

EKSTRAKSI LANTANUM DENGAN SENYAWA PENGEMBAN TRIBUTYL PHOSPHATE (TBP) DAN DI(2 ETYL HEXYL) PHOSPORIC ACID (D2EHPA) DALAM KEROSEN

M. Cholid Djunaidi*, Buchari**

* Jurusan Kimia Universitas Diponegoro

** Jurusan Kimia Institut Teknologi Bandung

ABSTRACT

Telah dilakukan penelitian ekstraksi La (III), dengan fasa organik senyawa pengemban tributyl phosphate (TBP) dan di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) yang dilarutkan dalam kerosene. Ekstraksi dilakukan dengan variasi pH, konsentrasi senyawa pengemban, dan kekuatan ion (nitrat). 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. Senyawa pengemban D2EHPA dalam transpor logam lantanum memperlihatkan keterlibatan ion hidrogen, tetapi tidak untuk nitrat. Hal ini berlawanan dengan TBP. Campuran TBP dan D2EHPA dengan perbandingan 0,2 M:0,8 memperlihatkan sifat yang mengikuti komponen utamanya (D2EHPA). Senyawa pengemban campuran TBP-D2EHPA memberikan efek sinergi dengan bertambahnya fraksi mol D2EHPA. Proses stripping (pemisahan/recovery) dipelajari dengan membandingkan pH fasa penerima 1 dan 3 sedangkan pH larutan air (fasa umpan) adalah 3. Pada pH fasa penerima 1 recovery La yang diperoleh jauh lebih baik daripada pH 3.

EXTRACTION OF LANTANUM BY DI-2 ETHYL HEXIL PHOSPORIC ACID (D2EHPA) AND TRIBUTYL PHOSPHATE (TBP) AS CARRIER IN KEROSENE, AND CHARACTERIZATION COMPLEX HAVE BEEN FORMED

ABSTRACT.

Extraction of lanthanum has been studied. As a organic phase is TBP (tributylphosphate) and D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid) in kerosene solvent. 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. Extraction was done by variation of pH carrier compound and ionic strenght nitrate. Carrier D2EHPA in lanthanum transport showed that hidrogen ion are involved, while nitrate compound was not. That is contradicted with TBP. Mixture of them (with ratio 0,2 M TBP : 0,8 M D2EHPA) showed characteristic that followed the main component (D2EHPA). Stripping proses have been studied by compare pH stripping phase 1 and 3, pH feed phase is 3. Recovery of La at pH stripping phase 1 is better than pH 3.

PENDAHULUAN

Kelompok unsur lanthanida sangat sulit untuk dipisahkan dengan metode tradisional karena sifat kimia yang mirip. Unsur ini dalam keadaan murni sangat diperlukan pada industri elektronik. Salah satu metode pemisahan yang masih dapat dikembangkan adalah ekstraksi pelarut.

Ekstraksi pelarut merupakan salah satu teknik pemisahan suatu komponen dari komponen lain dalam campurannya. Karena ion-ion logam umumnya tidak larut dalam pelarut organik, maka harus dikomplekskan dulu dengan suatu pereaksi membentuk kompleks yang tidak bermu-

atan sehingga kompleks tersebut dapat larut dalam pelarut organik.⁽²⁾

Untuk memisahkan LTJ secara ekstraksi pelarut umumnya digunakan reagen-reagen yang mempunyai sifat yang berbeda, yaitu ekstraktan pensolvasi seperti *tri-n-butyl fosfat* (selanjutnya disebut TBP) yang digunakan untuk memperoleh LTJ dari media nitrat, ekstraktan penukar kation termasuk asam organofosfat, fosfonat dan asam fosfonat atau asam karboksilat bisa digunakan untuk media asam hidroklorida, nitrat atau sulfat, dan ekstraktan penukar anion seperti garam ammonium kuarterner. Dari sejumlah besar reagen pengekstrak ini, organofosfat adalah salah satu yang banyak dipelajari untuk ekstraksi LTJ, khususnya asam *di-2-etilheksil fosforat* (D2EHPA)^(1,3). Kadang-kadang, campuran dua ekstraktan akan menaikkan pemisahan unsur individual (efek sinergi)⁽¹⁾.

