

Pembuatan Prototipe Alfa Gd Oksida dari Konsentrat Itrium

Tri Handini*, Wahyu Rachmi Pusparini, Rahmatika Alfia Amiliana

Pusat Sains dan Teknologi Akselerator, BATAN, Jl. Babarsari Kotak Pos 6101, Yogyakarta 55281

*E-mail: handini@batan.go.id

Abstract

Making alpha prototype of Gd Oxide from yttrium concentrates. A prototype of Gd oxide has been made from yttrium concentrate that produced by xenotime sand. The process is carried out by extraction and deposition. The solvent used for the extraction process is D2EHPA with kerosene as diluent, and the deposition process with ammonia. Feed of extraction is yttrium concentrate which is dissolved in nitric acid and the pH is set. Determination of Gd content and other rare earth metal impurities were analyzed using X-ray fluorescence. The purpose of this study was to obtain relatively pure of Gd oxide. The variable that influence the separation process of Gd: pH of the feed solution, extraction time, ratio of feed and organic phase. This reaserach is obtained Gd oxide concentrate 5.1613 grams with the content of $Y_2O_3 = 13.24\%$, $Gd_2O_3 = 22.28\%$ and $Dy_2O_3 = 2.27\%$.

Keywords: gadolinium, xenotime sand, extraction, D2EHPA

Pendahuluan

Pasir senotim biasa ditulis dengan rumus molekul $LTJPO_4$ atau YPO_4 adalah merupakan salah satu mineral yang mengandung logamtanah jarang (Y, Dy, Gd, La, Ce, Nd). Pasir senotimbanyak terdapat di pulau Bangka, Singkep, dan Belitung (Wasito dan Biyantoro, 2009). Selain digunakan sebagai salah satu sumber untuk mendapatkan logam itrium (Y), pasir senotim juga sebagai sumber untuk mendapatkan logam gadolinium (Gd). Kandungan unsur logam tanah jarang dalam pasir senotim sekitar Th = 1,25%, Y = 19,76%, La = 0,76%, Ce = 1,70%, Nd = 1,12%, Gd = 1,52%, Sm = 0,84% dan Dy = 3,34% (Hartadi, 2006).

Salah satu unsur yang terkandung dalam LTJ yaitu adanya gadolinium (Gd). Gadolinium merupakan salah satu elemen langka bumi lebih berlimpah. Hal ini tidak pernah ditemukan sebagai unsur bebas di alam, tetapi terkandung dalam banyak mineral langka. Dalam pemanfaatan logam tanah jarang, gadolinium berperan dalam batang kendali reaktor nuklir dan pembangkit listrik tenaga nuklir, pembuatan garnet untuk aplikasi *microwave* dan senyawanya digunakan untuk membuat fosfor untuk tabung TV warna (Khalifa dkk., 2019). Gadolinium tidak digunakan sebagai logam itu sendiri, tetapi paduan digunakan untuk membuat magnet dan komponen elektronik seperti rekaman kepala untuk perekam video. Hal ini juga digunakan untuk pembuatan *compact disk* dan memori computer (Balaram, 2019).

Gadolinium terikut pada banyak mineral bersama dengan unsur *rare-earth* lainnya, terutama diperoleh dari bastnasit dan senotim, gadolinium juga ditemukan dalam produk fisi nuklir dan kerak bumi (Zhifeng dkk., 2015). Seiring perkembangan metode pertukaran ion dan ekstraksi pelarut, ketersediaan dan harga gadolinium menjadi terjangkau. Salah satu cara untuk mendapatkan Gd dari konsentrat itrium dapat dilakukan antara lain dengan cara ekstraksi cair-cair, dan kromatografi pertukaran ion (Jha dkk., 2016)

Ekstraksi cair-cair yaitu operasi dimana suatu zat terlarut (solut) dalam suatu fasa cair berpindah ke fasa lainnya. Metoda ekstraksi pelarut adalah metoda yang didasarkan pada perbedaan kelarutan ion atau senyawa dalam dua pelarut yang tidak bercampur (pelarut air dan organik) (Xie dkk., 2014). Keberhasilan proses ekstraksi cair-cair ini dapat dilihat dari hasil efisiensi ekstraksi Y, Dy, Gd, koefisien distribusi, dan faktor pisahnya. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk memperoleh prototipe alfa Gd oksida dari konsentrat itrium hasil olah pasir senotim dengan cara ekstraksi dan pengendapan.

