

**PENGARUH TRI - n - OKTIL POSFIN OKSIDA DAN
TINGKAT EKSTRAKSI PADA PEMURNIAN
KONSENTRAT THORIUM**

***THE INFLUENCE OF TRI - n - OCTYL PHOSPHINE OXIDE AND
EXTRACTION STAGE ON PURIFICATION OF
THORIUM CONCENTRATE***

M.V. Purwani* dan Moch. Setyadji

PSTA – BATAN Yogyakarta, Jl. Babarsari Kotak Pos 6601 ykbb.Yogyakarta 55381

*E-mail: purwanimv@gmail.com

Naskah diterima: 9 Maret 2015, direvisi: 27 Maret 2015, disetujui: 11 April 2015

ABSTRAK

Telah dilakukan ekstraksi konsentrat thorium oksalat hasil olah monasit memakai ekstrak Tri – n - Oktil Posfin Oksida (TOPO). Pengotor yang paling banyak terkandung dalam konsentrat thorium oksalat adalah cerium (Ce) dan lantanum (La). Tujuan penelitian ini adalah untuk memurnikan thorium (Th) dengan memisahkan Ce dan La dengan cara ekstraksi. Ekstraksi dilakukan secara *batch* dan bertingkat. Larutan umpan atau fase air adalah 10 gram konsentrat Th oksalat yang dilarutkan dalam 10,08 M HNO₃ sehingga volume menjadi 100 mL dan fase organik adalah TOPO dalam kerosen. *Stripping* setiap tingkat ekstraksi dilakukan tiga kali, yaitu *stripping* pertama memakai air, *stripping* kedua memakai asam oksalat 5%, dan *stripping* ketiga memakai air. Waktu ekstraksi setiap tingkat 15 menit dan waktu *stripping* setiap tingkat 5 menit dengan perbandingan fase air dengan fase organik adalah 1 berbanding 1. Parameter yang diteliti adalah persentase TOPO dalam kerosen dan jumlah tingkat ekstraksi. Pemakaian TOPO dalam kerosen yang optimum 5% dan jumlah tingkat ekstraksi 3. Pada ekstraksi I diperoleh konsentrat Ce dan pada tingkat ekstraksi II dan III diperoleh Th. Efisiensi ekstraksi Th tingkat II sebesar 39,76% dan efisiensi ekstraksi Th tingkat III 26,33%. Koefisien distribusi (Kd) Th tingkat ekstraksi II adalah 0,7587 dan Kd Th tingkat ekstraksi III 1,0096. Efisiensi ekstraksi Th total adalah 80,08 %, efisiensi ekstraksi Ce total 56,12%, efisiensi ekstraksi La total 1,54. Faktor pisah (FP) Th – Ce pada ekstraksi I adalah 1,00, FP Th – La pada ekstraksi I 92,07, FP Th – Ce pada ekstraksi II adalah 250,24 dan FP Th – La pada ekstraksi II adalah ∞, FP Th – Ce pada ekstraksi III 124,22 dan FP Th – La pada ekstraksi III adalah ∞. Faktor pisah total Th – Ce sebesar 1,4270 dan Faktor pisah total Th – La 47,0459. Kadar Th oksalat pada ekstraksi II sebesar 97,06%, kadar Th oksalat pada ekstraksi III 98,00 %.

Kata kunci: ekstraksi, konsentrat Th, TOPO

ABSTRACT

The extraction of thorium oxalate concentrate as processing product of monazite using Tri Octyl Posfine Oxide (TOPO) has been done. The most impurities contained in thorium oxalate concentrate are Ce (cerium) and La (lanthanum). The purpose of this study is to purify Th by separating Ce and La using extraction process. The extraction is done by batch and multistage. The solution of feed or water phase is 10 grams of Th oxalate concentrate dissolved in 10.08 M HNO₃ so that the volume becomes 100 mL and the organic phase is TOPO in kerosene. Stripping in each stage conducted three times, first stripping use water, second stripping use 5 % oxalic acid and the third stripping use water. Extraction time at every stage is 15 minutes and stripping time at every stage is 5 minutes with ratio of aqueous phase to organic phase = 1 : 1 . The parameters were studied % TOPO - kerosene and number of extraction stage. The optimum usage of TOPO in kerosene is 5 %. On extraction I obtained Ce concentrate and on extraction II and III obtained Th concentrates. The extraction II efficiency of Th is 39.76 % and extraction III efficiency of Th is 26.33 % . Coefficient of distribution (Kd) of Th in stage II is 0.7587 and Kd of Th in stage III is 1.0096. Total extraction efficiency of Th is 80.08 %, total extraction efficiency of Ce is 56.12 %, and total extraction efficiency of La is 1.54 %. The separation factor of Th – Ce in extraction I is 1.00 and separation factor of Th – La in extraction I is 92.0, separation factor of Th – Ce in extraction II is 250.24, and separation factor of Th – La in extraction II is ∞. Separation factor of Th – Ce in extraction III is 124.22 and separation factor of Th – La in extraction III is ∞. Total separation factor of Th – Ce is 1.4270 and total separation factor of Th – La is 4.0459. The content of Th oxalate in stripping product from the extraction II is 97.06 % and in stripping product from the extraction III is 98.00%.

Keywords: extraction, Th concentrate, TOPO

PENDAHULUAN

Konsentrat thorium oksalat merupakan salah satu hasil olah monasit^[1]. Pasir monasit merupakan hasil samping pengolahan timah di Pulau Bangka, Belitung, dan Singkep. Pasir monasit ini mengandung unsur logam tanah jarang dan thorium. Kadar tertinggi unsur logam tanah jarang dalam pasir monasit adalah Ce (cerium) = 16 – 20%, lantanum (La) = 7 – 10%, Nd (neodimium) = 5 – 7%, dan Th (thorium) = 3 – 5%, sedang unsur yang lain lebih sedikit^[2].

Logam thorium adalah sumber energi nuklir. Berbagai kebutuhan thorium sebagai bahan bakar nuklir masih akan berlangsung di masa yang akan datang. Telah dikembangkan sistem reaktor-konverter siklus thorium.

Beberapa contoh, termasuk HTGR (reaktor berpendingin gas bersuhu tinggi /high temperature gas cooled reactor) dan MSRE (percobaan reaktor konverter garam cair/molten salt converter reactor experiment) telah dioperasikan. Meski reaktor HTGR sangat efisien, sistem ini belum dikembangkan untuk keperluan komersial karena adanya kesulitan pengoperasian. Dalam keadaan murni, thorium adalah logam berwarna putih keperak-perakan yang stabil di udara dan tetap berkilau untuk beberapa bulan. Bila terkontaminasi dengan oksida, thorium mulai mengusam di udara menjadi abu-abu dan akhirnya hitam. Sifat fisik thorium sangat dipengaruhi oleh tingkat kontaminasi oksidanya. Thorium paling

murnipun sering mengandung sepersepuluh persen oksida. Thorium memiliki dua bentuk, berubah pada suhu 1400°C dari bentuk kristal kubus, menjadi kristal kubus berpusat badan. Thorium oksida memiliki titik cair pada suhu 3300°C yang merupakan titik cair oksida tertinggi^[3,4].

