

PEMILIHAN SOLVEN UNTUK EKSTRAKSI KONSENTRAT La HASIL OLAH PASIR MONASIT

Suyanti dan MV Purwani

Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan - BATAN

ABSTRAK

PEMILIHAN SOLVEN UNTUK EKSTRAKSI KONSENTRAT La HASIL OLAH PASIR MONASIT. Telah dilakukan ekstraksi konsentrat La hasil olah pasir monasit dengan solven atau ekstraktan yang beraksi secara solvasi dan yang beraksi secara pertukaran kation. Ekstraktan yang dipakai untuk reaksi solvasi adalah TBP (Tri Buthyl Phosphate) dan ekstraktan yang dipakai untuk pertukaran kation adalah D₂EHPA (Bis - 2 - EthylHexyl Phosphoric Acid) dan DEHPA (Di EthylHexyl Phosphoric Acid). Konsentrat La dilarutkan dalam HNO₃ yang divariasi molaritasnya. Hasil ekstraksi distriping dengan asam oksalat. Dari data yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa ekstraksi konsentrat La Hidroksida dipilih memakai TBP-kerosen. Hasil terbaik diperoleh pada ekstraksi 5 gram konsentrat La Hidroksida yang dilarutkan dalam 50 mL HNO₃ keasaman 3 M yang diekstraksi dengan 15% TBP - kerosen 50 mL. Hasil yang dipakai adalah endapan fasa air yang merupakan konsentrat La Oksalat. Berat endapan konsentrat La Oksalat (FA) 5,1370 gram, kadar La 40,08% (kadar dalam bentuk La Oksalat 78,14%), La yang tertinggal dalam fasa air (tidak terekstrak) 88,97%, kadar La/Nd 5,42% (kadar La/Nd umpan = 2,53) dan La/Ce 60,73 (kadar La/Ce umpan = 11,68)

ABSTRACT

THE SELECTION OF SOLVENT FOR EXTRACTION OF KONSENTRAT La CONCENTRATED TREATMENT PRODUCT OF MONAZITE SAND. The extraction of La concentrate treatment product of monazite sand with solvating solvent and cation exchange solvent or extractant have been done. The extractant for solvating reaction was TBP (Tri Buthyl Phosphate) and for cation exchange reaction were D₂EHPA Bis - 2 - EthylHexyl Phosphoric Acid) dan DEHPA (Di EthylHexyl Phosphoric Acid). The concentrate of La was diluted in the variant acidity of HNO₃. The yield of extraction was stripped with oxalic acid. From the observed data could be concluded that the extraction of La Hydroxide concentrated was chosen using TBP- kerosene. The best yield was obtained at extraction of 5 gram La Hydroxide concentrated was diluted in 50 ml 3 M HNO₃ which be extracted with 50 ml 15% TBP - kerosene. The using product was perecipitant of aqueous phase (La Oxalic concentrate). The weight La Oxalic concentrate was 5.1370 grams, content of La 40.08% (content as La Oxalic 78.14%), the rest La in aqueous phase was 88.97%, the ratio content of La/Nd 5.42% (La/Nd in feed was 2.53) and La/Ce was 60.73 (La/Ce in feed was 11.68)

PENDAHULUAN

Lantanum merupakan unsur logam tanah jarang yang mempunyai kegunaan yang sangat luas dalam berbagai industri, antara lain La dapat dipakai sebagai bahan pembuatan magnet, optik, sebagai bahan baku filamen berkas ion, dan lain lain⁽¹⁾. Konsentrat La diperoleh dari hasil olah pasir monasit. Pasir monasit merupakan bahan buangan penambangan timah oleh PT. Timah yang diperoleh di laut sekitar P. Bangka, Belitung, dan Singkep. Pasir monasit ini mengandung unsur logam tanah jarang. Kadar tertinggi unsur logam tanah jarang dalam pasir monasit adalah Ce (serium) = ± 16 - 20%, lantanum (La) = ± 7 - 10% dan Nd (neodimium) = ± 5 - 7%, sedang unsur yang lain lebih sedikit. PURWANI, dkk⁽²⁾, telah melakukan penelitian proses konsentrat Ce, La dan konsentrat Nd. Mengingat kegunaan dan harga La yang mahal, maka sangat layak untuk dilakukan penelitian peningkatan kadar La.

Proses yang dipilih untuk meningkatkan kadar La adalah ekstraksi pelarut. Sebagai langkah awal, pada penelitian ini akan dilakukan pemilihan solven yang bisa digunakan untuk ekstraksi La. Proses Ekstraksi dapat berlangsung diiringi oleh reaksi kimia. Reaksi kimia yang terjadi diantaranya adalah reaksi pertukaran kation dan reaksi solvasi (3). Ekstraktan yang dipilih adalah ekstraktan untuk pertukaran ion yaitu asam organofosfat yaitu DEHPA dan D₂EHPA serta ekstraktan untuk reaksi solvasi yaitu tri butil fosfat atau TBP.

Ekstraksi dengan reaksi pertukaran kation

Di-(2-ethyl hexylphosphoric acid) atau D₂EHPA termasuk ekstraktan asam telah lama digunakan (1949) secara komersial untuk mengekstrak beberapa logam. Adapun beberapa keuntungan penggunaan D₂EHPA diantaranya adalah stabil secara kimia, kinetika ekstraksinya baik, kelarutan dalam air rendah¹⁰. Adapun reaksi

yang terjadi dari Th atau Ce^{+4} dengan D_2EHPA adalah:



Pada kenyataannya spesies yang terekstrak tergantung pada perbandingan reaktan, keasaman dalam proses ekstraksi.