Metode Penelitian

Peralatan yang digunakan pada penelitian adalah neraca analitik, peralatan gelas laboratorium, pengaduk dan pemanas magnet, pH meter, *furnace*, *X-Ray Fluorescence* (XRF). Bahan yang digunakan yaitu konsentrat itrium, HNO_3 E. Merck, kerosin Sigma Aldrich, D2EHPA E. Merck, amonia, asam oksalat, air bebas mineral (ABM).

Langkah awal penelitian adalah pembuatan konsentrat itrium dengan melakukan dijesti 100 gram pasir senotim menggunakan asam sulfat pekat 200 mL pada suhu $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 5 jam. Selanjutnya di *quenching* dengan air 20 kalinya dan didiamkan selama 24 jam, disaring untuk memisahkan residunya. Filtrat diendapkan dengan amoniak 15

% hingga pH 1,28 dan disaring. Filtrat diendapkan total dengan oksalat dan disaring. Endapan didijes dengan NaOH pada suhu 140 °C selama 2 jam kemudian disaring dan dicuci hingga filtrat netral. Endapan dilarutkan dengan asam nitrat kemudian diendapkan dengan amonia 15 % pH 6,5. Hasil pengendapan kemudian disaring dan filtrat diendapkan kembali pada pH 8.

Variasi pertama yang dilakukan adalah untuk mengoptimasi lautan umpan. Dilakukan ekstraksi umpan konsentrat itrium dalam asam nitrat pada pH larutan umpan yaitu 1, 2, 3, dan 4, dengan solven D2EHPA-kerosin. Ekstraksi dilakukan dengan perbandingan umpan dan solven 1:1, waktu 15 menit dan kecepatan 200 rpm. pH larutan umpan terbaik dipakai untuk parameter variasi waktu ekstraksi. Selanjutnya dilakukan optimasi waktu ekstraksi. Ekstraksi dilakukan dengan perbandingan umpan dan solven 1:1, kecepatan 200 rpm. Variasi waktu ekstraksi yaitu 5, 10, 15, 20 dan 30 menit. Waktu terbaik dipakai untuk parameter variasi perbandingan ekstraktan.

Langkah selanjutnya dilakukan ekstraksi dengan variasi perbandingan ekstraktan yang dilakukan pada perbandingan 1:1; 1:1,5; 1:2 dan 1:2,5. Ekstraksi dilakukan dengan pH umpan = 1, waktu 20 menit dan kecepatan 200 rpm. Pembuatan prototipe alfa Gd Oksida dilakukan dengan ekstraksi umpan konsentrat itrium dalam asam nitrat pH = 1, solven 30% D2EHPA- kerosin, waktu 20 menit dan perbandingan volume umpan dengan volume solven = 1 : 1. Hasil ekstraksi diendapkan dengan asam oksalat, kemudian di keringkan dan dikalsinasi pada suhu 1.000 °C selama 2 jam.

Keberhasilan proses ekstraksi diukur dengan melihat besarnya koefisien distribusi (K_d), faktor pisah (FP), dan efisiensi ekstraksi (Ef) (Budiasih, 1998). Rumus untuk mencari nilai K_d , Ef dan FP ekstraksi sebagai berikut:

$$K_d = \frac{C_o}{C_a} \quad (1)$$

$$E_f = \frac{C_o}{F} \times 100\% \quad (2)$$

$$FP = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} \quad (3)$$

C_o adalah konsentrasi solut fasa organik (ppm), dan C_a adalah konsentrasi solut pada fasa akuatik (ppm). Pada perhitungan efisiensi, F merupakan konsentrasi solut pada massa umpan (ppm). K_{d1} adalah koefisien distribusi unsur 1 dan K_{d2} adalah koefisien distribusi unsur 2.

Hasil dan Pembahasan

Konsentrat itrium hasil olah pasir senotim dari porses dijesti dan pengendapan mempunyai kandungan unsur seperti dalam Tabel 1.

Tabel 1. Kadar Konsentrat Itrium Hasil Olah Pasir Senotim

Unsur	Y	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Dy
Kadar, %	67,38	0,19	0,87	0,28	1,82	4,40	3,20

Konsentrat itrium tersebut kemudian digunakan sebagai umpan pembuatan prototipe alfa Gd oksida. Dalam pembuatan prototipe ini, dilakukan optimasi proses ekstraksi, yaitu pada pH larutan umpan.