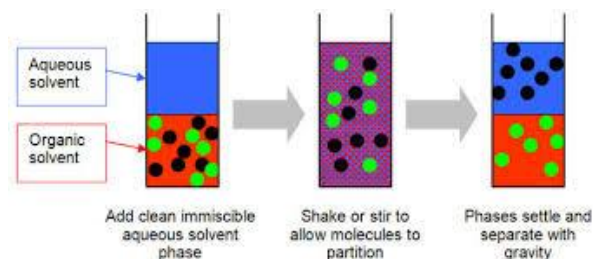
Pembuatan konsentrat Th dari pasir monasit telah dilakukan^[1]. Oleh karena mengingat kegunaan dan harga Th yang mahal, maka sangat layak untuk dilakukan penelitian pemisahan dan pemurnian Th dari unsur pengotornya, terutama Ce dan La.

Tujuan dari penelitian ini untuk memisahkan dan memurnikan Th dari unsur yang lain terutama Ce dan La dengan cara ekstraksi bertingkat memakai ekstraktan atau pelarut TOPO.

TEORI

Salah satu teknik pemisahan yang sering dipakai adalah ekstraksi pelarut atau ekstraksi cair-cair^[4]. Teknik pemisahan ini sangat sederhana, cepat, mempunyai ruang lingkup yang luas, dapat dipakai untuk memisahkan logam-logam dari kadar yang rendah sampai kadar tinggi. Terjadinya pemisahan unsur yang satu dengan unsur yang lainnya karena berpindahannya salah satu atau beberapa unsur dari fase cair yang satu dengan fase cair yang lainnya yang tidak saling melarutkan^[5]. Unsur-unsur yang akan dipisahkan biasanya berada pada larutan yang bersifat seperti air atau larutan anorganik yang sangat encer sehingga disebut fase air (FA). Salah satu atau beberapa unsur akan berpindah ke fase cair lain yang biasanya berupa larutan organik yang disebut sebagai fase organik (FO). Fase organik ini mempunyai gugus ligan yang dapat bereaksi selektif terhadap salah satu atau beberapa unsur yang ada dalam fase air. Reaksi yang terjadi bisa berbentuk reaksi pembentukan kompleks maupun reaksi yang

lainnya. Terpisahnya unsur-unsur ini karena perbedaan reaktifitas setiap unsur dan perbedaan difusifitas masing-masing unsur terhadap fase organik^[6].



Gambar 1. Prinsip proses ekstraksi^[1].

Mekanisme perpindahan massa pada ekstraksi^[8,9]:

- Transfer massa ion logam dari badan fase air melalui tahanan film ke antarmuka (*interface*) antara fase air dan fase organik
- Ion-logam bereaksi dengan pembawa atau ekstraktan (*carrier*) dalam fase organik pada antarmuka fase air dan fase organik.
- Perpindahan massa dari hasil reaksi antara logam dengan ekstraktan dalam fase organik dari antarmuka fase air – organik ke badan fase organik

Umpan ekstraksi atau fase air larutan yang mengandung Th, Ce, dan La yang berasal dari konsentrat Th yang dilarutkan dalam HNO_3 sehingga Th, Ce, dan La sebelum ekstraksi berada dalam bentuk larutan nitrat. Fase organik yang digunakan adalah TOPO (tri – n - oktil fosfin oksida). Selama berlangsungnya proses ekstraksi, antara Th, Ce, dan La saling berkompetisi untuk berpindah dari fase air ke fase organik. Setelah terjadi proses ekstraksi maka salah satu dari ketiga unsur tersebut diharapkan masuk ke dalam fase organik dan unsur yang lain tetap berada dalam fase air.

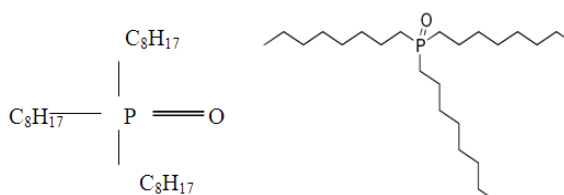
Penelitian sebelumnya mengenai ekstraksi menggunakan TOPO telah dilakukan antara lain dari asam fosfat menggunakan TOPO/*n*-dodecanekan^[10], menggunakan D_2EHPA –

TOPO^[11], dan telah dilakukan penelitian mengenai ekstraksi phenol dalam fase air dengan proses membran cair yang mengandung TOPO^[12]. Sedangkan metode spektroskopi untuk estimasi uranium dalam larutan hasil *leaching*^[13] dan impregnasi Cd dalam larutan HCl diekstraksi menggunakan TOPO^[14]. Penelitian efek sinergi untuk ekstraksi europium memakai *thenoyltrifluoro acetone and tri-n-octyl phosphine oxide*^[15], dan studi mekanisme perpindahan sistem kadmium *ortho-phosphoric acid-acid di(ethyl-2-hexyl) phosphoric-oxide tri-n-octyl phosphine-EDTA*^[16]. Pemungutan uranium dari konsentrat asam fosfat memakai campuran *new bis (1.3- dialkyloxypropan-2-yl) phosphoric acid* dan TOPO^[17].

Tri-n-oktilfosfina oksida merupakan salah satu senyawa organo fosfor yang berfungsi sebagai zat pembentuk senyawa kompleks fase organik dengan rumus kimia (C₈H₁₇)₃PO. Struktur molekul TOPO disajikan pada Gambar 2.

Tri-n-oktilfosfina oksida memiliki sifat fisis seperti kristal lilin, meleleh pada suhu 51⁰C, dengan titik didih pada tekanan 1 atm sebesar 200⁰C, TOPO dapat larut pada

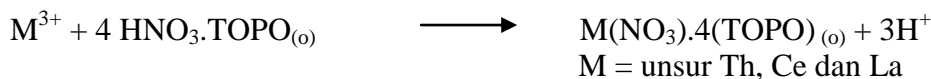
hampir semua senyawa hidrokarbon. Kelarutan tertinggi terjadi dalam sikloheksana pada suhu 25⁰C, yaitu 0,9222 mol/g. Kelarutan TOPO bertambah sebanding dengan suhu. Kerosen, varsol, dan benzene juga cukup baik sebagai pengencer TOPO. Senyawa ini secara luas telah digunakan pada proses pemisahan dan pemurnian, terutama dalam skala laboratorium.



Gambar 2. Struktur molekul TOPO^[18].

Pada banyak sistem ekstraksi, ekstraktn dilarutkan dengan suatu pengencer yang tidak saling bereaksi yang disebut diluen. Pemakaian diluen terutama untuk memperbaiki sifat fisika dari fase organik. Kerosen merupakan senyawa organik sebagai pengencer pelarut organik yang dapat menghasilkan koefisien distribusi yang tinggi. Selain itu, kerosen mudah didapat dan relatif murah.

Reaksi yang terjadi antara logam dengan TOPO pada keasaman rendah mengikuti reaksi pertukaran kation sebagai berikut^[15]:



Ekstraksi bertingkat dilakukan beberapa kali sampai ekstraksi dianggap tidak efisien lagi. Pemungutan (*recovery*) thorium (IV) dari lautan hasil *leaching* monasit dapat dilakukan secara ekstraksi lawan arah^[18], namun karena keterbatasan peralatan, pada penelitian ini dilakukan ekstraksi bertingkat secara catu^[19].

