

**MEKANISME TRANSPORT LANTANUM MELALUI MEMBRAN CAIR  
BERPENDUKUNG (SLM) DENGAN SENYAWA PENGEMBAN  
CAMPURAN TRIBUTYL PHOSPHATE (TBP) DAN  
DI(2 ETYL HEXYL) PHOSPHORIC ACID (D2EHPA)**

M.C Djunaidi \*, Buchari \*\*

\*Jurusan Kimia Universitas Diponegoro

\*\* Jurusan Kimia Institut Teknologi Bandung

**ABSTRAK**

Telah dilakukan penelitian tentang mekanisme transpor logam lantanum melalui membran cair berpendukung (SLM). Sebagai membran pendukung digunakan politetrafluoroetilen (PTFE) yang diaktifkan dengan cara merendamnya dalam campuran senyawa pengemban asam di-2-etilheksilfosfat (D2EHPA) dan tributilfosfat (TBP) dengan pelarut kerosene. Efek sinergi antara kedua senyawa pengemban tersebut dipelajari dengan SLM. Pemantauan konsentrasi logam lantanum di fasa air dilakukan secara spektrofotometri UV-Vis dengan menggunakan natrium alizarin sulfonat (NAS) sebagai senyawa pembentuk warna dan diukur pada panjang gelombang 528 nm. Transpor melalui SLM dipengaruhi oleh gradien konsentrasi, yaitu pH, kekuatan ion, serta senyawa pengemban. Transpor logam lantanum dengan senyawa D2EHPA memperlihatkan keterlibatan ion hidrogen, dan tidak untuk ion nitrat. Hal ini berlawanan dengan TBP. Sedangkan transpor dengan campuran kedua pengemban (perbandingan 0,2 M TBP : 0,8 M D2EHPA) memperlihatkan sifat seperti komponen utamanya (D2EHPA). Senyawa pengemban campuran TBP-D2EHPA memberikan efek sinergi dengan bertambahnya fraksi mol D2EHPA.

Kata Kunci : Mekanisme Transport, Lantanum, SLM, Senyawa Pengemban

**MECHANISM TRANSPORT OF LANTHANUM THROUGH SUPPORTED  
LIQUID MEMBRAN (SLM) BY DI 2-ETHYLHEXIL PHOSPHORIC ACID  
(D2EHPA) AND TRIBUTYL PHOSPHATE (TBP) AS CARRIER**

**ABSTRACT**

Transport mechanism of lanthanum through supported liquid membrane (SLM) has been studied. Polytetrafluoroethylene (PTFE) was used as a supported membrane which was activated by immersing in a mixture of TBP (tributylphosphate) and D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid) by kerosene solvent. Synergy effect between two carrier (TBP and D2EHPA) was studied by SLM. Determination of lanthanum concentration was carried out by spectrophotometry with NAS (sodium alizarin sulfonat) as colouring reagent. Absorbance of the solution was determined at 528 nm. Transport through SLM was influenced by gradient of concentration, that is, pH, ionic strength, and carrier compound. Carrier D2EHPA in lanthanum transport showed that hydrogen ion was involved, while nitrate ion was not. Mixture of them (with ratio 0,2 M TBP : 0,8 M D2EHPA) showed that the transport characteristic followed the main component (D2EHPA). Mix compound of TBP-D2EHPA gave synergy effect with improve of fraction with mol D2EHPA.

Key Words : Transport mechanism, Lantanum, SLM, Carrier.

## PENDAHULUAN

Logam Tanah Jarang (REE) mempunyai posisi penting dengan berkembangnya material yang berfungsi sebagai super dan semi konduktor, magnet permanen dan bahan fluoresensi. Pemisahan antar logam tanah jarang sulit dilakukan karena kemiripan sifat fisis dan kimianya sehingga perlu pengembangan metode pemisahan. Sejumlah laporan tentang pemisahan logam tanah jarang yang efektif telah dipublikasikan. Salah satu metode pemisahan adalah Membran Cair Berpendukung (SLM) yang menggabungkan ekstraksi dan recovery dalam satu unit<sup>1</sup>

Transport logam melalui SLM dianggap kombinasi dari proses ekstraksi dan stripping. Tahap difusi dan reaksi kimia memainkan peranan penting dalam proses transport SLM<sup>2</sup>.

