

Review

Pengaruh Berbagai Parameter Ekstraksi dalam Pemisahan Unsur Tanah Jarang dengan Metode *Emulsion Liquid Membrane* (ELM)

Handias Meilinda, Novi Noviyanti, Anni Anggraeni*, Diana Hendrati, Husein H. Bahti

Laboratorium Kimia Analisis dan Pemisahan - Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Bandung-Sumedang Km. 21 Jatinangor, Sumedang, Jawa Barat 45363

*Corresponding author: anggraeni173@gmail.com

DOI: 10.20961/alchemy.17.1.38683.1-9

Received 07 January 2020, Accepted 25 June 2020, Published 08 March 2021

Kata kunci:

efisiensi ekstraksi;
efisiensi
penguapan;
ekstraksi;
*emulsion liquid
membrane* (ELM);
UTJ.

ABSTRAK. Unsur Tanah Jarang (UTJ) adalah 15 elemen kelompok lantanida, ditambah skandium dan itrium yang termasuk kelompok aktinida. UTJ memiliki banyak manfaat di berbagai bidang. Sifat fisik dan kimia yang mirip antar UTJ membuatnya sulit dipisahkan sehingga pemisahan UTJ menarik dipelajari dengan berbagai macam metode, salah satunya adalah dengan menggunakan *Emulsion Liquid Membrane* (ELM). ELM merupakan metode pemisahan yang dikembangkan dari ekstraksi pelarut terdiri dari tiga fase, yaitu fase eksternal (fase umpan) yang berisi UTJ yang akan dipisahkan, fase internal (fase pengupasan), dan fase membran. Fase membran berisi surfaktan sebagai penstabil dan ligand yang akan membentuk kompleks dengan UTJ pada antarmuka fase umpan dan membawanya berdifusi ke dalam fase pengupasan. ELM merupakan metode efektif untuk pemisahan karena tahap ekstraksi dan pengupasan (*stripping*) terjadi secara bersamaan dalam satu tahap dan fase membrannya dapat digunakan kembali. Pemisahan UTJ menggunakan metode ELM dengan berbagai ligand, seperti D2EHPA, Cyanex 572, P204, dan (RO)₂P(O)OPh-COOH dipengaruhi oleh berbagai parameter, seperti konsentrasi ligand, pH fase umpan, waktu pengadukan ekstraksi, kecepatan pengadukan ekstraksi, rasio fase umpan, konsentrasi fase pengupasan, konsentrasi surfaktan, dan konsentrasi fase umpan. Parameter tersebut diseleksi untuk mendapatkan kondisi optimum sehingga meningkatkan efisiensi ekstraksi dan pengupasan yang berbeda.

Keywords:

extraction
efficiency;
stripping efficiency;
liquid membrane
emulsion (ELM);
REEs.

ABSTRACT. Effect of Various Parameters in Separation of Rare Earth Elements using the Emulsion Liquid Membrane (ELM) Method. Rare Earth Elements (REEs) are 15 elements of the lanthanide group, plus scandium and yttrium, which belong to the actinide group. REEs have many benefits in various fields. Similar physical and chemical properties between REEs make it difficult to separate, thus REEs separation is interesting to study by various methods, one of which is by using an emulsion liquid membrane (ELM). ELM is a method developed from solvent extraction consisting of three phases: the external phase (feed phase) which contains REEs to be collected, the internal phase (stripping phase), and the membrane phase. The membrane phase contains surfactants as stabilizers and ligands which will form complexes with REEs in the feed phase and are designed to diffuse into the stripping phase. ELM is an effective method to involve because extraction and stripping occur together in one glass and the membrane phase can be reused. Separation of REEs using the ELM method with various ligands, such as D2EHPA, Cyanex 572, P204, and (RO)₂P(O)OPh-COOH influenced by various parameters, such as ligand concentration, feed phase pH, extraction stirring time, extraction stirring speed, feed phase ratio, stripping phase concentration, surfactant concentration, and feed phase concentration. These parameters are selected to obtain optimum conditions thereby increasing the efficiency of different extraction and stripping.