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 tripenyl phosphate)⁽⁴⁾. Sedangkan ekstraksi logam tanah jarang dengan metode membran cair berpendukung (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⁽⁵⁾.

EKSPERIMEN

Larutan stok 1000 ppm La (III) dalam 1 ml HNO₃ pekat dibuat dengan melarutkan La₂O₃ murni (Merck) dengan max. 0,0005% Ca.

Bahan-bahan yang digunakan berderajat pro analysis (pa.), Di(2ethylhexyl) phosphoric acid (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 H₂SO₄).

Larutan umpan dengan konsentrasi awal 100 ppm dibuat dari larutan induk, dan keasaman diatur dengan HNO₃ dan NaOH encer. Kekuatan ion dipertahankan konstan pada 0,1 mol/l (HNO₃, NaNO₃). pH larutan diatur dengan pH meter Orion model 420 A. Pengukuran La dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-VIS Beckman DU 7500.

Studi transport dilakukan pada konsentrasi lanthanum 100 ppm, lama pengadukan 15 menit, perbandingan fasa umpan-fasa organik 10ml : 10ml, perbandingan fasa organik-fasa penerima 5 ml : 5 ml. Variabel yang diubah meliputi pH fasa air dan penerima, komposisi, jenis dan konsentrasi senyawa pengemban di fasa organik, konsentrasi ion nitrat di fasa air.

Ekstraksi pelarut menggunakan beaker glass yang diputar dengan stirer pada kecepatan konstan. Stirer yang digunakan Fisher Scientific Thermix Stirrer 120 MR

HASIL DAN PEMBAHASAN

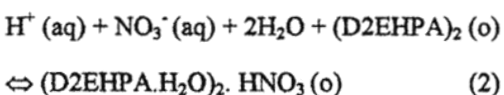
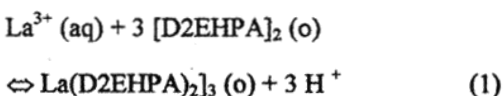
1. Pengaruh Ion Hidrogen, ion nitrat fasa umpan, dan senyawa pengemban.

Pada ekstraksi La(III) dengan D2EHPA terlihat bahwa % ekstraksi meningkat dengan naiknya konsentrasi D2EHPA (gb 1) Pada konsentrasi D2EHPA yang relatif kecil mampu terjadi transport yang cukup berarti. Jadi carrier penukar kation (D2EHPA) cukup efektif untuk transport La.

Keterlibatan ion hidrogen yang cukup signifikan pada fasa umpan terhadap ekstraksi La dapat dilihat pada gambar 2a dan 2b. Penurunan pH (kenaikan ion hidrogen) pada fasa umpan cukup signifikan. Konsentrasi D2EHPA yang makin besar dan meningkatkan konsentrasi kenaikan ion hidrogen pada fasa umpan transport La. Hal ini sesuai peran ekstrak-tan D2EHPA sebagai ekstrak-tan penukar kation⁽⁶⁾, dimana ion hidrogen yang dimilikinya dipertukarkan dengan ion La. Semakin banyak ion hidrogen yang dipertukarkan semakin besar juga ion La yang tertransport.

Ion NO₃⁻ tidak meningkatkan transport (% ekstraksi), tetapi cenderung menurunkan. Hal ini sesuai dengan persamaan reaksi 2., dimana ion Nitrat akan menyaingi La (III) berikatan dengan D2EHPA (Gb3)

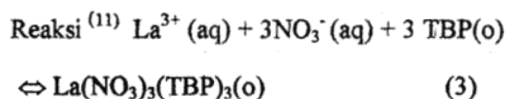
Reaksi ⁽⁷⁾ :

