekstraksi V, efisiensi Th menurun berkisar antara

1,92–5,11% dan efisiensi Th pada ekstraksi VI nol, sehingga ekstraksi berhenti sampai ekstraksi VI. Sisa Th terdapat pada fase air yang tidak terekstraksi dan dalam endapan umpan yang tidak larut. Pada berbagai keasaman, Th yang tidak larut dalam umpan sebesar 4,58–8,89%, Th yang tidak terekstrak dari FA sebesar 6,4 – 60,34%. Kalau dijumlahkan berat Th pada ekstraksi I sampai ekstraksi V ditambah yang tidak larut dalam umpan dan sisa yang tidak terekstrak sama dengan berat Th awal.



Gambar 5. Hubungan tingkat ekstraksi dengan efisiensi

Pada berbagai keasaman, pada umumnya La hampir tidak terekstraksi, efisiensi La pada ekstraksi I sama dengan 0–1,26% (FS1 + FS2). Efisiensi La pada ekstraksi II berkisar antara 0–0,45% dan pada ekstraksi III sebesar 0–1,4%. Efisiensi La pada ekstraksi IV naik berkisar antara 0,67–1,255% dan pada ekstraksi V berkisar antara 0,68 – 3,89%. Sisa La terdapat pada fase air yang tidak terekstraksi dan dalam endapan umpan yang tidak larut. Pada berbagai keasaman, La yang tidak larut dalam umpan sebesar 7,41–26,35 %, La yang tidak terekstrak dari FA sebesar 36,92–95,10%. Kalau dijumlahkan berat La pada ekstraksi I sampai ekstraksi V ditambah yang tidak larut dalam umpan dan sisa yang tidak terekstrak sama dengan berat La awal (dalam padatan Ceri hidroksida)

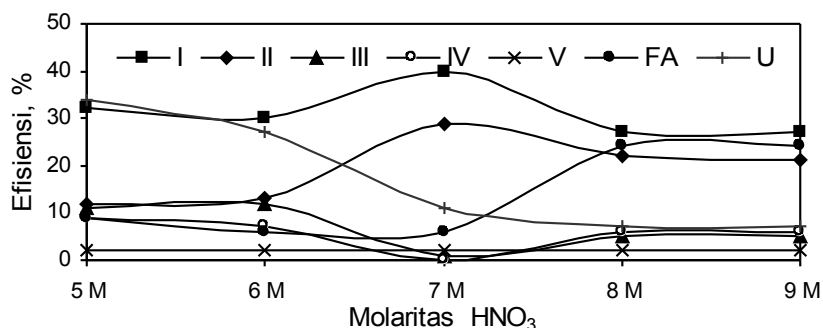
Pada umumnya, pada berbagai keasaman Nd hampir tidak terekstraksi pada ekstraksi I, efisiensi Nd pada ekstraksi I sama dengan 0–0,85% (FS1 + FS2). Efisiensi Nd pada ekstraksi II berkisar antara 0–1,84%, efisiensi Nd pada ekstraksi III sebesar 0 – 3,47%. Efisiensi La pada ekstraksi IV naik berkisar antara 0,37–4,84% dan efisiensi Nd pada ekstraksi V berkisar antara 0,17–2,29%. Sisa Nd terdapat pada FA yang tidak terekstraksi dan dalam endapan umpan yang tidak larut. Pada berbagai keasaman, Nd yang tidak larut dalam umpan sebesar 2,29–23,22 %, Nd yang tidak terekstrak dari FA sebesar 26,89–98,02%. Kalau dijumlahkan berat Nd pada ekstraksi I sampai ekstraksi V ditambah yang tidak larut dalam umpan dan sisa yang tidak terekstrak sama dengan berat Nd awal. Dapat disimpulkan bahwa yang paling mudah diekstraksi dengan TBP adalah Ce disusul Th, sedang La dan Nd sulit untuk diekstraksi.

Pengaruh molaritas HNO_3 terhadap efisiensi.