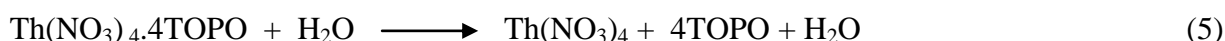
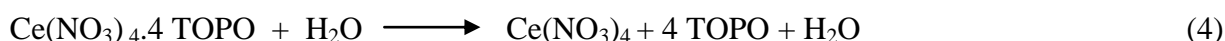
Untuk memungut kembali Th, Ce dan La dari senyawa kompleks dilakukan reekstraksi

atau *stripping* memakai air dan asam oksalat encer. Masing-masing tingkat ekstraksi dilakukan *stripping* tiga kali. *Stripping* pertama dengan air, *stripping* kedua dengan larutan asam oksalat 5 %, dan *stripping* ketiga dengan air lagi. Pemakaian air sebagai fase pen-*stripping* bertujuan untuk mengambil unsur yang senyawa kompleksnya paling mudah untuk dipecahkan sehingga akan mudah dipisahkan dengan unsur yang lain.

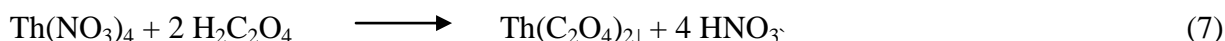
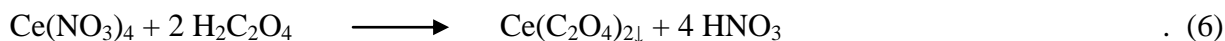
Air merupakan agen pen-*stripping* yang sangat lemah memecah senyawa kompleks sehingga akan terjadi kompetisi yang nyata antara unsur yang satu dengan unsur yang lain ketika bereaksi dengan FO. *Stripping* memakai asam oksalat bertujuan mengambil semua unsur yang tertinggal dalam FO karena asam oksalat merupakan agen pen-*stripping* yang sangat kuat untuk memecah senyawa

kompleks dan sekaligus dapat untuk mengendapkan semua logam-logam. *Stripping* ketiga dengan menggunakan air bertujuan untuk membersihkan sisa oksalat dan logam-logam yang masih terdapat dalam FO.

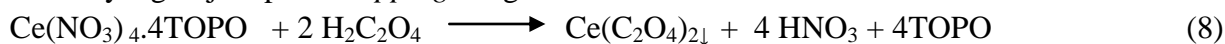
Reaksi yang terjadi pada *stripping* dengan air sebagai berikut:



Hasil *stripping* dengan air diendapkan dengan asam oksalat, reaksinya:



Reaksi yang terjadi pada *stripping* dengan asam oksalat adalah:



Berdasarkan penjelasan dan reaksi di atas, maka dipelajari pengaruh TOPO dan tingkat ekstraksi. Keberhasilan proses diukur dengan melihat besarnya koefisien distribusi (Kd), faktor pisah (FP), dan efisiensi ekstraksi.

$$\text{Efisiensi ekstraksi} = \frac{\text{Berat unsur dalam FO}}{\text{Berat unsur dalam umpan}} \times 100\% \quad (10)$$

$$\text{Koefisien distribusi} = Kd = \frac{\text{Konsentrasi unsur dalam FO}}{\text{Konsentrasi unsur dalam FA}} \quad (11)$$

$$\text{Koefisien distribusi} = \frac{\text{Berat unsur dalam FO}}{\text{Berat unsur dalam FA}} \quad (12)$$

$$\text{Konsentrasi unsur dalam FA} = \text{hasil analisis} \quad (13)$$

$$\text{Berat unsur dalam FA} = \text{Konsentrasi unsur} \times \text{volume FA} \quad (14)$$

$$\text{Berat unsur dalam FO} = \text{berat unsur dalam FA (sebelum ekstraksi) - sesudah ekstraksi} \quad (15)$$

$$\text{Faktor Pisah Th - M} = \frac{Kd \text{ Th}}{Kd \text{ M}} \quad (16)$$

M = Ce, La. Antara Ce, La dan Th mempunyai perbedaan koefisien distribusi sehingga akan terjadi pemisahan^[20]

METODOLOGI

Bahan

Konsentrat Th oksalat hasil olah pasir monasit, kerosen buatan Fisher, HNO₃ teknis, asam oksalat (H₂C₂O₄) teknis, air suling, *tri-n-octyl phosphine oxide* (TOPO) C₂₄H₅₁OP, kertas saring

Alat

Alat-alat gelas, timbangan merk Sartorius, lemari asam, pengaduk pemanas Ika Werke, oven, Spektrometer pendar sinar-X (XRF)

Cara Kerja

Ekstraksi I dan *stripping*

Konsentrat Th oksalat berat 10 gram dilarutkan dalam HNO₃ 14,4 M sebanyak 70 mL dalam gelas beker sambil diaduk dan dipanaskan dengan alat pengaduk pemanas. Volume ditepatkan menjadi 100 mL dengan air suling maka diperoleh keasaman fase air 10,08 M sebagai fase air (FA). Fase air ditambah 100 mL campuran TOPO dalam kerosen sebagai fase organik (FO) dengan % TOPO dalam kerosen divariasasi 3, 4, 5, dan 6% (berat/volume). Pengadukan diteruskan (ekstraksi) selama 15 menit dengan kecepatan pengadukan 200 rpm. Setelah selesai FA dan FO dipisahkan, diperoleh FA I dan FO I, masing-masing ditampung dalam beker gelas. Fase air I dianalisis dengan XRF.

Fase organik (FO) I di-*stripping* (di re-ekstraksi) dengan menggunakan air suling sebanyak 100 mL, diaduk dengan kecepatan 200 rpm selama 5 menit, kemudian FO I dan fase *stripping* (FS_{1air}) dipisahkan dengan corong pisah. Fase *stripping* (FS_{1air}) diendapkan dengan larutan asam oksalat jenuh kemudian disaring, dikeringkan dengan

oven pada suhu 120°C, ditimbang, dan dianalisis. Fase organik (FO) I setelah di-*stripping* dengan air, di-*stripping* kembali dengan 100 mL larutan asam oksalat 5% selama 5 menit. Fase *stripping* dipisahkan (diperoleh FSI_{2oks} dan FO I), FSI_{2oks} ditambah asam oksalat 5% sampai tidak terjadi endapan lagi. Endapan disaring, dikeringkan, ditimbang, dan dianalisis. Fase organik (FO) I di-*stripping* lagi dengan air suling 100 mL. Fase *stripping* dipisahkan dari FO I diperoleh FSI_{3air}, diendapkan jika ada endapan disaring, dikeringkan, ditimbang, dan dianalisis dengan XRF.