1. Optimasi pH Larutan Umpan

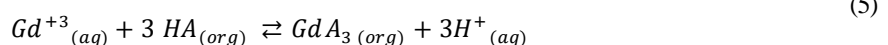
Dari hasil ekstraksi dapat dilihat pada Tabel 2 bahwa pada pH 1, K_d Gd pada keadaan paling rendah/kecil, hal tersebut menandakan Gd terekstrak ke fasa organik lebih kecil dibanding unsur lain. Pada pH 1 tersebut Gd berada di fasa air/rafinat, sehingga Gd terpisah dari unsur Y dan Dy. Menurut Bintarti (2003) pada konsentrasi keasaman relatif tinggi reaksi yang terjadi adalah pembentukan kompleks, sedang pada konsentrasi rendah, reaksi yang terjadi adalah pertukaran ion.

Sebelum dilakukan proses ekstraksi, umpan ekstraksi $LTJ(OH)_3$ dilarutkan dalam asam nitrat dan terjadi reaksi seperti pada Persamaan (4).

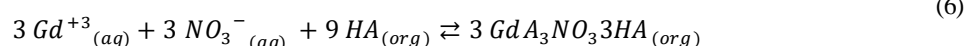


Ion – ion LTJ yang terlarut dalam asam nitrat dapat bereaksi dengan solven yang ada di dalam fase organik untuk membentuk senyawa yang kompleks. Kemungkinan reaksi yang terjadi antara ion Gd (III) dengan solven D2EHPA seperti Persamaan (5) dan (6).

Pada keasaman rendah reaksi keseimbangan proses ekstraksi dapat ditulis sebagai persamaan (5).



reaksi keseimbangan pada keasaman tinggi sebagai Persamaan (6).



Dimana HA merupakan D2EHPA, simbol (aq) menunjukkan *aqueous phase* (fase cair) dan simbol (org) menunjukkan *organic phase* (fasa organik).

Tabel 2. Nilai Koefisien Distribusi, Efisiensi Ekstraksi, dan Faktor Pisah pada Variasi pH Larutan Umpan

pH	Koefisien distribusi, (Kd)			Efisiensi ekastraksi, (% E)			Faktor pisah (FP)	
	Y	Gd	Dy	Y	Gd	Dy	Gd-Y	Gd-Dy
1	0,43	0,30	0,45	62,35	12,41	22,28	0,70	0,67
2	0,80	0,42	0,69	49,71	27,39	46,15	0,53	0,61
3	0,63	0,37	0,71	43,10	30,59	45,94	0,59	0,52
4	0,70	0,36	0,64	43,72	14,91	41,78	0,51	0,56

2. Optimasi Waktu Ekstraksi

Setelah dilakukan ekstraksi dengan variasi waktu ekstraksi, didapatkan hasil perhitungan seperti pada Tabel 3.

Tabel 3. Nilai Koefisien Distribusi, Efisiensi Ekstraksi, dan Faktor Pisah pada Variasi Waktu Ekstraksi

Waktu, menit	Koefisien distribusi (Kd)			Efisiensi ekstraksi, %			Faktor pisah, (FP)	
	Y	Gd	Dy	Y	Gd	Dy	Gd-Y	Gd-Dy
10	0,41	0,59	0,99	55,53	12,33	11,64	1,44	0,60
15	0,43	0,30	0,45	62,35	12,41	22,28	0,70	0,67
20	1,80	0,23	1,68	66,92	8,97	15,10	0,13	0,14
25	1,82	0,34	0,95	66,28	21,28	12,18	0,18	0,36
30	1,93	0,49	1,00	65,48	30,72	11,08	0,25	0,49

Dari Tabel 3 dapat dilihat bahwa waktu pengadukan setelah 20 menit koefisien distribusi tidak bertambah atau sudah mengalami kesetimbangan. Dengan bertambahnya waktu kontak reaksi akan semakin sempurna sehingga perpindahan massa dari fasa air ke fasa organik semakin banyak, namun setelah mencapai kesetimbangan jumlah solut yang terekstrak akan tetap dan waktu sudah tidak berpengaruh lagi.

Waktu pengadukan yang cukup sangat diperlukan untuk terjadinya reaksi dan terbentuknya hasil reaksi, semakin lama waktu pengadukan akan mengakibatkan semakin banyak solut yang terekstrak ke fasa organik, tetapi setelah mencapai kesetimbangan jumlah solut yang terekstrak akan konstan dan waktu tidak akan berpengaruh lagi. Hasil optimasi waktu ini kemudian dipakai sebagai dasar untuk optimasi parameter yang lain. Kondisi yang relatif baik dipilih pada waktu pengadukan selama 20 menit dengan nilai faktor pisah (FP) $Gd-Y = 0,13$ dan $Gd-Dy = 0,14$.

