

EKSTRAKSI ASAM OKSALAT PADA PENGAMBILAN AKTINIDA OLEH CMPO

Djarot Sulistio Wisnubroto

Pusat Teknologi Pengolahan Limbah Radioaktif - Badan Tenaga Atom Nasional

ABSTRAK

EKSTRAKSI ASAM OKSALAT PADA PENGAMBILAN AKTINIDA OLEH CMPO. Ekstraksi asam oksalat dipelajari dengan menggunakan *n*-octyl(phenyl)-*N,N*-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide (CMPO). Evaluasi ekstraksi berdasarkan pada pembentukan spesies pada fase air dan organiknya. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa asam oksalat dapat diekstraksi oleh CMPO. Penambahan asam oksalat akan mengurangi ekstraksi aktinida oleh CMPO. Hal ini karena sebagian CMPO membentuk kompleks dengan asam oksalat sesuai reaksi di atas. Pengamatan spektrometri pada suhu 60 °C menunjukkan bahwa adanya asam oksalat dalam fase air Np(V)-asam nitrat menurunkan puncak absorpsi Np(V) (980nm) sebagai fungsi waktu.

ABSTRACT

SOLVENT EXTRACTION OF OXALIC ACID BY CMPO. Solvent extraction of oxalic acid by *n*-octyl(phenyl)-*N,N*-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide (CMPO) has been studied. Evaluations of extraction are based on the formation of species in aqueous and organic phases. The oxalic acid can be extracted by CMPO. Addition of oxalic acid suppresses extraction of actinides by CMPO due to the formation of complexes of CMPO and oxalic acid as shown above. The presence of oxalic acid in Np(V)-nitric acid aqueous solution at 60°C decreases Np(V) absorption peak at 980 nm as a function of analysis time.

PENDAHULUAN

Senyawa *n*-octyl(phenyl)-*N,N*-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide (CMPO) adalah ekstraktan yang sangat efektif untuk mengambil aktinida bervalensi tiga, empat dan enam dari limbah cair aktivitas tinggi yang berasal dari proses olah ulang. Biasanya CMPO dikombinasikan dengan TBP untuk menghindari terbentuknya fase ketiga pada fase organik [1,2]. Kombinasi ekstraktan ini digunakan dalam proses TRUEX (TRans Uranium EXtraction) yang dikembangkan pertama kali di Argonne National Laboratory (ANL) Amerika Serikat [3].

Salah satu hal yang penting dalam proses TRUEX adalah pembatasan konsentrasi Zr, Mo dan Pd dalam fase organik pada unit ekstraksi dan scrub-nya. Logam-logam ini pada proses pengambilan kembali aktinida menimbulkan masalah dengan membentuk busa dan memperlambat pengendapan dari dispersi. Pencegahan dapat dilakukan dengan menjaga rasio distribusi logam-logam tersebut tetap rendah. Hal ini dilakukan dengan penambahan asam oksalat dimana akan terbentuk kompleks Zr, Mo dan Pd oksalat sehingga logam-logam tersebut tak terekstraksi [4].

Mengingat bahwa CMPO maupun TBP pada proses TRUEX mempunyai gugus fungsional P=O yang bersifat basa, maka ekstraktan-ekstraktan tersebut dapat bereaksi dengan asam. Tujuan penelitian ini adalah,

1. pembuatan model ekstraksi asam oksalat baik dengan CMPO maupun dengan TBP, dan
2. evaluasi pengaruh ekstraksi asam oksalat pada pengambilan aktinida.

BAHAN DAN TATA KERJA

Bahan

CMPO (Atochem North America Inc.) dengan kemurnian 99% digunakan tanpa pemurnian lebih lanjut. TBP (Yoneyama Yakuhin Kogyo) dan pelarut organik dekalin (Koso Chemical) digunakan pada kemurnian pereaksinya. Neptunium(V) dipersiapkan dengan ekstraksi berulang terhadap larutan Np awal (dalam 1M HNO₃, Amersham Japan) dengan CMPO, sehingga Np(IV) dan Np(VI) terambil oleh CMPO meninggalkan Np(V) pada fase airnya.