SLM menggunakan membran berpori yang diisi (impregnated) dengan pengemban pengompleks untuk memisahkan fasa umpan dan penerima, merupakan satu dari jenis membran cair yang mudah dilakukan. Ini telah digunakan tidak hanya untuk studi transport, tapi juga studi pemisahan multi komponen<sup>1</sup>.

Membran cair telah dikembangkan dan dipelajari untuk pemisahan logam toksik atau logam bernilai termasuk Logam Tanah Jarang. Teknik ini berdasar pada proses distribusi cair-cair, yang dilakukan dengan menggunakan agen pengekstrak seperti senyawa pengemban (carrier) dalam transport berfasilitas. Untuk ekstraksi pelarut REE, reagen-reagen yang mempunyai sifat yang berbeda digunakan, ya-

itu ekstraktan pensolvasi seperti Tri-n-butylphosphate (TBP) yang digunakan untuk memperoleh REE dari media nitrat, ekstraktan penukar kation termasuk asam organophosporat, fosfonat dan asam fosfonat atau asam karboksilat dan ekstraktan penukar anion seperti garam ammonium kuarterner. Dari sejumlah besar reagen pengekstrak ini, organophosporat adalah salah satu yang banyak dipelajari untuk ekstraksi REE, khususnya Di-2-etilheksilphosphoric acid (D2EHPA)<sup>3,4</sup>.

Penggunaan ekstraktan campuran yang diharapkan menambah ekstraksi (mempunyai efek sinergis) sampai saat ini masih banyak dikaji. Healy melaporkan ekstraksi sinergi (ekstraksi pelarut) uranium (VI), thorium, lanthanida (III), actinida (III) dan alkali tanah dengan HTTA-TBP, HTTA-TBPO dan HTTA-TPP; (TPP adalah triphenyl phosphate)<sup>5</sup>.

Sedangkan ekstraksi logam tanah jarang dengan metode SLM telah diteliti efek sinergis dari campuran ekstraktan seperti TBP-TOPO, TBP-D2EHPA, TOPO-D2EHPA dengan hasil yang memberikan efek sinergi terbesar adalah campuran TBP-D2EHPA<sup>1</sup>.

Pada penelitian ini akan dipelajari mekanisme transport La melalui SLM dengan senyawa pengemban campuran TBP dan D2EHPA.

## EKSPERIMEN

Larutan stok 1000 ppm La (III) dalam 1ml HNO<sub>3</sub> p dibuat dengan melarutkan La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck) dengan max. 0,0005% Ca.



Bahan-bahan yang digunakan berderajat pro analysis (pa.), D2EHPA (SIGMA) dengan kemurnian 95% dan TBP dibuat oleh Aldrich. Larutan stok D2EHPA dibuat dalam kerosene, yang didestilasi dari minyak tanah dengan fraksi 200-220°C (sebelumnya minyak tanah diekstrak untuk meniadakan senyawa aromatiknnya dengan  $H_2SO_4$ ).

Larutan umpan 100 ppm dibuat dari larutan induk dan keasaman diatur dengan asam nitrat dan natrium hidroksida encer. Kekuatan ion dipertahankan konstan pada 0,1(H,Na)NO<sub>3</sub> (kecuali pada penentuan pengaruh kekuatan ion). Larutan penerima digunakan larutan asam nitrat 0,1 mol/l. Membran pendukung digunakan membran poros Politetrafluoroethylene (PTFE) merk Whatman, dengan tebal 125 µm, berdiameter 47 mm, berukuran pori 0,45 µm, dengan porositas 74%. pH larutan diatur dengan pH meter Orion model 420A. Pengukuran La dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-VIS Beckman DU series 7500. Sel permeasi yang digunakan mempunyai kapasitas masing-masing 100 ml. Dua chamber (fasa umpan dan penerima) diputar secara sinkron pada 550 rpm.

