

PENENTUAN KOEFISIEN PERPINDAHAN MASSA PADA EKSTRAKSI Ce(IV) DENGAN D2EHPA MENGGUNAKAN PROSES LAPIS TIPIS

Endang Susiantini, Kristi Basuki, Wahid ma'sum, Indra Suryawan
PPNY- BATAN, Jl. babarsari Kotak Pos 1008, Yogyakarta 55010

ABSTRAK

PENENTUAN KOEFISIEN PERPINDAHAN MASSA PADA EKSTRAKSI Ce (IV) DENGAN D2EHPA MENGGUNAKAN PROSES LAPIS TIPIS. Telah dilakukan penentuan koefisien perpindahan massa pada ekstraksi Ce(IV) dengan Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) menggunakan proses lapis tipis dengan alat Sell ARMOLLEX. SELL Armollex mempunyai dua buah pengaduk atas dan bawah yang dapat mempertahankan lapisan tipis antara fasa air dan fasa organik sehingga mekanisme reaksi difusi dapat terjadi. Diperoleh hasil koefisien perpindahan massa pada variasi keasaman 1-3 N = $2,50.10^{-3}$ - $1,06.10^{-3}$ cm/dt variasi konsentrasi ekstraktan 2,5-7,5 % = $2,21.10^{-3}$ - $2,58.10^{-3}$ cm/dt dan pada variasi kecepatan pengadukan dengan Re 1000-2000 = $4.703.10^{-3}$ - $1.88.10^{-4}$ cm/dt.

ABSTRACT

THE DETERMINATION OF MASS TRANSFER COEFFICIENT ON THE EXTRACTIONS OF Ce(IV) BY D2EHPA WAS USED TIN LAYER PROCESS. It has be done to determination of mass tranfer coefficient on the extractions Ce (IV) by Di (2- ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) using CELL ARMOLLEX. CELL ARMOLLEX have two stirrers are top and down to make tin layer betwen organic face and water face to be constant so that difutions mecanism reaction was taked place .It was obtained that mass transfer coefficient on variation of acids 1-3 N = $2.50.10^{-3}$ - $1.06.10^{-3}$; on variation of concentration reactant 2.5-7.5% = $2.21.10^{-3}$ - $2.58.10^{-3}$ and on the variation of stirring speed = $4.703.10^{-3}$ - $1.88.10^{-4}$.

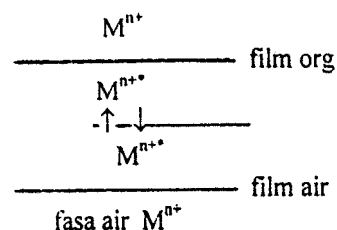
PENDAHULUAN

Metode pemisahan dengan cara ekstraksi cair-cair adakalanya mendapat kesulitan bila zat yang akan dipisahkan mempunyai sifat kimia yang sama. Oleh karena itu pada akhir-akhir ini dikembangkan metode pemisahan secara difusi cair-cair, dimana sebetulnya metode ini sudah lama ada, hanya saja belum banyak dikembangkan. Pengembangan metode pemisahan secara difusi cair-cair ini diharapkan dapat memisahkan unsur-unsur yang mempunyai sifat kimia sama tetapi mempunyai sifat difusi yang berbeda sehingga unsur tersebut dapat dipisahkan.

DASAR TEORI

Ekstraksi dengan mekanisme difusi adalah sbb

fasa org anik



Hukum Fick's :

$$J_M^{n+} = -D_M^{n+} \frac{\delta C_M^{n+}}{\delta z} \quad (1)$$

Dengan

- J_M^{n+} Flux dari M^n
 = kecepatan massa molar
 = jumlah mol/ sat.wak.sat.luas
 D_M^{n+} = koefisien difusi dari M^{n+}
 $\frac{\delta C_M^{n+}}{\delta z}$ = gradien konsentrasi

Dengan menggunakan hukum Fike's kita terapkan ke persamaan reaksi kimia adalah sbb:
Flux air → organik

$$\dot{n} M^{n+} = \beta M^{n+} (C_M^{n+} - C_M^{n+}) \quad (2)$$

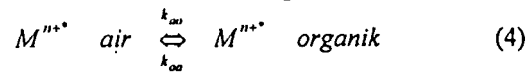
Flux organik → air

$$\dot{n} M^{n+} = \beta \bar{M}^{n+} (C_M^{n+} - C_M^{n+}) \quad (3)$$

dengan

- = menunjukkan fasa organik
- \dot{n} = flux spesifik mmol/cm².det
- β = koefisien perpindahan massa cm /det
- C_M^{n+} = konsentrasi Mⁿ⁺
- C_M^{n+} = konsentrasi Mⁿ⁺ di permukaan