ISI

PENDAHULUAN	2
PEMBAHASAN.....	2
Ligan sebagai Agen Pembawa.....	2
pH Fase Umpan.....	4
Waktu Pengadukan Ekstraksi	5
Fase Pengupasan	5
Konsentrasi Surfaktan.....	6
Konsentrasi Fase Umpan.....	6
Kecepatan Pengadukan Ekstraksi	6
Rasio Fase Umpan dan Emulsi	7
KESIMPULAN	7
UCAPAN TERIMA KASIH	8
DAFTAR PUSTAKA.....	8

PENDAHULUAN

Unsur Tanah Jarang adalah sekelompok logam yang terdiri dari 15 unsur lantanida beserta skandium dan itrium yang termasuk aktinida (Wu et al., 2018). Skandium dan itrium digolongkan ke dalam kelompok lantanida karena memiliki banyak kesamaan sifat dengan lantanida dan banyak ditemukan dalam bijih-bijih lantanida (Haxel et al., 2005). UTJ dibagi menjadi tiga kelompok, yaitu UTJ ringan, sedang, dan berat berdasarkan nomor dan massa atom (Liang et al., 2014). UTJ banyak digunakan dalam berbagai aplikasi industri seperti lampu fosfor, laser, magnet permanen, katalis, superkonduktor, dan keramik karena sifat katalitik, *luminescence*, listrik, elektrokimia, optik, dan magnetik yang unik (Fadhilah, 2013; Naumov, 2008; Davoodi-Nasab et al., 2018a). Suprapto (2009) menyatakan bahwa UTJ merupakan material vital yang mempunyai potensi yang strategis. Banyaknya aplikasi UTJ, meningkatkan permintaan UTJ dengan kemurnian yang tinggi dan jumlah yang besar (Davoodi-Nasab et al., 2018a).

Meningkatnya permintaan untuk aplikasi UTJ, menarik perhatian para peneliti untuk memisahkan UTJ dengan kemurnian tinggi. Masalah yang sering dihadapi adalah sulitnya pemisahan dan pemurnian individu UTJ karena kemiripan sifat fisikokimianya yang diakibatkan dari nomor atom yang berdekatan, sehingga dilakukan berbagai macam metode pemisahan UTJ, yaitu metode kristalisasi, kromatografi pertukaran ion, ekstraksi cair-cair, dan membran cair (Anitha et al., 2015; Sofyatin et al., 2016; Iljas et al., 2008). Membran cair adalah metode yang paling efisien untuk memisahkan dan memurnikan UTJ, salah satunya dengan metode *Emulsion Liquid Membrane* (ELM) (Kolev, 2018). ELM dikembangkan karena memiliki banyak kelebihan, yaitu biaya yang rendah karena konsumsi bahan kimia sedikit yang mengarah pada isu *green chemistry*, efisiensi, dan selektivitas yang tinggi, kecepatan transfer massa lebih cepat karena area antarmuka yang besar, ekstraksi dan pengupasan (*stripping*) terjadi secara simultan atau satu tahap (Raji et al., 2017b; Anitha et al., 2015; Davoodi-nasab et al., 2018b). Pengupasan atau *stripping* adalah proses ekstraksi kembali logam dari fase organik ke fase air (Biyantoro, 2007).

Adapun emulsi merupakan sistem dispersi tiga fase, yang terdiri dari fase eksternal atau umpan, membran, dan fase internal atau pengupasan dalam bentuk sistem emulsi ganda. Preparasi proses ELM diawali dengan pembuatan emulsi, yaitu mencampurkan surfaktan dan ligan dengan variasi konsentrasi dalam n-heksana sebagai pelarut organik, kemudian ditambahkan larutan asam sebagai fase pengupasan dengan variasi konsentrasi sambil terus diaduk dengan ultratorax dengan variasi kecepatan hingga terbentuk larutan berwarna putih susu. Selanjutnya adalah proses ekstraksi, emulsi yang terbentuk ditambahkan fase umpan yang berisi UTJ yang akan dipisahkan dalam suasana asam dengan variasi konsentrasi. UTJ dari fase umpan akan membentuk kompleks dengan ligan pada antarmuka fase umpan dan membran, untuk berdifusi dalam fase membran menuju fase pengupasan. Membran emulsi yang terbentuk didiamkan hingga terbentuk 2 fase untuk dianalisis dengan ICP-AES sebagai UTJ yang tidak terekstrak dan UTJ yang terkupas. Beberapa parameter dapat mempengaruhi proses ELM, seperti konsentrasi ligan, konsentrasi surfaktan, pH fase umpan, fase pengupasan, waktu pengadukan ekstraksi, kecepatan pengadukan ekstraksi, konsentrasi fase umpan, dan rasio fase umpan dan emulsi seperti yang ditunjukkan di bawah.

