

## PEMUNGUTAN KEMBALI Ce DARI Ce – TBP MEMAKAI ASAM OKSALAT

MV Purwani, R Subagiono dan Suyanti

Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan - BATAN

### ABSTRAK

PEMUNGUTAN KEMBALI Ce DARI Ce – TBP MEMAKAI ASAM OKSALAT. Telah dilakukan pemungutan kembali atau stripping Ce dari Ce – TBP hasil olah pasir monasit memakai asam oksalat. Ce – TBP merupakan fasa organik dan asam oksalat merupakan fasa air sekaligus sebagai senyawa yang kuat untuk mengendapkan logam. Hasil stripping merupakan endapan Ce - oksalat. Parameter yang berpengaruh adalah kadar asam oksalat, perbandingan volume Ce-TBP dengan asam oksalat, waktu dan kecepatan stripping. Pada stripping 25 ml Ce – TBP memakai asam oksalat, kondisi optimum dicapai pada pemakaian asam oksalat 5%, perbandingan Ce – TBP : asam oksalat 5% = 1 : 1, waktu stripping 7,5 menit dan kecepatan stripping 150 rpm. Pada kondisi ini diperoleh efisiensi stripping 100%.

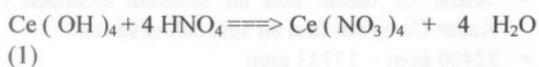
### ABSTRACT

RECOVERY Ce FROM Ce – TBP USED OXALIC ACID. Recovery or stripping Ce from Ce – TBP product of monazite sand used oxalic acid. Ce – TBP as organic phase and oxalic acid as aqueous phase and as strong precipitant compound to precipitate metal element. The stripping product as Ce – oxalic precipitate. The influence parametre were percentage of oxalic acid, volume ratio of Ce-TBP with oxalic acid, time and rate of stripping. At stripping of 25 ml Ce – TBP used oxalic acid, the optimum condition were achieve at using 5% oxalic acid, volume ratio of Ce – TBP : 5% oxalic acid = 1 : 1, time of stripping 7,5 minute and rate of stripping 150 rpm. At the optimum condition was obtained the recovery efficiency was 100%.

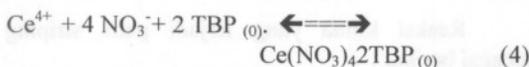
### PENDAHULUAN

Senyawa Ce – TBP (Serium – Tri Butil Fosfat) merupakan senyawa organik hasil ekstraksi Ce dalam asam nitrat memakai TBP. Ekstraksi Ce dilakukan untuk pemisahan dan pemurnian Ce dari unsur lain, yang terikut dalam pasir monasit sebagai bahan baku alam yang mengandung Ce. Konsentrat Ce hasil olah pasir monasit berupa padatan  $Ce(OH)_4$  dan  $Ce(NO_3)_4$ . Supaya Ce dapat diekstraksi memakai TBP, konsentrat dilarutkan ke dalam  $HNO_3$ .

Reaksi pelarutan Ce dalam  $HNO_3$  adalah sebagai berikut :



Menurut HANSON,  $C^{(7)}$  dan BENEDICT, reaksi yang terjadi antara logam dengan TBP pada keasaman rendah mengikuti reaksi sebagai berikut :



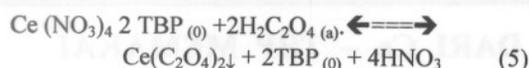
(a) = fasa air, (o) = fasa organik

Untuk memungut kembali Ce dari senyawa kompleks dilakukan reekstraksi atau stripping atau dengan cara distilasi. Pemungutan kembali atau perubahan Ce dari fasa organik sangat penting, karena untuk proses selanjutnya maupun untuk digunakan secara langsung pada umumnya dalam bentuk senyawa anorganik. Stripping merupakan proses pengambilan kembali *solute* dalam fasa organik ke dalam fasa air atau fasa stripping. Pada penelitian ini dilakukan stripping Ce dari  $Ce(NO_3)_4 \cdot 2 TBP(o)$  memakai asam oksalat encer.