Tata Kerja

Sebelum dilakukan ekstraksi, CMPO ditimbang dengan asam nitrat pada konsen-

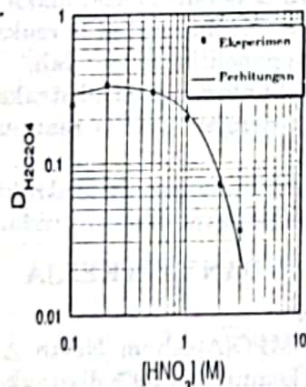
trasi dan suhu yang sama dengan ekstraksi sesungguhnya. Fase organik tersebut kemudian dicampur dengan fase air 0,2M asam oksalat dalam media asam nitrat dengan perbandingan volume yang sama (2ml) dalam *air bath* (Yayoi, YSF1) untuk menjaga suhu tetap konstan. Distribusi asam oksalat dalam kedua fase ditetapkan dengan titrasi menggunakan 0,1M $KMnO_4$ (konsentrasi asam oksalat dalam fase organik ditentukan dengan ekstraksi balik menggunakan air distilasi dilanjutkan dengan titrasi terhadap air tersebut). Analisis spektrometri terhadap Np(V) dalam asam nitrat dilakukan dengan menggunakan UV-VIS Spektrofotometer (Shimadzu, UV-160) untuk area 900-1000 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Model ekstraksi dengan CMPO

Seperti diterangkan di atas, asam oksalat ditambahkan pada umpan dalam proses TRUEX untuk menghambat terekstraksinya Zr, Mo dan Pd. Efek negatif dari penambahan ini adalah terekstraksinya asam oksalat oleh CMPO dan TBP sehingga menurunkan rasio distribusi unsur-unsur aktinida [4]. Efek positifnya, asam oksalat mereduksi Np(V) menjadi Np(IV) yang lebih mudah terekstraksi oleh CMPO dan TBP [6].

Ketergantungan rasio distribusi asam oksalat (D) pada konsentrasi asam nitrat terlihat pada Gambar 1.

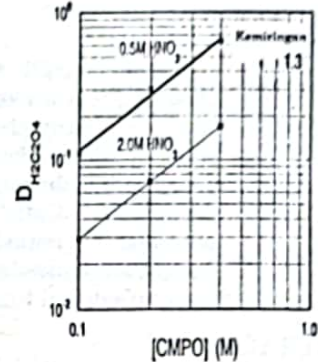


Gambar 1. Ketergantungan ekstraksi asam oksalat oleh 0,2 M CMPO pada konsentrasi asam nitrat.

Pada keadaan konsentrasi asam nitrat lebih dari 0,5M terjadi penurunan tajam kurva. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh terjadinya kompetisi asam nitrat dan asam oksalat memperebutkan gugus fungsional P=O pada CMPO. Rasio distribusi asam oksalat pada

konsentrasi asam nitrat 0,1 M lebih rendah dari D pada 0,2 M atau 0,5 M. Hal ini disebabkan pada konsentrasi asam nitrat rendah terjadi disosiasi asam oksalat menjadi spesies-spesies yang tak dapat diekstraksi.

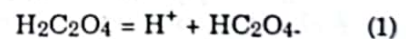
Ketergantungan D pada konsentrasi CMPO ditunjukkan pada Gambar 2 dimana nilai kemiringan kurvanya 1,3.



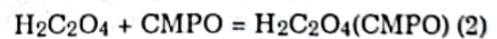
Gambar 2. Ketergantungan ekstraksi asam oksalat pada konsentrasi CMPO

Meskipun Chiarizia et.al. [5] melaporkan bahwa 1 molekul asam oksalat bereaksi dengan 2 molekul CMPO, tetapi nilai kemiringan yang didapat dari Gambar 2 menunjukkan kemungkinan reaksi 1:1. Ekstraksi asam oksalat dapat dinyatakan sebagai:

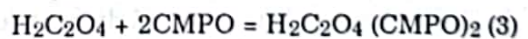
$$K_a$$



$$K_1$$



$$K_2$$

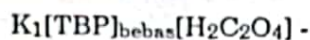
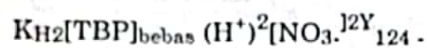
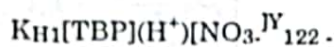


Kelanjutan reaksi disosiasi persamaan (1) tidak diikutsertakan karena konstanta disosiasinya jauh lebih kecil dibanding K_a .