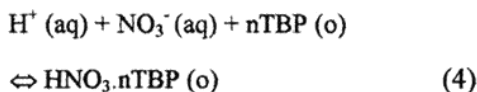


Ekstraksi La (III) dengan TBP pada pH 3 konsentrasi dengan I = 0,1 relatif kecil yaitu di bawah 10%. Ini berarti bahwa kemampuan mengekstraksi TBP terhadap logam lantanum yang relatif kecil. Hal ini karena sifat TBP yang mudah terhidrasi membentuk TBP.H₂O⁽⁴⁾, air yang selalu menyertai ekstraksi nitrat⁽¹⁾, banyaknya mekanisme solvasi lain yang terjadi selain solvasi kompleks logam^(6,7,8.), polimerisasi yang mungkin terjadi pada konsentrasi tinggi⁽⁹⁾, dan kondisi percobaan yang digunakan bukan kondisi optimalnya (Gambar 4 a). Rydberg mengatakan transport TBP optimal pada pH tinggi, dengan asam nitrat yang rendah⁽¹⁾

Keterlibatan ion hidrogen dalam transport La dengan pengemban TBP terlihat pada gambar 4 b. Ion hidrogen dapat dikatakan tidak terlibat dalam ekstraksi dengan melihat kecilnya penurunan pH yang terjadi. Hal ini dipertegas dengan tidak ada hubungan yang jelas antara prosen ekstraksi dengan penurunan pH (Gb.4 c).

Sedangkan ion nitrat berperan dalam ekstraksi La (III). Hal ini terlihat dengan naiknya % ekstraksi La(III) dengan nilai yang signifikan dengan adanya NaNO₃ (Gb.5). Hal ini sesuai dengan persamaan 3, dimana ion nitrat terlibat dalam reaksi pembentukan kompleks. Penambahan NaNO₃ 0,5 M dan 1 M, % ekstraksinya lebih kecil dibandingkan dengan 0,1 M, ini karena terjadinya kompetisi antara La (III) dengan ion nitrat berlebih dalam berikatan dengan TBP(pers .4).





Ekstraksi La (III) dengan pengemban campuran TBP-D2EHPA pada pH 2, 3 dan 5 memperlihatkan pola yang sama yaitu mulai terjadinya efek sinergis pada perbandingan TBP-D2EHPA 0,7M: 0,3 M. (Tabel 1)

Tabel 1. % ekstraksi La pada berbagai perbandingan konsentrasi TBP: D2EHPA pada pH 2,3 dan 5

Fraksi mol D2EHPA	% Ekstraksi		
	pH 2	PH 3	pH 5
0	0	0	23,9
0,1	55,4	93,4	98,6
0,2	87,84	95,9	~100
0,3	93,7	~100	~100
0,4	93,6	99,5	~100
0,5	95,4	99,7	~100
0,6	98	~100	~100
0,7	97,9	~100	~100
0,8	98,7	~100	~100
0,9	94,7	97,4	~100
1	92,4	96,6	99,8

Pada campuran TBP-D2EHPA terjadi penurunan pH pada fasa air (umpan) yang cukup signifikan dengan bertambahnya konsentrasi D2EHPA dengan pola yang sama dengan transportnya.

Pengaruh garam NaNO_3 , menunjukkan bahwa % ekstraksi makin besar dengan meningkatnya konsentrasi garam NaNO_3 (Gb. 7) Hal ini terjadi karena fungsi garam 'salting out' lebih berperan pada pe-

ngemban netral dengan mekanisme ekstraksi solvasi^{1,9}.

2. Proses Pemisahan (stripping) dengan Ekstraksi Pelarut.

Pada proses pemisahan (stripping), dilakukan perbandingan antara proses pemisahan dengan pH 1 dan pH 3. Pada kedua pH tersebut, dengan naiknya konsentrasi D2EHPA pada fasa organik terjadi penurunan % recovery. Dengan bertambahnya konsentrasi D2EHPA kompleks yang terbentuk semakin kuat (ditandai dengan transport yang semakin naik) tapi dipihak lain semakin sulit pemisahannya. (Gb 8a)

Pada fasa penerima (stripping) dengan pH 1, % recovery cukup besar (pada perbandingan TBP:D2EHPA 0.4 M: 0,6 M mencapai 100 %). Sedangkan pada pH 3, % recovery yang diperoleh sangat kecil bahkan mendekati nol. Hal ini terjadi karena untuk memisahkan ion lantanum yang diikat oleh pengemban campuran dengan komponen dominan D2EHPA dibutuhkan ion hidrogen yang cukup melimpah yang terpenuhi pada pH 1.