Ekstraksi dengan reaksi solvasi

Tri-n-Buthyl Phosphat atau TBP pertama kali diperkenalkan sebagai ekstraktan dalam proses pengolahan bahan bakar nuklir pada tahun 1945, TBP termasuk senyawa organofosfor yang bersifat netral, yang mengandung 3 buah gugus butil dan mempunyai 1 atom oksigen donor.

Reaksi pelarutan unsur dalam HNO_3 adalah sebagai berikut :



M : La, Ce, Nd

Menurut HANSON, C.,⁽⁴⁾ reaksi yang terjadi antara logam dengan TBP pada keasaman rendah mengikuti reaksi sebagai berikut :



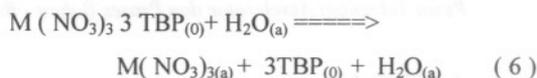
(a) = fasa air, (o) = fasa organik

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. Penggunaan TPB dapat mencapai 100%, tetapi biasanya 5-50% yang diencerkan dengan diluen, sebagai diluen dipilih kerosin karena dapat menghasilkan koefisien ekstraksi yang tinggi.

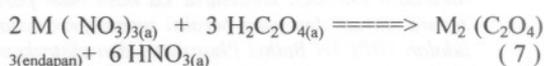
Untuk memungut kembali unsur dari senyawa kompleks dilakukan reekstraksi atau striping memakai air dan asam oksalat encer. Ekstraksi bertingkat dilakukan beberapa kali sampai unsur tidak terekstrak ke dalam fasa organik dan masing – masing dengan 3 (tiga) kali striping. Striping pertama dengan air, striping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

Berdasar reaksi diatas, maka dipelajari pengaruh molaritas asam nitrat dan jumlah tingkat ekstraksi.

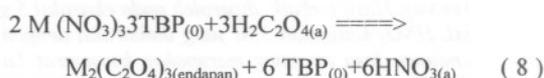
Reaksi striping unsur dengan air adalah sebagai berikut :



Reaksi pengendapan unsur dengan oksalat adalah sebagai berikut :



Reaksi striping unsur dengan asam oksalat adalah sebagai berikut :



Faktor – faktor yang berpengaruh untuk kesempurnaan reaksi ekstraksi maupun striping adalah keasaman HNO_3 .

TATA KERJA

Bahan

Konsentrat La hidroksida hasil olah Pasir monasit dari P Bangka, komposisi La: 48,02%, Ce = 4,11%, Nd = 18,97% H_2SO_4 , HNO_3 , Na_2SO_4 , NH_4OH , $NaOH$, TBP, DEHPA, D_2EHPA , kerosen, La_2O_3 , dan Nd_2O_3 dari Merck.

Alat

Pemanas dan pengaduk magnet, pengaduk ultra Turax, penggerus, alat gelas, pH meter dan Spektrometer Serapan Atom.

Cara Kerja

Ekstraksi I

- Lima gram konsentrat La hidroksida dilarutkan ke dalam 50 mL HNO_3 yang divariasikan molaritasnya 1 - 6M sebagai fasa air (FA) sambil dipanaskan. Setelah dingin diekstraksi dengan 5% DEHPA - kerosen, 15 % TBP - kerosen dan 5% D_2EHPA - kerosen. sebanyak 50 ml sebagai fasa organik (FO). Kecepatan pengadukkan 150 rpm. Setelah waktu 15 menit, antara FA dan FO atau umpan dipisahkan, diperoleh FOI dan FAI.
- FOI distriping dengan air sebanyak 50 ml dengan kecepatan pengadukan 150 rpm. Setelah 5 menit, FOI dan fasa striping (FSI_{air}) dipisahkan. FSI_{air} diendapkan dengan $H_2C_2O_4$ seluruhnya sampai jenuh, kemudian disaring dan dikeringkan. Endapan ditimbang dan dianalisa dengan spektrometer pendar sinar - X.

- FOI setelah distripping dengan air, lalu dilakukan stripping lagi dengan $H_2C_2O_4$ 5%. Setelah 5 menit, FOI dan FS2 dipisahkan. FS2 ditambah asam oksalat encer sampai tidak terjadi endapan lagi. Endapan yang terbentuk disaring dan dikeringkan. Endapan kering ditimbang dan dianalisis dengan spektrometer pendar sinar - X.
- FOI setelah distripping dengan $H_2C_2O_4$, dilakukan stripping lagi dengan air 50 mL. Setelah 5 menit, fasa stripping (FS3_{air}) dan FOI dipisahkan. FS3_{air} diendapkan dengan $H_2C_2O_4$ sampai jenuh, disaring dan dikeringkan. Endapan kering ditimbang dan dianalisis dengan spektrometer pendar sinar - X.
- Ekstraksi II
- FAI dari ekstraksi pertama, diekstraksi kembali dengan 15 % TBP - Kerosen 10.000 mL bekas ekstraksi I atau fase organik (FOI) yang sudah bersih dengan kecepatan pengadukan 150 rpm selama 15 menit. Kemudian dilakukan stripping seperti pada ekstraksi I.

Setelah ekstraksi, fasa air diendapkan dengan asam oksalat. Endapan yang terbentuk disaring, dikeringkan, ditimbang dan dianalisis.