Dalam penelitian ini, dipelajari efek gradien konsentrasi (pH, kekuatan ion/salting out), serta konsentrasi senyawa pengemban. Pada saat mempelajari pengaruh pH (1-5) dan kekuatan ion fasa umpan, senyawa pengemban yang digunakan adalah campuran TBP dan D2EHPA dengan perbandingan 0,2 M : 0,8 M.

Sedangkan pada saat mempelajari pengaruh senyawa pengemban dengan SLM

yang dipelajari adalah campuran TBP-D2EHPA dalam berbagai perbandingan dengan molaritas totalnya satu. Sedangkan pengaruh total konsentrasi senyawa pengemban, senyawa pengemban yang digunakan adalah TBP-D2EHPA dengan perbandingan 1:4.

Sebelum digunakan, membran PTFE direndam dalam larutan pengemban selama dua jam. Proses transport diikuti dengan mengamati perubahan konsentrasi La(III) dalam fasa umpan dan penerima setiap 60 menit (satu jam) hingga menit ke 300, dengan melakukan pengadukan terhadap fasa umpan dan penerima secara sinkron pada kecepatan sekitar 550 rpm.

Konsentrasi La(III) ditentukan secara relatif terhadap konsentrasi mula-mula dengan mengukur konsentrasi masing-masing logam yang masih tinggal dalam fasa umpan setiap waktu 60 menit. Pengukuran konsentrasi La(III) dilakukan dengan UV Visibel \* Beckman DU series 7500 pada panjang gelombang 528nm. Hasil pengukuran sebagian besar ditampilkan dalam tabel dan grafik dengan mengalurkan % transport difasa umpan terhadap variabel yang diukur.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

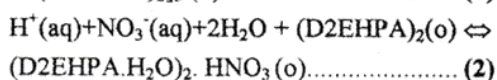
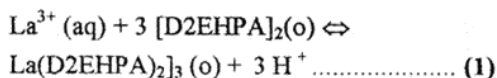
### 1. Pengaruh pH umpan Terhadap % Transport

Pengaruh pH larutan umpan terhadap transport La adalah tidak linier dengan kenaikan pH. Seperti yang tampak pada Tabel 1. pada pH 1 dimana kelimpahan ion Hidrogen besar, transport yang terjadi sangat kecil. Transport yang terjadi cukup berarti, dimulai pada pH fasa umpan

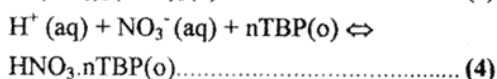
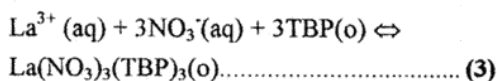
2 sampai 5, dengan transport optimum terjadi pada pH 3.

Pada transport yang dibantu oleh pengemban peranan pH sangat penting, karena dalam sistem ion tanding, ion hidrogen pada fasa penerima akan berperan sebagai pengganti ion logam (lantanum) berikatan dengan senyawa pengemban kemudian dilepaskan ke fasa umpan sebagai pengganti ion lantanum (persamaan 1). Hal ini dibuktikan dengan turunnya konsentrasi ion lantanum di fasa umpan, sebaliknya di fasa penerima menjadi naik (tabel. 1), serta naiknya konsentrasi ion hidrogen (turunnya pH) di fasa umpan (tabel. 2). Pada pH 1 tidak terjadi transport, hal ini terjadi karena tidak ada gradien pH yang dapat digunakan sebagai gaya dorong (driving force), sehingga tidak terjadi perbedaan Kd larutan umpan dan penerima. Pada pH 3 terjadi perbedaan Kd larutan umpan dan Kd fasa penerima yang optimal sehingga, pada pH ini transpor paling efisien. Pada pH diatas 3 (pH 4 dan 5) menyebabkan juga transport  $\text{HNO}_3$  sesuai persamaan 2 dan 4 dari fasa penerima ke fasa umpan.