Pembuatan model distribusi asam oksalat dalam kedua fasenya harus mempertimbangkan kompetisi antara asam nitrat dan asam oksalat memperebutkan P=O dari CMPO. Model ekstraksi asam nitrat dengan CMPO telah dilaporkan sebelumnya dimana terjadi $CMPO(HNO_3)$ dan $CMPO(HNO_3)_2$ [7,8]. Berdasarkan reaksi kesetimbangan ekstraksi asam oksalat di atas dan model ekstraksi asam nitrat didapat persamaan konsentrasi CMPO bebas ($[CMPO]_{\text{bebas}}$).

pun oksalat maka ekstraksi asam nitrat harus diperhitungkan. Ada beberapa pustaka melaporkannya tentang model ekstraksi asam nitrat dengan TBP [11,12,13], tetapi pada penelitian ini ekstraksi asam nitrat dimodelkan sebagai reaksi kesetimbangan 2:1 dan 1:1. Ada kemungkinan pada konsentrasi asam nitrat yang tinggi terbentuk $TBP(HNO_3)_2$, tetapi penelitian menunjukkan bahwa spesies tersebut akan dominan pada daerah konsentrasi asam nitrat lebih dari 8M. Konsentrasi tersebut tidak digunakan pada proses TRUEX karena akan membentuk fase ketiga dalam larutan organiknya [11] $[TBP]_{bebas}$ dapat dinyatakan sebagai:

$$[TBP]_{bebas} = [TBP]_{awal} -$$



Konstanta-konstanta K_{H3} dan K_{H4} merupakan konstanta kesetimbangan ekstraksi asam nitrat dengan nilai yang didapat 0,07 dan 0,33 [7].

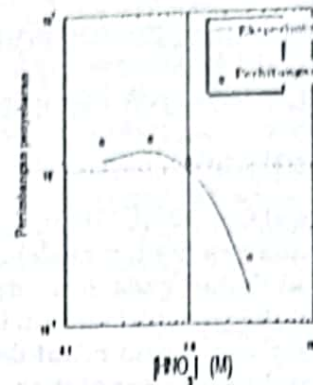
Rasio distribusi asam oksalat dapat dinyatakan sebagai:

$$D = \frac{(H^+) Y_{12} [TBP]_{bebas} (K_1 + K_2 [TBP]_{bebas})}{(H^+) Y_{12} + K_a} \quad (11)$$

Dari analisis jumlah kuadrat terkecil nonlinear terhadap data eksperimen didapat $K_3 = 0,205$ dan $K_4 = 0,74$. Terlihat pada Gambar 3 bahwa kurva fitting cukup sesuai dengan data eksperimen.

Ekstraksi dengan Solven TRUEX

Pelarut yang digunakan pada proses TRUEX biasanya adalah 0,2 M CMPO + 1,4 M TBP. Telah diterangkan di atas tentang ekstraksi untuk masing-masing CMPO dan TBP. Pada ekstraksi dengan pelarut TRUEX diasumsikan bahwa tidak ada interaksi antara CMPO dan TBP, sehingga model ekstraksi hanya merupakan kombinasi dari model kesetimbangan terpisah CMPO dan TBP. Gambar 5 menunjukkan bahwa hasil perhitungan sedikit lebih rendah dibandingkan dengan data eksperimen. Penyebab kejadian ini tidak jelas, tetapi perbedaan ini menunjukkan adanya kemungkinan interaksi antara CMPO, TBP dan asam oksalat. Perbe-



Gambar 5. Perbandingan hasil eksperimen dan perhitungan pada ekstraksi asam oksalat oleh 0,2M CMPO + 1,4M TBP.

daan kecil ini tidak dianalisa lebih lanjut dan dianggap bahwa model perhitungan dapat dipakai dalam simulasi proses TRUEX dengan komputer.

