

## EKSTRAKSI PEMISAHAN Th-Ce DARI Ce HIDROKSIDA HASIL OLAH MONASIT MENGGUNAKAN MEMBRAN EMULSI CAIR DENGAN SOLVEN TBP

M.V. Purwani dan Dwi Biyantoro

Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan, BATAN

E-mail: purwanimv@ gmail.com

(diterima 05-12-2013, disetujui 30-12-2013)

### ABSTRAK

#### EKSTRAKSI PEMISAHAN Th-Ce DARI Ce HIDROKSIDA HASIL OLAH MONASIT MENGGUNAKAN MEMBRAN EMULSI CAIR DENGAN SOLVEN TBP.

Telah dilakukan ekstraksi membran emulsi cair pemisahan Th dari Ce hidroksida hasil olah monasit memakai solven Tri Butil Fosfat (TBP). Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui faktor pisah ekstraksi membran emulsi cair Ce dan Th memakai solven TBP. Umpan adalah konsentrat  $Ce(OH)_4$  hasil olah pasir monasit yang mengandung 5%  $Th(OH)_4$  yang dilarutkan dalam  $HNO_3$  sebagai fasa air eksternal (FAe). Teknik pemisahan ini menggabungkan antara teknik ekstraksi dan *stripping*. Fasa membran adalah emulsi tipe air dalam minyak dan sebagai surfaktan adalah SPAN – 80 (sorbitan monooleat). Sebagai fasa pendispersi adalah fasa minyak atau fasa organik (FO) TBP dan fasa terdispersi adalah fasa air internal (FAi)  $H_3PO_4$ . Parameter yang diteliti adalah % SPAN – 80, waktu emulsifikasi dan % TBP – Kerosen. Dari data yang diperoleh dan dari hasil perhitungan dapat disimpulkan bahwa kondisi optimum dicapai pada pemakaian SPAN - 80 sebanyak 3,5%, waktu emulsifikasi 15 menit, dan pemakaian TBP – Kerosen sebesar 15%. Pada kondisi ini diperoleh efisiensi ekstraksi Ce = 84,54%, efisiensi *stripping* Ce = 98,05 % dan efisiensi total Ce = 82,85 %, efisiensi ekstraksi Th = 46,41%, efisiensi *stripping* Th = 87,68 % dan efisiensi total Th = 40,69 %. Faktor pisah ekstraksi Ce – Th = 1,8216, faktor pisah *stripping* Ce – Th = 1,1177 dan faktor pisah total Ce – Th = 2,036. *Swelling ratio* 0% dan angka *creaming* 1,2%.

**Kata Kunci:** ekstraksi membran emulsi, Ce- Th, TBP

### ABSTRACT

#### SEPARATION EXTRACTION OF Th-Ce FROM Ce HYDROXIDE TREATMENT PRODUCT OF MONAZITE BY EMULSION LIQUID MEMBRANE USING TBP SOLVENT.

*Emulsion liquid membrane extraction for separation of Th from Ce hydroxide treatment product of monazite using TBP have been done. The purpose of this research to determine separation factor of Ce and Th by liquid emulsion membrane extraction use TBP solvent. The feed is  $Ce(OH)_4$  concentrated treatment product of monazite containing 5 %  $Th(OH)_4$  were dissolved in  $HNO_3$  as the external aqueous phase (FAe). This separation technique combines extraction and stripping techniques. Membrane phase is a water -in-oil emulsion type and as surfactant is SPAN - 80 (sorbitan monooleate). As the dispersing phase is the phase is oil or organic phase (FO) Tri Butyl Phosphate (TBP) and the dispersed phase is the internal water phase (FAi)  $H_3PO_4$ . Parameters were observed are % SPAN - 80 , emulsification time and % TBP - kerosene. From the data obtained and the results of the calculation can be concluded that the optimum conditions achieved in the use of SPAN – 80 = 3.5 % , emulsification time = 15 minutes, swelling ratio = 2% and the use of TBP - kerosene = 15 % . In this condition, the extraction efficiency obtained Ce = 84.54 % , Ce stripping efficiency = 98.05 % and total efficiency = 82.85 % Ce, Th extraction efficiency = 46.41 % , Th stripping efficiency = 87.68 % and the total efficiency of Th = 40.69 % . Extraction separation factor Ce - Th = 1.8216*

,stripping separation factor Ce - Th = 1.1177 and total separation factor Ce - Th = 2.036. Swelling ratio = 0% and creaming number = 1,2%.

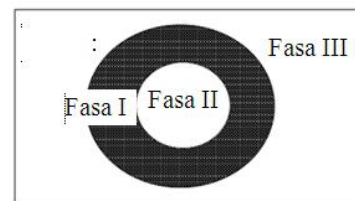
**Keywords:** emulsionmembraneextraction, Ce-Th, TBP

## I. PENDAHULUAN

Pasir monasit merupakan hasil samping pengolahan timah yang diperoleh di P. Bangka, Belitung, dan Singkep. Pasir monasit ini mengandung unsur logam tanah jarang dan unsur radioaktif thorium dan uranium. Kadar tertinggi unsur logam tanah jarang dalam monasit adalah Ce (serium) =  $\pm 16 - 20\%$ , lantanum (La) =  $\pm 7 - 10\%$  dan Nd (neodimium) =  $\pm 5 - 7\%$ , sedang unsur yang lain lebih sedikit<sup>[1]</sup>. Suyanti<sup>[2]</sup> telah melakukan pembuatan Logam Tanah Jarang Hidroksida ((LTJ(OH)<sub>3</sub>) dari monasit. Setelah melalui beberapa tahapan proses pengambilan Ce dari LTJ(OH)<sub>3</sub>, diperoleh konsentrat cerihidroksida Ce(OH)<sub>4</sub>. Konsentrat Ce(OH)<sub>4</sub> hasil olah pasir monasit ini mengandung Th =  $\pm 5 - 7\%$ . Thorium merupakan unsur radioaktif yang harus dihilangkan apabila Ce dipakai sebagai bahan untuk keperluan industri. 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 baterai<sup>[3]</sup>.

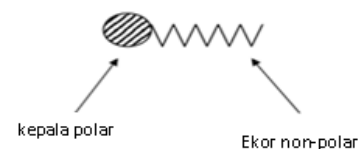
Salah satu teknik pemisahan yang dipakai adalah ekstraksi membran emulsi cair. Membran emulsi cair (*Emulsion Liquid Membrane, ELM*) merupakan salah satu jenis membran cair yang sudah banyak digunakan untuk pemisahan di laboratorium maupun industri.<sup>[4]</sup> Teknik pemisahan ini menggabungkan antara ekstraksi dan *stripping*. Fasa membran adalah emulsi tipe air dalam minyak dan sebagai bahan emulgator adalah SPAN - 80 (sorbitan monooleat). Sebagai fasa pendispersi adalah fasa organik (FO) Tri Butil Fosfat (TBP) dan fasa terdispersi adalah fasa air internal (FAi) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Gambar 1 menunjukkan skema emulsi membran cair.

Emulsi cair melibatkan dua zat cair yang tercampur, tetapi tidak dapat saling melarutkan, dapat juga disebut zat cair polar (air) dan zat cair non-polar (minyak atau FO). Tipe emulsi yang dipakai adalah A/M (air dalam minyak). Air dan minyak dapat bercampur membentuk emulsi bila ditambah suatu pengemulsi (emulgator atau surfaktan)<sup>[5]</sup>.



Gambar 1. Skema emulsi membran cair<sup>[4]</sup>  
Fasa I : fasa organik (FO), Fasa II : fasa air internal (FAi), Fasa III : fasa air eksternal (FAe).