PEMBAHASAN

Ligan sebagai Agen Pembawa

Ligan memiliki satu atau lebih pasangan elektron bebas sehingga sering disebut sebagai donor elektron. Ligan harus bersifat selektif terhadap ion logam target yang merupakan akseptor elektron untuk dapat membentuk senyawa kompleks yang berikatan secara kovalen koordinasi (Sari, 2017; Wilkinson et al., 2016). Ligan pada proses ELM berfungsi sebagai pembawa (*carrier*) untuk mengangkut UTJ target dari fase umpan menuju fase pengupasan melalui membran (Davoodi-Nasab et al., 2018b). Ligan sangat berperan pada proses pemisahan menggunakan metode membran cair. Ligan harus menunjukkan afinitas yang sangat spesifik terhadap satu komponen sehingga diperoleh selektivitas yang tinggi (Mulder, 1996). Ligan sangat berpengaruh terhadap kinerja ekstraksi hingga tingkat konsentrasi tertentu.

Pengaruh ligan terhadap kinerja ekstraksi dapat dilihat pada hasil penelitian Davoodi-Nasab et al. (2018a). Pada efisiensi pengupasan, UTJ yang dipisahkan harus lebih banyak berada pada fase air untuk menghasilkan efisiensi pengupasan dan koefisien distribusi yang besar. Hasil penelitian Davoodi-Nasab et al. (2018a) menunjukkan bahwa efisiensi pengupasan maksimum pada rentang konsentrasi ligan D2EHPA 0,005 – 0,5 M dengan konsentrasi ligan D2EHPA optimum sebesar 0,05 M. Efisiensi pengupasan dapat dihitung dengan membagi volume fase internal dengan volume fase membran dikali 100%.

Pada efisiensi ekstraksi, UTJ yang dipisahkan harus lebih banyak berada pada fase organik untuk menghasilkan efisiensi ekstraksi dan koefisien distribusi yang besar. Hasil penelitian menunjukkan bahwa efisiensi ekstraksi

maksimum pada rentang konsentrasi ligan P204 0,5% – 20% dengan konsentrasi ligan P204 optimum sebesar 12% (Wang *et al.*, 2011). Fraksi volume P204 merupakan konsentrasi ligan P204 yang digunakan untuk menghasilkan laju ekstraksi tertentu. Laju ekstraksi atau yang sering disebut efisiensi ekstraksi dapat ditentukan dengan membagi volume fase membran dengan volume fase umpan dikali 100%.

Peningkatan konsentrasi ligan yang lebih tinggi akan meningkatkan viskositas membran yang mengarah pada pembentukan gumpalan emulsi yang lebih besar, sehingga menghambat tingkat difusi kompleks UTJ. Akibatnya, perpindahan massa dan laju ekstraksi menurun (Davoodi-Nasab *et al.*, 2018a). Konsentrasi ligan yang cukup tinggi menyebabkan kompleks UTJ-Ligan sangat stabil di fase membran akibatnya proses kompleksasi sukar terjadi di antarmuka fase membran dan fase pengupasan. Ligan dengan konsentrasi yang terlalu rendah menyebabkan UTJ dalam fase umpan tidak terekstraksi sempurna. Hal ini disebabkan karena ligan sudah habis bereaksi sedangkan masih ada UTJ yang tersisa di fase umpan sehingga dibutuhkan ligan dengan konsentrasi yang sesuai (Wang *et al.*, 2011; Davoodi-Nasab *et al.*, 2018b).