Pemakaian asam oksalat bertujuan untuk mengambil seluruh unsur Ce yang dalam fasa organik sehingga fasa organik dapat dipakai kembali untuk ekstraksi berikutnya. Asam oksalat ( $H_2C_2O_4$ ) merupakan senyawa pengendap yang kuat, sehingga sekaligus diperoleh hasil berupa padatan yang langsung dapat digunakan sebagai bahan baku produk yang lain. Disamping itu  $H_2C_2O_4$  merupakan senyawa yang mudah didapat, murah dan aman.

Solute dalam fasa organik akan berpindah ke fasa stripping atau oksalat karena peristiwa difusi dan peristiwa kimia.

Reaksi kimia yang terjadi pada stripping sebagai berikut :



Untuk kesempurnaan reaksi dibutuhkan jumlah mole oksalat dan waktu reaksi yang cukup. Oleh karena itu parameter yang dipelajari untuk memenuhi kebutuhan oksalat adalah kadar oksalat dan perbandingan Ce-TBP sebagai fasa organik dengan asam oksalat sebagai fasa striping. Untuk mempercepat terjadinya difusi dilakukan pengadukan.

Keberhasilan proses dapat dilihat dari besarnya efisiensi yang dapat dihitung dengan rumus :

$$\text{Efisiensi Striping} = \left( \frac{\text{Berat Ce dalam Fo}}{\text{Berat Ce dalam FS}} \right) \times 100 \% \quad (6)$$

FO = fasa organik ( TBP dalam kerosen )

FS = fasa striping (  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  )

## TATA KERJA

### Bahan

Serium hidroksida hasil olah pasir monasit,  $\text{HNO}_3$  pekat teknis, kerosen buatan Fisher, TBP buatan Merek,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , air suling, kertas kering.

### Alat

Beker gelas, pengaduk merek IKA WERK, corong pisah, gelas ukur, timbangan, almari asam, erlenmeyer, oven, spektrometer pendar sinar - X.

### Cara Kerja

#### Pembuatan umpan untuk striping

Seratus gram  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  dilarutkan ke dalam 1000 ml  $\text{HNO}_3$  7 M panas. Setelah dingin,  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  yang tidak larut disaring. Larutan dianalisis memakai spektrometer pendar sinar- X. Larutan atau fasa air diekstraksi dengan 15% TBP-Kerosen (fasa organik) sebanyak 1000 ml selama 15 menit. Setelah selesai fasa air dan fasa organik dipisahkan. Fasa air dianalisis kembali memakai spektrometer pendar sinar- X. Selisih kadar Ce dalam fasa air sebelum dan sesudah ekstraksi adalah Ce

#### Pengaruh kadar atau % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Lima puluh mililiter Ce-TBP sebagai fasa organik ( FO ) ditambah dengan 50 ml  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( FS ) yang divariasi kadarnya 1, 2, 3, 4, 5 dan 6%. Kemudian dilakukan pengadukan dengan kecepatan 500 rpm. Setelah waktu 5 menit, antara FS dan FO dipisahkan.. Endapan yang terbentuk dalam FS disaring, dikeringkan., ditimbang dan dianalisa dengan spektrometer pendar sinar - X.

#### Pengaruh perbandingan Ce - TBP ( FO ) dengan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ( FS )

Limapuluh mililiter Ce-TBP sebagai fasa organik (FO) ditambah  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (FS) yang kadarnya optimum dengan perbandingan volume FO : FS = 1:0,5, 1:1, 1:1,5, 1:2, dan 1:2,5. Kemudian dilakukan pengadukan dengan kecepatan 500 rpm. Setelah waktu 5 menit, antara FS dan FO dipisahkan.. Endapan yang terbentuk dalam FS disaring, dikeringkan., ditimbang dan dianalisa dengan spektrometer pendar sinar - X.

#### Pengaruh waktu pengadukan

Lima mililiter Ce-TBP sebagai fasa organik (FO) ditambah dengan 50 ml  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (FS) yang kadar dan perbandingan FO : FS optimum Kemudian dilakukan pengadukan dengan kecepatan 500 rpm. Waktu pengadukan divariasi 2,5, 5, 7,5, 10 dan 12,5 menit, antara FS dan FO dipisahkan.. Endapan yang terbentuk dalam FS disaring, dikeringkan., ditimbang dan dianalisa dengan spektrometer pendar sinar - X..