3. Optimasi Perbandingan Ekstraktan

Setelah dilakukan ekstraksi dengan variasi perbandingan banyaknya ekstraktan atau solven dengan umpan, didapatkan hasil perhitungan seperti pada Tabel 4.

Tabel 4. Nilai Koefisien Distribusi, Efisiensi Ekstraksi, dan Faktor Pisah pada Variasi Perbandingan Ekstraktan

Perbandingan umpan dan ekstraktan	Koefisien distribusi (Kd)			Efisiensi ekstraksi, %			Faktor pisah, (FP)	
	Y	Gd	Dy	Y	Gd	Dy	Gd-Y	Gd-Dy
1 : 1	1,80	0,23	1,68	66,92	8,97	15,10	0,13	0,14
1 : 1,5	2,53	0,69	1,11	62,35	12,41	22,28	0,034	0,622
1 : 2	9,49	0,52	0,83	56,92	8,97	15,10	0,056	0,637
1 : 2,5	5,44	0,61	0,72	60,28	21,28	12,18	0,113	0,851

Dari Tabel 4 terlihat hasil relatif terbaik untuk pemisahan Gd pada perbandingan FA : FO = 1 : 1. Gd cenderung berada dalam fasa air, dengan penambahan solven (fasa organik) maka Gd juga akan ikut terekstrak bersama unsur lain dan hal ini kurang dikehendaki pada pemisahan Gd. Nugroho (2010) melakukan optimasi proses ekstraksi dengan konsentrasi HNO_3 1 M (fasa air), D_2EHPA 30 % v/v dalam n-dodekan (fasa organik), perbandingan volume fasa air (FA) dengan volume fasa organik (FO) 1 : 2, kecepatan pengadukan 300 rpm selama 10 menit diperoleh efisiensi ekstraksi (%) itrium (Y) sebesar 93,9680 % dengan harga koefisien distribusi (Kd) = 15,5782 dan faktor pisah (β) $Y/La = 83,3437$; $\beta Y/Ce = 129,0955$; $\beta Y/Nd = 491,9187$; $\beta Y/Sm = 168,1274$; $\beta Y/Gd = 63,6462$; $\beta Y/Dy = 510,3970$.

4. Pembuatan Prototipe Alfa Gd Oksida

Dari kondisi ekstraksi yang optimum dilakukan ekstraksi umpan konsentrat itrium dalam asam nitrat pH = 1, solven 30% D_2EHPA - kerosin, waktu 20 menit dan perbandingan volume umpan dengan volume solven = 1 : 1. Hasil ekstraksi diendapkan dengan asam oksalat, kemudian di keringkan dan di kalsinasi pada suhu 1.000 °C selama 2 jam. Dari proses tersebut diperoleh konsentrat Gd oksida sebanyak 5,1613 gram dengan kadar $Y_2O_3 = 13,24\%$, $Gd_2O_3 = 22,28\%$ dan $Dy_2O_3 = 2,27\%$.

Pembuatan gadolinium oksida dengan kemurnian yang cukup tinggi biasanya dilakukan dengan menggunakan kolom penukar ion, namun metode ini cukup mahal dan produk yang dihasilkan cukup sedikit (Knutson dkk., 2014). Penelitian yang dilakukan Sun-Chol Li di Korea (2017) dalam pemisahan gadolinium menggunakan kromatografi

ekstraksi-reduksi fotokimia dapat menghasilkan gadolinium oksida dengan kemurnian 99,99%, namun proses yang digunakan cukup panjang dan tetap menggunakan metode sejenis kolom penukar ion untuk meningkatkan kemurnian produk.

Proses pemurnian gadolinium oksida dengan cara ekstraksi pernah disimulasikan oleh Vijayalakshmi (2014). Proses ekstraksi tersebut menggunakan *mixer settler* 8 tingkat dengan proses *scrubbing* 8 tingkat dan proses *stripping* 4 tingkat, setelah itu dilakukan pengulangan 2 kali pada ekstraksi bertingkat tersebut. Hasil perhitungan dari model matematika yang dibuat menunjukkan bahwa kemurnian gadolinium yang didapatkan bisa mencapai lebih dari 99,5%.

Prototipe alfa Gd Oksida yang dibuat pada penelitian ini merupakan umpan dari proses selanjutnya untuk meningkatkan kembali kemurnian unsur gadolinium di dalamnya. Spesifikasi prototipe alfa yang didapatkan pada saat ini diharapkan dapat mempermudah proses pemurnian selanjutnya, yaitu menggunakan metode ekstraksi bertingkat *mixer settler* atau metode kolom penukar ion.