Semua hasil ekstraksi baik FO maupun FA dianalisis dengan spektrometer pendar sinar X

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Ekstraksi memakai D2EHPA

Bis - 2- Ethyl Hexyl Phosphoric Acid (D2EHPA) merupakan asam organofosfor yang membentuk kompleks dengan cara pertukaran kation. Penukar kation dapat memisahkan logam-logam yang mempunyai valensi berbeda. Pemisahan akan lebih mudah pada penurunan pH. atau pada keasaman yang tinggi dan pada penambahan

konsentrasi asam atau DEHPA. Pada larutan FA sangat asam, asam organofosfor tidak dapat terionisasi. dan hanya berlaku seperti reaksi solvasi (HANSON,1971). Pada reaksi solvasi dimana kompleksibilitas fosfat (*phosphoric*) paling lemah (PRESTON, 1986) dibanding bentuk ikatan fosfor lainnya lainnya misalnya TOPO (fosfin). Dengan kata lain semakin kuat keasamannya reaksi yang terjadi semakin lemah. Pada keasaman yang tinggi dibutuhkan jumlah mole D₂EHPA yang lebih banyak.

Kecepatan ekstraksi lantanida valensi III (kecuali Ce) memakai asam organofosfat akan meningkat dengan kenaikan nomer atom (Masaaki dan Preston,1986). Hasil ekstraksi lantanida ringan < menengah < berat. Nomer atom La 57, sedangkan nomer atom Nd 60. Masaaki Teramoto dalam penelitiannya tentang ekstraksi membran lantanida memakai *2-ethyl hexyl phosphoric acid*, menyajikan data konstanta ekstraksi (K_{eks}) untuk La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy dan Yb. Besarnya koefisien distribusi (Kd) berbanding langsung dengan K_{eks} . Konstanta ekstraksi (K_{eks}) untuk La 0,002 dan K_{eks} untuk Nd 0,03. Serium (Ce) tidak mengikuti kecenderangan deret lantanida, karena Ce mempunyai valensi ganda III dan IV. Kd ekstraksi untuk Ce sangat besar, pada kondisi optimum Kd Ce (IV) bisa mencapai 8×10^3 . Pada Tabel 1 dan Tabel 2 dapat dilihat bahwa pada berbagai keasaman, Kd dan efisiensi ekstraksi La lebih kecil dibanding Kd dan efisiensi Nd dan Kd Ce paling besar

Fasa Organik (FO)

Hasil penelitian menunjukkan bahwa yang terekstrak baik ke FO adalah Ce dan Nd. Dengan demikian La lebih banyak tertinggal di fasa air (FA). Untuk meningkatkan kadar La dalam FA, dilakukan ekstraksi bertingkat untuk mengambil Nd dan Ce lebih banyak ke fasa organik (FO).

Tabel 1. Pengaruh keasaman HNO₃ terhadap hasil ekstraksi I memakai D₂EHPA

(Berat umpan 5 gram konsentrat La Hidroksida, Kadar La = 48,02%, Ce = 4,11%, Nd = 18,97% perbandingan La/ Ce = 11,68 dan La/Nd = 2,53, Volume FA = FO = 50 mL, FA : HNO₃ yang divariasasi molaritasnya, FO : 5% D₂EHPA dalam kerosen)

| M HNO ₃ | Berat endapan FO, gram | Kadar unsur, % | | | Koefisien distribusi | | |
|-----------------------|------------------------------|----------------|-------|-------|----------------------|------|------|
| | | La | Ce | Nd | La | Ce | Nd |
| 1 | 1,3284 | 18,96 | 8,50 | 32,22 | 0,12 | 1,08 | 0,82 |
| 2 | 1,2643 | 19,49 | 10,55 | 31,68 | 0,11 | 1,86 | 0,72 |
| 3 | 1,1695 | 19,90 | 7,65 | 29,79 | 0,11 | 1,70 | 0,56 |
| 4 | 1,1305 | 18,68 | 10,34 | 25,91 | 0,10 | 1,33 | 0,45 |
| 5 | 1,0589 | 14,29 | 11,01 | 17,44 | 0,07 | 1,32 | 0,24 |
| 6 | 1,0736 | 16,18 | 10,97 | 21,32 | 0,06 | 1,32 | 0,31 |

Tabel 2. Pengaruh keasaman HNO₃ efisiensi ekstraksi, faktor pisah dan perbandingan kadar pada ekstraksi I memakai solven D₂EHPA

| Keasaman HNO ₃ , M | Efisiensi ekstraksi | | | Faktor pisah | | Perbandingan kadar | |
|-------------------------------|---------------------|-------|-------|--------------|---------|--------------------|---------|
| | La | Ce | Nd | Ce - La | Nd - La | La / Ce | La / Nd |
| 1 | 10,49 | 52,11 | 45,12 | 8,96 | 6,83 | 2,23 | 0,59 |
| 2 | 10,26 | 64,72 | 42,39 | 6,54 | 6,54 | 1,85 | 0,61 |
| 3 | 9,69 | 63,32 | 35,87 | 5,23 | 5,23 | 2,60 | 0,67 |
| 4 | 8,80 | 56,87 | 30,87 | 4,68 | 4,68 | 1,81 | 0,72 |
| 5 | 6,30 | 56,82 | 19,42 | 3,58 | 3,58 | 1,29 | 0,82 |
| 6 | 17,37 | 57,14 | 24,11 | 4,84 | 4,84 | 1,47 | 0,76 |

Pada ekstraksi I, unsur-unsur yang terekstrak lebih banyak dibanding pada ekstraksi II. Hal ini dapat dilihat pada berat endapan FO yang terbentuk. Rata-rata berat endapan FO ekstraksi I lebih besar dibanding pada ekstraksi II. Dapat dimengerti bahwa pada ekstraksi kemampuan ekstraktan masih sangat kuat untuk mengambil atau beraksi dengan unsur-unsur yang ada dalam fasa air.