Beberapa ligan yang banyak digunakan untuk pemisahan UTJ dengan proses ELM, antara lain di-2-ethylheksil fosfat (D2EHPA), CYANEX(*bis*(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid), dioktil fosfat (P204), dan (RO)2P(O)OPh-COOH. D2EHPA (di-2-ethylheksil fosfat) merupakan salah satu ligan organofosfat yang memiliki kestabilan dan selektivitas yang tinggi terhadap logam-logam, serta kelarutannya yang sangat rendah dalam fase air (Budiman *et al.*, 2018; Djunaidi and Haris, 2003). Ligan D2EHPA biasa disebut sebagai senyawa penukar ion karena memiliki satu atom H yang dapat digantikan oleh ion-ion logam (Aryadi, 2011). Cyanex 572 (C572) merupakan ligan bersifat asam yang sangat stabil dan memiliki sifat yang mirip dengan D2EHPA (Davoodi-Nasab *et al.*, 2018b; Raji *et al.*, 2017b). (RO)2P(O)OPhCOOH merupakan ligan dengan tingkat keasaman yang lebih tinggi dibanding D2EHPA. Keasamaan ligan dapat meningkatkan kerapatan elektron dan pasangan elektron bebas yang dapat mengikat UTJ sehingga meningkatkan koefisien distribusi dan *recovery* (Chen *et al.*, 2018). Berdasarkan literatur, rentang konsentrasi 0,005 – 0,5 M adalah konsentrasi yang banyak digunakan untuk ligan D2EHPA dan 0,5 – 4,5 M untuk Cyanex 572 (Davoovi-Nasab *et al.*, 2018a; Davoovi-Nasab *et al.*, 2018b; Raji *et al.*, 2017a; Raji *et al.*, 2017b).

Beberapa penelitian terdahulu telah melakukan pemisahan UTJ dengan berbagai jenis ligan dengan menggunakan metode ELM, seperti pemisahan gadolinium (Gd) dari larutan asam dengan ligan D2EHPA (Davoodi-Nasab *et al.*, 2018a) dan pemisahan disprosium (Dy) dengan ligan D2EHPA (Raji *et al.*, 2017a). Gadolinium merupakan salah satu unsur lantanida yang banyak digunakan untuk *Magnetic Resonance Imaging* (MRI) sebagai agen pengontras dan antikanker. Untuk mengevaluasi kelayakan proses ELM untuk ekstraksi Gd(III) menggunakan D2EHPA, dicari kondisi optimum dari beberapa parameter berpengaruh, seperti konsentrasi pembawa (0,005 – 0,5 M) didapatkan kondisi optimum konsentrasi D2EHPA sebesar 0,05 M, waktu pengadukan selama 10 menit, konsentrasi surfaktan (0,5% – 2,5% v/v) didapatkan kondisi optimum konsentrasi Span-80 sebesar 1,5% v/v, kecepatan pengadukan (120 – 240 rpm) didapatkan kondisi optimum sebesar 180 rpm, pH fase umpan (0,1 – 2) didapatkan kondisi optimum pH larutan Gd sebesar 2, konsentrasi fase pengupasan (0,25 – 4 M) didapatkan kondisi optimum konsentrasi HNO₃ sebesar 1 M, rasio volume fase umpan dan emulsi (10:1 hingga 80:1) didapatkan kondisi 10:1 dan konsentrasi fase umpan (25 – 300 ppm) didapatkan kondisi optimum konsentrasi Gd(III) sebesar 50 ppm. Sehingga kondisi optimum dapat diperoleh. Berdasarkan uji di berbagai kondisi paramental, keadaan optimum yang digunakan akan menghasilkan persentase ekstraksi Gd(III) sebesar 99% dan %pengupasan sebesar 79%.

