

EKSTRAKSI GADOLINIUM(III) DAN SAMARIUM(III) DENGAN PELARUT *n*-HEKSANA MELALUI PEMBENTUKAN KOMPLEKS DENGAN LIGAN ASAM DI-(2-ETILHEKSIL) FOSFAT

Anni Anggraeni, A. Mutalib, Primadhini, & Husein H.Bahti*

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, Jln. Raya Bandung-Sumedang km. 21, Jatinangor, Sumedang, Jawa Barat 45363

*Alamat Korespondensi: husein.bahti@unpad.ac.id

Abstrak: Logam tanah jarang (LTJ) merupakan bahan yang strategis, sukar diperoleh, dan mempunyai kegunaan yang luas. Pemisahan dan pemurnian LTJ saat ini masih sulit dilakukan karena LTJ mempunyai sifat fisika dan sifat kimia yang mirip. Ekstraksi pelarut merupakan metode yang paling sukses digunakan untuk pemisahan LTJ. Asam di-2-etilheksil fosfat (D2EHPA) merupakan suatu asam organofosfat yang telah banyak digunakan pemisahan dan pemurnian LTJ. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan nilai parameter dasar ekstraksi seperti K_d (koefisien distribusi), α (faktor pemisahan) dan %E (efisiensi ekstraksi) pada ekstraksi gadolinium(III) dan samarium(III) melalui pembentukan kompleks ligan D2EHPA menggunakan pelarut *n*-heksana. Ekstraksi dilakukan pada kondisi optimum ekstraksi dan keberhasilan proses ekstraksi dievaluasi menggunakan ICP-OES. Parameter dasar dalam ekstraksi gadolinium(III) dan samarium(III) menggunakan pelarut *n*-heksana pada pH 3 dengan ligan D2EHPA adalah sebagai berikut $K_d \text{ Gd} = 2,68$; $\alpha \text{ Gd/Sm} = 3,65$; %E Gd = 87,1 %; $K_d \text{ Sm} = 0,73$; $\alpha \text{ Sm/Gd} = 0,27$; %E Sm = 49 %. Dari nilai-nilai tersebut dapat disimpulkan bahwa gadolinium dan samarium dapat dipisahkan dengan metode ekstraksi melalui pembentukan kompleks dengan ligan D2EHPA, dengan hasil pemisahan terbaik diperoleh ketika digunakan pasangan pelarut heksana-air pada pH 3.

Kata kunci: ekstraksi, D2EHPA, samarium, gadolinium, ICP-OES

Abstract: Rare earth elements (REE) are strategic materials, difficult to obtain, and have huge benefits. Separation and purification of REE are still difficult due to the similarity of their physical and chemical properties. Solvent extraction is the most successful method for the separation of REE. Di-2-ethylhexyl phosphate acid (D₂EHPA) is an organophosphorus acid that has been widely used in industry for the separation and purification of REE. The purpose of this study was to determine the basic parameters such as distribution coefficient (K_d), the separation factor (α), and the efficiency of extraction (%E) in the extraction of gadolinium(III) and samarium(III) through the formation of complexes with ligand D₂EHPA using hexane as the solvent. The extraction was done at extraction optimal conditions and the result of the extraction process was evaluated using ICP-OES. The basic parameters in the extraction of gadolinium(III) and samarium(III) using ligand D₂EHPA at pH 3 are : $K_d \text{ Gd} = 2.68$, $\alpha_{\text{Gd/Sm}} = 3.65$, %E Gd = 87.1 %, $K_d \text{ Sm} = 0.73$, $\alpha_{\text{Sm/Gd}} = 0.27$, %E Sm = 49 %. It can be concluded that gadolinium and samarium can be separated by extraction through the formation of complexes with ligand D₂EHPA, and the best results obtained when hexane-water was used as the solvent at pH 3.

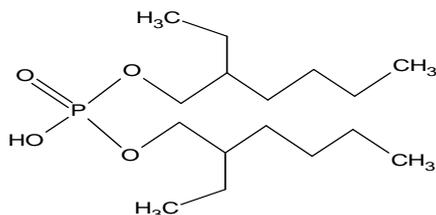
Keywords: extraction, D2EHPA, samarium, gadolinium, ICP-OES

PENDAHULUAN

Logam tanah jarang (LTJ) telah digunakan sebagai komponen penting dalam industri karena tingginya aplikasi LTJ di berbagai bidang, terutama dalam aplikasi komersial. Penggunaan LTJ sangat luas dan erat kaitannya dalam perkembangan IPTEK dan sebagai penunjang pada pembuatan barang-barang inovatif berteknologi tinggi. Di masa mendatang diperkirakan penggunaan LTJ akan meluas, seperti samarium dan gadolinium. Dewasa ini, di bidang kesehatan, gadolinium, mulai dikembangkan dalam proses pembuatan contrast agent untuk mendeteksi jaringan tubuh yang rusak pada diagnosa berbagai penyakit menggunakan peralatan *Magnetic Resonance Image* (MRI).