Hubungan perubahan pH pada fasa air penerima dengan proses ekstraksi (penurunan pH) dan proses pemisahan (kenaikan pH) pada pemisahan pH 1 dan 3 dapat dilihat pada gb 8b dan 9b. Pada pemisahan pH 1, terlihat kenaikan pH fasa air penerima yang semakin meningkat dengan naiknya konsentrasi D2EHPA pada komposisi campurannya. Pada pemisahan pH 3, terjadi penurunan pH di fasa penerima yang semakin meningkat dengan naiknya konsentrasi D2EHPA.

Hal ini terjadi karena dalam proses kompleks-dekompleksasinya D2EHPA melibatkan ion hidrogen sedangkan TBP lebih mempunyai afinitas terhadap air dan asam (ditandai dengan keruhnya fasa air penerima, sehingga pH fasa air penerima turun).

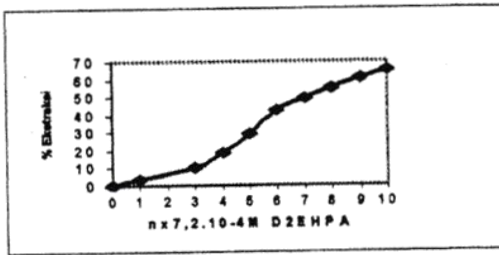
KESIMPULAN.

1. Mekanisme transpor logam La (III) melalui ekstraksi pelarut dipengaruhi oleh gradien konsentrasi, yaitu ion hidrogen (pH), kekuatan ion, serta senyawa pengemban.
2. Senyawa pengemban campuran TBP-D2EHPA memberikan efek sinergis dengan bertambahnya transpor La(III)
3. Pada ekstraksi pelarut pengemban tunggal D2EHPA memperlihatkan keterlibatan ion Hidrogen dalam transpor La sedangkan ion nitrat tidak. Sebaliknya dengan pengemban tunggal TBP keterlibatan ion nitrat terlihat nyata, sedangkan ion hidrogen tidak. Untuk transpor dengan pengemban campuran TBP-D2EHPA keterlibatan ion hidrogen jelas kelihatan, tidak demikian dengan nitrat.
4. Kompleks campuran TBP-D2EHPA yang memberikan sinergi optimal (perbandingan 0,2 M : 0,8 M) mempunyai sifat yang mengikuti komponen utamanya yaitu D2EHPA.
5. Recovery La(III) dengan pengemban D2EHPA membutuhkan konsentrasi ion Hidrogen yang cukup untuk hasil yang baik.

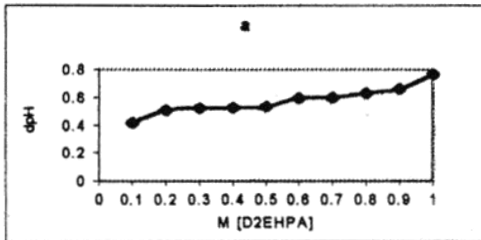
DAFTAR PUSTAKA

1. Rydberg., *Principles and Practices of Solvent Extraction*, Marcel D., New York, 1992, pp. 393-412
2. Morrison, G.H., Freiser, H., *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1957
3. 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
4. De, A, Khopkar,S, Chalmer,RA, *Solvent Extraction of Metals*, Van Nostrand Reibhold Com, 1970, London
5. Aminuddin S, Buchari., Pemisahan Lantanum dan Cerium Dengan Teknik Membran Cair Berpendukung. *Seminar Nasional Kimia '97*, 1997, 9-13.
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. Yuji, N. Status of Rare Earhs in the Word Evaluation of Their Resources. *Proceeding International Conference on Rare Earth Minerals and Minerals for Electronics Uses*;1996, 7-1
8. Shin Juang,Ruey., Analysis of transport rates of euopium (III) across an organophosphinic acid supported liquid