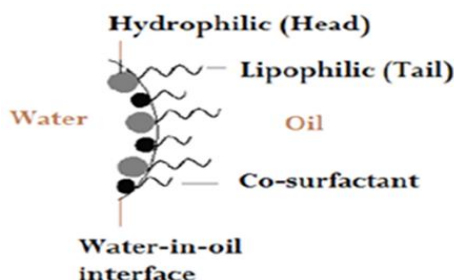
Gambar 2 menunjukkan struktur surfaktan. Surfaktan yang dipakai mempunyai karakteristik khusus menurut keseimbangan antara porsi sifat hidrofil (suka air) dan sifat lipofil (suka minyak) dalam molekul (*hydrophilic - lipophilic balance = HLB*). Angka HLB berkisar antara 1 - 40, dan untuk pembentukan emulsi nilai HLB berkisar antara 1 - 20. Untuk emulsi tipe A/M (air dalam minyak) nilai HLB 3-6 dan untuk emulsi tipe M/A (minyak dalam air) nilai HLB 8-10<sup>[6]</sup>



Gambar 2. Struktur surfaktan<sup>[6]</sup>.

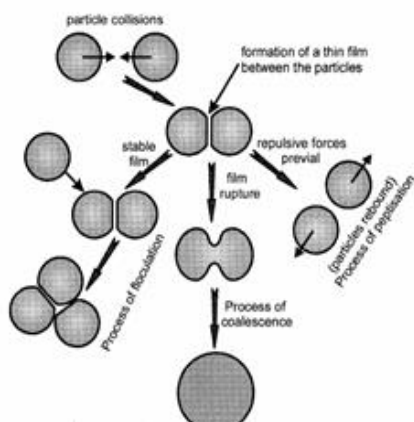
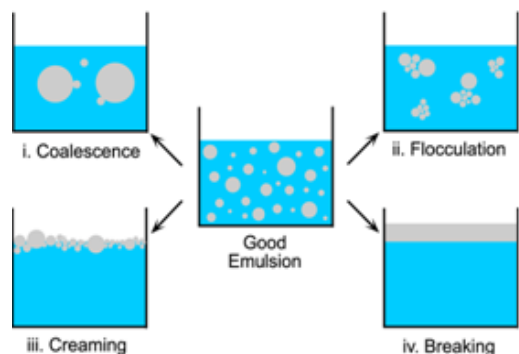
Surfaktan bertindak sebagai jembatan penghubung dimana sisi hidrofilik akan berikatan dengan fase air dan sisi lipofilik berikatan dengan minyak menghasilkan campuran air dan minyak<sup>[7]</sup>. Sistem emulsi

air dalam minyak dapat digambarkan seperti pada Gambar 3

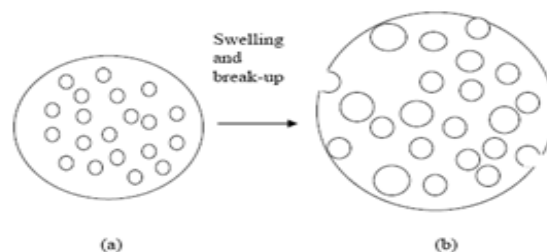


Gambar 3. Sistem emulsi air dalam minyak<sup>[8]</sup>.

Ketidakstabilan emulsi<sup>[9]</sup> dapat terjadi karena: *coalescence*, *flocculation*, *cracking* atau *breaking*. Gambar 4 memperlihatkan ilustrasi kerusakan emulsi dan Gambar 5 memperlihatkan ilustrasi fenomena *swelling* dan *break – up*.

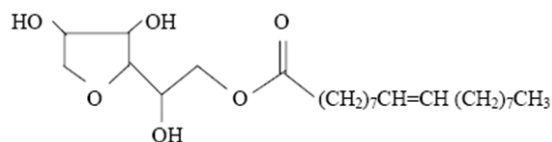


Gambar 4. Proses terjadinya kerusakan emulsi<sup>[10]</sup>.



Gambar 5. Fenomena *swelling* dan *break-up*<sup>[11]</sup>.

Molekul sorbitan monooleat tersusun dari “ekor” alkil yang non-polar (larut dalam minyak) dan kepala ion oleat yang polar (larut dalam air).



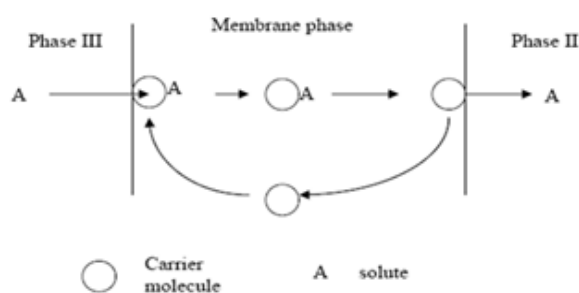
Gambar 6. Struktur molekul SPAN- 80 atau sorbitan monooleat<sup>[10,12]</sup>.

Ekor non-polar dari SPAN- 80 akan menempel pada minyak (FO) dan kepala polarnya menempel pada air. Gambar 6 menunjukkan struktur molekul SPAN- 80 atau sorbitan monooleat yang mempunyai HLB = 4,3 dan berat molekul = 428<sup>[13]</sup>. Untuk membuat emulsi yang stabil selain pemakaian emulgator yang sesuai dan jumlah yang optimum juga diperlukan waktu emulsifikasi yang cukup untuk membuat keseragaman butiran emulsi.

Terjadinya pemisahan unsur yang satu dengan unsur yang lainnya karena berpindahannya salah satu atau beberapa unsur dari fasa cair yang satu dengan fasa cair yang lainnya yang tidak saling melarutkan.<sup>[5]</sup> Unsur-unsur yang akan dipisahkan (Th dan Ce) berada fasa air. Salah satu atau beberapa unsur akan berpindah ke FO. Fasa organik ini mempunyai gugus ligan yang dapat bereaksi selektif terhadap salah satu atau beberapa unsur yang ada dalam fasa air. Umpan ekstraksi atau fasa air adalah larutan yang mengandung Ce dan Th yang berasal dari ceri hidroksida yang dilarutkan dalam HNO<sub>3</sub><sup>[14]</sup>.

Tri butil fosfat memiliki rumus kimia  $(C_4H_9)_3PO_4$  merupakan salah satu pelarut organik yang banyak digunakan untuk proses ekstraksi, karena TBP mempunyai kemampuan mengekstrak cukup tinggi dan juga cukup stabil terhadap asam, serta mudah diperoleh. Dilihat dari segi ekonomi relatif lebih murah dibanding dengan Tri-n-oktilfosfina oksida, Metil Isobutil Keton dan lain-lain<sup>[14]</sup>. Berat jenis ( $\rho_{TBP} = 0.9727$  g/mL) dan viskositas TBP (3.80 mPa.s) yang tinggi<sup>[15]</sup>, menyebabkan sukarnya proses pemisahan solut dari fasa air ke fasa organik. Konsekuensinya, semakin besar konsentrasi TBP maka proses ekstraksi akan mengalami kesulitan karena perpindahan massa dari FA ke FO menjadi terhambat. Untuk mempermudah proses tersebut maka kekentalan FO harus diturunkan dengan cara menambahkan pengencer organik yang disebut diluen. Pengencer organik yang sering digunakan adalah kerosen. Kerosen merupakan senyawa organik sebagai pengencer pelarut organik yang dapat menghasilkan koefisien distribusi yang tinggi disamping itu mudah didapat dan relatif murah.

Mekanisme transfer massa pada ekstraksi emulsi cair dapat digambarkan pada Gambar 7



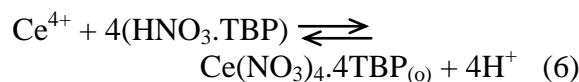
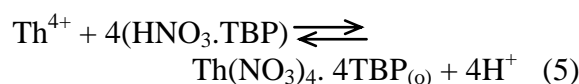
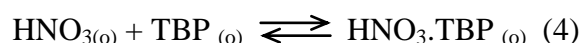
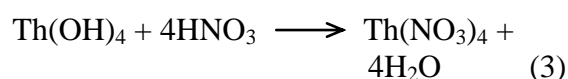
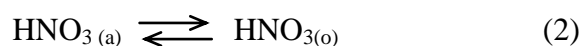
Gambar 7. Mekanisme perpindahan massa pada membran cair<sup>[16]</sup>.