#### Pengaruh kecepatan pengadukan

Lima mililiter Ce-TBP sebagai fasa organik (FO) ditambah dengan 50 ml  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (FS) yang kadar. perbandingan FO : FS dan waktu pengadukannya optimum. Kemudian dilakukan pengadukan dengan kecepatan 100, 200, 300, 400 dan 500 rpm. Setelah selesai, antara FS dan FO dipisahkan.. Endapan yang terbentuk dalam FS disaring, dikeringkan., ditimbang dan dianalisa dengan spektrometer pendar sinar - X..

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Umpan merupakan hasil ekstraksi Ce memakai TBP Kadar Ce dalam fasa air sebelum ekstraksi memakai TBP = 22400 ppm

Kadar Ce dalam fasa air sesudah ekstraksi memakai TBP = 17733 ppm

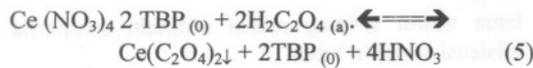
Umpan untuk striping = Kadar Ce dalam dalam TBP atau fasa organik

$$\begin{aligned} &= \text{Kadar Ce dalam fasa air sebelum ekstraksi} - \\ &\quad \text{Kadar Ce dalam fasa air sesudah ekstraksi} \\ &= 22400 \text{ ppm} - 17733 \text{ ppm} \\ &= 4667 \text{ ppm} \end{aligned}$$

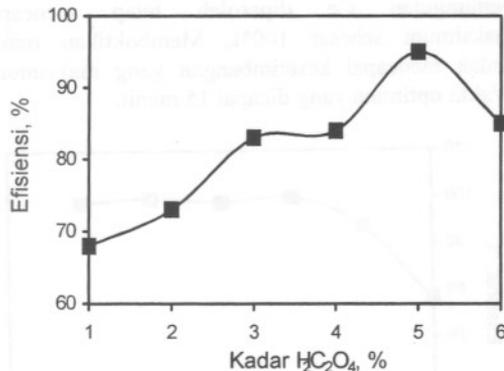
#### Pengaruh kadar atau % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(Volume Ce - TBP = umpan = 50 mL. volume Ce - TBP : volume  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  = 1 : 1, kecepatan pengadukan atau striping = 200 rpm, waktu pengadukan atau striping = 10 menit }

Reaksi kimia yang terjadi pada striping sebagai berikut :



Dari persamaan reaksi diatas, sangat jelas dibutuhkan jumlah mole oksalat yang cukup untuk kesempurnaan reaksi. Semakin banyak  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  yang dipakai, reaksi yang terjadi semakin sempurna. Dengan demikian efisiensi pengambilan Ce juga semakin meningkat.



**Gambar 1.** Hubungan antara kadar  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  dengan efisiensi pemungutan Ce

Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa pada pemakaian  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  dari 1 sampai 5%, efisiensi pemungutan Ce meningkat dari sekitar 65% menjadi 95%. Setelah pemakaian  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  sebesar 6%, efisiensi pemungutan Ce agak menurun. Keadaan ini dapat dijelaskan dengan teori perpindahan massa pada multifasa.

Pada sistem biner kecepatan perpindahan massa molal yang diikuti reaksi kimia mengikuti Hukum Fick yang kedua bahwa :

Perpindahan molekuler = Akumulasi + kecepatan reaksi

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} + r \quad (6)$$

$D_A$  = koefisien difusi,

$C_A$  = konsentrasi reaktan. (solut).

$z$  = jarak mole yang akan mendifusi dari fasa satu

ke fasa yang lain

$t$  = waktu

$r$  = kecepatan reaksi

Dari rumus diatas pada ruas kanan, dibutuhkan parameter kimia supaya kecepatan reaksi mencapai maksimum. Pada ruas kiri menunjukkan bahwa perpindahan massa didorong oleh besarnya koefisien difusi atau difusivitas.