Reaksi <sup>6</sup>:



Reaksi <sup>7</sup>:



Pada pH di atas 5 kemungkinan terjadi endapan cukup besar mengingat Ksp hidroksida La sangat kecil ( $\text{pKsp La}(\text{OH})_3 = 21.0$ ) <sup>10</sup>

Tabel.1. Data Pengaruh pH Fasa Umpan Terhadap % Transport Lantanum pada t = 300 menit

PH	% Transport La	
	Fasa Umpan ke Membran	Fasa Membran ke Penerima
1	4.5	3.8
2	66.1	42.9
3	82.4	69.9
4	68.6	34.5
5	74.8	45.5

Tabel .2.Data Perubahan pH difasa umpan.

PH awal	pH akhir
1	0,0983
2	1.88
3	1.708
4	2.85
5	2,72

## 2. Pengaruh Komposisi Senyawa Pengemban

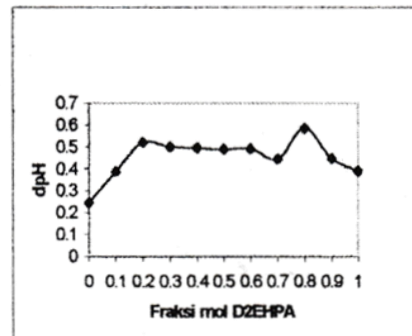
PH larutan fasa umpan dibuat 2, 3, dan 5. Dari tabel 3 tampak jelas bahwa pada ketiga pH larutan fasa umpan memberikan pola transport yang relatif sama, D2EHPA mempunyai kemampuan ekstraktan terhadap ion lantanum yang jauh lebih baik daripada TBP, hal ini selain sifat D2EHPA yang lebih cenderung sebagai ekstraktan kelat<sup>6</sup> (mengkelatkan logam yang diekstrak), keunggulan lainnya adalah kemampuannya dalam mensolvasi

kelat yang terbentuk ke fasa organik. Dari tabel 3 terlihat juga dengan penambahan fraksi mol D2EHPA terjadi kenaikan transport yang cukup berarti. Kenaikan transport ini memperlihatkan efek sinergis dimulai pada perbandingan TBP: D2EHPA 0,7 M:0,3M dan mencapai optimum pada perbandingan 0,5 M:0,5 M dan 0,2 M:0,8 M. Pada komposisi di bawah 0,7 M:0,3 M daerah koordinat lantanum bebas sebagian besar masih ditempati oleh air atau nitrat sehingga transport yang terjadi kecil. Pada komposisi 0,7 M:0,3 M, kemungkinan mulai terbentuk kompleks dengan ligan jenuh dan jumlahnya mencapai maksimum pada perbandingan 0,5 M:0,5 M dan 0,2 M:0,8 M. Demikian juga bila ditinjau dari hidrofobitasnya<sup>11</sup>. Efek sinergis ini semakin terlihat jika dialurkan garis yang melewati titik-titik tadi. Dari persamaan garis yang didapatkan dapat digunakan untuk memperkirakan % transport yang diperoleh jika menggunakan komposisi senyawa pengemban tertentu. Hasil yang tidak beraturan, lebih disebabkan oleh karakteristik PTFE yang tidak seragam. Oleh sebab itu dibuat persamaan garis yang menghubungkan titik-titik diatas. Pemilihan persamaan garis dengan orde enam ditentukan dengan Metode Newton

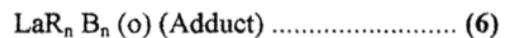
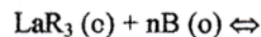
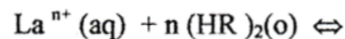
Dari tabel 3, terlihat tidak terdapat perbedaan yang signifikan antara data eksperimen dengan data yang dihitung dari persamaan garis yang diperoleh.