Ekstraksi tingkat II sampai VI

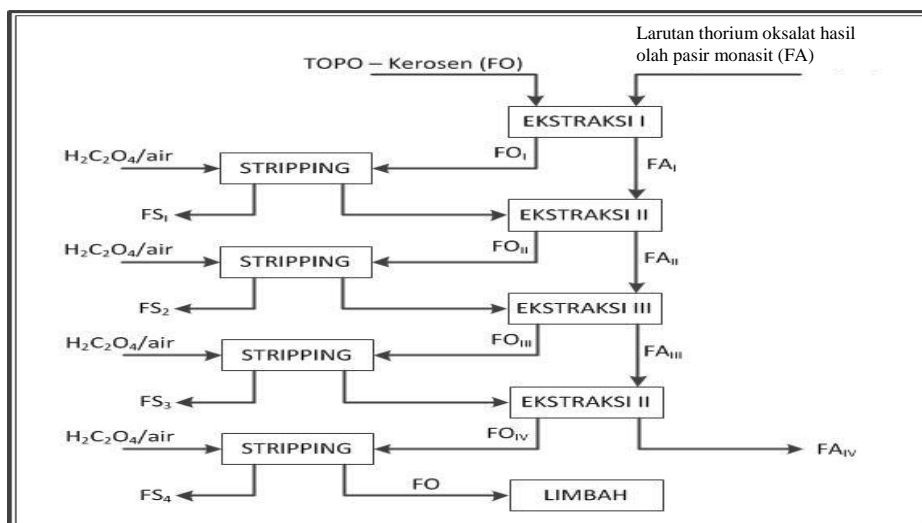
FA I dari ekstraksi I diekstraksi lagi dengan FO I (FO I yang telah di-*stripping* 3 kali dari ekstraksi I) dengan kecepatan pengadukan 200 rpm selama 15 menit sehingga diperoleh FA II dan FO II. FA II kemudian diekstraksi lagi seperti pada ekstraksi tingkat I maupun tingkat II dan seterusnya sampai ekstraksi tingkat VI. Fase air setelah ekstraksi selalu dianalisis dengan XRF.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil analisis konsentrat Th oksalat menggunakan spektrometer pendar sinar-x dapat dilihat pada Tabel 1. Pengotor terbesar yang terkandung dalam konsentrat Th adalah Ce dan La.

Ekstraksi Th

Tabel 2 menunjukkan hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat ekstraksi dengan kadar Th dalam FA.



Gambar 3. Diagram kotak ekstraksi bertingkat.

Tabel 1. Kadar dan berat unsur dan senyawa dalam umpan.

Unsur	Kadar unsur, %	BA	Senyawa	BM senyawa	Kadar senyawa, %	Berat unsur dalam FA, gram	Berat senyawa dalam FA, gram
Ce	5,18	140	Ce(C ₂ O ₄) ₂	316	11,69	0,5180	1,1692
Th	47,14	232	Th(C ₂ O ₄) ₂	408	82,90	4,7140	8,2901
La	1,40	139	La ₂ (C ₂ O ₄) ₃	542	2,73	0,1400	0,2729
Nd	0,63	144	Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃	552	1,21	0,0630	0,1208
Pr	0,44	141	Pr ₂ (C ₂ O ₄) ₃	546	0,85	0,0440	0,0852
Jumlah					99,38		9,9382
Air					0,62		0,0618
Jumlah					100,00		10,0000

Tabel 2. Hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat ekstraksi dengan kadar Th dalam FA.

Tingkat Ekstraksi	% TOPO - kerosen			
	3	4	5	6
	Kadar Th dalam FA, gram/mL			
I	0,0469	0,0465	0,0434	0,0462
II	0,0425	0,0386	0,0247	0,0396
III	0,0392	0,0361	0,0123	0,0357
IV	0,0342	0,0330	0,0083	0,0346
V	0,0307	0,0293	0,0082	0,0346

Pada pemakaian % TOPO – kerosen 3 – 5%, kadar Th dalam FA pada tingkat ekstraksi I semakin berkurang tetapi pada pemakaian % TOPO – Kerosen 6% kadar Th dalam FA meningkat. Dengan demikian kadar Th dalam FO akan bertambah pada pemakaian % TOPO – kerosen 3 – 5% dan kadar Th dalam FO akan berkurang pada pemakaian % TOPO – kerosen 6%. Berat Th

dalam FA juga berkurang pada pemakaian % TOPO – kerosen 3 – 5% tetapi pada pemakaian % TOPO – kerosen di atas 5% kadar Th dalam FA meningkat.

Tabel 3 menunjukkan hubungan hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat ekstraksi dengan berat Th dalam FA dan FO. Pada tingkat ekstraksi II sampai ekstraksi V pada berbagai variasi % TOPO – kerosen.

kadar Th dalam FA semakin menurun dibanding tingkat ekstraksi sebelumnya. Efektifitas TOPO untuk mengekstraksi Th semakin berkurang karena mol TOPO sudah berkurang untuk ekstraksi pada tingkat sebelumnya sehingga kadar atau konsentrasi Th dalam FA semakin berkurang. Dengan berkurangnya konsentrasi Th dalam FA, TOPO yang tersisa juga mengekstrak unsur lain yang berada dalam FA.

Gambar 4 dan Tabel 4 menunjukkan bahwa semakin besar % TOPO – kerosen maka nilai K_d Th dan efisiensi ekstraksi Th cenderung semakin meningkat untuk setiap tingkat ekstraksi. Pernyataan tersebut dapat dijelaskan dengan rumus kecepatan reaksi sebagai berikut :



A = Th, Ce, La dalam fase air

B = TOPO dalam fase organik

Kecepatan reaksi

$$r = k[A]^n[B]^m \quad (18)$$

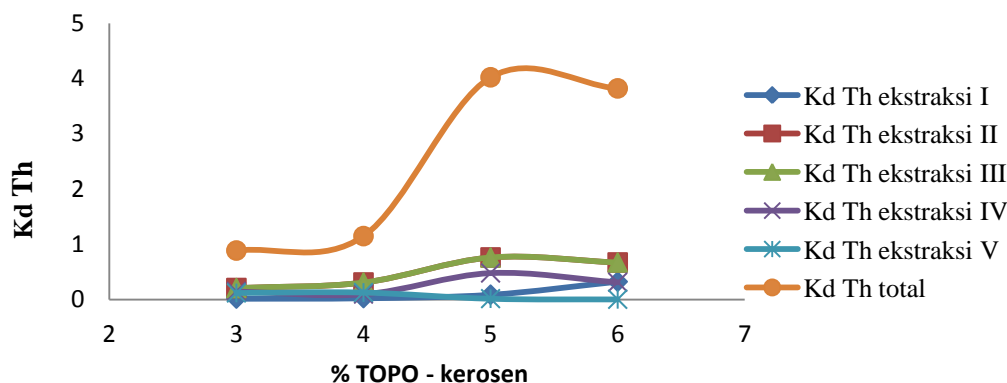
r = laju reaksi, k = konstanta laju reaksi, m = orde reaksi zat A, n = orde reaksi zat B

[A] = konsentrasi (mol) Th, Ce, La dalam fase air, [B] = konsentrasi (mol) TOPO dalam fase organik

Dari persamaan (17), kecepatan reaksi tergantung dari konsentrasi reaktan. Semakin tinggi % TOPO - kerosen, mol TOPO sebagai reaktan semakin besar sehingga probabilitas dan kesempatan bereaksi membentuk kompleks antara Th dengan gugus TOPO semakin banyak. Setelah selesai ekstraksi 5 tingkat, diperoleh K_d dan efisiensi ekstraksi Th maksimum pada pemakaian 5% TOPO – kerosen.

Tabel 3. Hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat ekstraksi dengan berat Th dalam FA dan FO.