Karena yang lebih banyak terekstrak adalah Ce dan Nd, maka La yang tertinggal di FA paling banyak. Kadar La meningkat, dapat dilihat dari perbandingan kadar La/Ce dan kadar La/Nd jauh lebih besar dibanding La/Ce dan La/Nd awal atau umpan.

Fasa Air (FA)

Tabel 4. Pengaruh keasaman HNO₃ terhadap sisa ekstraksi memakai D₂EHPA (FA)

| M HNO ₃ | Berat endapan FA, gram | Kadar unsur, % | | | Sisa tidak terekstrak, % | | | Perbandingan kadar | |
|--------------------|------------------------|----------------|------|-------|--------------------------|-------|-------|--------------------|---------|
| | | La | Ce | Nd | La | Ce | Nd | La / Ce | La / Nd |
| 1 | 4,5000 | 46,08 | 1,72 | 8,83 | 86,37 | 37,87 | 41,89 | 26,79 | 5,22 |
| 2 | 5,9103 | 36,41 | 1,24 | 9,22 | 89,63 | 35,69 | 57,47 | 29,36 | 4,99 |
| 3 | 6,0411 | 35,88 | 1,25 | 9,91 | 90,27 | 36,67 | 63,10 | 28,70 | 3,68 |
| 4 | 6,1252 | 35,66 | 1,45 | 9,59 | 91,12 | 43,13 | 60,01 | 24,59 | 3,74 |
| 5 | 6,0084 | 36,37 | 1,37 | 12,16 | 91,06 | 40,17 | 77,10 | 26,84 | 2,96 |
| 6 | 6,3531 | 35,05 | 1,39 | 11,29 | 92,58 | 42,91 | 75,85 | 25,19 | 3,11 |

B. Ekstraksi memakai DEHPA

Jenis asam ada beberapa macam tergantung gugus alkilnya. DEHPA dan D₂EHPA adalah asam organofosfat yang mempunyai gugus 2 - etilheksil. Dalam bentuk fisisnya DEHPA lebih encer dibanding D₂EHPA atau viskositas DEHPA lebih kecil dibanding D₂EHPA. Perpindahan massa dari FA ke FO sangat dipengaruhi oleh difusifitas. Harga difusifitas berbanding terbalik dengan viskositas. Dengan demikian perpindahan massa dari FA ke FO ekstraksi dengan DEHPA lebih baik dibanding dengan D₂EHPA pada pemakaian jumlah mol yang sama. (Preston, 1986) dalam penelitiannya mengekstraksi La, Kd La lebih besar pada ekstraksi memakai DEHPA dibanding dengan memakai D₂EHPA. Pada Tabel dan Tabel 6 menunjukkan

bahwa pada umumnya dengan berbagai macam keasaman, Kd dan efisiensi serta faktor pisah unsur - unsur pemakaian D₂EHPA lebih kecil dibanding pemakaian DEHPA.

Fasa Organik

Hasil ekstraksi dengan DEHPA atau EHEPA dapat dilihat pada Tabel 5 sampai Tabel 7. Tabel 5 menunjukkan hubungan antara keasaman fasa air (HNO₃) dengan berat FS, kadar unsur dan Kd. Semakin pekat keasamannya, berat FS yang terbentuk semakin sedikit dan Kd ekstraksi untuk semua unsur (La, Ce dan Nd) menjadi lebih kecil.

Tabel 5. Pengaruh keasaman HNO₃ terhadap hasil ekstraksi I memakai DEHPA
(Berat umpan 5 gram konsentrat La Hidroksida, Kadar La = 48,02%, Ce = 4,11%, Nd = 18,97%
perbandingan La/ Ce = 11,68 dan La/Nd = 2,53, Volume FA = FO = 50 ml, FA : HNO₃ yang
divariasikan molaritasnya, FO : 5% DEHPA dalam kerosen)

| M HNO ₃ | Berat endapan FO I, gram | Kadar unsur, % | | | Koefisien distribusi | | |
|-----------------------|-----------------------------|----------------|-------|-------|----------------------|------|------|
| | | La | Ce | Nd | La | Ce | Nd |
| 1 | 1,3284 | 18,96 | 9,75 | 34,87 | 0,11 | 1,70 | 0,94 |
| 2 | 1,2643 | 19,49 | 10,77 | 31,82 | 0,11 | 1,94 | 0,72 |
| 3 | 1,1695 | 19,90 | 11,12 | 29,89 | 0,11 | 1,70 | 0,59 |
| 4 | 1,1305 | 18,68 | 11,42 | 25,79 | 0,10 | 1,70 | 0,51 |
| 5 | 1,0589 | 14,29 | 11,88 | 17,34 | 1,07 | 1,56 | 0,23 |
| 6 | 1,0736 | 16,18 | 11,34 | 21,33 | 0,08 | 1,44 | 0,32 |

Seperti pada ekstraksi dengan D₂EHPA, hasil penelitian menunjukkan bahwa yang terekstrak baik adalah Ce dan Nd. Dengan demikian La lebih banyak tertinggal di fasa air (FA). Untuk meningkatkan kadar La dalam FA, dilakukan ekstraksi bertingkat untuk mengambil Nd dan Ce lebih banyak ke fasa organik (FO).