Pada campuran TBP-D2EHPA yang dilakukan dengan SLM terjadi penurunan pH yang cukup signifikan di fasa umpan dengan bertambahnya konsentrasi

D2EHPA. Polanya mengikuti pola transport yang terjadi. Hal ini bisa dijelaskan, bahwa jika reaksi sinergi mengikuti persamaan 5 dan 6 di bawah ini, yang terjadi dalam dua tahap, maka konsumsi ion hidrogen mengikuti konsentrasi D2EHPA, semakin tinggi konsentrasi D2EHPA dalam campuran, semakin tinggi ion hidrogen yang digunakan seperti terlihat pada Gambar 1 dibawah ini.



Gb. 1. Kurva Hubungan Fraksi Mol D2EHPA pada campuran TBP-D2EHPA dengan penurunan pH (dpH) pada SLM pada pH 3.



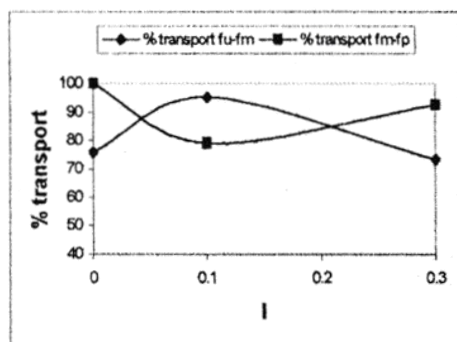
### 3. Pengaruh Konsentrasi Total Senyawa Pengemban.

Dari tabel 5 terlihat bahwa semakin besar konsentrasi total senyawa pengemban ternyata semakin menurunkan transport. Pada konsentrasi total 0,5 M transport yang terjadi optimal yaitu 95,2 %. Hal ini sesuai Persamaan Stokes-Einstein dimana difusi berbanding terbalik dengan viskositas<sup>12</sup>.



#### 4. Pengaruh kekuatan inti pada fasa umpan.

Yang dimaksud dengan kekuatan ion adalah banyaknya ion yang terdapat dalam fasa umpan. Dari gambar 2 terlihat bahwa pada  $I = 0,1$  ( $H,Na$ ) $NO_3$  memperlihatkan transport optimum dan dengan naiknya  $I$  transport yang terjadi semakin berkurang. Selain viskositas yang naik kemungkinan terjadinya persaingan antara logam La (III) dengan ion Nitrat dan air berikatan dengan senyawa pengemban baik TBP maupun D2EHPA sehingga transportnya menjadi berkurang. (pers. 2 dan 4). Masuknya air ke dalam membran dapat menyebabkan tidak stabilnya membran yang berakibat pada turunnya flux.<sup>13</sup>



Gambar 2. Profil % transport La pada berbagai  $I$  pada  $t=300$  menit dengan pengemban TBP: D2EHPA = 0,1 M : 0,4 M

Dari percobaan diatas bisa disimpulkan bahwa transport melalui SLM dipengaruhi beberapa faktor, diantaranya adalah: pH fasa umpan, komposisi dan konsentrasi total senyawa pengemban dan kekuatan ion fasa umpan. Kesimpulan lainnya adalah reaksi sinergi antara TBP dan

D2EHPA kemungkinan mengikuti persamaan 3 dan 4 dengan asumsi ikatan logam D2EHPA adalah kelat.<sup>10</sup>

#### KESIMPULAN.

Mekanisme Transport Logam La (III) melalui SLM dipengaruhi oleh gradien konsentrasi, yaitu pH, kekuatan ion, serta senyawa pengemban. Senyawa pengemban campuran TBP-D2EHPA memberikan efek sinergis dengan bertambahnya transport La (III). Pada transport dengan menggunakan senyawa pengemban TBP dan D2EHPA, dengan pengemban tunggal D2EHPA memperlihatkan keterlibatan ion Hidrogen dalam transport La sedangkan ion nitrat tidak. Sebaliknya dengan pengemban tunggal TBP keterlibatan ion nitrat terlihat nyata, sedangkan ion hidrogen tidak. Efek sinergis bisa terjadi karena penjumlahan bilangan koordinasi atau bisa juga karena peningkatan/penurunan hidrofobitas (kepolaran) membran.