Sementara itu, samarium umumnya digunakan dalam produksi magnet permanen samarium-kobalt, yang digunakan dalam peralatan elektronik ringan (Gupta dan Krishnamurthy, 2005). Ekstraksi pelarut untuk pemisahan LTJ dari larutan asam dapat dilakukan dengan menggunakan berbagai macam ekstraktan termasuk ekstraktan asam, basa, dan netral, serta kombinasi dari berbagai jenis ekstraktan (Kim et al., 2012). Dalam ekstraksi pelarut cair konvensional, jenis ekstraktan seperti amina, makrosiklik polieter (eter mahkota) dan reagen organofosfat telah banyak digunakan untuk ekstraksi lantanida trivalen menggunakan pelarut kerosen, heksana, dan kloroform. (Gupta et al, 2003). Pada tahun 2007, Morais & Virginia melakukan pemisahan europium

dan gadolinium dengan metode ekstraksi menggunakan ekstrak D₂EHPA, struktur D₂EHPA dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur D₂EHPA (Minagawa & Yamaguchi, 1990)

Dari hasil penelitian ini gadolinium dapat dipisahkan dari europium dengan faktor pemisahan (α) sebesar 1,48. Pada tahun 2013, Torkaman et al melakukan ekstraksi samarium dari larutan asam nitrat dengan menggunakan ekstrak D₂EHPA. Pada penelitian ini dilakukan optimasi pemisahan untuk mengetahui kondisi optimum ekstraksi menggunakan ekstrak D₂EHPA. Dari hasil penelitian tersebut, efisiensi ekstraksi (%E) maksimum samarium diperoleh ketika konsentrasi ekstrak sebesar 0.06 M dan pada kondisi pH > 3.

BAHAN DAN METODE

Alat dan Bahan

Bahan-bahan kimia yang digunakan yaitu asam di-(2-etil heksil) fosfat, gadolinium klorida, samarium klorida kualitas p.a dari Sigma Aldrich, asam asetat asam klorida, asam nitrat, etil asetat, heksana, kalium klorida, natrium asetat, natrium hidroksida, natrium klorida dan natrium tetraborat kualitas p.a. dari Merck.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas yang umum di laboratorium dan beberapa instrumen yang mendukung analisis. Alat-alat gelas laboratorium yang biasa digunakan untuk ekstraksi *batch*, pH meter (*Metler Toledo*) dan ICP-OES (*Agilent Technologies 725*).

Metode

Ekstraksi Gadolinium (III) dan Samarium (III) individu

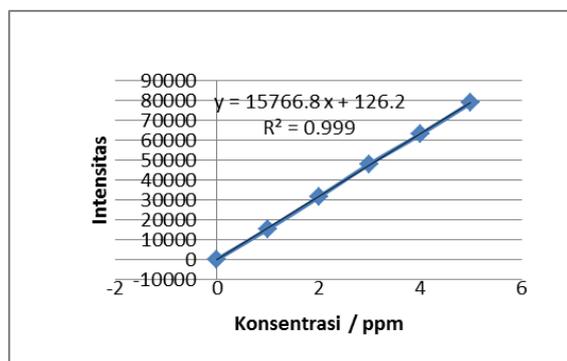
Sebanyak 20,00 mL larutan standar gadolinium (III) dan samarium (III) 100 ppm masing-masing dipipet kemudian ditempatkan dalam gelas kimia dan diatur pH larutan dengan penambahan larutan asam nitrat 1 M hingga mencapai kondisi pH 2. Kemudian larutan diekstraksi dengan 4 x 5,00 mL pelarut heksana yang mengandung ligan D₂EHPA dengan perbandingan mol logam : mol ligan = 1 : 3 dan larutan dikocok masing-masing selama 15 menit. Fase air dan fase organik yang terbentuk dipisahkan, lalu fase air dianalisis dengan instrumen ICP-OES. Prosedur yang sama dilakukan untuk variasi pH ekstraksi 3; 4; 5; 7 dan 9 menggunakan pelarut n-heksana.