Kesimpulan

Pada penelitian ini ditemukan kondisi optimum ekstraksi Gd dengan solven 30% D2EHPA -kerosin yaitu pada keadaan asam nitrat pH = 1, waktu 20 menit dan perbandingan volume umpan dengan volume solven = 1 : 1. Dari proses optimasi tersebut didapatkan prototipe alfa Gd oksida dari konsentrat itrium sebanyak 5,1613 gram dengan kadar $Y_2O_3 = 13,24\%$, $Gd_2O_3 = 22,28\%$ dan $Dy_2O_3 = 2,27\%$.

Ucapan Terima Kasih

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada manajemen PSTA yang telah memberikan dana penelitian juga kepada Sdr. Sri Sukmajaya dan Dewi Puspa Ariyani yang telah membantu penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers* 2019; 10: 1285-1303.
- Bintarti N, Subagiono R, Purwani MV, Bambang EHB. Proses ekstraksi untuk memisahkan unsur-unsur logam tanah jarang dalam konsentrat dari pasir monasit. *Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir* 2003; 2: 56-61.
- Budiasih E. Pemahaman tentang perbedaan koefisien distribusi dan angka banding distribusi dalam ekstraksi. MIPA dan Pembelajarannya, Malang: Universitas Negeri Malang; 1998, vol 27 no 2.
- Hartadi S. Ekstraksi Dysprosium dari konsentrat logam tanah jarang menggunakan TOPO. STTN BATAN, Yogyakarta, Skripsi, 2006.
- Jha MK, Kumari A, Panda R, Kumar JR, Yoo K, Lee JY. Hydrometallurgy review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy* 2016; 165 (1): 2-26
- Khalifa ME, Mortada WI, El-defrawy MM, Awad AA. Selective separation of gadolinium from a series of f-block elements by cloud point extraction and its application for analysis of real samples. *Microchemical Journal* 2019; 151: 104214.
- Knutson HK, Max-Hansen M, Jonsson C, Borg N, Nilsson B. Experimental productivity rate optimization of rare earth element separation through preparative solid phase extraction chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2014; 1348: 47-51.
- Nugroho L. Optimasi proses ekstraksi stripping itrium (y) dari konsentrat logam tanah jarang hasil olah pasir senotim. Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta, Skripsi. 2019.
- Sun-Cho Li, Sok-Chol Kim, Chung-Su Kang, Chol-Ju Kim, Chol-Jin Kang. Separation of samarium, europium, and gadolinium in high purity using photochemical reduction-extraction chromatography. *Hydrometallurgy* 2018; 178: 181-187.
- Vijayalakshmi R, Singh DK, Kotekar MK, Singh H. Separation of high purity gadolinium for reactor application by solvent extraction process. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2014; 300: 129-135.
- Wasito B, Biyantoro D. Optimasi proses pembuatan oksida logam tanah jarang dari pasir senotim dan analisis produk dengan spektrometer pendarsinar-x. *Prosiding Seminar Nasional SDM Teknologi Nuklir* 2009; 5: 677-686
- Xie F, Zhang TA, Dreisinger D, Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering* 2014; 56: 10-28.
- Zhifeng Z, Qiong J, Wuping L. Progress in the separation processes for rare earth resources. In: Jean CB, Vitali KP, editors. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Amsterdam: Elsevier BV. 2015: 287-376.



Lembar Tanya Jawab

Moderator : **Renung Reningtyas (UPN "Veteran" Yogyakarta)**
Notulen : **Heni Anggorowati (UPN "Veteran" Yogyakarta)**

1. Penanya : Hazim Ibnu Adimar (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Jika melakukan penelitian di BATAN apakah tidak terpapar radiasi dan apakah produk yang dihasilkan juga aman?
Jawaban : Aman dari radiasi karena reaktor yang digunakan juga khusus dan menggunakan APD sesuai SOP
2. Penanya : Istihanah Nurul (Balai Batik)
Pertanyaan : Apa saja penggunaan Gd oksida di industri yang lebih luas?
Jawaban : Gd bisa digunakan untuk dunia kesehatan (MRA), pembuat magnet, komponen elektronik seperti CD dan *memory computer*. Jadi Gd dapat digunakan secara luas baik di nuklir maupun non nuklir.
3. Penanya : Idama Kusuma Dewi (Universitas Negeri Semarang)
Pertanyaan : Mengapa asam nitrat dipilih sebagai pelarut endapan saat membuat konsentrat itrium?
Jawaban : Karena dapat melarutkan dengan baik dibanding asam yang lain dan harganya relatif lebih murah.