Mekanisme perpindahan massa pada membran cair<sup>[4,17,18]</sup>.

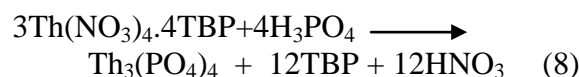
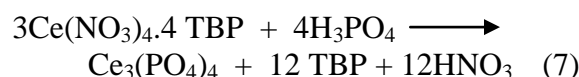
- Transfer massa ion logam dari fasa FAe (phase III) melalui tahanan film ke antarmuka antara FAe dan FM (*membrane phase*).

- Ion logam(A) bereaksi dengan pembawa atau ekstraktan (*carrier*) dalam FM pada antarmuka FAe dan FM.
- Perpindahan massa dari hasil reaksi antara logam A dengan ekstraktan dalam FM dari antarmuka eksternal/membran ke antarmuka membran/internal (*phase II*).
- Kompleks ion logam dengan ekstraktan pada antarmuka membran/internal bereaksi dengan anion hidrogen dari FAe.
- Ion-ion logam dilepaskan dari FM ke FAe.
- Perpindahan massa ekstraktan dalam FM dari antarmuka membran/internal ke lapisan film eksternal/membran yang berarti pembawa bebas berdifusi kembali.

Selama berlangsungnya proses ekstraksi, antara Ce dan Th saling berkompetisi untuk bereaksi dan berpindah dari FAe ke FO. Reaksi yang terjadi antara logam dengan TBP mengikuti reaksi pertukaran kation sebagai berikut.<sup>[19]</sup>:



Reaksi yang terjadi pada *stripping* dengan  $H_3PO_4$  berlangsung hampir bersamaan dengan ekstraksi sebagai berikut:



Berdasarkan reaksi di atas, maka dipelajari pengaruh % emulgator atau surfaktan SPAN – 80, waktu emulsifikasi dan % TBP dalam kerosen.

### Ukuran keberhasilan proses

$$\text{Angka creaming} = \tau = \frac{|\Delta VFAi|_1}{VFAi} \quad (9)$$

$\Delta VFAi$  = Perubahan volum FAi

$VFAi$  = volum FAi

$$\text{Swelling ratio} = \tau = \frac{\Delta VFM_{\text{tela h ekstraksi 1}}}{VFM_{\text{wal}}} \quad (10)$$

Efisiensi ekstraksi =

$$\frac{\text{Berat unsur dalam FO}}{\text{Berat unsur dalam umpan}} \times 100\% = \frac{\text{Berat unsur dalam FAe}}{\text{Berat unsur awal}} \times 100\% \quad (11)$$

Berat unsur dalam FAe = kadar unsur (Hasil analisis memakai XRF) x volum FAe  
Berat unsur dalam FO = berat unsur ( umpan – FAe)

Efisiensi Striping =

$$\frac{\text{Berat unsur dalam FAi}}{\text{Berat unsur dalam FO}} \times 100\% \quad (12)$$

Berat unsur dalam FAi = kadar unsur ( Hasil analisis memakai XRF ) x volum FAi

Efisiensi total=

$$\frac{\text{Berat unsur dalam FAi}}{\text{Berat unsur dalam umpan}} \times 100\% \quad (13)$$

Faktor Pisah =

$$\frac{\text{efisiensi Th}}{\text{Befisiensi Ce}} \times 100\% \quad (14)$$

## II. METODOLOGI

### 2.1. Bahan

Konsentrat ceri hidroksida hasil olah monasit, kadar Ce = 95%, Kadar Th = 5%, kerosen buatan Fisher, HNO<sub>3</sub> teknis, tri butil fosfat (TBP) buatan Merck, sorbitan monooleat ( SPAN – 80 ), Kerosen buatan Fisher, asam nitrat, asam fosfat, air suling dan es batu, *spex x-ray cell film*.

### 2.2. Alat

Pengaduk mekanik ultra turax T – 50, pemanas dan pengaduk magnet ( Janke and Kunkel Ika – Labotechnik), peralatan gelas, stopwatch, timbangan analitis sartorius dan XRF.

### 2.3. Cara kerja

#### 2.3.1. Optimasi %SPAN – 80

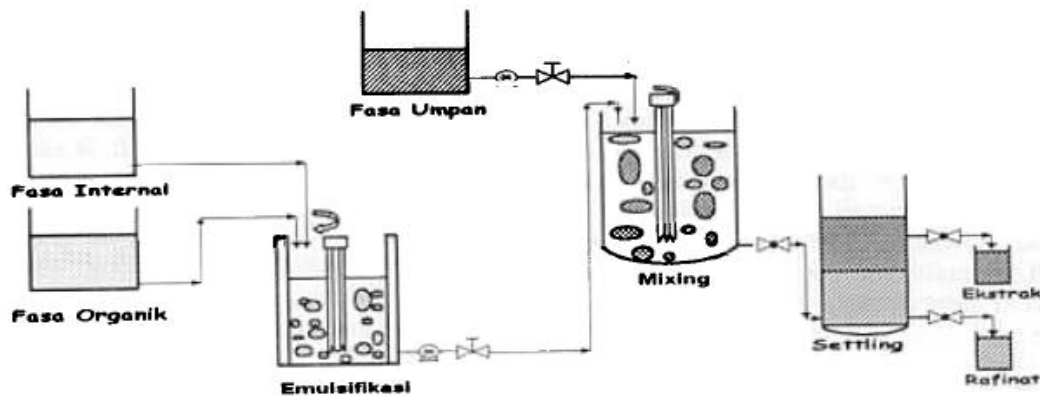
Membuat H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 4 M sebagai FAi sebanyak 25 ml. Membuat fasa organik (FO)dengan cara mencampur TBPdengan kerosen, sehingga perbandingan volume TBP 15% volume kerosen Fasa organik ditambah SPAN – 80 dengan % volum antara SPAN – 80 dengan FO divariasi 2,5%, 3%, 3,5%, 4% dan 5% sehingga jumlah volum FO dan SPAN – 80 = 25 mL.Fasa membran (FM) dibuat dengan cara mencampurkan FAi dan FO yang sudah ditambah SPAN – 80 ke dalam gelas beker dan diaduk dengan kecepatan 8000 rpm selama 10 menit memakai pengaduk mekanik ultra turax T – 50. Gelas beker berada dalam wadah yang berisi es, sehingga suhu pengadukan dapat dijaga 20<sup>0</sup>C. Fasa membran berupa emulsi (buih). Membuat fasa air eksternal (FAe) dengan melarutkan 2,5 gram konsentrat Ce(OH)<sub>4</sub> ditambah HNO<sub>3</sub> 7M sehingga volum menjadi 50mL. Melakukan proses ekstraksi dengan cara FAedan FM dicampur dalam gelas beker diaduk selama 10 menit dengan kecepatan 240 rpm. Pada proses ini, FAe dan FM bercampur menjadi satu. Setelah selesai campuran ditempatkan dalam corong pisah, sehingga FAe dan FMakan terpisah dan diukur volumenya.Melakukan proses *stripping*dengan caraFM dipanaskan pada suhu maksimum 40<sup>0</sup>C, setelah beberapa saat FM dan FAi akan terpisah.Fasa air eksternal dan FAi diukur volumenya dan dianalisis memakai XRF.