Tingkat Ekstraksi	% TOPO - kerosen				% TOPO - kerosen			
	3	4	5	6	3	4	5	6
	Berat Th dalam FA, gram				Berat Th dalam FO, gram			
I	4,6466	4,6085	4,3447	3,5701	0,0674	0,1055	0,3693	1,1439
II	3,8552	3,5314	2,4704	2,1408	0,7915	1,0771	1,8743	1,4294
III	3,5610	3,3025	1,2293	1,1214	0,2941	0,2289	1,2411	1,0194
IV	3,1090	3,0141	0,8322	0,8554	0,4520	0,2884	0,3971	0,2660
V	2,7853	2,6816	0,8216	0,8544	0,3237	0,3325	0,0106	0,0009



Gambar 4. Hubungan antara % TOPO - kerosen Th pada berbagai tingkat ekstraksi.

Tabel 4. Hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat ekstraksi dengan efisiensi ekstraksi Th.

Tingkat Ekstraksi	% TOPO - kerosen				% TOPO - kerosen			
	3	4	5	6	3	4	5	6
	Efisiensi ekstraksi Th terhadap FA,%				Efisiensi ekstraksi Th terhadap umpan,%			
I	1,43	2,24	7,83	24,27	1,43	2,24	7,83	24,27
II	4,42	6,62	17,46	18,70	16,79	22,85	39,76	30,32
III	2,14	1,96	40,87	42,46	6,24	4,86	26,33	21,62
IV	4,08	2,90	38,81	27,73	9,59	6,12	8,42	5,64
V	3,74	4,11	1,55	0,13	6,87	7,05	0,22	0,02
Jumlah					40,91	43,11	82,57	81,87

Cerium (IV) lebih selektif terhadap TOPO dibanding Th. Pada tingkat ekstraksi I, TOPO lebih banyak bereaksi dengan Ce sehingga Th yang bereaksi dengan TOPO belum maksimal. Pada tingkat ekstraksi II, TOPO sudah lebih banyak mengekstrak Th dengan demikian terjadi peningkatan Kd Th. Pada tingkat ekstraksi III dan seterusnya, konsentrasi Th dalam FA dan konsentrasi TOPO dalam FO semakin berkurang dibanding tingkat ekstraksi sebelumnya menyebabkan laju reaksi semakin lambat. Dengan demikian, Kd dan efisiensi ekstraksi Th semakin kecil dengan bertambahnya tingkat ekstraksi. Gambar 5 menunjukkan hubungan antara tingkat ekstraksi Th pada berbagai % TOPO–kerosen.

Ekstraksi Ce

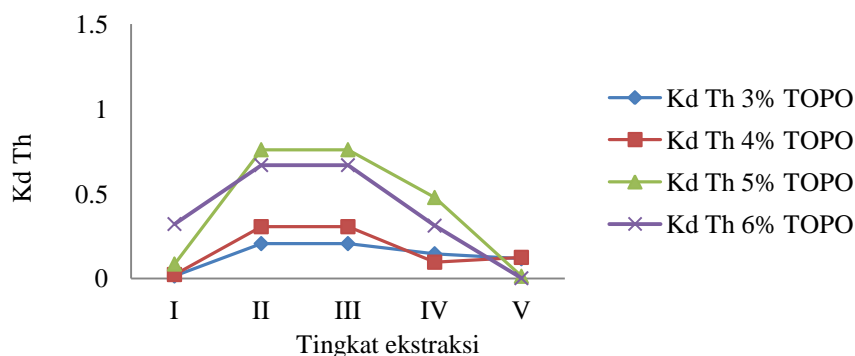
Tabel 5 menunjukkan hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat ekstraksi dengan kadar Ce dalam FA. Pada pemakaian % TOPO – kerosen 3 – 6 %, kadar Ce dalam FA pada tingkat ekstraksi I hampir konstan. Dengan demikian, kadar Ce dalam FO relatif konstan pada pemakaian % TOPO – kerosen 3 – 6%. Berat Th dalam FA dan FO relatif konstan pada ekstraksi pada berbagai % TOPO – kerosen. Tabel 6 menunjukkan hubungan % TOPO - Kerosen dan tingkat ekstraksi dengan berat Ce dalam FA dan FO.

Pada tingkat ekstraksi II sampai ekstraksi V pada berbagai variasi % TOPO – Kerosen,

kadar Ce dalam FA semakin menurun dibanding tingkat ekstraksi sebelumnya. Efektifitas TOPO untuk mengekstraksi Th semakin berkurang karena mol TOPO sudah berkurang untuk ekstraksi pada tingkat sebelumnya sehingga kadar atau konsentrasi Ce dalam FA semakin berkurang. Dengan berkurangnya konsentrasi Th dan Ce dalam FA, TOPO yang tersisa juga mengekstrak unsur lain yang berada dalam FA.

Gambar 6 dan Tabel 7 menunjukkan bahwa semakin besar % TOPO - kerosen maka nilai K_d dan efisiensi ekstraksi Ce cenderung konstan pada setiap tingkat ekstraksi. Kelebihan TOPO bereaksi dengan Th, dengan demikian Kd hampir konstan. Namun demikian, Kd Ce pada tingkat ekstraksi I lebih besar dibanding Kd Th.

Pada tingkat ekstraksi I, karena Ce (IV) sangat selektif terhadap TOPO maka Kd Ce sangat besar. Pada tingkat ekstraksi II, TOPO sudah lebih banyak mengekstrak Th sehingga terjadi penurunan Kd Ce. Pada tingkat ekstraksi III dan seterusnya, konsentrasi Ce dalam FA dan konsentrasi TOPO dalam FO semakin berkurang dibanding tingkat ekstraksi sebelumnya. Hal ini menyebabkan laju reaksi semakin lambat. Dengan demikian Kd Ce dan efisiensi ekstraksi Ce semakin kecil dengan bertambahnya tingkat ekstraksi. Gambar 7 menunjukkan hubungan tingkat ekstraksi dengan Kd Ce pada berbagai % TOPO – kerosen.



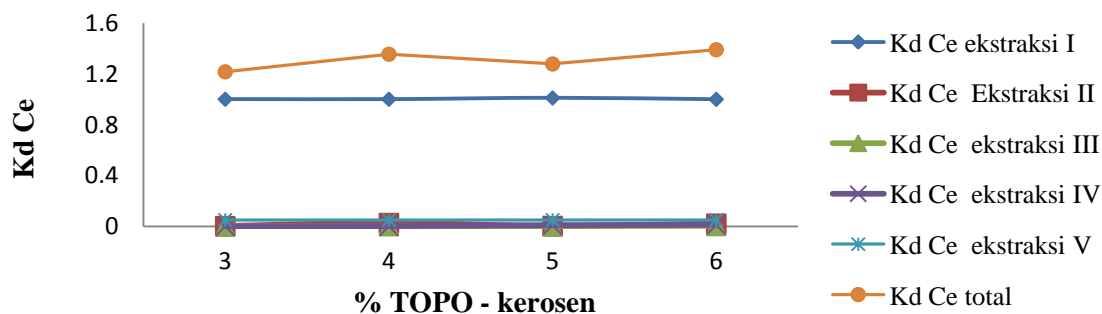
Gambar 5. Hubungan antara tingkat ekstraksi Th pada berbagai % TOPO–Kerosen.