Pemisahan Dy menggunakan metode ELM diuji pada beberapa kondisi paramental untuk mendapatkan kondisi optimum, seperti konsentrasi surfaktan (0,5% – 4,5% v/v) didapatkan konsentrasi campuran Span-80 dan Span-85 optimum adalah 2,5% v/v, konsentrasi ligan (0,005 – 0,5 M) didapatkan kondisi optimum konsentrasi D2EHPA sebesar 0,05 M, kecepatan pengadukan (120 – 240 rpm) didapat kecepatan optimum pada 240 rpm, pH fase umpan (0,5 – 4) didapat pH 4 sebagai kondisi optimum, konsentrasi fase pengupasan (0,25 – 4 M) didapatkan konsentrasi HNO₃ optimum sebesar 1 M, rasio fase umpan dan emulsi (10:1 – 80:1) didapatkan rasio optimum sebesar 10:1, dan konsentrasi fase umpan (25 – 400 ppm) didapatkan konsentrasi Dy(III) optimum pada 25 ppm. Berdasarkan parameter yang telah disebutkan, didapatkan kondisi optimum dalam pemisahan Dy menggunakan ligan D2EHPA dengan hasil persentase ekstraksi sebesar 99,6% dan persentase pengupasan sebesar 85,22%.

Penggunaan ligan Cyanex sebagai molekul pembawa dilakukan oleh peneliti sebelumnya (Raji *et al.*, 2017b; Davoodi-Nasab *et al.*, 2018b) yang melakukan pemisahan disprosium (Dy) dari campuran Dy dan Nd serta pemisahan Nd dan Gd. Dalam pemisahan selektif Dy dan Nd terdapat faktor-faktor berpengaruh yang diamati, yaitu konsentrasi ligan (0,5 hingga 2 M) didapatkan kondisi optimum konsentrasi ligan Cyanex 572 sebesar 1,25 M, waktu pengadukan ekstraksi (0 – 20 menit) didapatkan waktu optimum sebesar 10 menit, konsentrasi surfaktan, konsentrasi fase pengupasan (0,25 – 2 M) didapatkan kondisi optimum konsentrasi asam klorida sebesar 1 M, pH

fase umpan (1 – 1,8) didapatkan kondisi optimum pH sebesar 1,4 dan pengaruh konsentrasi awal Dy dan Nd (1:2 hingga 2:1) didapatkan kondisi optimum yaitu 1:1 dengan konsentrasi masing Dy dan Nd sebesar 50 ppm.

Penentuan kondisi optimum dilakukan dengan menggunakan metodologi permukaan respon yaitu *Central Composite Design* (CCD) yang diimplementasikan dalam kerangka perangkat lunak *Design Expert*, sehingga akan diperoleh faktor pemisahan maksimum Dy atas Nd. Dalam kondisi optimum yang telah ditentukan 98,99% Dy dapat diekstraksi secara selektif dari campuran Dy-Nd. Pemisahan Nd dan Gd dengan ligan komersil Cyanex 572 terlebih dahulu dilakukan menggunakan metode RSM dan CCD untuk berbagai parameter, seperti konsentrasi surfaktan (1% – 5% v/v) didapat konsentrasi optimum Span-80 sebesar 4% v/v, konsentrasi ligan (0,75 – 1,75 M) didapat konsentrasi optimum Cyanex 572 sebesar 0,75 M, konsentrasi fase pengupasan (0,125 – 2 M) didapat konsentrasi optimum asam klorida sebesar 0,5 M, pH awal fase umpan (1 – 2) didapat pH optimum sebesar 1,5 dan kecepatan pengadukan (120 – 180 rpm) didapat kecepatan pengadukan yang optimum sebesar 135 rpm. Dalam kondisi optimal, persentase ekstraksi yang diprediksi Gd (III) dan Nd (III) masing-masing adalah 67,45% dan 28,98%, dan faktor pemisahan 3,78 tercapai.