Pada ekstraksi I, unsur-unsur yang terekstrak lebih banyak dibanding pada ekstraksi II.

Hal ini dapat dilihat pada berat endapan FO yang terbentuk. Rata-rata berat endapan FO ekstraksi I lebih besar dibanding pada ekstraksi II. Dapat dimengerti bahwa pada ekstraksi kemampuan ekstraktan masih sangat kuat untuk mengambil atau beraksi dengan unsur-unsur yang ada dalam fasa air

Tabel 6. Pengaruh keasaman HNO₃ terhadap efisiensi ekstraksi, faktor pisah dan perbandingan kadar pada ekstraksi I memakai solven DEHPA

| HNO ₃ , M | Efisiensi ekstraksi I, % | | | Faktor pisah | | Perbandingan kadar | |
|-------------------------|--------------------------|-------|-------|--------------|---------|--------------------|---------|
| | La | Ce | Nd | Ce - La | Nd - La | La / Ce | La / Nd |
| 1 | 10,49 | 63,07 | 48,59 | 15,45 | 8,54 | 1,94 | 0,54 |
| 2 | 10,26 | 66,06 | 42,39 | 17,64 | 6,55 | 1,80 | 0,61 |
| 3 | 9,69 | 63,33 | 36,87 | 15,88 | 5,49 | 1,79 | 0,67 |
| 4 | 8,70 | 62,82 | 30,87 | 17,89 | 5,35 | 1,64 | 0,72 |
| 5 | 6,30 | 61,32 | 19,43 | 23,28 | 3,49 | 1,20 | 0,82 |
| 6 | 7,23 | 59,04 | 24,11 | 19,06 | 4,31 | 1,43 | 0,76 |

Tabel 7. Pengaruh keasaman HNO₃ terhadap hasil ekstraksi II memakai DEHP

| M HNO ₃ | Berat endapan FO II, gram | Kadar unsur, % | | | Efisiensi ekstraksi II, % | | |
|-----------------------|------------------------------|----------------|------|------|---------------------------|------|------|
| | | La | Ce | Nd | La | Ce | Nd |
| 1 | 0,5221 | 31,93 | 3,11 | 5,94 | 6,94 | 7,87 | 7,40 |
| 2 | 0,2514 | 21,83 | 3,01 | 4,00 | 2,29 | 3,64 | 2,38 |
| 3 | 0,1904 | 19,36 | 2,71 | 3,32 | 1,54 | 2,48 | 1,50 |
| 4 | 0,1127 | 18,97 | 1,71 | 2,53 | 0,75 | 0,92 | 0,66 |
| 5 | 0,1396 | 19,25 | 1,88 | 2,94 | 1,08 | 1,26 | 0,93 |
| 6 | 0,1756 | 16,60 | 1,88 | 2,29 | 0,51 | 0,63 | 0,38 |

Fasa Air

Dari Tabel 4 ternyata . kadar La yang diperoleh jauh lebih baik di fasa air dibanding di fasa organik. Kadar La lebih tinggi dibanding umpan.(meningkat) sedang kadar Ce dan Nd menurun.

Umpan La hidroksida, jika La yang terkandung didalamnya hampir 100%, maka kadar La = 73,16%. Sedang fasa air sisa ekstraksi berupa endapan oksalat. Jika La yang terkandung didalamnya hampir murni, kadar La = 51,29%. Dari kadar La yang diperoleh pada fasa air kemurnian La Oksalat mempunyai kadar lebih dari 80%.

Tabel 8. Pengaruh keasaman HNO₃ terhadap sisa ekstraksi memakai DEHPA (FA)

| M HNO ₃ | Berat endapan FA, gram | Kadar unsur, % | | | Sisa tidak terekstrak, % | | | Perbandingan kadar | |
|--------------------|------------------------|----------------|------|-------|--------------------------|-------|-------|--------------------|---------|
| | | La | Ce | Nd | La | Ce | Nd | La / Ce | La / Nd |
| 1 | 4,1297 | 43,49 | 1,31 | 9,24 | 87,07 | 29,07 | 44,07 | 33,20 | 4,71 |
| 2 | 5,4160 | 38,87 | 1,15 | 9,45 | 89,45 | 30,30 | 55,23 | 33,80 | 4,11 |
| 3 | 5,7547 | 37,06 | 1,22 | 10,63 | 88,77 | 34,19 | 61,83 | 30,38 | 3,49 |
| 4 | 5,3692 | 46,45 | 1,38 | 10,95 | 90,62 | 36,26 | 69,50 | 29,75 | 3,69 |
| 5 | 5,6629 | 38,48 | 1,36 | 11,89 | 92,62 | 37,42 | 79,54 | 27,88 | 3,24 |
| 6 | 5,6656 | 38,28 | 1,46 | 11,56 | 92,26 | 40,33 | 75,51 | 26,22 | 3,31 |