Tabel 5. Hubungan % TOPO - Kerosen dan tingkat ekstraksi dengan kadar Ce dalam FA.

Tingkat Ekstraksi	% TOPO - kerosen			
	3	4	5	6
	Kadar Ce dalam FA, ppm			
I	2589	2576	2590	2589
II	2459	2571	2486	2459
III	2449	2565	2467	2449
IV	2447	2520	2414	2447
V	2199	2273	2166	2199

Tabel 6. Hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat ekstraksi dengan berat Ce dalam FO dan FA.

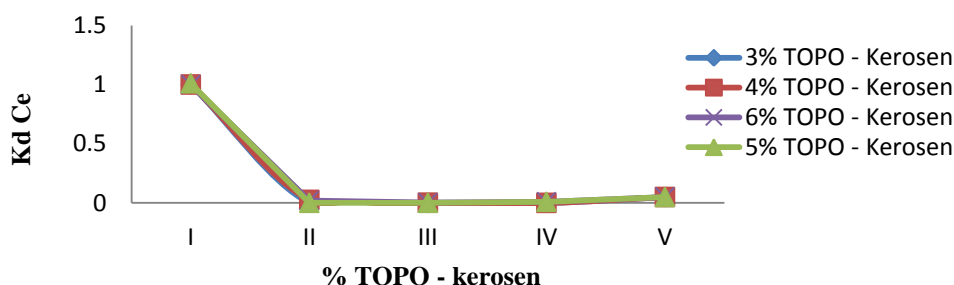
Tingkat Ekstraksi	% TOPO - kerosen				% TOPO - Kerosen			
	3	4	5	6	3	4	5	6
	Berat Ce dalam FA, gram				Berat Ce dalam FO, gram			
I	0,2588	0,2589	0,2576	0,2590	0,0002	0,0000	0,0008	0,0000
II	0,2583	0,2459	0,2571	0,2486	0,0000	0,0018	0,0000	0,0028
III	0,2583	0,2449	0,2565	0,2467	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005
IV	0,2583	0,2447	0,2520	0,2414	0,0000	0,0000	0,0014	0,0014
V	0,2336	0,2199	0,2273	0,2166	0,0000	0,0003	0,0000	0,0004



Gambar 6. Hubungan antara % TOPO - kerosen dengan Kd Ce pada berbagai tingkat ekstraksi.

Tabel 7. Hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat ekstraksi dengan efisiensi ekstraksi Ce.

Tingkat Ekstraksi	% TOPO - kerosen				% TOPO - kerosen			
	3	4	5	6	3	4	5	6
	Efisiensi ekstraksi Ce terhadap FA,%				Efisiensi ekstraksi Ce terhadap umpan,%			
I	50,03	50,02	50,27	50,01	50,03	50,02	50,27	50,01
II	100,00	9,89	0,39	7,88	0,10	2,50	0,10	2,00
III	0,00	0,81	0,39	1,45	0,00	0,20	0,10	0,36
IV	0,00	0,16	3,47	4,21	0,00	0,04	0,88	1,03
V	0,00	20,55	19,85	20,82	4,76	4,79	4,76	4,79
Jumlah					54,90	57,55	56,12	58,18



Gambar 7. Hubungan antara tingkat ekstraksi dengan Kd Ce pada berbagai % TOPO – kerosen.

Ekstraksi La

Tabel 8 menunjukkan hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat ekstraksi dengan kadar La dalam FA. Pada pemakaian % TOPO – kerosen 3 – 6 %, kadar La dalam FA pada tingkat ekstraksi I sampai tingkat ekstraksi V hampir konstan. Hal ini disebabkan karena TOPO hanya selektif terhadap Ce dan Th. Dengan demikian, kadar La dalam FO relatif konstan pada pemakaian % TOPO – kerosen 3 – 6%. Berat La dalam FA dan FO relatif konstan pada ekstraksi pada berbagai % TOPO – kerosen.

Tabel 9 menunjukkan hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat ekstraksi dengan berat Ce dalam FA dan FO. Tabel 9 menunjukkan hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat ekstraksi dengan berat Ce dalam FA dan FO. Gambar 8 menyajikan hubungan antara % TOPO - kerosen dengan

Kd La pada berbagai tingkat ekstraksi. Gambar 8 dan Tabel 9 menunjukkan bahwa semakin besar % TOPO - kerosen maka nilai Kd dan efisiensi ekstraksi La cenderung naik pada setiap tingkat ekstraksi meskipun nilainya sangat kecil. TOPO lebih banyak bereaksi dengan Th dan Ce sehingga Kd La menjadi sangat kecil.

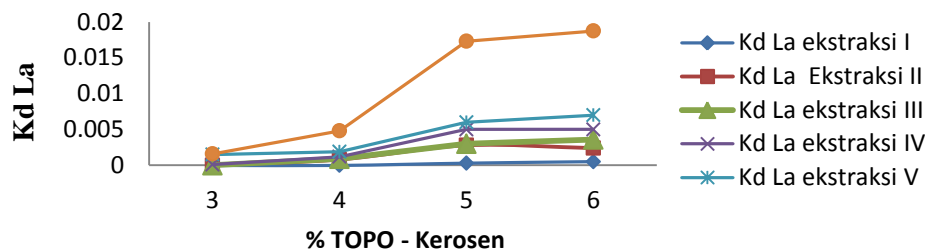
Pada tingkat ekstraksi I, karena La tidak selektif terhadap TOPO maka Kd La sangat kecil. Semakin banyak tingkat ekstraksi konsentrasi Ce dan Th semakin sedikit sehingga La terekstrak atau bereaksi dengan demikian koefisien distribusi (Kd) dan efisiensi ekstraksi La semakin meningkat dengan bertambahnya tingkat ekstraksi. Gambar 9 menunjukkan hubungan antara tingkat ekstraksi dengan Kd La pada berbagai % TOPO – kerosen.

Tabel 8. Hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat ekstraksi dengan kadar La dalam FA.

Tingkat Ekstraksi	% TOPO - kerosen			
	3	4	5	6
Kadar La dalam FA, ppm				
I	1398	1400	1392	1400
II	1400	1382	1400	1372
III	1400	1400	1400	1395
IV	1400	1400	1386	1386
V	1400	1397	1400	1396

Tabel 9. Hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat ekstraksi dengan berat La dalam FO dan FA.

Tingkat Ekstraksi	% TOPO - kerosen				% TOPO - kerosen			
	3	4	5	6	3	4	5	6
	Berat La dalam FA, gram				Berat La dalam FO, gram			
I	0,1398	0,1400	0,1392	0,1400	0,0002	0,0000	0,0008	0,0000
II	0,1400	0,1382	0,1400	0,1372	0,0000	0,0018	0,0000	0,0028
III	0,1400	0,1400	0,1400	0,1395	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005
IV	0,1400	0,1400	0,1386	0,1386	0,0000	0,0000	0,0014	0,0014
V	0,1400	0,1397	0,1400	0,1396	0,0000	0,0003	0,0000	0,0004



Gambar 8. Hubungan antara % TOPO - kerosen dengan Kd La pada berbagai tingkat ekstraksi.