Pada keadaan kesetimbangan antar muka :



dimana k_{ao} dan k_{oa} adalah koefisien perpindahan massa dari fasa air ke fasa org dan dari fasa org ke fasa air atau konstanta kecepatan orde pertama semu, dengan menggunakan rumus:

$$\frac{-d[M^{n+}]}{dt} = \frac{dno}{V dt} = \frac{Q}{V(k_{oa}[M^{n+}] - k_{ao}[M^{n+}])} \quad (5)$$

dengan

- n_o = jumlah mol Mⁿ⁺ dalam fasa organik
- V = volume masing-masing fase (dibuat masing-masing sama) cm³
- Q = luas antar muka (cm²)

Integrasi persamaan tersebut

$$\ln(1 - [\bar{M}]/[M]e) = -(Q/V)(k_{oa} + k_{ao})t \quad (6)$$

Pada kecepatan pengadukan konstan, konstanta kecepatan orde pertama semu sebagai fungsi dari aktivitas reaktan dalam sistim yaitu dimer D2EHPA [(HX)₂] dan ion hidrogen [H⁺] didalam fasa air.

$$k_{ao} = f1([H^+], [(HX)_2])$$

$$k_{oa} = f2([H^+], [(HX)_2])$$

Macam fungsi f1 dan f2 akan bergantung pada macam mekanisme dari reaksi kimia atau reaksi difusi yang terlibat dalam proses perpindahan massa.

$$D = [\bar{M}] / \{M\}e = k_{oa} / k_{ao} \quad (7)$$

sehingga persamaan diatas dapat ditulis sbb :

$$\ln(1 - [\bar{M}]/[M]e) = -(Q/V)(1 + D)k_{oa}.t \quad (8)$$

dimana D = angka banding distribusi, sehingga

dengan membuat grafik ln (1-[M]/[M]e) vs t akan didapat harga kao dan koa. Setelah diketahui harga k_{ao} dan k_{oa} atau koefisien perpindahan massa dari air ke organik dan sebaliknya dari organik ke air, dengan membandingkan harga koefisien perpindahan massa dari suatu unsur dengan unsur yang lain dapat dipakai untuk prinsip pemisahan suatu unsur.

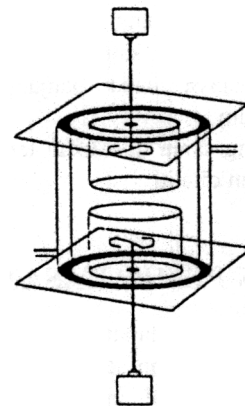
TATA KERJA

Bahan:

HNO₃, Ammonium Ce(IV) nitrat (Merck)
D2EHPA (Di-2 metylheksil posphoric acid) dan Kerosine

Alat:

Spektrofotometer UV-Vis
Sell-Armollex



Gambar 1. Alat CELL ARMOLLEX

Cara kerja

a. Persiapan umpan

1. Mempersiapkan umpan larutan ammonium Ce(IV) nitrat 1000 ppm dengan bermacam-macam keasaman (1;3;4 dan 4N) dalam asam nitrat.
2. Membuat larutan D2EHPA dengan konsentrasi (2,5;5,0 dan, 7,7%) dengan menambah kerosine sebagai pengencer.
3. Dari masing-masing larutan diukur berat jenis (BJ) dan viskositasnya dengan alat picnometer dan viskositas meter.