C. Ekstraksi memakai TBP

Berbeda dengan D₂EHPA yang merupakan asam organofosfat, TBP merupakan solven atau ekstraktan yang membentuk kompleks dengan logam berdasar reaksi solvasi. Tri Butil Fostat sebagai "solvating extractant" sangat kuat membentuk kompleks dengan Ce, terutama Ce yang bervalensi IV. 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%. Pada ekstraksi dengan TBP, larutan FA yang dipakai dengan keasaman yang lebih tinggi sampai 10 M HNO₃. Pada keasaman yang meningkat, Kd La, Ce dan Nd juga ikut meningkat. Penelitian ini mempelajari dan membandingkan pemakaian solven atau ekstraktan yang mengekstrak larutan

dengan HNO₃ antara 1 – 6 M, maka penelitian berhenti pada 6 M. Dari pustaka (Teramoto, 1986), untuk mengekstrak La dengan baik dilakukan pada larutan HNO₃ diatas 10 M, bahkan sampai 15M (asam nitrat berasap).

Fasa Organik

Tabel 9 dan 10 menunjukkan bahwa untuk ekstraksi La, Kd meningkat dengan kenaikan keasaman HNO₃, sedang untuk Nd hanya sedikit peningkatannya. Konsentrat La dibuat dari pasir monasit, yang diperoleh setelah dilakukan pemisahan Ce. Pemisahan Ce dilakukan dengan mengoksidasi Ce (III) menjadi Ce(IV) dan mengendapkan dengan amonia pada pH 1. Yang tertinggal dalam konsentrat la kebanyakan adalah Ce (III). Untuk ekstraksi Ce, Kd tidak terlalu tinggi karena Ce merupakan Ce(III).

Tabel 9. Pengaruh keasaman HNO₃ terhadap hasil ekstraksi I memakai TBP

(Berat umpan 5 gram konsentrat La Hidroksida, perbandingan La/ Ce = 11,68 dan La/Nd = 2,53, Volume FA = FO = 50 ml, FA : HNO₃ yang divariasikan molaritasnya, FO : 15% TBP dalam kerosen)

| M HNO ₃ | Berat endapan FO, gram | Kadar unsur, % | | | Efisiensi ekstraksi I, % | | |
|--------------------|------------------------|----------------|-------|-------|--------------------------|-------|-------|
| | | La | Ce | Nd | La | Ce | Nd |
| 1 | 1,1917 | 15,65 | 11,59 | 27,01 | 9,59 | 82,70 | 41,83 |
| 2 | 1,3503 | 16,97 | 9,04 | 20,84 | 9,40 | 81,39 | 39,46 |
| 3 | 1,2523 | 11,33 | 7,83 | 19,39 | 10,79 | 83,42 | 34,67 |
| 4 | 1,3077 | 14,62 | 9,48 | 22,25 | 11,36 | 83,74 | 21,57 |
| 5 | 1,0213 | 29,47 | 11,31 | 27,97 | 13,15 | 82,66 | 11,84 |
| 6 | 1,0175 | 19,35 | 11,11 | 27,67 | 12,66 | 82,27 | 24,45 |

Seperti pada ekstraksi memakai DEHPA, hasil penelitian menunjukkan bahwa yang terekstrak baik adalah Ce dan Nd. Dengan demikian La lebih banyak tertinggal di fasa air (FA). Untuk meningkatkan kadar La dalam FA, dilakukan ekstraksi bertingkat untuk mengambil Nd dan Ce lebih banyak ke fasa organik (FO).

Pada ekstraksi I, unsur-unsur yang terekstrak lebih banyak dibanding pada ekstraksi II. Hal ini dapat dilihat pada berat endapan FO yang

terbentuk. Rata-rata berat endapan FO, Kd dan efisiensi ekstraksi I lebih besar dibanding pada ekstraksi II. Dapat dimengerti bahwa pada ekstraksi kemampuan ekstraktan masih sangat kuat untuk mengambil atau beraksi dengan unsur-unsur yang ada dalam fasa air. Karena yang lebih banyak terekstrak adalah Ce dan Nd, maka La yang tertinggal di FA paling banyak. Kadar La yang meningkat dapat dilihat dari perbandingan kadar La/Ce dan kadar La/Nd jauh lebih besar dibanding La/Ce dan La/Nd awal atau umpan.

Tabel 10. Pengaruh keasaman HNO₃ terhadap efisinsi ekstraksi, faktor pisah dan perbandingan kadar pada ekstraksi I memakai solven TBP

| M HNO ₃ | Koefisien distribusi | | | Faktor pisah | | Perbandingan kadar | |
|--------------------|----------------------|------|------|--------------|---------|--------------------|---------|
| | La | Ce | Nd | Ce - La | Nd - La | La / Ce | La / Nd |
| 1 | 0,17 | 4,78 | 0,72 | 9,43 | 3,95 | 1,35 | 0,58 |
| 2 | 0,17 | 5,98 | 0,65 | 10,85 | 4,35 | 1,88 | 0,81 |
| 3 | 0,19 | 5,02 | 0,53 | 9,78 | 3,63 | 1,19 | 0,58 |
| 4 | 0,20 | 5,13 | 0,28 | 13,44 | 2,93 | 1,52 | 0,66 |
| 5 | 0,22 | 4,78 | 0,14 | 7,14 | 1,55 | 1,72 | 0,70 |
| 6 | 0,22 | 4,76 | 0,32 | 3,07 | 3,46 | 1,74 | 0,70 |