Pengaruh asam oksalat pada ekstraksi aktinida

Vandegrift et al. [4] menunjukkan pentingnya penggunaan asam oksalat untuk mencegah terekstraksinya Zr, Mo dan Pd. Efek negatif penggunaan asam oksalat adalah penurunan rasio distribusi unsur-unsur aktinida dan apabila konsentrasi asam oksalat berlebih maka terjadi pengendapan unsur-unsur aktinida.

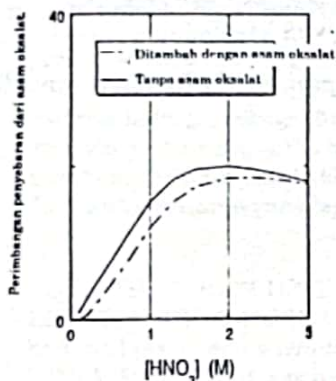
Penurunan rasio distribusi unsur-unsur aktinida dapat diasumsikan sebagai efek dari penurunan $[CMPO]_{bebas}$ karena ekstraksi asam oksalat, dan pembentukan kompleks aktinida-oksalat.

Beberapa laporan menulis tentang kompleks aktinida-oksalat. Sebagai contoh kompleks amerisium-oksalat. Amerisium dengan asam oksalat membentuk $Am(C_2O_4)_3$, $Am(C_2O_4)_2^{-1}$ dan $Am(C_2O_4)^{3-3}$ [4,14]. Dilain pihak, model ekstraksi Am dengan CMPO telah ditetapkan sebelumnya [7], sehingga untuk menganalisis efek asam oksalat dapat dilakukan dengan menambahkan konstanta kesetimbangan dan konsentrasi kompleks amerisium-oksalat pada model persamaan distribusi amerisium. Hasil perhitungan terlihat pada Gambar 6 dimana penambahan asam oksalat akan menurunkan rasio distribusi amerisium rata-rata 2 angka. Penurunan ini sesuai dengan data yang dilaporkan Vandegrift et al. [4]. Perhitungan menunjukkan bahwa penyebab utama penurunan rasio distribusi amerisium adalah ekstraksi asam oksalat yang mengurangi konsentrasi CMPO bebas. Pembentukan kompleks aktinida-oksalat tidak berpengaruh besar pada

penurunan karena konsentrasi aktinida dan konstanta stabilitas kompleks sangat kecil.

Reduksi Np(V) dengan Asam Oksalat

Krot et al. [15] telah menyelidiki sifat-sifat Np(V) dan Pu(V) dalam larutan amonium oksalat. Hasilnya, Np(V) dan Pu(V) terdisproporsionasi menjadi bervalensi empat dan enam pada pH antara 3,5-1,0. Neptunium(VI) yang terbentuk akan kembali menjadi Np(V), sehingga secara praktis hanya terjadi reduksi Np(V) menjadi Np(IV). Shilin et al. [6] melakukan penelitian yang sama tetapi dalam media asam yang lebih kuat (asam perklorat). Hasilnya adalah, kecepatan reduksi naik dengan kenaikan konsentrasi Np(V) dan oksalat. Kecepatan reduksi turun sebanding dengan kenaikan ion hidrogenya. Dilaporkan juga bahwa reduksi sangat

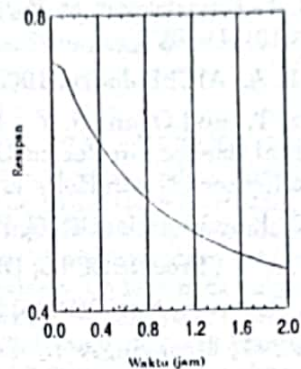


Gambar 6. Hasil perhitungan efek penambahan asam oksalat pada ekstraksi amerisium dengan 0,2M CMPO.

lambat pada suhu kamar, sehingga eksperimen dilakukan pada 68 °C.