Ekstraksi sampel campuran Gadolinium(III) dan samarium(III)

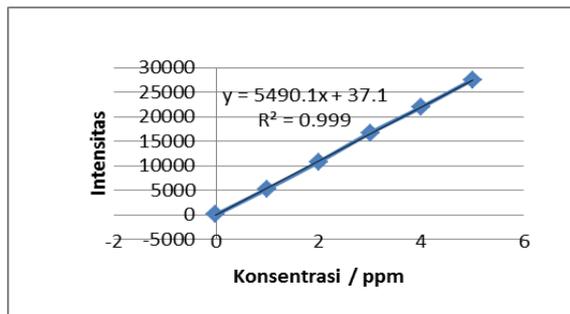
Sebanyak 20,00 mL sampel simulasi dipipet kemudian ditempatkan dalam gelas kimia dan diatur pH larutan dengan penambahan larutan natrium hidroksida atau asam nitrat 1 M hingga mencapai kondisi pH optimum. Kemudian larutan diekstraksi dengan 4 x 5,00 mL pelarut n-heksana yang mengandung ligan D₂EHPA dengan perbandingan mol logam : mol ligan 1 : 3 dan larutan dikocok masing-masing selama 15 menit. Fase air dan fase organik yang terbentuk dipisahkan, lalu fase air dianalisis dengan instrumen ICP-OES.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada percobaan ekstraksi ini dilakukan variasi pH untuk mengetahui pengaruh keasaman terhadap pembentukan kompleks karena setiap senyawa kompleks memiliki pH optimum yang berbeda. Ekstraksi Gd (III) dan Sm (III) dengan ligan D₂EHPA dilakukan pada perbandingan mol logam : mol ligan = 1 : 3, dengan asumsi jika konsentrasi ligan dibuat lebih besar maka pembentukan kompleks akan lebih stabil karena logam akan mengikat lebih banyak ligan sehingga reaksi akan bergeser ke arah terbentuknya produk. Dalam proses ekstraksi, tahap pembentukan kompleks yang tidak bermuatan merupakan hal yang sangat penting. Apabila kompleks yang terbentuk memiliki muatan, maka senyawa tersebut tidak dapat diekstraksi ke fase organik, sehingga kompleks tersebut harus dibuat tidak bermuatan. Kompleks Gd-D₂EHPA dan Sm - D₂EHPA merupakan kompleks yang tidak bermuatan, sehingga dapat tertarik ke fase organik yang bersifat non-polar sesuai prinsip *like dissolve like*. Sementara itu, sisa logam bebas yang tidak membentuk kompleks dengan ligan akan tertinggal pada fase air. Fase air dianalisis menggunakan instrumen ICP-OES untuk mengetahui Gd(III) atau Sm(III) yang terekstraksi ke fasa organik melalui pembentukan kompleks dengan D₂EHPA. Kurva Baku untuk analisis Gd(III) dan Sm(III) dapat dilihat pada Gambar 2 dan Gambar 3.

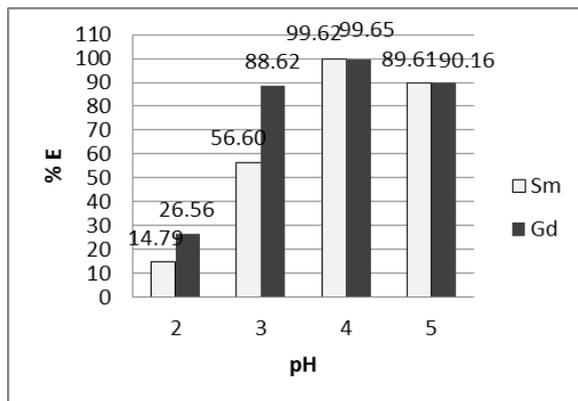


Gambar 2. Kurva Baku Gd(III)



Gambar 3. Kurva Baku Sm(III)

Hasil percobaan untuk penentuan pH ekstraksi optimum, dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Diagram nilai %E pada ekstraksi Gd (III) dan Sm (III) individu dengan pasangan pelarut heksana pada variasi pH

Harga Kd serta α pada ekstraksi individu Gd (III) dan Sm (III) dengan pelarut n-heksana-air berturut-turut dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Harga Kd, α Gd/Sm dan α Sm/Gd pada ekstraksi dengan pasangan pelarut heksana-air variasi pH

pH	Gd		Sm	
	Kd	α Gd/Sm	Kd	α Sm/Gd
2	0,32	1,96	0,16	0,51
3	2,89	3,11	0,93	0,32
4	12,47	1,03	12,09	0,97
5	3,14	1,03	3,05	0,97

Tabel 1 menunjukkan ekstraksi Gd (III) dan Sm (III) dengan pelarut n-heksana menghasilkan harga α terbaik pada kondisi pH 3 dengan prediksi harga Kd untuk Gd (III) sebesar 2,89 dan prediksi harga Kd untuk Sm (III) sebesar 0,93 serta prediksi harga α Gd/Sm dan α Sm/Gd berturut-turut 3,11 dan 0,32.