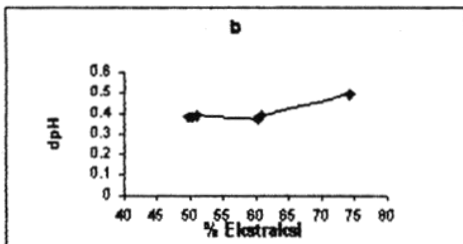
- membrane. *Journal of Membran Science*, 1996, 110, 13-23.
9. Khopkar, SM. *Konsep Dasar Kimia Analitik*, Penerbit UI, Jakarta, 1990, pp 54-106
10. Kapunec, R, Carrier-Mediated Transport of Rare Earth Elements Through Liquid Membranes, III. Transport of Sc, Y, Ce, Eu, Gd, Tm, Yb Through Supported Liquid Membrane Containing TBP *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1993, 1, 51-66
11. Spedding, F.H., Daane, A.H., The Rare Earths, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961, p.1-48, 571-605.



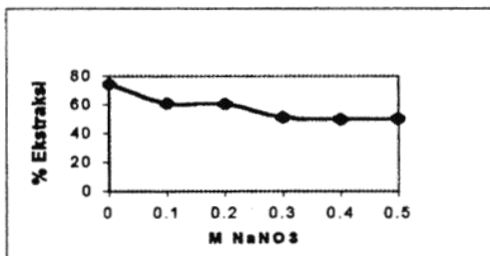
Gambar 1. Pengaruh konsentrasi senyawa pengemban D2EDPA terhadap % ekstraksi La.



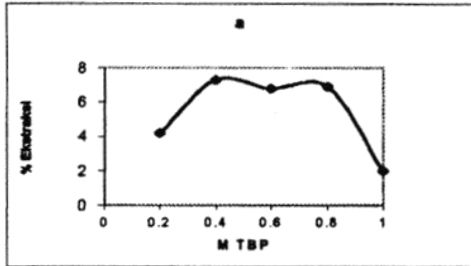
Gambar 2 (a). Kurva Pengaruh Konsentrasi D2EDPA dengan penurunan pH (dpH)



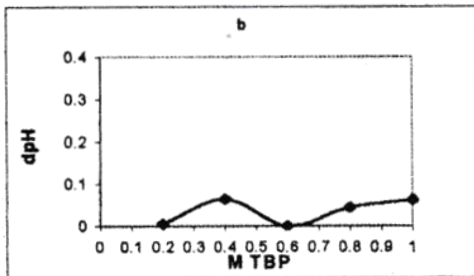
Gambar 2 (b). Kurva Hubungan % Ekstraksi La Terhadap Penurunan pH (dpH)



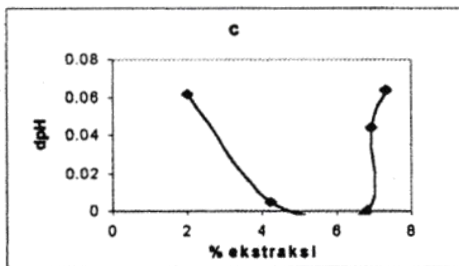
Gambar 3. Kurva Distribusi La dengan Carrier D2EDPA pada berbagai konsentrasi NaNO₃



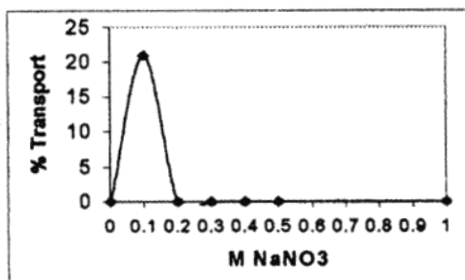
Gambar 4 (a) .Kurva Hubungan M [TBP] dengan % Ekstraksi La