#### 2.3.2. Optimasi waktu emulsifikasi.

Membuat H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 4 M sebagai FAi sebanyak 25 mL. Membuat FO dengan cara mencampur TBP dengan kerosen, sehingga perbandingan volume TBP 15% volume

kerosen. Fasa organik ditambah SPAN – 80 dengan % volum antara SPAN – 80 dengan FO pada kondisi optimum sehingga jumlah volum FO dan SPAN – 80 = 25 mL. Fasa membran dibuat dengan cara mencampurkan FAi dan FO yang sudah ditambah SPAN – 80 ke dalam gelas beker dan diaduk dengan kecepatan 8000 rpm selama waktu divariasi 5, 10, 15, 20, 25 dan 30 menit memakai pengaduk mekanik ultra turax T – 50. Gelas

beker berada dalam wadah yang berisi es, sehingga suhu pengadukan dapat dijaga 20<sup>0</sup>C. Membuat FAe dengan melarutkan 2,5 gram konsentrat Ce(OH)<sub>4</sub> ditambah HNO<sub>3</sub> 7M sehingga volum menjadi 50mL. Kemudian dilakukan proses ekstraksi dan *stripping* seperti pada optimasi %SPAN – 80 Prinsip kerja ekstraksi membran emulsi cair dapat digambarkan pada Gambar 8.



Gambar 8 . Skema ekstraksi membran emulsi cair<sup>[20]</sup>.

### 2.3.3. Optimasi %TBP dalam Kerosen

Membuat H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> yang divariasi 4 M sebagai FAi sebanyak 25 mL. Membuat FO dengan %TBP – Kerosen yang divariasi 5, 10, 15, 20, 25 dan 30% volum. Fasa organik ditambah SPAN – 80 dengan % volum antara SPAN – 80 dengan FO pada kondisi optimum sehingga jumlah volum FO dan SPAN – 80 = 25 mL. Fasa membran dibuat dengan cara mencampurkan FAi dan FO yang sudah ditambah SPAN – 80 ke dalam gelas beker dan diaduk dengan kecepatan 8000 rpm selama waktu yang sudah dioptimasi memakai pengaduk mekanik ultra turax T – 50. Gelas beker berada dalam wadah yang berisi es, sehingga suhu pengadukan dapat dijaga 20<sup>0</sup>C. Membuat FAe dengan melarutkan 2,5 gram konsentrat Ce(OH)<sub>4</sub> ditambah HNO<sub>3</sub> 7 M sehingga volum menjadi 50 mL. Kemudian dilakukan proses ekstraksi dan *stripping* seperti pada optimasi % SPAN – 80

## III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Menurut hasil analisis dan perhitungan: kadar Ce dalam umpan = 30288 ppm, berat unsur Ce dalam umpan = 1,5144 gram, kadar Th dalam umpan = 3866 ppm dan berat unsur Th dalam umpan = 0,1933 gram.

### 3.1. Optimasi % SPAN - 80

Fasa organik dan FA tidak bisa menyatu. Keduanya akan cenderung untuk memisah. Hal ini karena adanya tegangan antar muka di antara FO dan FA. Tegangan antar muka ini menyebabkan setiap permukaan FO dan FA membutuhkan energi. Semakin banyak permukaan air yang bertemu atau berbatasan dengan permukaan FO, maka semakin banyak pula energi yang dibutuhkan untuk mempertahankan kondisi tersebut. Namun, dalam emulsi, keduanya “dipaksa” untuk menyatu, artinya semakin banyak permukaan air yang “dipaksa” untuk bertemu dengan permukaan FO. Akibatnya, energi yang dibutuhkan pun semakin besar.

Karena tidak ada penyediaan energi, maka ketika didiamkan kedua fasa tersebut akan cenderung untuk memisah agar antar muka yang saling bersinggungan semakin sedikit. Keadaan seperti inilah yang disebut sebagai rusaknya suatu emulsi atau ketidakstabilan emulsi.

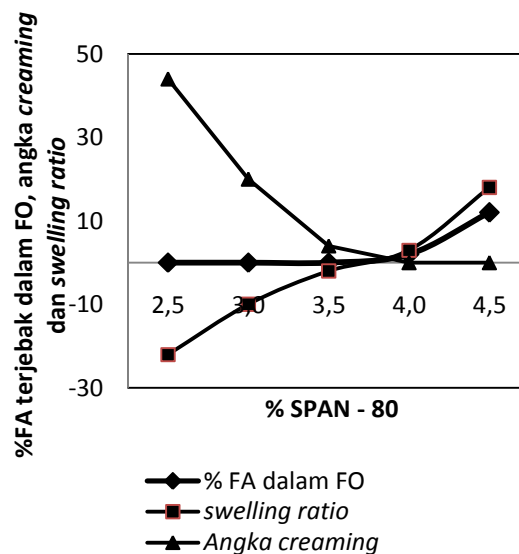
Penentuan kondisi terbaik atau terbentuknya emulsi yang stabil berdasarkan besarnya *swelling ratio* dan angka *creaming*. *Swelling ratio* ditentukan melalui pengukuran besarnya perubahan volum FM (FO + FAi) setelah proses ekstraksi dan angka *creaming* ditentukan melalui pengukuran besarnya perubahan volum FAi setelah proses ekstraksi. Terdapat 2 kemungkinan perubahan volum FM dan FAi yaitu perubahan volum positif dan negatif. Perubahan volum FAi negatif, FAi masuk ke FAe. Perubahan volum positif, jika FAe masuk ke FAi. Semakin besar nilai *swelling ratio* dan angka *creaming*, emulsi mudah terjadi *coalesen* dan *creaming*.

Menurut persamaan *Stoke's*, kecepatan *creaming*<sup>[21]</sup> sebagai berikut:

$$V_{Stoke's} = \frac{2gr^2(\rho_2 - \rho_1)}{9\eta} \quad (15)$$

r = jari – jari butiran(m), ρ = densitas cairan (kg/m<sup>3</sup>), g = percepatan gravitasi (m/det<sup>2</sup>) dan η = viskositas cairan fasa pendispersi (kg/m.det)

Apabila surfaktan SPAN – 80 yang ditambahkan kurang maka akan terbentuk emulsi yang kurang stabil, sehingga mudah terbentuk flokulasi dan koalesen. Tetapi bila SPAN – 80 yang dipakai terlalu banyak akan dapat menarik FAe masuk ke FM. Semakin kecil perubahan volum FM atau *swelling ratio* semakin kecil, maka emulsi semakin stabil. Semakin banyak SPAN – 80 yang dipakai, semakin sukar untuk memisahkan FA dari FM, sehingga masih ada FA yang terjebak dalam FO (ketika dilakukan pemanasan pada FM).



Gambar 9. Hubungan antara % SPAN – 80 dengan % FA yang terjebak dalam FO, *swelling ratio* dan angka *creaming*

Pada pemakaian SPAN-80 kurang dari 3,5% akan menyebabkan emulsi kurang stabil, hal ini dapat ditunjukkan pada Gambar 9, angka *creaming* hampir 50% dan *swelling ratio* -30%. Pada pemakaian SPAN-80 di atas 3,5%, % FA (FAi + FAe) yang terjebak di dalam FO mulai meningkat, karena FAe masuk ke sistim emulsi bergabung dengan FAi dan sebagian FA (FAi + FAe) terjebak di dalam FO. Pada pemakaian SPAN – 80 di bawah 3,5% terjadi penyusutan FM yang ditunjukkan harga *swelling ratio* negatif, sedang pada pemakaian SPAN – 80 di atas 3,5% terjadi pengembangan FM yang ditunjukkan harga *swelling ratio* positif.