a. Cara ekstraksi

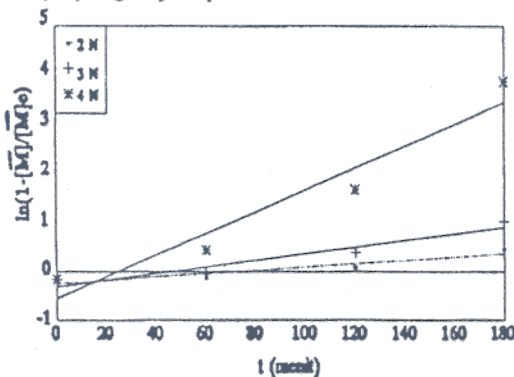
1. Kedalam sell- armollex dimasukkan umpan fase air sebanyak 72 ml, kemudian perlahan-lahan ditambahkan sebanyak volume yang sama fasa organik.
2. Campuran diaduk dengan motor pengaduk (atas dan bawah) dengan kecepatan tertentu sesuai dengan bilangan Re yang diinginkan. Setiap selang waktu 0,5 jam diambil sampel untuk dianalisis kadar Ce nya dengan alat UV-Vis.
3. Dengan cara seperti diatas dilakukan variasi untuk kecepatan pengadukan dengan Re (1000-2000); keasaman (2-4N) dan konsentrasi ekstrak (2,5-7,5%).

a. Analisis Ce(IV) dengan spektrofotometer

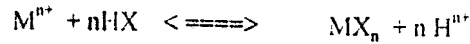
1. Kedalam gelas piala 100 ml, dimasukkan 100 ul Ce(IV) 1000 ppm, tambahkan 1 ml Ag^+ 1000 ppm dan 1 ml $S_2O_8 = 25.000$ ppm.
2. Kemudian tambahkan H_2SO_4 1M tepatkan volumenya sampai 10 ml, dan panaskan selama 5 menit (berwarna kuning). Setelah itu volume ditepatkan lagi menjadi 10 ml dan diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum
3. Dengan cara yang sama dibuat larutan standar dari 5 sampai 25 ppm diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum
4. Cara yang sama dilakukan terhadap sampel yang akan diteliti.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari grafik no 2 dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi keasaman semakin besar koefisien perpindahan massa, hal ini dikarenakan seperti halnya yang terjadi pada mekanisme



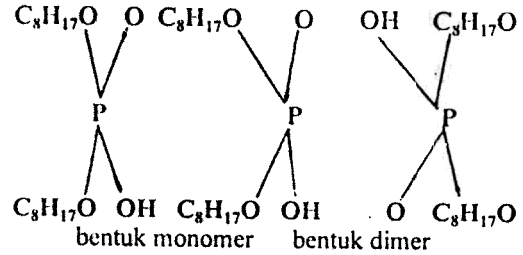
Gambar. 2: Hasil analisis Ce(IV) dengan variabel keasaman 2;3 dan 4N.



dengan $M^{n+} = Ce(IV)$

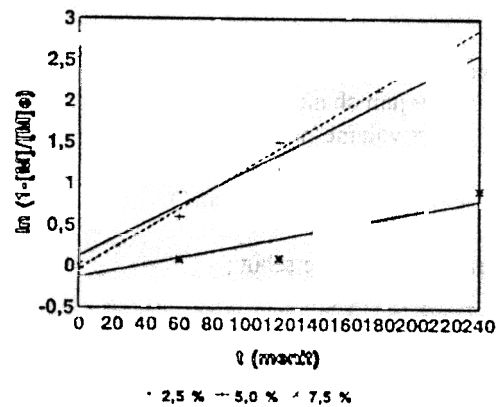
$HX = D2EHPA$ dalam bentuk dimer

Rumus molekul D2EHPA



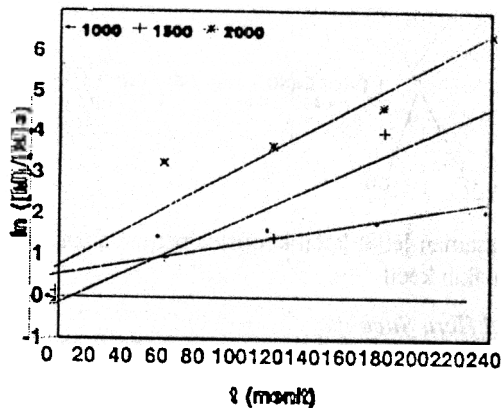
$$D = K_{eks} \cdot \frac{[HX]_o^n}{[H^+]_a^n}$$

$\log D = \log K_{eks} - n \log [HX]_o + n \log [H^+]_a$ jika harga-harga K_{eks} dan $[Hx]_o$ diketahui atau konstan maka D akan tergantung pada harga $[H^+]_a$. Dari grafik tersebut hanya diambil 4 titik karena setelah waktu tersebut Ce(IV) yang sudah ada di fasa organik akan turun lagi ke fasa air. Turunnya Ce(IV) ke fasa air karena Ce(IV) tereduksi menjadi Ce(III) yang sifatnya sulit terekstrak ke fasa organik sehingga tinggal di fasa air.