Asam nitrat selain berfungsi untuk reaksi pembentukan kompleks logam dengan TBP juga berfungsi untuk melarutkan umpan. Semakin pekat HNO_3 , semakin mudah umpan yang terlarut. Meskipun molaritas HNO_3 yang meningkat dapat meningkatkan reaktivitas pembentukan kompleks, tetapi pada keasaman yang terlalu tinggi akan menyebabkan menurunnya kemampuan TBP, sehingga menurunkan efisiensi dan yang tidak terekstrak semakin banyak. Gambar 6 menunjukkan hubungan keasaman dengan efisiensi ekstraksi. Pada ekstraksi I, efisiensi Ce pada pemakaian HNO_3 5 M sebesar 31,74% dan semakin besar pada keasaman HNO_3 sampai 7M yaitu 40%. Efisiensi Ce pada ekstraksi I pada pemakaian HNO_3 8M mulai menurun sebesar 28,75% dan pada pemakaian HNO_3 9M sebesar 26%. Efisiensi Ce pada ekstraksi II lebih kecil dibanding efisiensi Ce pada ekstraksi. Demikian seterusnya efisiensi Ce pada ekstraksi III, IV dan ekstraksi V menurun tajam.

Pada keasaman HNO_3 5M, Ce yang tidak larut (U) sebesar 34,16%. Jumlah Ce yang tidak larut semakin sedikit dengan bertambahnya M HNO_3 . Semakin pekat HNO_3 , umpan semakin mudah larut. Pada keasaman HNO_3 6 M, Ce yang tidak larut sebesar 26,99% dan pada keasaman HNO_3 7M, Ce yang tidak larut 11,57%. Pada keasaman HNO_3 8M, Ce yang tidak larut 6,94% dan pada keasaman HNO_3 9M, Ce yang tidak larut tinggal 4,40%. Sisa Ce yang tidak terekstrak pada keasaman HNO_3 5M hanya 8,88%. Jumlah Ce yang tidak terekstrak semakin

kecil dengan bertambahnya M HNO_3 . Pada keasaman HNO_3 6M, Ce yang tidak terekstrak (FA) 6,4% dan pada keasaman HNO_3 7M, Ce yang tidak terekstrak 5,77%. Tetapi mulai pada keasaman HNO_3 8M, Ce yang tidak terekstrak semakin banyak yaitu 24,01% dan pada keasaman HNO_3 9M, Ce yang tidak terekstrak sebesar 29,50%. Kondisi ini berlaku juga untuk Th, La dan Nd.



Gambar 6. Hubungan molaritas HNO_3 dengan efisiensi.

Pengaruh tingkat ekstraksi terhadap FP Ce terhadap Th, La dan Nd

Hubungan tingkat ekstraksi dengan faktor pisah (FP) Ce terhadap Th, La dan Nd dapat dilihat pada Tabel 1. Pada berbagai keasaman FP Ce terhadap Th, La dan Nd pada umumnya semakin kecil dengan dilakukannya beberapa tingkat ekstraksi. Pada berbagai keasaman faktor pisah Ce terhadap Th (FP Ce–Th) pada ekstraksi I berkisar antara 3,9 – 8,9 (FS1 + FS2). FP Ce–Th pada ekstraksi II berkisar antara 0,54–8,28, FP Ce–Th pada ekstraksi III sebesar 1,48 – 12,11. Faktor pisah Ce terhadap Th pada ekstraksi IV dan ekstraksi V menurun yaitu FP Ce–Th pada ekstraksi IV berkisar antara 0,54–1,03 dan FP Ce–Th pada ekstraksi V berkisar antara 0,0001 – 1,92.

Berbeda dengan FP Ce–Th, karena La dan Nd hampir tidak terekstraksi pada ekstraksi I dan II, maka FP Ce–La dan TP Ce–Nd sangat besar. Pada berbagai keasaman FP Ce–La pada ekstraksi I berkisar antara 26,27 sampai mendekati tak terhingga (FS1 + FS2). FP Ce–La pada ekstraksi II berkisar antara 28,14 sampai mendekati tak terhingga, FP Ce–La pada ekstraksi III sebesar 10,56 sampai mendekati tak terhingga. Faktor pisah Ce terhadap La pada ekstraksi IV dan ekstraksi V menurun yaitu FP Ce–La pada ekstraksi IV sekitar 11,56–35 dan FP Ce – La 4,37–42,5. Pada berbagai keasaman FP Ce–Nd pada ekstraksi I berkisar antara 15,60 sampai tak terhingga (FS1 + FS2), FP Ce–Nd pada ekstraksi II berkisar antara 22,60 sampai mendekati tak terhingga, FP Ce–Nd pada ekstraksi III sebesar 7,3 sampai mendekati tak terhingga. Faktor pisah Ce terhadap Nd pada ekstraksi IV dan V menurun yaitu FP Ce–Nd pada ekstraksi IV sekitar 3,11–46,19 dan FP Ce–La 3,6–29,76.