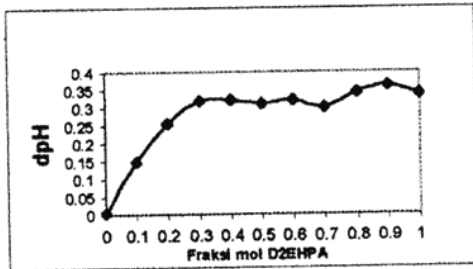
Gambar 4 (b) .Kurva Hubungan M [TBP] dengan Penurunan pH



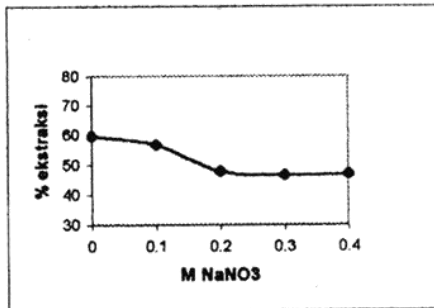
Gambar 4 (c) .Kurva Hubungan % ekstraksi dengan Penurunan pH



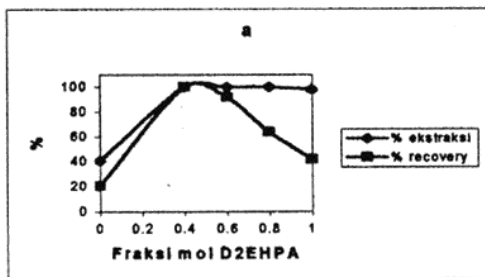
Gambar 5 Kurva Hubungan antara M NaNO₃ dengan % ekstraksi dengan carier TBP.



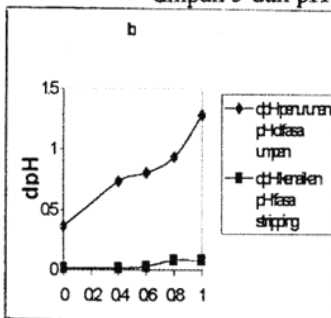
Gambar 6 Kurva Hubungan Fraksi mol D2EHPA pada campuran TBP-D2EHPA dengan penurunan pH (dpH) pada ekstraksi pelarut pada pH 3.



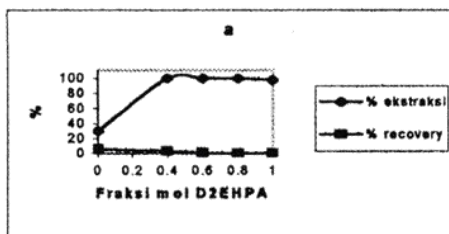
Gambar 7 Kurva Hubungan % ekstraksi dengan $[NaNO_3]$ dengan pengembalian campuran.



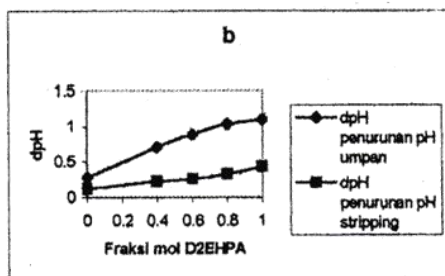
Gambar 8 (a) Kurva Hubungan % ekstraksi dan % recovery vs fraksi mol D2EHPA pada pH umpan 3 dan pH fasa stripping 1.



Gambar 8 (b) Kurva Hubungan dpH (perubahan pH) vs fraksi mol D2EHPA pada pH umpan 3 dan pH fasa stripping 1.



Gambar 9 (a) Kurva Hubungan % ekstraksi dan % recovery vs fraksi mol D2EHPA pada pH umpan 3 dan pH fasa air penerima 3.



Gambar 9 (b) Kurva Hubungan dpH (perubahan pH) vs fraksi mol D2EHPA pada pH umpan 3 dan pH fasa air penerima 3.