Penggunaan ligan (RO)₂P(O)OPh-COOH yang digunakan untuk memisahkan beberapa UTJ seperti Lantanum (La), Cerium (Ce), Neodium (Nd), dan Itrium (Y) dengan cara membentuk kompleks (Chen *et al.*, 2018). Chen melakukan penelitian pemisahan UTJ dari larutan asam fosfat dengan melihat berbagai parameter untuk menentukan kondisi optimum seperti, konsentrasi ligan (RO)₂P(O)OPh-COOH 12% dan pH larutan umpan (-0,1 – 1,0) didapatkan pH optimum fase umpan sebesar 1, rasio volume fase emulsi dan fase umpan (1:10 dan 1:100) didapatkan rasio optimum sebesar 1:10, jenis dan konsentrasi pengupasan HCl (2 – 6 mol/L), CH₃COOH (15 – 17,5 mol/L), H₃PO₄ (7,5 – 15 mol/L). H₃PO₄ dipilih sebagai larutan pengupasan dengan konsentrasi optimum pada 15 mol/L, konsentrasi surfaktan (4% – 16%) didapatkan konsentrasi T154 yang optimum sebesar 8%, rasio volume fase membran dan fase internal (1:0,5 – 1:1,5) didapatkan 1:1 sebagai rasio volume terbaik, dan kondisi optimum demulsifikasi pada kecepatan sentrifugasi 16000 rpm selama 30 menit, dan suhu pemanasan 90 °C selama 120 menit. Berdasarkan parameter yang dilakukan dari asam fosfat didapatkan persentase ekstraksi sebesar 82,68% dan efisiensi pengupasan sebesar 59%.

Ligan doktilfosfat (P204) dapat digunakan untuk pemisahan skandium (Sc) (Wang *et al.*, 2011). Skandium dipisahkan dari lumpur merah melalui proses ELM menggunakan ligan dioktil fosfat (P204), Span-80, dan larutan HCl sebagai fase pengupasan. Berbagai parameter dicari untuk mendapatkan kondisi optimum dalam pemisahan skandium, seperti konsentrasi ligan (2% – 20%) didapatkan 12% adalah konsentrasi P204 optimum untuk mendapatkan skandium yang tinggi, konsentrasi surfaktan (1,5% – 7%) didapatkan konsentrasi Span-80 optimum sebesar 3%, konsentrasi fase pengupasan (0,5 – 7 mol/L) didapatkan konsentrasi HCl sebesar 4 M sebagai konsentrasi optimum, pH fase umpan (0,5 – 4) didapatkan pH 2 sebagai pH optimum, rasio volume fase membran dan pengupasan (1:2; 2:3; 1:1; 3:2; 2:1) dipilih 2:3 sebagai rasio terbaik dalam pemisahan Sc, rasio volume fase umpan dan membran (4:1 – 12:1) dipilih 8:1 sebagai rasio yang baik dalam pemisahan Sc. Proses ekstraksi dengan menggunakan kondisi optimal seperti diatas menghasilkan persentase ekstraksi Sc³⁺ sebesar 99,6%.

pH Fase Umpan

pH sangat berperan penting pada proses transpor UTJ. Ion hidrogen pada fase umpan dapat membantu membawa kompleks UTJ menuju fase pengupasan. Ion hidrogen pada fase umpan akan berperan sebagai pengganti ion logam, berikatan dengan ligan yang kemudian dilepaskan ke fase pengupasan sebagai pengganti ion logam. Pengaruh pH fase umpan terhadap kinerja ekstraksi berdasarkan hasil penelitian Davoodi-Nasab *et al.* (2018a) menunjukkan bahwa efisiensi pengupasan maksimum pada rentang pH fase umpan 0,1 – 2 dengan pH fase umpan optimum sebesar 2. Efisiensi pengupasan dapat dihitung dengan membagi volume fase internal dengan volume fase membran dikali 100%. Pada efisiensi pengupasan, UTJ yang dipisahkan harus lebih banyak berada pada fase air untuk menghasilkan efisiensi pengupasan dan koefisien distribusi yang besar.

Pada efisiensi ekstraksi, UTJ yang dipisahkan harus lebih banyak berada pada fase organik untuk menghasilkan efisiensi ekstraksi dan koefisien distribusi yang besar. Hasil penelitian Wang *et al.* (2011) menunjukkan bahwa laju atau efisiensi ekstraksi maksimum pada rentang pH fase umpan 0,5 – 4 dengan pH fase umpan optimum sebesar 2. Laju ekstraksi atau yang sering disebut efisiensi ekstraksi dapat ditentukan dengan membagi volume fase membran dengan volume fase umpan dikali 100%.