Besarnya koefisien difusi dirumuskan oleh Stokes dan Einstein :

$$D_{AB} = kT / 6\pi r_A \mu_B$$

$D_{AB}$  = difusivitas A ke B

$k$  = konstante Boltzman

$T$  = suhu

$r_A$  = jari-jari

$\mu_B$  = viskositas B

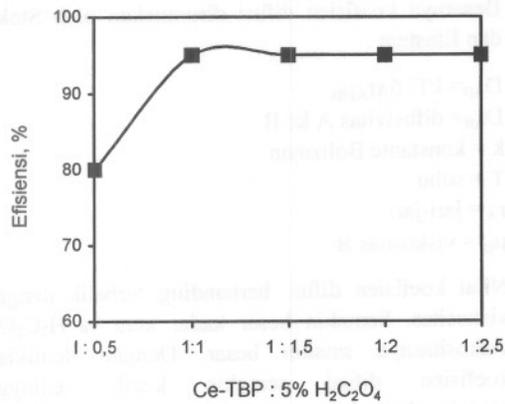
Nilai koefisien difusi berbanding terbalik dengan viskositas. Semakin besar kadar atau %  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , viskositasnya semakin besar. Dengan demikian koefisien difusi semakin kecil, sehingga menghambat laju perpindahan massa. Terjadi kompetisi antara laju difusi dan kecepatan reaksi kimia. Efisiensi pemungutan Ce menjadi agak menurun pada pemakaian 6%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , karena difusi yang lambat menghambat perpindahan massa ke  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Dapat diambil kesimpulan bahwa pemakaian  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  yang optimum sebesar 5%.

#### Pengaruh perbandingan fasa organik dan fasa stripping

(Volume Ce - TBP = umpan = 50 mL, kadar  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  = 5%, kecepatan pengadukan atau stripping = 200 rpm, waktu pengadukan atau stripping = 10 menit )

Karena efisiensi pemungutan Ce belum maksimal, untuk meningkatkan efisiensi diteliti parameter perbandingan volume fasa organik atau Ce - TBP dengan fasa stripping atau 5%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Ini dilakukan karena untuk meningkatkan jumlah mole oksalat yang cukup untuk reaksi dengan Ce sudah tidak mungkin dipenuhi dengan meningkatkan kadar oksalat. Dengan menambah jumlah volume 5%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  akan diperoleh jumlah mole oksalat yang lebih besar.

Pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa pada pemakaian perbandingan Ce - TBP dengan 5%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1 : 1, efisiensi pemungutan Ce lebih besar dibandingkan pemakaian perbandingan Ce - TBP dengan 5%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1 : 1. Tetapi pada pemakaian perbandingan Ce - TBP dengan 5%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1 : 1,5 sampai 1 : 2,5, efisiensi pemungutan Ce sudah hampir konstan, karena jumlah mole oksalat yang dibutuhkan sudah mencukupi. Dapat disimpulkan bahwa pemakaian perbandingan Ce - TBP dengan 5%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1 : 1, efisiensi pemungutan Ce sudah optimum.



**Gambar 2. Hubungan antara volume Ce – TBP : volume 5% H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dengan efisiensi pemugutan Ce**

#### Pengaruh waktu pengadukan atau striping.

(Volume Ce – TBP = umpan = 50 mL.  
volume Ce – TBP : volume 5% H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 1 :1,  
kecepatan pengadukan atau striping = 200 rpm)

Terjadinya reaksi dan terbentuknya hasil reaksi diperlukan waktu yang cukup agar reaksi dan hasil reaksi yang diperoleh maksimal. Kecepatan reaksi berkurangnya reaktan atau bertambahnya hasil reaksi secara matematis yang sederhana dapat dirumuskan :

$$r = k C_A^n = - d C_A / dt \quad (\text{dari ruas kiri persamaan 6}) \quad (7)$$

$$k C_A^n = - d C_A / dt \quad (8)$$

$$d C_A / C_A^n = - k dt \quad (9)$$

$$[1 / (n-1)] \{ [1 / C_A^{(n-1)}] - [1 / C_{A0}^{(n-1)}] \} = kt \quad (10)$$

$r$  = kecepatan reaksi mol yang terbentuk per satuan waktu

$C_A$  = mol A sesudah bereaksi

$C_{A0}$  = mol A mula = mula (sebelum bereaksi)