Salah satu faktor yang sangat berpengaruh terhadap kecepatan perpindahan massa dari fasa air (FA) ke fasa organik (FO) adalah besarnya konsentrasi solut (Th dan Ce) dalam umpan. Hal ini dapat dijelaskan dengan hukum Fick:

$$N_{A,Z} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (16)$$

$N_{A,Z}$  = kecepatan transfer massa, lb mol/jam.ft<sup>2</sup>

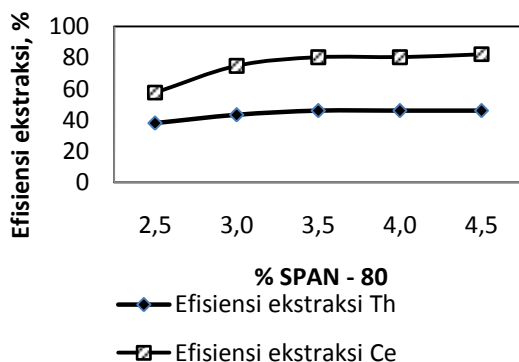
$D_{AB}$  = difusivitas massa, ft<sup>2</sup>/jam

c = konsentrasi, lb mol/ ft<sup>3</sup>

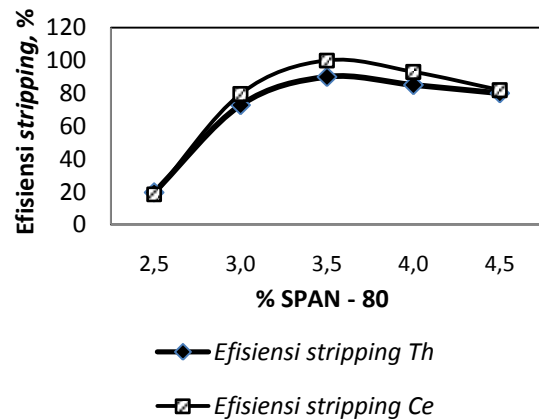
z = lebar lapisan film antar fasa, ft

Dari persamaan tersebut dapat diketahui bahwa variabel konsentrasi berbanding lurus dengan kecepatan transfer massa, sehingga semakin besar konsentrasi akan semakin besar pula kecepatan perpindahan massa. Selektifitas TBP terhadap Ce dan Th hampir sama karena keduanya mempunyai sifat yang sangat mirip, tetapi karena konsentrasi Ce jauh lebih besar dibanding Th, maka perpindahan/transfer massa Ce (30288 ppm) ke FO lebih besar dibanding Th (3867 ppm). Dengan demikian efisiensi ekstraksi Ce lebih besar dibanding Th.

Semakinsedikit SPAN – 80 yang dipakai, emulsi yang terbentuk semakin tidak stabil dan ketika dilakukan ekstraksi akan terjadi perubahan volum negatif yaitu FAi keluar dari sistim emulsi atau FM masuk ke FAe, sehingga jumlah FAe menjadi lebih besar. Berat unsur dalam FAe yang besarnya = jumlah konsentrasi logam Th dan Ce di FAe dikalikan jumlah volum FAi menjadi besar. Berat Th dan Ce dalam FO (umpan – FAe) menjadi sedikit, dengan demikian efisiensi ekstraksi menjadi kecil. Semakin stabil emulsi, efisiensi ekstraksi menjadi semakin meningkat. Gambar 10 menunjukkan hubungan antara %SPAN – 80 dengan efisiensi ekstraksi.



Gambar 10. Hubungan antara % SPAN – 80 dengan efisiensi ekstraksi.

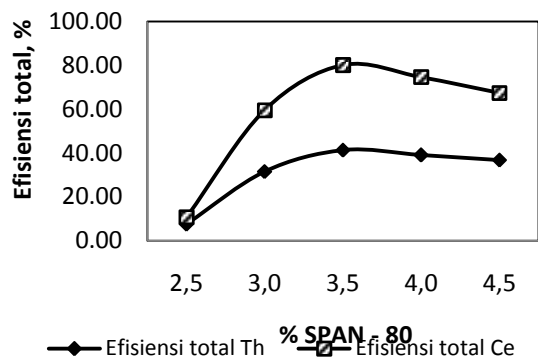


Gambar 11. Hubungan antara % SPAN – 80 dengan efisiensi stripping.

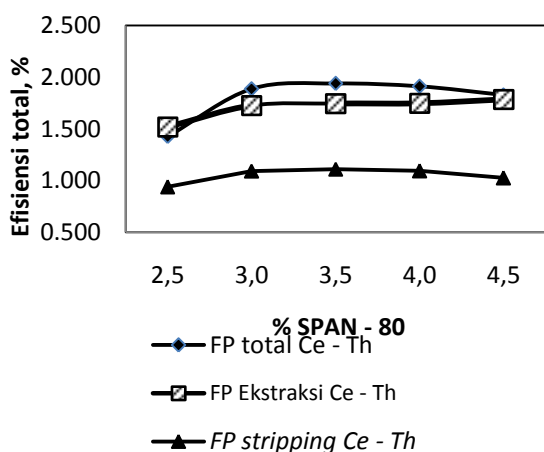
Semakin banyak SPAN – 80 yang dipakai, emulsi semakin stabil, sehingga FAi tidak menerobos keluar dari FM masuk ke FAe. Dengan demikian berat unsur dalam FAi yang besarnya = kadar unsur x volum FAi menjadi besar dan efisiensi stripping meningkat. Tetapi pada pemakaian SPAN – 80 di atas 3,5%, ada sebagian FAi yang terjebak dalam FO sehingga berat unsur dalam FAi menjadi berkurang dan akan menurunkan efisiensi stripping. Kondisi ini dapat dilihat pada Gambar 11.

Seperti pada hubungan antara % SPAN – 80 dengan efisiensi stripping, semakin banyak SPAN – 80 yang dipakai, emulsi semakin stabil, sehingga FAi tidak menerobos keluar dari FM masuk ke FAe. Dengan demikian berat unsur dalam FAi menjadi besar dan efisiensi total meningkat. Tetapi pada pemakaian SPAN – 80 di atas 3,5%, ada sebagian FAi yang terjebak dalam FO sehingga berat unsur dalam FAi menjadi berkurang dan akan menurunkan efisiensi stripping sekaligus efisiensi total. Keadaan ini dapat dilihat pada Gambar 12.





Gambar 12. Hubungan antara %SPAN – 80 dengan efisiensi total.



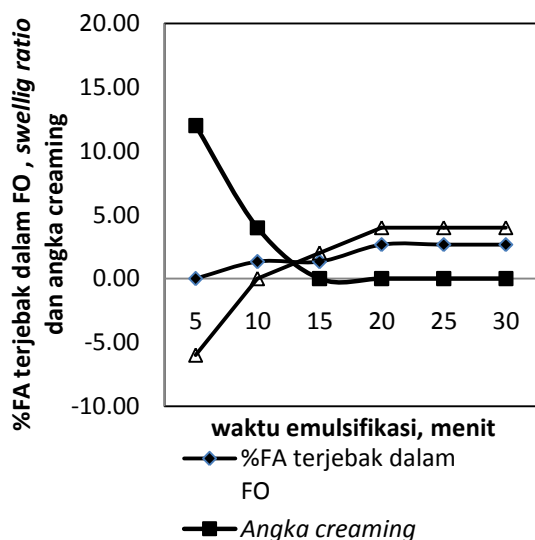
Gambar 13. Hubungan antara %SPAN – 80 dengan faktor pisah Ce-Th.

Ukuran keberhasilan proses tidak hanya diukur dari besarnya efisiensi ekstraksi, *stripping* dan total, tetapi juga besarnya faktor pisah yaitu perbandingan antara efisiensi Ce dan Th. Dari hasil perhitungan, semakin banyak pemakaian SPAN-80, FP Ce-Th baik pada waktu ekstraksi maupun *stripping* semakin besar, sehingga FP total Ce-Th juga semakin besar. Tetapi pada pemakaian SPAN-80 di atas 3,5%, FP Ce-Th hampir konstan yaitu untuk FP total Ce-Th sebesar 1,939. Dari perhitungan diatas diambil kesimpulan bahwa kondisi optimum pemakaian SPAN-80 sebanyak 3,5%. Gambar 13 menunjukkan hubungan antara %SPAN – 80 dengan FP Ce-Th.