Tabel 10. Hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat ekstraksi dengan efisiensi ekstraksi La.

Tingkat Ekstraksi	% TOPO - kerosen				% TOPO - kerosen			
	3	4	5	6	3	4	5	6
	Efisiensi ekstraksi La,% terhadap FA				Efisiensi ekstraksi La,% terhadap umpan			
I	0,00	0,00	0,03	0,05	0,00	0,00	0,03	0,05
II	0,00	0,57	2,00	1,72	0,00	0,08	0,28	0,24
III	0,00	0,64	2,15	2,58	0,00	0,09	0,30	0,36
IV	0,07	0,86	1,37	1,44	0,01	0,12	0,19	0,20
V	1,07	1,36	1,44	1,87	0,15	0,19	0,20	0,26
Jumah					0,16	0,48	1,00	1,11

Hubungan antara % TOPO – kerosen dengan efisiensi ekstraksi total dapat dilihat pada Gambar 10. Efisiensi ekstraksi total Th semakin besar dengan bertambahnya % TOPO – kerosen. Efisiensi ekstraksi total Ce hampir konstan dengan bertambahnya %

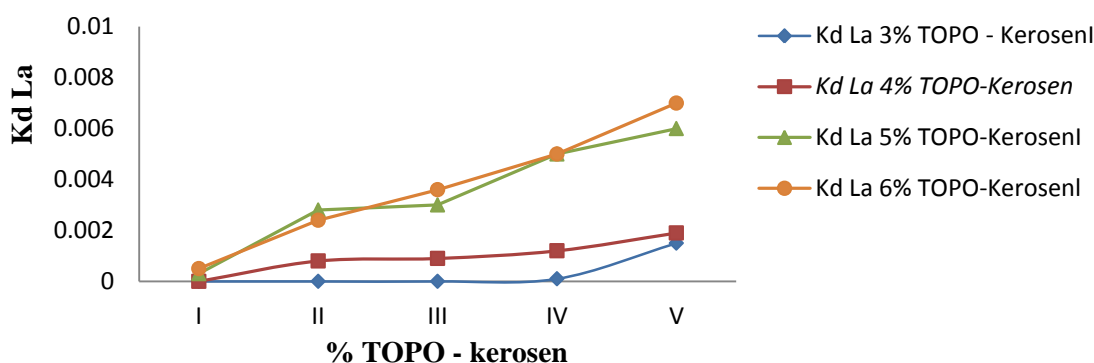
TOPO – kerosen dan efisiensi ekstraksi total La semakin besar dengan bertambahnya % TOPO – kerosen. Faktor pisah FP Th – Ce dan FP Th – La dapat dilihat pada Tabel 11.

Setelah diketahui nilai Kd dan efisiensi ekstraksi masing - masing unsur pada

berbagai % TOPO – kerosen dan tingkat ekstraksi dapat dihitung faktor pisah (FP). Gambar 11 menunjukkan bahwa FP Th – Ce bertambah seiring dengan besarnya % TOPO-kerosen sampai 5% tetapi mengalami penurunan pada pemakaian 6% TOPO-kerosen. Gambar 12 menunjukkan bahwa FP total Th – La bertambah seiring dengan besarnya % TOPO-kerosen sampai 4% tetapi

mengalami penurunan pada pemakaian 5% TOPO - kerosen.

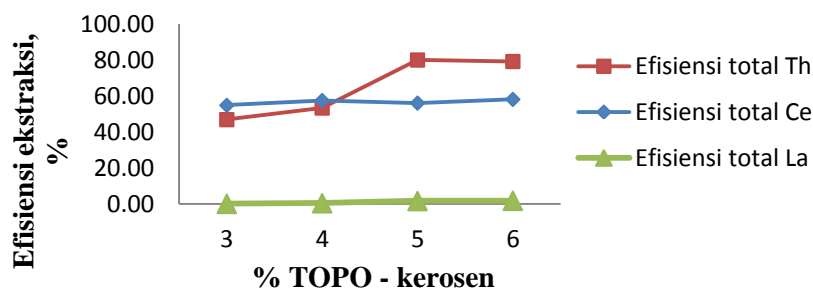
Setelah ekstraksi dan *stripping*, semua hasil *stripping* diendapkan, disaring, dan dikeringkan. Kadar Th dan Th oksalat dalam FS (fase *stripping*) dapat dilihat pada Tabel 12. Tabel 12 menunjukkan bahwa kadar Th dan Th oksalat tertinggi diperoleh pada pemakaian 5% TOPO – kerosen, pada ekstraksi tingkat II dan III.



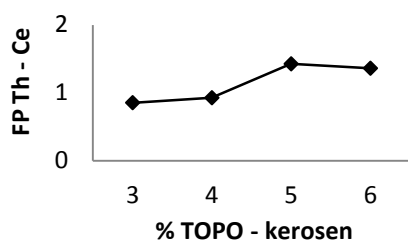
Gambar 9. Hubungan antara tingkat ekstraksi dengan Kd La pada berbagai % TOPO – kerosen.

Tabel 11. Hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat dengan FP Th – Ce dan FP Th – La.

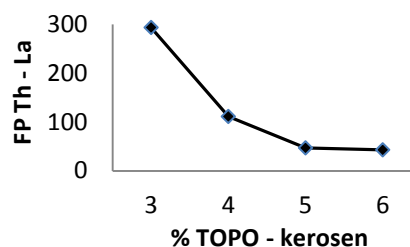
Tingkat Ekstraksi	FP Th - Ce				FP Th - La			
	% TOPO - kerosen				% TOPO - kerosen			
	3	4	5	6	3	4	5	6
I	1,01	1,01	1,00	1,01	360,22	∞	92,07	1679,17
II	250,24	10,02	250,24	12,50	∞	19,78	∞	12,50
III	∞	62,17	124,22	34,59	∞	∞	∞	34,59
IV	∞	154,06	6,98	5,98	∞	308,06	6,28	5,98
V	0,64	0,64	0,64	0,64	∞	16,12	305,82	11,79



Gambar 10. Hubungan antara % TOPO – kerosen dengan efisiensi ekstraksi total.



Gambar 11. Hubungan antara % TOPO - kerosen dengan FP total Th – Ce.



Gambar 12. Hubungan antara % TOPO - kerosen dengan FP total Th – La.

Tabel 12. Hubungan % TOPO - kerosen dan tingkat ekstraksi dengan kadar Th dalam FS.