Ekstraksi sampel campuran Gd(III) dan Sm(III) dilakukan pada pH ekstraksi optimum, yaitu pada pH 3. Hasil ekstraksi dapat dilihat pada Tabel 2 dan 3.

Tabel 2. Nilai %E Gd (III) dan Sm (III) pada ekstraksi sampel campuran Gd(III) dan Sm(III) dengan pelarut n-heksana; perbandingan mol logam : mol ligan 1 : 3 terhadap mol Gd

Logam	Konsentrasi awal / ppm	Setelah ekstraksi		% E
		Konsentrasi di fase air / ppm	Konsentrasi di fase organik / ppm	
Gd	25,00	16,62	8,39	33,54
Sm	74,16	63,27	10,89	14,68

Tabel 3. Nilai %E Gd (III) dan Sm (III) pada ekstraksi sampel campuran Gd(III) dan Sm(III) dengan pelarut heksana; perbandingan mol logam : mol ligan 1 : 3 terhadap mol Sm

Logam	Konsentrasi awal / ppm	Setelah ekstraksi		% E
		Konsentrasi di fase air / ppm	Konsentrasi di fase organik / ppm	
Gd	25,00	3,21	21,79	87,15
Sm	74,16	37,81	36,35	49,01

Berdasarkan data yang diperoleh pada tabel diatas, terlihat pada Tabel 2 Gd (III) lebih banyak membentuk kompleks dengan ligan D2EHPA daripada Sm (III). Walaupun dengan %E yang diperoleh hanya sebesar 33,54%. hal ini kemungkinan disebabkan perbandingan mol logam : ligan terhadap Sm menjadi 1 : 1, sehingga Sm (III) mengikat ligan jauh lebih sedikit daripada Gd (III), disamping kemungkinan bahwa konstanta kestabilan kompleks Gd - D2EHPA > Sm - D2EHPA. Dengan begitu, ekstraksi sampel simulasi pada kondisi ini juga masih belum optimal. Tabel 3 memperlihatkan nilai %E untuk Gd(III) maupun Sm(III) meningkat ketika perbandingan mol logam : mol ligan 1 : 3 terhadap Sm. Hal ini dikarenakan pada kondisi ini pun perbandingan mol logam : ligan terhadap Gd akan menjadi 1 : 9, sehingga dengan jumlah mol ligan yang berlebih ini akan lebih banyak kompleks yang terbentuk dengan logam Gd (III).

KESIMPULAN

Nilai koefisien distribusi (Kd), faktor pemisahan (α) serta efisiensi ekstraksi (%E) pada ekstraksi Gd(III) dan Sm(III) melalui pembentukan kompleks dengan ligan D2EHPA menggunakan pelarut n-heksana dapat ditentukan. Dari nilai-nilai tersebut dapat disimpulkan bahwa Gd(III) dan Sm(III) dapat dipisahkan, dengan hasil pemisahan terbaik diperoleh ketika digunakan pelarut n-heksana pada kondisi pH 3 dalam perbandingan mol logam : mol ligan 1 : 3 terhadap mol Sm.

DAFTAR PUSTAKA

Gupta, C.K., & Krishnamurthy, N., (2005). *Extractive metallurgy of rare-earth*s. CRC Press. London.

- Gupta, B., Malik, A., & Deep, A., (2003). Solvent extraction and separation of trivalent lanthanides and yttrium using CYANEX® 923. *Journal of Solvent Extr. Ion Exch.* 21 , 239–258.
- Kim, J. S., Kumar, B. N., Radhika, S., Kantam, M.L. & Reddy, B.R. (2012). Studies on selection of solvent extractant system for the separation of trivalent Sm, Gd, Dy and Y from chloride solutions. *Journal of Mineral Processing.* 112-113, 37-42.
- Minagawa, Y & Yamaguchi, K. (1990). Relative Extraction Rates of Rare Earth Ions from Weakly Acidic Solution of Binary Mixture of Rare Earth Chlorides by Di-(2-Ethyl-Hexyl) Phosphoric Acid/Kerosine. *Hydrometallurgy.* 24, 333-350.
- Morais, C. A & Virginia, S.T.C. (2007). Selection of solvent extraction reagent for the separation of europium (III) and gadolinium (III). *Minerals Engineering.* 20, 747-752.
-