Tabel 11. Pengaruh keasaman HNO₃ terhadap hasil ekstraksi II memakai TBP

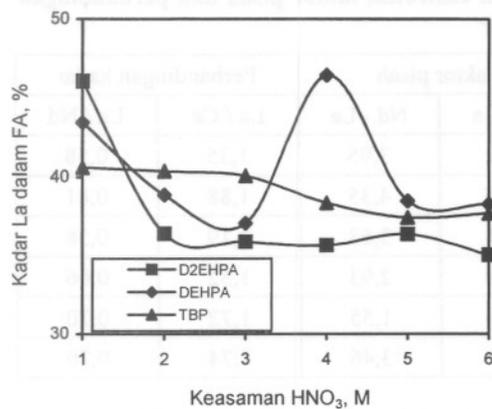
| M HNO ₃ | Berat endapan FO, gram | Kadar unsur, % | | | Efisiensi ekstraksi II | | |
|--------------------|------------------------|----------------|------|-------|------------------------|------|------|
| | | La | Ce | Nd | La | Ce | Nd |
| 1 | 0,0315 | 13,33 | 1,04 | 2,99 | 0,17 | 0,14 | 0,21 |
| 2 | 0,1117 | 31,77 | 2,97 | 10,33 | 1,48 | 1,60 | 2,64 |
| 3 | 0,359 | 25,85 | 1,36 | 3,75 | 0,24 | 0,24 | 0,31 |
| 4 | 0,0958 | 22,24 | 2,35 | 3,27 | 0,89 | 1,11 | 1,57 |
| 5 | 0,0272 | 15,26 | 1,43 | 3,49 | 0,17 | 0,19 | 0,21 |
| 6 | 0,1263 | 24,86 | 2,70 | 7,85 | 1,71 | 1,65 | 2,36 |

Fasa Air**Tabel 12. Pengaruh keasaman HNO₃ terhadap sisa ekstraksi memakai TBP (FA)**

| M HNO ₃ | Berat endapan FA, gram | Kadar unsur, % | | | Sisa tidak terekstrak, % | | | Perbandingan kadar | |
|--------------------|------------------------|----------------|------|-------|--------------------------|-------|-------|--------------------|---------|
| | | La | Ce | Nd | La | Ce | Nd | La / Ce | La / Nd |
| 1 | 5,0464 | 40,61 | 0,69 | 9,09 | 89,24 | 17,07 | 57,96 | 58,85 | 4,47 |
| 2 | 5,9613 | 40,39 | 0,68 | 10,53 | 89,12 | 17,01 | 56,80 | 59,40 | 3,84 |
| 3 | 5,1370 | 40,08 | 0,66 | 7,59 | 88,97 | 16,34 | 55,02 | 60,73 | 5,42 |
| 4 | 5,0681 | 38,35 | 0,61 | 10,45 | 87,75 | 16,15 | 55,86 | 62,87 | 3,67 |
| 5 | 5,4003 | 37,42 | 0,61 | 9,13 | 86,17 | 16,15 | 54,95 | 61,34 | 4,10 |
| 6 | 5,2105 | 37,69 | 0,56 | 10,65 | 85,63 | 17,08 | 53,13 | 67,30 | 3,54 |

Dari semua data yang diperoleh menunjukkan bahwa untuk peningkatan kadar La yang diambil adalah fasa airnya. Untuk merangkum dan memilih solven yang relatif baik untuk mengekstrak La dapat dilihat pada Gambar 1 sampai dengan Gambar 3. Gambar 1 menunjukkan hubungan keasaman umpan dengan kadar La dalam FA. Bentuk endapan dalam FA adalah endapan oksalat. Kandungan La dalam La Oksalat yang murni sekitar 51,29%, sedangkan umpan merupakan konsentrat La Hidroksida dimana kandungan La murni sekitar 73,10%. Untuk berbagai pemakaian solven, kadar La dalam FA

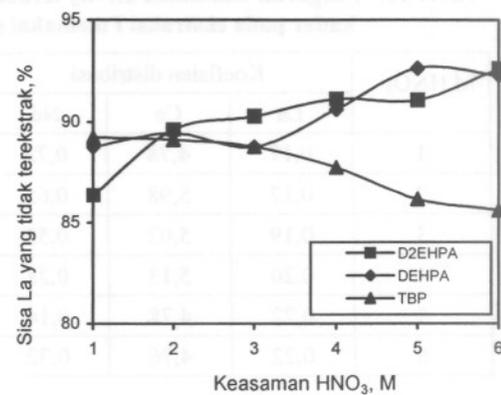
berkisar antara 37 – 48%, jika berupa La Oksalat mempunyai kadar 74 – 90%. Kadar La dalam umpan 48,02%, dalam bentuk hidroksida mempunyai kadar 65,63%. Jadi ada peningkatan kadar La. Kalau dilihat pada Gambar 1, kadar La yang terbesar diperoleh pada pemakaian DEHPA pada keasaman 4 M.