Tingkat Ekstraksi	% TOPO - kerosen				% TOPO - kerosen			
	3	4	5	6	3	4	5	6
Kadar Th dalam FS, %					Kadar Th oksalat dalam FS, %			
I	1,43	3,30	17,36	2,47	2,51	5,80	30,52	4,34
II	37,58	31,27	55,19	43,69	66,09	54,99	97,06	76,83
III	48,36	43,68	55,73	50,57	85,05	76,81	98,00	88,94
IV	52,35	54,64	44,07	24,21	92,06	96,08	77,51	42,57
V	49,13	37,15	16,99	9,25	86,40	65,34	29,87	16,27

KESIMPULAN

Pada ekstraksi 10 gram konsentrat Th oksalat yang dilarutkan dalam 100 ml HNO₃ 10,08 M memakai ekstraktan TOPO - kerosen, *stripping* setiap tingkat dilakukan tiga kali. *Stripping* pertama memakai air, *stripping* kedua memakai asam oksalat 5%, dan *stripping* ketiga memakai air. Waktu ekstraksi setiap tingkat = 15 menit dan waktu *stripping* setiap tingkat = 5 menit dengan perbandingan fase air : fase organik = 1:1. Pemakaian TOPO dalam kerosen yang optimum 5% dan jumlah tingkat ekstraksi 3. Pada ekstraksi I diperoleh konsentrat Ce dan pada tingkat ekstraksi II dan III diperoleh Th. Efisiensi ekstraksi Th tingkat II adalah 39,76% dan efisiensi ekstraksi Th tingkat III 26,33%. Kd Th tingkat ekstraksi II adalah 0,7587 dan Kd Th tingkat ekstraksi III 1,0096. Efisiensi ekstraksi Th total sebesar 80,08 %, efisiensi ekstraksi Ce total 56,12%, efisiensi ekstraksi La total 1,54. Faktor pisah Th – Ce pada ekstraksi I sebesar 1,00, FP Th

– La pada ekstraksi I 92,07, FP Th – Ce pada ekstraksi II 250,24, FP Th – La pada ekstraksi II adalah ∞, FP Th – Ce pada ekstraksi III 124,22, dan FP Th – La pada ekstraksi III adalah ∞. Faktor pisah total Th – Ce sebesar 1,4270 dan FP total Th – La 47,0459. Kadar Th oksalat pada ekstraksi II adalah 97,06% dan kadar Th oksalat pada ekstraksi III 98,00 %.

SARAN

Ekstraksi lebih baik dilakukan dalam *mixer settler multistage counter current* untuk meningkatkan atau memurnikan kadar Th.

DAFTAR PUSTAKA

1. SUYANTI dan PURWANI, M.V., “Pembuatan Konsentrat Thorium dari Pasir Monasit dengan Cara Pengendapan”, *Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir*, PTAPB – BATAN, Yogyakarta, 2009.

2. GUPTA, C.K., dan KRISHNAMURTHY, N., "Extractive Metallurgy of Rare Earths", CRC Press, 2005.
3. JAIN, S.K., "Nuclear Power – An Alternative", 2012. (<http://www.npcil.nic.in/pdf/nuclear%20power-%20an%20alternative.pdf>, diunduh 27 Maret 2012).
4. BUCHER, R.G., "India's Baseline Plan for Nuclear Energy Self Sufficiency Stage" 2009. (<http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2010/05/67057.pdf>, diunduh 27 Maret 2012).
5. WELTY, R.J., WICKS, E.C., WILSON, E.R., and RORRER, G., "Dasar-Dasar Fenomena Transport", Erlangga, Jakarta, 2004.
6. HANSON, C., "Reaction Advances in Liquid-Liquid Extraction", Pergamon Press, England, 1971.
7. Introduction to Liquid-Liquid Extraction, 2012. (http://www.separationprocesses.com/Extraction/SE_Ch01.htm, diunduh 27 Maret 2012).
8. KONCSAG, C., and BARBULESCU, A., "Liquid-liquid Extraction with and without Chemical Reaction, in Elamin, Mohan", Mass Transfer in Multi System and its applications, 207-232, 2013.
9. Anonim, "Recording Rapid Reaction in Real Time", Department of Process Engineering, Home to Chemical Engineering and Mineral Processing at Stellenbosch University, 2013.
10. SUMAN, K.S., MISRA, S.K., SUDERSANAN, M., DAKSHINAMOORTHY A., MUNSHI, S.K., and DEY P.K., "Carrier-Mediated Transport of Uranium from Phosphoric Acid Medium across TOPO/N-Dodecane-Supported Liquid Membrane", *Hydrometallurgy*, **87** (3–4), 190-196, 2007.
11. GADGIL, O.D., DALVI, V.H., SHENOY, K.T., RAO, H., GHOSH, S.K., and JOSHI, J.B., "Kinetics of Extraction of Uranium from Phosphoric Acid by D2EHPA–TBP and D2EHPA–TOPO Systems Using Constant Interfacial Area Stirred Cell", *Chemical Engineering Science*, **110-3**, 169-184, 2014.
12. CHIRAZ, Z., RAFIK, T., and MAHMOUD, D., "Extraction of Phenol from Aqueous Solutions by Means of Supported Liquid Membrane (MS) Containing Tri-N-Octyl Phosphine Oxide (TOPO)", *Journal of Hazardous Materials*, **194**, 62-68, 2011.
13. SUJOY, B., PATHAK, P.N., and ROY, S.B., "Development of an Extractive Spectrophotometric Method for Estimation of Uranium in Ore Leach Solutions using 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid-Mono-2-Ethylhexyl Ester (PC88A) and Tri-N-Octyl Phosphine Oxide (TOPO) Mixture as Extractant and 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethyl Aminophenol (Br-PADAP) as Chromophore", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **91**, 222-227, 2012.
14. NAVARRO, R., SAUCEDO, I., NÚÑEZ, A., ÁVILA, M., and GUIBAL, E., "Cadmium Extraction from Hydrochloric Acid Solutions using Amberlite XAD-7 Impregnated with Cyanex 921 (Tri-Octyl Phosphine Oxide)", *Reactive and Functional Polymers*, **68-2**, 557-571, 2008.
15. KENICHI, A., MIKIO, W., and TAKUJI, K., "Effect of Diluent on Synergic Extraction of Europium by Thenoyltrifluoroacetone and Tri-N-Octyl Phosphine Oxide", *Journal of Inorganic*

- and Nuclear Chemistry*, **43-5**, 1031-1034, 1981.
16. HASSAINE, S. F., and BOUCHABOU H., "Studies on Transport Mechanism of System Cadmium. Ortho-Phosphoric Acid–Acid Di(Ethyl-2-Hexyl) Phosphoric-Oxide Tri-N-Octyl Phosphine-EDTA", *Desalination*, **200 (1–3)**, 109, 2006.
 17. DENIS, B., ALEXANDRE, C., MANSOUR, H., ALEXANDRE, V., HAMID. M., BRUNO, C., and GÉRARD, C., "Recovery of Uranium (VI) from Concentrated Phosphoric Acid by Mixtures of New Bis(1,3-Dialkyloxypropan-2-yl) Phosphoric Acids and Tri-N-Octylphosphine Oxide", *Hydrometallurgy*, **140**, 28-33, 2013.
 18. WATSON, E.K., RICKELTON, W.A., "A Review of the Industrial and Recent Potential Applications of Trioctylphosphine Oxide", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **10**, 879-889, 1992.
 19. ALI, AM.I., EL-NADI, Y.A., DAOUD, J.A., and ALY, H.F., "Recovery of Thorium (IV) from Leached Monazite Solutions Using Counter-Current Extraction", *International Journal of Mineral Processing*, **81-4**, 217–223, 2007.
 20. PURWANI, M.V., dan PRAYITNO, "Pemisahan Thorium (Th) dan Cerium (Ce) dari Konsentrat Cerium Nitrat Hasil Olah Monasit dengan Cara Ekstraksi Bertingkat", *Jurnal Teknologi Bahan Nuklir*, **10-1**, 2014.