$k$  = konstante kecepatan reaksi

$t$  = waktu reaksi

$n$  = orde reaksi

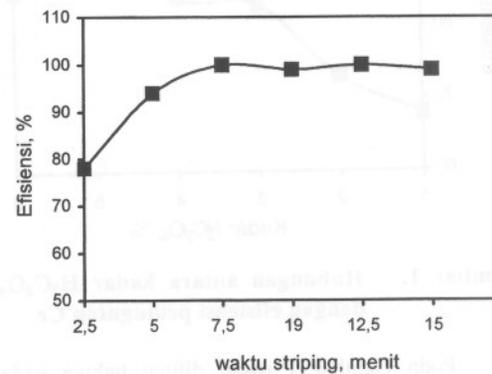
Seandainya reaksi yang berlangsung orde satu maka dengan pengintegrasian persamaan 10 akan diperoleh persamaan  $C^A = C_{A0} \cdot e^{-kt}$  untuk reaktan. Jika digambarkan hubungan antara waktu dan mol yang tersisa akan membentuk garis asimtotis kebawah. Dengan demikian untuk produk akan diperoleh hubungan yang membentuk garis asimtotis ke atas.

Jika persamaan tersebut untuk hasil reaksi C maka  $C_C = C_A = C_{A0} - A$  yang bereaksi

Dari persamaan tersebut untuk kesempurnaan reaksi sangat dipengaruhi oleh waktu reaksi. Semakin

lama waktu striping reaksi semakin sempurna, efisiensi semakin besar.

Pada Gambar 3 menunjukkan bahwa pada waktu striping 10 menit, efisiensi pemugutan Ce 95%, sedang pada waktu striping 5 menit diperoleh efisiensi pemugutan Ce lebih kecil sekitar 85%. Pada waktu striping 15 menit diperoleh efisiensi pemugutan Ce lebih besar yaitu mencapai maksimum sebesar 100%. Dengan demikian penambah waktu striping 20 - 25 menit, efisiensi pemugutan Ce diperoleh tetap mencapai maksimum sebesar 100%, Membuktikan reaksi sudah mencapai kesetimbangan yang maksimum. Waktu optimum yang dicapai 15 menit.



**Gambar 3. Hubungan antara waktu striping dengan efisiensi pemugutan Ce**

#### Pengaruh kecepatan pengadukan atau striping.

Parameter kecepatan striping penting mengetahui kecepatan yang optimum. Dilihat dari sisi pengaruh difusi, laju difusi =  $D_A \partial^2 C_A / \partial z^2$  (dari persamaan 6) dimana  $z$  adalah jarak atau lebar yang ditempuh oleh unsur atau senyawa yang akan mendifusi dari fasa organik atau sebaliknya. Semakin lebar  $z$ , difusi semakin lambat. Untuk memperpendek  $z$ , dilakukan pengadukan yang semakin cepat.

Dilihat sisi reaksi kimia,  $r = k C_A^n = - d C_A / dt$  (dari persamaan 6),

$k$  = konstante kecepatan reaksi harganya menurut Arrhenius  $k = A e^{-E/RT}$ .

$A$  = jumlah luas tumbukan

$E$  = energi aktivasi

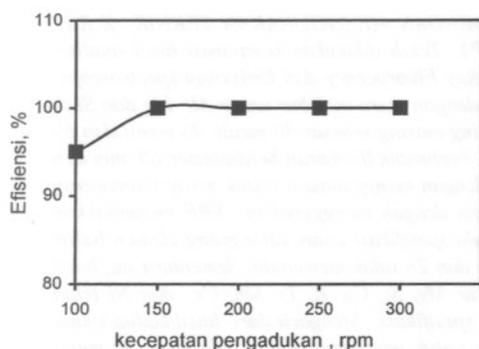
$T$  = suhu

$R$  = tetapan gas ideal

Berdasar teori tumbukan :  $r = fs$  dimana  $f$  = faktor tumbukan dan  $s$  = jumlah tumbukan mole yang bereaksi per satuan waktu. Baik  $A$  dan  $f$  sangat

dipengaruhi oleh kecepatan pengadukan, makin cepat pengadukan reaksi semakin sempurna.