#### PUSTAKA

1. Aminuddin S, Buchari., Pemisahan Lantanum dan Cerium Dengan Teknik Membran Cair Berpendukung. *Seminar Nasional Kimia '97*, 1997, 9-13.
2. Shin Juang, Ruey., Analysis of transport rates of euopium (III) across an organophosphinic acid supported liquid membrane. *Journal of Membran Science*, 1996, 110, 13-23.
3. Rydberg., *Principles and Practices of Solvent Extraction*, Marcel D., New York, 1992, pp. 393-412

4. Moreno,C., Permeation of neodymium and praseodymium through supported liquid membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid as a carrier. *Journal of Membran Science*, 1993,81, 121-126
5. De, A, Khopkar,S, Chalmer,RA,Solvent Extraction of Metals, Van Nostrand Reibhold Com, 1970, London
6. Kopunec, R, Manh, Th. Carrier-Mediated Transport of Rare Earth Elements Through Liquid Membranes.III. Transport of Sc, Y, Ce, Eu, Gd, Tm, Yb Through Supported Liquid Membrane Containing DEHPA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1992, 163,131- 144
7. Kapunec, R, Carrier-Mediated Transport of Rare Earth Elements Through Liquid Membranes, III. Transport of Sc, Y, Ce, Eu, Gd, Tm, Yb Through Supported Liquid Membrane Containing TBP *J.of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1993, 1, 51-66
8. Shin Juang,Ruey. Modelling of competitive permeation of cobalt and nickel in a di (2-ethylhexyl) phosphoric acid supported liquid membrane process. *Journal of Membran Science*, 1993, 85, 157-166
9. Kolthoff, Quantitative Chemical Analysis. 4<sup>th</sup>.1971.
10. Spedding, F.H., Daane, A.H., The Rare Earths, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961, p.1-48,571-605.
11. Beck, M.T. *Chemistry Complex Equilibria.*, Ellis Horwood Limited, New York,1990,pp 174-179
12. Khopkar,SM. *Konsep Dsasar Kimia Analitik*,Penerbit UI, Jakarta, 1990, pp 54-10.

**Tabel 3. Data Pengaruh Konsentrasi Senyawa Pengemban dari Eksperimen dan dari Perhitungan Persamaan Garis yang didapat**

(TBP-D2EHPA) M	Data Eksperimen			Perhitungan		
	pH 2	pH 3	pH 5	pH 2	pH 3	pH 5
1:-	9.1	34.1	18.5	9.5	34.9	18.7
0.9:0.1	36.6	50.3	39	38.1	46.2	39.2
0.8:0.2	61.8	51.1	55.2	57.2	58.7	57.1
0.7:0.3	59	74.1	73.5	64.4	68.3	67.7
0.6:0.4	62.3	72.5	63.3	63.6	74.5	72.4
0.5:0.5	70.2	80.5	78.1	60.7	77.8	74
0.4:0.6	52.6	77.2	81	60.3	79.0	75.0
0.3:0.7	62.3	73.6	62.1	63.5	78.2	73.2
0.2:0.8	72.9	82.6	74.6	67.8	74.8	67.2
0.1:0.9	63.6	63.6	54.8	66.5	67.9	57.6
- : 1	51.5	58.9	54	51	58	53.8

**Tabel 4. Data % transpor La pada berbagai konsentrasi total campuran senyawa pengemban pada t=300 menit dengan pengemban TBP:D2EHPA = 0,2 M : 0,8 M.**

[M] total	% transpor	
	Fasa umpan membran	Fasa membran-penerima
0.3	75.4	73
0.5	95.2	79.2
1	82.8	69.9
1.5	76.2	75.1
2	72.7	74.6