Gambar 3: hasil analisis Ce(IV) dengan variasi konsentrasi D2EHPA 2,5;5,0 dan 7,5%

Dari grafik no 3 dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi konsentrasi reaktan semakin besar Ce(IV) yang tereduksi menjadi Ce(III), hal ini disebabkan karena memang Ce(IV) sifatnya tidak stabil gampang sekali tereduksi oleh ikatan rangkap yang ada pada senyawa D2EHPA.



Gambar 4: Hasil analisis Ce(IV) dengan variasi Re 1000;1500 dan 2000

Dari grafik no 4 dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi kecepatan pengadukan (Re) semakin besar koefisien perpindahan massa dari air ke organik. Hal ini menunjukkan terjadinya reaksi difusi, dapat dipastikan bila harga Re dinaikkan lagi maka harga k_{a0} akan mendekati tetap, karena pada harga tersebut proses perpindahan massa dikontrol oleh reaksi kimia, yaitu seperti halnya pada ekstraksi biasa.

KESIMPULAN

1. Semakin tinggi konsentrasi asam semakin besar koefisien perpindahan massa, sedang semakin tinggi konsentrasi ekstrak tidak menaikkan koefisien perpindahan massa tetapi menjadi turun, hal ini disebabkan semakin mudahnya Ce(IV) tereduksi menjadi Ce(III).
2. Terjadinya reaksi difusi dapat ditunjukkan pada kenaikan koefisien perpindahan massa pada variasi kecepatan pengadukan.
3. Diperoleh hasil koefisien perpindahan massa pada variasi keasaman 1-3 N = $2,50 \cdot 10^{-5}$ - $1,06 \cdot 10^{-3}$ cm/dt; variasi konsentrasi ekstrak 2,5 - 7,5 % = $2,21 \cdot 10^{-3}$ - $2,58 \cdot 10^{-5}$ cm/dt dan pada variasi kecepatan pengadukan dengan Re 1000 - 2000 = $4,703 \cdot 10^{-5}$ - $1,88 \cdot 10^{-4}$ cm/dt

DAFTAR PUSTAKA

DANESI.F.R.; VANDERGRIFT G.F.; "Kinetics and mechanisms of the Interfacial Mass Transfer of Eu^{3+} and Am^{3+} in the system Bis (2-ethyl) phosphate-n-Dodecane-NaCl-HCl water"; J Phys. Chem;85;1981.

2. DANESI.P.R.;CIANETTI.C; HARWIT.E.P; DIAMOND .H; "Armollex:An apparatus for Solvent Extraction Kinetic measurement;Sep Science and Technology 17 (17) 1982.
3. NITS.W.; "The Kinetics of coextraction in the system Uranyl nitrate,nitric acid, tributyl Phosphate"; Chem. Eng. Sci; 1981.
4. RITCEY. G.M. DKK.; " Solvent Extraction"; Elsevier Science Publishing Company inc ; New York 1984.

TANYA JAWAB

Dwi Biyantoro

- Mengapa nilai koefisien perpindahan massa tak berdimensi? apa hanya salah penulisan.
- Koefisien perpindahan massa adalah fungsi bilangan Re dan Sh; bagaimana cara menghitung nya ? dari penjelasan saya belum menangkap keterkaitan antara bilangan Re dan Sh.
- Bagaimana cara mengatasi bahwa yang berpengaruh adalah reaksi yang terjadi difusi.

Endang Susiantini

- Satuan koefisien perpindahan massa adalah cm/det
- Didalam makalah ini hanya dipelajari pengaruh bilangan Re pada koefisien perpindahan massa tidak menghitung sampai pada bil Sh.
- Dengan mengatur kecepatan pengadukan rendah.

Muhadi Aw

- Dari abstrak /kesimpulan hanya dicantumkan nilai koefisien perpindahan massa pada ring variasi tertentu lantas kesimpulannya bagaimana (kondisi yang akan diusulkan).