Pada Gambar 4 dapat dilihat bahwa dengan pengadukan 100 rpm, efisiensi pemungutan Ce sebesar 95%. Mulai pengadukan 150 rpm sampai 300 rpm, efisiensi pemungutan Ce mencapai maksimum sebesar 100%. Dapat disimpulkan bahwa kecepatan pengadukan yang optimum 150 rpm.



Gambar 4. Hubungan antara kecepatan pengadukan dengan efisiensi pemungutan Ce

## KESIMPULAN

Pada stripping 25 mL Ce – TBP memakai asam oksalat, kondisi optimum dicapai pada pemakaian asam oksalat 5%, perbandingan Ce – TBP = 1 : 1, waktu stripping 7,5 menit dan kecepatan stripping 150 rpm. Pada kondisi ini diperoleh efisiensi stripping 100%.

## DAFTAR PUSTAKA

1. PRAKASH, S., *Advanced Chemistry of Rare Earth*, S.Chand and Co., PVT, New Delhi, (1975).
2. LADDA, G.S., dan DEGALLESAN, T.N., *Transport Phenomena in Liquid Extraction*, Mc-Graw Hill Publshing, Co., LTD., New York, (1976).
3. ISHIMORI, T., dan NAKAMOTO, E., "Data of Inorganic Solven Extraction", JAERI, 1047, (1963).
4. HANSON, C., *Recent Advances in Liquid – Liquid Extraction*, Pergamon Press, Oxford, New York, First Edition, (1971).
5. BENEDICT, M., PIGFORD, T.H. and LEVI, H.W., "Nuclear Chemical Engineering", 2<sup>nd</sup>, Mc-Graw Hill Book Company, New York (1981).
6. LEVENSPIEL, O., *Chemical Reaction Engineering*, second edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, (1972)
7. BARGHUSEN, J.J., and SMUTZ, M., *Processing of Monazite Sand*, Ames Laboratory, Iowa States College Ames, Iowa ( 1958 )
8. GEANKOPLIS, C.J., " *Transport Processes And Operation* ", 2<sup>nd</sup>, Allyn and Bacon, Inc., Boston, London, Sydney, Toronto, (1983).
9. LONG, J.T., *Engineering For Nuclear Fuel Reprocessing*, American Nuclear Society, 555 N, Kensington Ave, La Grange Park, USA, (1978)
10. TIPTON, CR., *Reactor Hand Book*, vol.1, 2<sup>nd</sup>, Betelle Memorial Institute, (1967)

## TANYA JAWAB

### Sukirno

- Berapa konsentrasi Ce dalam umpan, dan berapa konsentrasi hasil yang didapat dalam hasil. Bila konsentrasi dalam umpan kontinyu sangat kecil bila ditinjau dari segi ekonomis.
- Pada Gambar 3, pada menit 2,5 telah mencapai efisiensi stripping dan pada menit hampir mencapai 100%. Sebenarnya cukup waktu akan tetapi masih diteruskan ke menit 15, kenapa tidak dihentikan pada menit 7,5 saja.

### MV Purwani

- Konsentrasi/ kadar Ce dalam umpan 4667 ppm kadar Ce dalam hasil terbaik adalah 4667 (hampir 100%). Kondisi optimum yang telah dicapai pada penelitian ini sudah diaplikasikan untuk kapasitas besar (umpan hasil ekstraksi 500 gram Ce hidroksida dalam 500 mL HNO<sub>3</sub>). Lihat pada makalah Pengaruh HNO<sub>3</sub> dan Tingkat Ekstraksi pada Peningkatan Ce dalam Konsentrat Ceri Hidroksida memakai TBP.
- Untuk memantapkan hasil dicoba waktu penelitian >7,5 menit. Dilihat apakah mempunyai kecenderungan turun apa naik. Ternyata setelah 7,5 menit hasil tidak turun. Untuk proses selanjutnya dengan kapasitas lebih besar bisa dipakai waktu 7,5 menit sehingga kondisi waktu optimum.