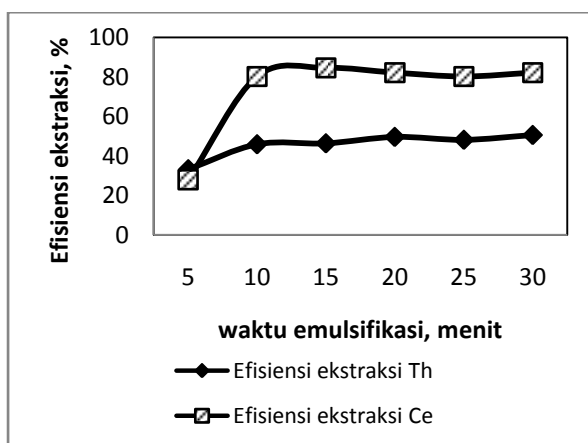
### 3.2. Optimasi waktu emulsifikasi.

Pada waktu emulsifikasi kurang dari 15 menit akan menyebabkan emulsi kurang stabil, hal ini dapat ditunjukkan pada Gambar 14, angka *creaming* hampir 20% dan *swelling ratio* dibawah 0%. *Swelling ratio* negatif menunjukkan FAi keluar dari FM. Semakin lama waktu emulsifikasi, tetesan atau butir butir emulsi semakin seragam, sehingga emulsi semakin stabil. Ketika waktu emulsifikasi ditambah 20 menit emulsi akan stabil, sehingga angka *creaming* hampir 0% ( tidak ada FAi yang keluar dari sistim emulsi ).Semakin stabil FM, semakin sukar untuk memisahkan FA dari FM, sehingga masih ada FA yang terjebak dalam FO (ketika dilakukan pemanasan pada FM). Pada waktu emulsifikasi diatas 15 menit, %FA yang terjebak dalam FO mulai meningkat karena FAe masuk ke sistim emulsi bergabung dengan FAi dan sebagian FA ( FAi + FAe ) terjebak di dalam FO.

Emulsi yang terbentuk semakin tidak stabil jika waktu emulsifikasi semakin cepat, dan ketika dilakukan ekstraksi akan terjadi perubahan volum negatif yaitu FAi keluar dari sistim emulsi atau FM masuk ke FAe, sehingga jumlah FAe menjadi lebih besar. Berat unsur dalam FAe menjadi besar. Berat Th dan Ce dalam FO ( umpan – FAe ) menjadi sedikit, dengan demikian efisiensi ekstraksi menjadi kecil. Semakin stabil emulsi, efisiensi ekstraksi menjadi semakin meningkat, Gambar 15 menunjukkan hubungan antara waktu emulsifikasi dengan efisiensi ekstraksi. Pada waktu emulsifikasi dibawah 10 menit, efisiensi ekstraksi 30%, tetapi efisiensi ekstraksi mulai meningkat dan stabil sebesar 80% untuk Ce dan 40% untuk Th pada waktu emulsifikasi diatas 10 menit.



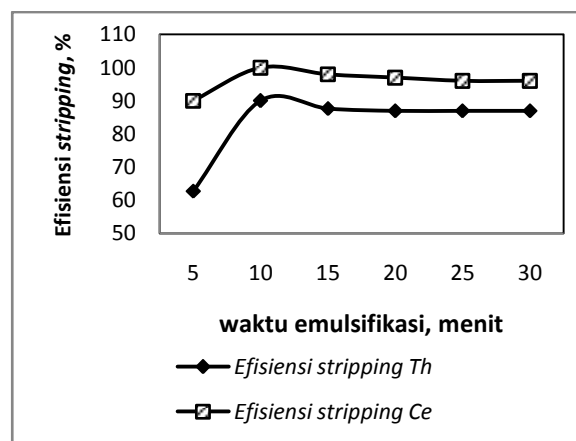
Gambar 14. Hubungan antara waktu emulsifikasi dengan % FA yang terjebak dalam FO, *swelling ratio* dan angka *creaming*.



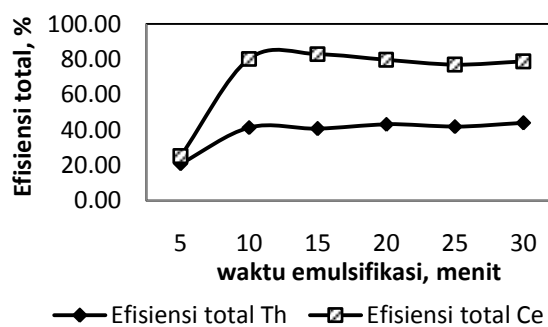
Gambar 15. Hubungan antara waktu emulsifikasi dengan efisiensi ekstraksi.

Dengan bertambahnya waktu emulsifikasi, emulsi semakin stabil, sehingga FAi tidak menerobos keluar dari FM masuk ke FAe. Dengan demikian berat unsur dalam FAi menjadi besar dan efisiensi *stripping* meningkat. Tetapi pada waktu emulsifikasi diatas 10 menit, ada sebagian FAi yang terjebak dalam FO sehingga berat unsur dalam FAi menjadi berkurang dan akan menurunkan efisiensi *stripping*. Kondisi ini dapat dilihat pada Gambar 16. Semakin lama waktu emulsifikasi, emulsi semakin stabil,

sehingga FAi tidak menerobos keluar dari FM masuk ke FAe. Dengan demikian berat unsur dalam FAi menjadi besar dan efisiensi total meningkat. Tetapi pada waktu emulsifikasi di atas 10 menit, ada sebagian FAi yang terjebak dalam FO sehingga berat unsur dalam FAi menjadi berkurang dan akan menurunkan efisiensi total. Keadaan ini dapat dilihat pada Gambar 16.



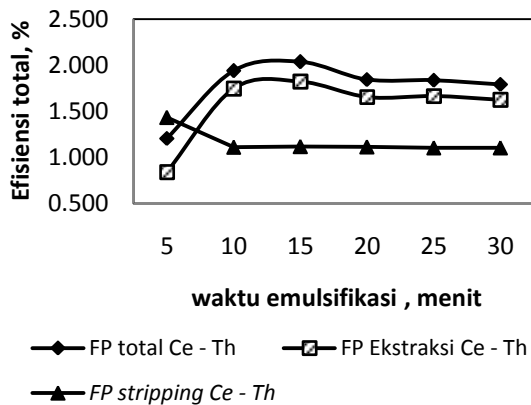
Gambar 16. Hubungan antara waktu emulsifikasi dengan efisiensi *stripping*.



Gambar 17. Hubungan antara waktu emulsifikasi dengan efisiensi total.

Faktor Pisah Ce-Th baik pada waktu ekstraksi maupun *stripping* semakin besar dengan bertambahnya waktu emulsifikasi, sehingga FP total Ce-Th juga semakin besar. Tetapi pada waktu emulsifikasi diatas 15 menit, FP Ce-Th hampir konstan yaitu untuk FP total Ce-Th sebesar 2,036. Dari berbagai perhitungan diatas dapat diambil kesimpulan bahwa kondisi optimum waktu emulsifikasi sebesar 15 menit. Gambar 18 menunjukkan

hubungan antara waktu emulsifikasi dengan FP Ce-Th.



Gambar 18. Hubungan antara waktu emulsifikasi dengan faktor pisah.