Endang Susiantini

- Untuk memperoleh kondisi optimum harus dilakukan dengan ekstraksi kocok sehingga terjadi kesetimbangan, tetapi disini diharapkan terjadi reaksi difusi bukan kondisi optimum. seperti pada ekstraksi kocok. Untuk memperoleh kondisi optimum pada reaksi difusi yaitu dengan memilih pada kecepatan pengadukan tertentu (Re tertentu) sehingga dapat diperoleh kondisi optimum bilangan Re tertentu dimana Ce(IV) dapat terekstrak.

M Setyadi

- Saudara mengkaitkan Ce dengan Pu (Ce pengganti Pu dalam proses purex) apakah kondisi umpan sudah disesuaikan dengan kondisi umpan proses purex
- Diperoleh pers akhir $Sh = f(Re, Sc)$ namun tidak nampak analisis dimensinya. Besaran-besaran fisik apakah yang diabaikan?, berapakah besarnya kisaran Re yang saudara teliti (dikatakan daerah laminar).
- Kalau penelitian saudara diarahkan ke arah skala Plant saya kira tidak mungkin karena konversinya kecil sekali, berapa persen Ce terekstrak ke fasa organik?

Endang Susiantini

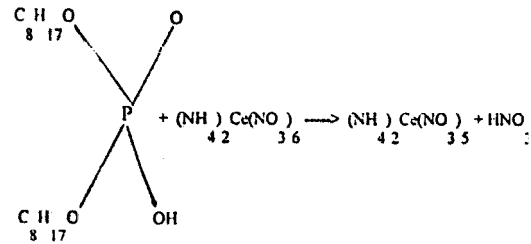
- Saya hanya mempelajari Ce saja yang mana Ce sering dipakai untuk simulasi Pu, namun menurut saya Ce sifatnya sangat beda dengan Pu terbukti bahwa Ce lebih mudah direduksi dari pada Pu
- Kondisi yang saya gunakan 3-4 N mendekati proses purex.
- Saya langsung menggunakan alat yang saya buat tidak menghitung dengan analisa dimensi.
- < 2000
- ya, karena reaksi difusi memang lambat sehingga konversinya kecil, tetapi penelitian ini sifatnya adalah pengembangan metode sehingga kalau dengan metode tertentu sudah mentok baru dengan cara difusi ini.

Damunir

- Dari kesimpulan penelitian saudara disebutkan semakin tinggi konsentrasi asam semakin tinggi perpindahan $Ce(IV)$, tetapi semakin kecil koefisien perpindahan massa, selain dari keasaman dan proses reduksi $Ce(IV)$ menyebabkan turunnya koefisien perpindahan massa $Ce(IV)$.
- Bagaimana pengaruh keasaman lebih kecil dari 1M

Endang Susiantini

- Karena dari rumus $\log D = \log K_{cks} - n \log [HX]_0 - n \log [H^+]$ jika K_{cks} dan $[H^+]$ diketahui (seperti pada percobaan) maka D akan tergantung pada keasaman. Semakin tinggi keasaman semakin tinggi harga D tetapi pada variabel konsentrasi ekstraktn semakin turun karena terjadi reaksi reduksi sbb:



Keasaman lebih kecil koefisien perpindahan massa semakin kecil

Dwi Heru Sucalhyo

- $Ce(IV)$ di ekstrak dari senyawa apa, jika diekstrak dari senyawa mahal jelas bermanfaat, karena K_d nya kecil sekali.

Endang Susiantini

- Dari ammonium $Ce(IV)$ nitrat. Kami mengembangkan metode, mau dipakai untuk yang mahal atau yang murah terserah anda.

Endang Nawangsih

- Dalam sell armollex terdapat dua pengaduk atas dan bawah apakah kecepatan pengadukannya sama.
- Mengapa keasaman, konsentrasi ekstraktn dan kecepatan pengadukan tidak diambil satu harga saja yang optimum.

Endang Susiantini

- Kecepatan pengadukan tidak sama karena larutan atas dan bawah mempunyai kekentalan dan B_j yang berbeda.
- Keasaman di variasi kemudian diambil suatu harga untuk variasi yang lain, untuk konsentrasi reaktan juga begitu sedang untuk kecepatan pengadukan juga divariasi.
- Yang paling penting disini adalah variasi kecepatan pengadukan yang harus diatur sedemikian rupa sehingga akan diperoleh % terekstrak tertentu sedang untuk variasi yang lain yaitu keasaman dan konsentrasi ekstraktn dapat dicari dengan metode biasa seperti pada ekstraksi kocok.