Gambar 7 menunjukkan pengamatan terhadap reduksi Np(V) oleh asam oksalat dalam media asam nitrat menggunakan UV-VIS spektrofotometer pada 980nm. Suhu yang digunakan 60 °C. Karena konsentrasi Np dan *extinction coefficient* Np(IV) pada 734nm sangat kecil maka pembentukan Np(IV) tidak bisa teramati pada eksperimen ini. Dianggap bahwa penurunan puncak pada 980nm adalah reduksi

Np(V) menjadi Np(IV). Pengamatan dari Gambar 7 menunjukkan bahwa waktu paruh penurunan/reduksi lebih dari 2 jam. Sesuai dengan hasil eksperimen Shilin et al., kecepatan re-



Gambar 7. Pengamatan spektrometri puncak absorpsi Np(V) (980 nm) sebagai fungsi waktu pada penambahan 0,2 M asam oksalat.

duksinya bukan orde pertama maupun kedua.

KESIMPULAN

Ekstraksi asam oksalat dalam media asam nitrat oleh CMPO menunjukkan terbentuknya $CMPO(H_2C_2O_4)$ dan $2CMPO(H_2C_2O_4)$. Ekstraksi oleh TBP membentuk $TBP(H_2C_2O_4)$ dan $2TBP(H_2C_2O_4)$. Penambahan asam oksalat menurunkan rasio distribusi aktinida. Hal ini terutama karena terjadinya ekstraksi asam oksalat yang menyebabkan berkurangnya CMPO bebas. Pengamatan spektrometri pada suhu 60 °C menunjukkan bahwa asam oksalat menurunkan puncak absorpsi Np(V)(980nm) sebagai fungsi waktu.

Model ekstraksi asam oksalat dapat ditambahkan pada program komputer untuk simulasi proses TRUEX.

DAFTAR PUSTAKA

1. Horwitz, E.P., Kalina, D.G., Kaplan, L., Mason, G. W. and Diamond, H., Sep. Sci. Technol. 17 (1982) 1261.
2. Horwitz, E. P., Diamond, H. and Kalina, D. G., Plutonium Chemistry, ACS Symp. Ser. No. 216 (1983) 433.
3. Horwitz, E. P., Kalina, D. G., Diamond, H., Vandegrift, G. F. and Schulz, W. W., Solv. Extr. Ion Exch. 3(1&2) (1985) 75.

4. Vandegrift, G. F., Leonard, R. A., Steindler, M. J., Horwitz, E. P., Basile, L. J., Diamond, H., Kalina, D. G. and Kaplan, L., ANL-84-45 (1984).
5. Chiarizia, R. and Horwitz, E. P., *Solv. Extr. Ion Exch.* 5 (1) (1987) 175.
6. Shilin, I. V. and Romyantseva, T. A., *Radiokhimiya* 15 (4) (1973) 513.
7. Wisnubroto, D. S., Enokida, Y. and Suzuki, A., to be published.
8. Chaiko, D. J., Fredrickson, D. R., Reichley_Yinger, L. and Vandegrift, G. F., *Sep. Sci. Technol.* 23(12&13) (1988).
9. Bromley, L. A., *AIChE Journ.* 19(2) (1973) 313.
10. Nakagawa, T. and Oyanagi, Y., Program system SALS for nonlinear least square fitting in experimental science, in *Recent Developments in Statistical Inference and Data Analysis*, K. Matushita (editor), North Holland Pub. Co., Amsterdam (1980) 221.
11. Chaiko, D. J. and Vandegrift, G. F., *Nucl. Technol.* 82(1988) 82.
12. Schaeker, J. M., *Proc. ISEC'86, DECHEMA, FRG. Vol I* (1986) 185.
13. Ly, P. J., *Rec. Gen. Nuc.* 3(1985) 2111.
14. Gel'man, A. D., Moskvina, A. I., Zaitsev, L. M. and Mefod'eva, M. P., *Complex compounds of transuranides*, Israel Program for Scientific Translations Ltd. (1967).
15. Krot, N. N., Mefod'eva, M. P., Smirnova, T. V. and Gel'man, A. D., *Radiokhimiya* 9(4) (1967) 449.