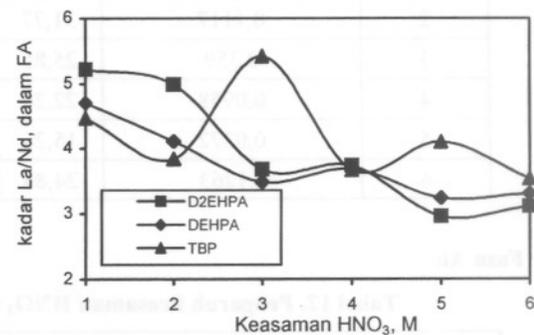
Gambar 1. Hubungan keasaman umpan dengan kadar La dalam FA

Pertimbangan pemilihan solven selain kadar La, tetapi juga mempertimbangkan besarnya efisiensi atau persentase La yang tersisa dalam FA. Pada Gambar 2 dapat dilihat hubungan keasaman umpan dengan kadar La yang tidak terekstrak (FA). Pada pemakaian asam organofosfat D₂EHPA dan DEHPA, pada keasaman yang semakin pekat, la yang tidak terekstraks semakin besar. Pada pemakaian TBP, sampai pemakaian 6 M HNO₃, La yang tidak terekstrak semakin menurun. Hal ini membuktikan bahwa, jika yang diinginkan sebagai adalah FO, asam organofosfat baik dipakai untuk ekstraksi pada keasaman yang rendah. Sedang TBP bekerja pada keasaman yang lebih tinggi. Untuk pemakaian D₂EHPA dan DEHPA, La yang tidak pada keasaman 1 M antara 85 – 87%, terus meningkat dengan bertambahnya keasaman menjadi sekitar 93% pada keasaman 6M. Sedang untuk pemakaian TBP, pada keasaman 1M, La yang tidak terekstrak 87% dan terus menurun dengan bertambahnya keasaman sehingga menjadi sekitar 81% pada keasaman 6M.

Selain mempertimbangkan kadar La dan La yang tidak terekstrak dalam FA, juga tidak kalah penting adalah perbandingan kadar La dengan unsur yang lain. Perbandingan yang sangat dipertimbangkan adalah perbandingan kadar antara La dengan Nd, karena perbandingan La terhadap Ce relatif besar. Gambar 3 menunjukkan hubungan keasaman umpan dengan perbandingan kadar La/Nd dalam FA. Pada umumnya perbandingan La/Nd turun dengan kenaikan keasaman. Untuk pemakaian D₂EHPA perbandingan kadar La/Nd terbesar 5,22, untuk pemakaian DEHPA perbandingan kadar La/Nd terbesar 4,71 dan untuk pemakaian TBP, perbandingan kadar La/Nd terbesar 5,42



Gambar 2. Hubungan keasaman umpan dengan kadar La yang tidak terekstrak (FA)



Gambar 3. Hubungan keasaman umpan dengan perbandingan kadar La /Nd dalam FA

Hasil terbaik untuk D₂EHPA pada keasaman 1 M, berat endapan FA 4,5 gram, kadar La 46,08%, yang tertinggal dalam fasa air 86,37%, kadar La/Nd 5,22 % dan La/Ce 26,79 Hasil terbaik untuk TBP pada keasaman 3 M, berat endapan FA 5,1370 gram, kadar La 40,08%, yang tertinggal dalam fasa air 88,97%, kadar La/Nd 5,42 % (Kadar La/Nd umpan = 2,53) dan La/Ce 60,73 (kadar La/Ce umpan = 11,68). Dengan mempertimbangkan ketiga hal diatas, dari ketiga ekstraktan yang dipakai dipilih TBP, meskipun pemakaian TBP lebih banyak tetapi harganya relatif lebih murah dan lebih mudah diperoleh.

KESIMPULAN

Dari data yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa ekstraksi konsentrat La Hidroksida dipilih memakai 15% TBP- kerosen. Hasil terbaik diperoleh pada ekstraksi 5 gram konsentrat La

Hidroksida yang dilarutkan dalam 50 mL HNO_3 keasaman 3 M yang diekstraksi dengan 15% TBP – kerosen. Hasil yang dipakai adalah fasa air. Berat endapan FA 5,1370 gram, kadar La 40,08% (kadar dalam bentuk La Oksalat 78,14%), yang tertinggal dalam fasa air 88,97%, kadar La/Nd 5,42% (kadar La/Nd umpan = 2,53) dan La/Ce 60,73 (kadar La/Ce umpan = 11,68). Untuk meningkatkan kadar La perlu dilakukan pengeringan hasil endapan FA.

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 – P3TM - BATAN*, (2004).
3. LADDA, G.S., DEGALLESAN, T.N., "*Transport Phenomena in Liquid Extraction*", Mc-Graw Hill Publishing, Co., LTD., New York, (1976).
4. ISHIMORI, T., AND NAKAMOTO, E., "Data of Inorganic Solvent Extraction", JAERI, (1963).
5. HANSON, C., "Recent Advances in Liquid – Liquid Extraction", Pergamon Press, Oxford, New York, 1st edition, (1971).

6. 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).
7. TERAMOTO, M dkk, "Extraction Of Lanthanoid by Liquid Surfactant Membrane", *Separation Science and Technology*, pp 229 – 250 (1986).

TANYA JAWAB

Supriyanto C.

- Mengapa tidak digunakan solven secara langsung, mengapa sendiri-sendiri ?

Suyanti

- Penelitian ini bertujuan untuk memilih solven mana yang selektif untuk memisahkan La. Jika solven tunggal sudah memberikan pemisahan yang baik maka tidak perlu digunakan solven campuran, tetapi jika solven tunggal tidak memberikan pemisahan maka dilanjutkan dengan solven campuran. Namun demikian jika menggunakan solven campuran juga diperlukan kondisi yang optimum dari solven tunggal dulu.