### 3.3. Optimasi %TBPdalam Kerosen

Dengan bertambahnya %TBP dalam kerosen akan meningkatkan viskositas FO sebagai fasa pendispersi. Pada persamaan  $V_{Stoke's}$  (15), tanda (+) atau (-) pada  $V$  menunjukkan arah aliran droplet ke atas dan ke bawah. Teori  $V_{Stoke's}$  telah dikembangkan secara empiris diturunkan persamaan yang dirumuskan oleh Hunter, yaitu:

$$V = V_{Stoke's} \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_c}\right)^{k\Phi} \quad (17)$$

$\Phi$  = fraksi volum terdispersi (FAi dalam FO + FAi)

$$= \frac{VF_{Ai}}{VFM(F_{Ai}+FO)} = \frac{50}{100} = 0,5$$

$V$  = kecepatan *creaming*,  $\Phi_c$  dan  $k$  adalah tetapan yang besarnya tergantung dari sifat patikel.

$$\begin{aligned} k &= 5,4, \Phi_c \\ &= 0,6, k \cdot \Phi \\ &= 2,7, \Phi / \Phi_c \\ &= 0,8333, 1 - \Phi / \Phi_c \\ &= 0,1667, (1 - \Phi / \Phi_c)^{k \cdot \Phi} \\ &= 0,00792. \end{aligned}$$

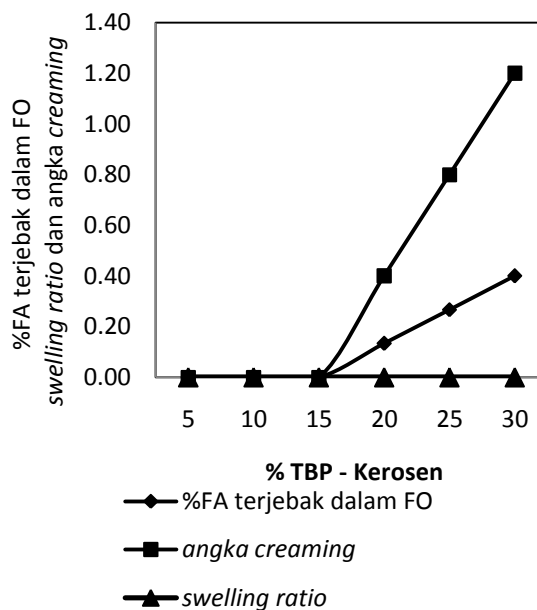
$$V_{creaming} = 0,00792 V_{Stoke's} \quad (18)$$

$\eta_{TBP} = 3,8 \text{ Pa.s} = 3800 \text{ cp}$ ,  $\eta_{kerosen} = 2 \text{ cp}$ ,  
 $\rho_{TBP} = 0,9727 \text{ kg/L}$ ,  $\rho_{FAi} = 1 \text{ kg/L}$  dan  
 $\rho_{kerosen} = 0,80 \text{ kg/L}$

Tabel 1 menyajikan hubungan antara % TBP dan Kerosen dengan  $\eta$  (viskositas) dan  $\rho$  (densitas), semakin besar % TBP dalam Kerosen  $\eta$  (viskositas) dan  $\rho$  (densitas) semakin besar. Dari persamaan *Stoke's*, semakin besar nilai  $\rho_{FO}$  ( $\rho_2$ ), perbedaan densitas dengan FAi ( $\rho_1$ ) semakin kecil, dibagi nilai  $\eta$  yang semakin besar, sehingga  $V_{stokes}$  semakin lambat.

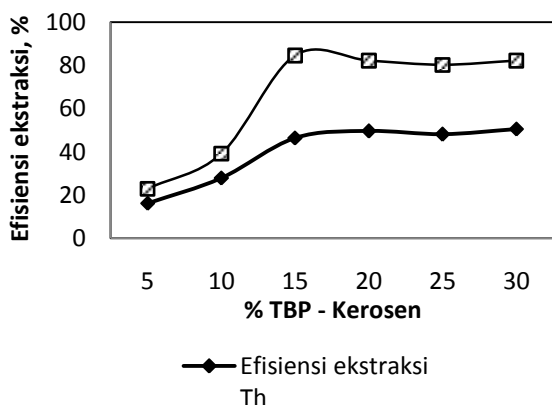
Tabel 1. Hubungan antara % TBP dan Kerosen dengan  $\eta$  (viskositas) dan  $\rho$  (densitas)

No	TBP(%)	Kerosen (%)	$\eta_{campuran}$ (cp)	$\rho_{campuran}$ (kg/l)
1	5	95	192	0,8086
2	10	90	382	0,8173
3	15	85	572	0,8259
4	20	80	762	0,8345
5	25	75	952	0,8432
6	30	70	1141	0,8518

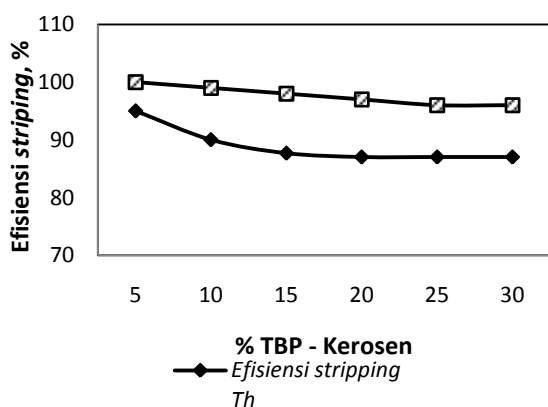


Gambar 19. Hubungan antara % TBP - kerosen dengan % FA yang terjebak dalam FO, *swelling ratio* dan angka *creaming*.

Dari persamaan (18),  $V_{creaming}$   $0,00792486 V_{Stoke's}$ , semakin kecil  $V_{Stoke's}$ , kecepatan *creaming* juga semakin lambat menyebabkan masih adanya FAi yang terjebak di FO menyebabkan FAi dan FO sulit ketika dilakukan pemisahan. Volum FAi setelah proses menjadi lebih kecil dibanding sebelum proses, mengakibatkan menaikkan angka *creaming*. Gambar 19 menunjukkan hubungan antara % TBP - kerosen dengan angka *creaming* dan % FA yang terjebak dalam FO. Setelah pemakaian 15% TBP - Kerosen, nilai angka *creaming* dan % FA yang terjebak dalam FO semakin besar. *Swelling ratio* menunjukkan nilai 0%, artinya tidak ada penyusutan dan pembengkakan FM. Kondisi ini dapat dilihat pada Gambar 19.



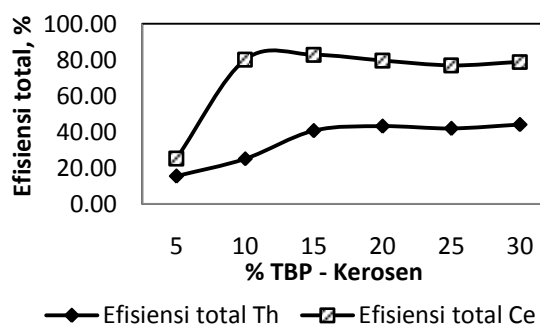
Gambar 20. Hubungan antara % TBP - Kerosen dengan efisiensi ekstraksi.



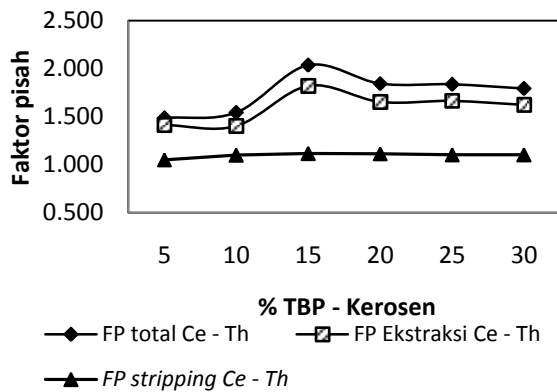
Gambar 21. Hubungan antara % TBP - Kerosen dengan efisiensi *stripping*.