Pengaruh molaritas HNO_3 terhadap faktor pisah Ce terhadap Th, La dan Nd

Tabel 1 selain menyajikan hubungan tingkat ekstraksi dengan FP Ce terhadap Th, La dan Nd, juga menyajikan hubungan keasaman dengan FP Ce terhadap Th, La dan Nd, Pada berbagai tingkat ekstraksi FP Ce–Th semakin besar dengan keasaman HNO_3 5–7M. Pada pemakaian HNO_3 5M, pada ekstraksi I FP Ce–Th = 3,9043 (FS1 + FS2) dan FP Ce – Th = 3,2097. Pada pemakaian HNO_3 6M, pada ekstraksi I FP Ce–Th = 5,4288 (FS1 + FS2) dan FP Ce–Th = 1,5411. Pada pemakaian HNO_3 7M, pada ekstraksi I FP Ce–Th = 6,4670 (FS1 + FS2) dan FP Ce–Th = 8,2816. Faktor pisah Ce–Th akan semakin kecil pada pemakaian HNO_3 8–9M Pada pemakaian HNO_3 8M, pada ekstraksi I FP Ce–Th = 8,9705 (FS1 + FS2) dan FP Ce–Th = 4,9441. Pada pemakaian HNO_3 9M, pada ekstraksi I FP Ce – Th = 5,0864 (FS1 + FS2) dan FP Ce–Th = 5,0479. Berbeda dengan FP Ce–Th, karena La dan Nd hampir tidak terekstraksi pada ekstraksi I dan II, maka FP Ce–La dan FP Ce–Nd sangat besar. Untuk mengambil keasaman optimum hanya mempertimbangkan FP Th–Ce saja.

KESIMPULAN

Dari data penelitian, dapat disimpulkan bahwa efisiensi ekstraksi Ce dan FP Ce–Th terbesar diperoleh pada ekstraksi bertingkat 500 gram $\text{Ce}(\text{OH})_4$ dalam 5.000 ml HNO_3 7 M memakai 15% TBP –kerosen. Ekstraksi dilakukan selama 15 menit dengan kecepatan pengadukan 150 rpm dan stripping dilakukan 3 kali memakai air dan

asam oksalat 5 %, jumlah tingkat ekstraksi II. Berat FS yang diperoleh pada ekstraksi II = 115,4589 gram dan berat FS pada ekstraksi II = 103,3786 gram. Kadar Ce rata-rata pada ekstraksi I = 82,95% (kadar awal Ce = 50,79%), Th = 3,83%, La = 0% dan Nd = 0,1% dan kadar Ce pada ekstraksi I = 73,92%, Th = 4,55%, La = 1,48% Nd = 0,41%. Efisiensi Ce pada ekstraksi I = 39,98%, efisiensi Ce pada ekstraksi II = 29,34%, Kd Ce pada ekstraksi I = 0,6661, Kd Ce pada ekstraksi II = 0,9583. Pada ekstraksi I FP Ce-Th = 6,4670, FP Ce-La = mendekati tak terhingga dan FP Ce-Nd = 80,2530 pada ekstraksi II FP Ce-Th = 8,2816, FP Ce-La = 31,9333 dan FP Ce-Nd = 22,9808

DAFTAR PUSTAKA

1. PRAKASH, S., Advanced Chemistry of Rare Earth, S.Chand and Co., PVT, New Delhi, (1975).
2. PURWANI MV DAN SUYANTI, "Pengaruh HNO_3 dan KBrO_3 Pada Pembuatan Konsentrat Ce, La Dan Nd Dari Pasir Monasit", Prosiding PPI PPNY – BATAN, YOGYAKARTA, (2005).
3. LADDA, G.S., DEGALLESAN, T.N., Transport Phenomena in Liquid Extraction, Mc-Graw Hill Publishing, Co., LTD., New York, 1976.
4. PRESTON, J.S., and DU Freez, A.C., "Solvent Extraction Processes For Separation of The Rare Earth Metals", Process Chemistry Department, Mintek, P/B X 3015, Randburg 2125 (South Africa), (1986).
5. WALLACE, W.S DAN JAMES, D., Science and Technology of Tributyl Phosphate., Vol. II. CRC Press, inc, Boca Raton, Florida, (1985).
6. ISHIMORI, T., dan NAKAMOTO, E., "Data of Inorganic Solvent Extraction", JAERI, 1047, (1963).
7. HANSON, C., Recent Advances in Liquid – Liquid Extraction, Pergamon Press, Oxford, New York, First Edition, (1971).