Pada Gambar 20 menunjukkan bahwa semakin besar % TBP - kerosen, efisiensi ekstraksi semakin baik. Semakin besar % TBP - kerosen, reaksi antara Ce dan Th dengan TBP akan semakin sempurna. Tetapi pada pemakaian % TBP - kerosen di atas 15% , efisiensi ekstraksi tidak mengalami kenaikan, karena semakin besar % TBP - kerosen, viskositas FO meningkat menyebabkan sulitnya perpindahan massa Ce dan Th dari FAe ke FO.

Gambar 21 menunjukkan bahwa dengan bertambahnya % TBP - kerosen, efisiensi *stripping* agak menurun, karena masih ada FAi yang terjebak dalam FO, sehingga volum FAi menjadi sedikit sehingga berat Ce dan Th dalam FAi menjadi lebih kecil. Disamping itu dengan bertambahnya % TBP - kerosen, Ce dan Th yang berada dalam FO semakin banyak sedang jumlah FAi ( $H_3PO_4$ ) tetap, sehingga untuk reaksi dengan Ce dan Th terbatas mengakibatkan penurunan efisiensi *stripping*.



Gambar 22. Hubungan antara % TBP - Kerosen dengan efisiensi total.



Gambar 23. Hubungan antara % TBP - Kerosen dengan faktor pisah.

Gambar 22 menunjukkan hubungan % TBP - Kerosen dengan efisiensi total. Efisiensi total mengalami peningkatan pada pemakaian TBP - Kerosen 5 – 15%, tetapi pada pemakaian TBP - Kerosen diatas 15%, efisiensi total Ce mengalami penurunan dan efisiensi total Th hampir konstan. Berat unsur dalam FAi akan mengalami sedikit penurunan pada pemakaian TBP - Kerosen diatas 15%, sehingga menurunkan efisiensi total.

Pada pemakaian TBP - Kerosen 5 – 15%, FP Ce-Th baik pada waktu ekstraksi maupun *stripping* semakin besar, sehingga FP total Ce-Th juga semakin besar. Tetapi pada waktu pemakaian TBP - Kerosen diatas 15%, FP Ce-Th mengalami penurunan. Dari berbagai perhitungan di atas dapat diambil kesimpulan bahwa kondisi optimum pada pemakaian TBP - Kerosen 15%. Gambar 23 menunjukkan hubungan antara %TBP - Kerosen dengan FP Ce-Th

#### IV. KESIMPULAN

Dari data yang diperoleh dan dari hasil perhitungan dapat disimpulkan bahwa kondisi optimum dicapai pada penakaian SPAN - 80 sebanyak 3,5%, waktu emulsifikasi 15 menit dan pemakaian TBP – Kerosen sebesar 15%. Pada kondisi ini diperoleh efisiensi ekstraksi Ce = 84,54%, efisiensi *stripping* Ce =98,05 % dan efisiensi

total Ce = 82,85 %, efisiensi ekstraksi Th = 46,41%, efisiensi *stripping* Th =87,68 % dan efisiensi total Th = 40,69 %. FPekstraksi Ce – Th = 1,8216, FP*stripping* Ce – Th = 1,1177 dan FPtotal Ce – Th = 2,036. *Swelling ratio* 0% dan angka *creaming* 1,2%.

#### V. DAFTAR PUSTAKA

1. <http://energitoday.com/2012/10/03/indonesia-punya-cadangan-mineral-langka/>
2. Suyanti, (2007), "Pembuatan Cerium Hidroksida Dari Pasir Monasit" Proseding PPPN-PTAPB-Batan Yogyakarta.
3. Moris,B., (2006), Rare Earths. PIRSA Minerals-Mineral Resource Potential-Rare Earth Elements.htm.
4. Othman, N. dkk., (2006), Selective Emulsion Liquid Membrane Extraction of Silver From Liquid Photographic Waste Industries, Department of Chemical Engineering and Natural Resources Engineering, Universiti Teknologi Malaysia.
5. Yasser T.M. and Ahmed H.I., (2012), Extraction of copper from waste solution using liquid emulsion Membranes. *Jornal of Environmental Protection*, 3, 129-134
6. Kargari, A dkk, (2004), Role of *Emulsifier* in the Extraction of Gold (III) Ions from Aqueous Solutions Using the Emulsion Liquid Membrane Technique, *Desalination*, 162, 237 – 247
7. Whitehurst, R.J.,(2004), *Emulsifiers* in Food Technology. Blackwell Publishing, UK
8. Bjorkergren S. and Karimi R.F., (2012), A study oh the heavy metal extraction procees using Emulsion Liquid Membranes, Department of, Chemical Engineering, Division of Applied surface chemistry, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden
9. Gheorghe A, et.al., (2008), Emulsion Liquid Membran Stability, U.P.B. Sci. Bull., Series B. Vol. 70, No.3.

10. Park Y.Y., (2006), Development And Optimization Of Novel Emulsion Liquid Membranes Stabilized By Non Newtonian Conversion In Taylor – Couette Flow For Extraction Of Selected Organic And Metallic Contaminants, A Thesis Presented To The Academic Faculty, Georgia Institute of Technology.
11. Jinhma, W. and Xiujuan, Z., (2002), Swelling Determination of W/O/W Emulsion Liquid Membrane, *Jornal of Membrane Science*, 195, 185 - 201
12. Valenzuela F., et . al.,(2003), Influence Of Nonionic Surfactant Compound On Coupled Transport Of Copper (Ii) Through A Liquid Membrane, *J. Chil. Chem.Soc. v.48 n.1 Concepción mar. ISS N 0717-9707*
13. Sajjadi, S., (2006), Effect Of Mixing Protocol On Formation Of Fine Emulsion, *Chemical Engineering Science*, 61, 779 – 786.
14. Desouky, O.A.E, (2006), Liquid – Liquid Extraction Of Rare Earth Elements Frpm Sulfuric Acid Solutions, Submitted in accordance with the requirements of the degree of Ph.D, Department of Chemistry, University of Leed.
15. Schulz, W. W. dan Navratil, D. J, (1985), Bess Teresa (ed.), *Science AndTechnology of Tributyl Phosphat*. Volum II. Part B. Florida: CRC Press, Inc.
16. Mukhtari, B and Pourabdollah, K., (2013), Inclusion Extraction Of Alkali Metal By Emulsion Liquid Membranes And Nano Baskets Of P-Tert – Calix(4)Arene Bearing Di-[N(X) sulfonyl Carboxamide] and Di-(1-propoxy) In Ortho-Cone Conformation, *Bull. Korean Chem.Soc, Vol.33, No 5*
17. Welty, R. J, Wicks, E. C, Wilson, E. R; RorrerG.. (2004), *Dasar-Dasar Fenomena Transport*, Volum 3, Edisi ke-4, Terjemahan Gunawan Prasetyo, Erlangga, Jakarta
18. Mukhtari, B., et. al., (2013), Emulsion Liquid Membrane for Selective Extraction of Bismuth From Nitrate Medium, *Korean J.Chem.Eng., 30(7), 1458 – 1465*
19. Zou, Z. et. al., (2012), A Study on Stoichiometry of complexes of Tributyl Phosphate and Methyl Isobutyl Ketone with Lithium in the Presence of FeCl<sub>3</sub>, *Chinese Journal Chemical Engineering*, 20(1) 36-39
20. Teng T.T. et. al., (2013), Emulsion Liquid Membranes : Removal And Recovery Of Organic And Inorganic Ions, *Journal Membranes Sci. Technol*, 3-2.
21. Kiono, B.F.T., dan Mawarni, D.I., (2013), Kajian Eksperimental Kecepatan Pemisahan (Velocity *Creaming*) Biodisel/Gliserin Terhadap Konsentrasi Tetesan, *ROTASI – Vol 15, No 2, 1-11.*