Peningkatan pH fase umpan hingga tingkat tertentu berpengaruh terhadap efisiensi ekstraksi. Hal ini karena tingkat kompleksasi UTJ dengan ligan, yang bertindak sebagai penukar kation, berbanding lurus dengan pH fase umpan pada antara muka membran dan umpan (Davoodi-Nasab *et al.*, 2018a; Raji *et al.*, 2017b). Berdasarkan

penelitian Raji *et al.* (2017b), mengatakan bahwa pH fase umpan yang terlalu rendah menurunkan sifat surfaktan sehingga terjadi destabilisasi emulsi dan penurunan efisiensi ekstraksi. Peningkatan pH fase umpan lebih lanjut menyebabkan perbedaan tekanan osmotik yang mengarah kepada pembengkakan membran.

Waktu Pengadukan Ekstraksi

Waktu pengadukan mempengaruhi stabilitas emulsi dan efisiensi ekstraksi yang berhubungan dengan transportasi UTJ di fase membran. Pengaruh waktu pengadukan terhadap efisiensi ekstraksi telah diteliti oleh Raji *et al.* (2017b), dan diperoleh bahwa efisiensi ekstraksi maksimum pada rentang 0 – 100 menit dengan waktu pengadukan optimum pada 10 menit. Efisiensi ekstraksi dapat ditentukan dengan membagi volume fase membran dengan volume fase umpan dikali 100%.

Pada efisiensi ekstraksi, UTJ yang dipisahkan harus lebih banyak berada pada fase organik untuk menghasilkan efisiensi ekstraksi dan koefisien distribusi yang besar. Waktu kontak yang lebih lama menyebabkan kerusakan emulsi karena ukuran partikel emulsi yang lebih halus, akibat tumbukan yang semakin sering terjadi sehingga terjadi koalesen (penyatuan tets kecil menjadi besar dan akhirnya menjadi fase tunggal yang memisah) dan memungkinkan UTJ dapat menerobos membran keluar ke fase umpan, sehingga dibutuhkan waktu optimum untuk menghasilkan emulsi yang lebih stabil. Namun, waktu pengadukan yang terlalu rendah menyebabkan kompleks UTJ belum terbentuk sepenuhnya.

Fase Pengupasan

Fase pengupasan atau biasa disebut fase internal mempengaruhi pengangkutan ion logam dan pemisahan yang selektif (Raji *et al.*, 2017b). Peningkatan konsentrasi fase pengupasan hingga tingkat tertentu menyebabkan peningkatan ekstraksi dan pengupasan UTJ. Namun, peningkatan konsentrasi fase pengupasan lebih lanjut dapat menyebabkan pembengkakan membran dan stabilitas membran akan menurun (Davoodi-Nasab *et al.*, 2018a; Wang *et al.*, 2011). Pengaruh konsentrasi fase pengupasan terhadap efisiensi pengupasan telah dipelajari oleh Davoodi-Nasab *et al.* (2018a), dan diperoleh bahwa efisiensi pengupasan maksimum pada konsentrasi fase pengupasan optimum sebesar 1 M, dengan rentang 0,25 – 4 M. Efisiensi pengupasan dapat dihitung dengan membagi volume fase internal dengan volume fase membran dikali 100%. Pada efisiensi pengupasan, UTJ yang dipisahkan harus lebih banyak berada pada fase air untuk menghasilkan efisiensi pengupasan dan koefisien distribusi yang besar.

Pada efisiensi ekstraksi, UTJ yang dipisahkan harus lebih banyak berada pada fase organik untuk menghasilkan efisiensi ekstraksi dan koefisien distribusi yang besar. Hasil penelitian Wang *et al.* (2011) menunjukkan bahwa efisiensi ekstraksi maksimum dihasilkan dari konsentrasi fase pengupasan optimum pada 5 mol/L dengan rentang 1 – 7 mol/L. Laju ekstraksi atau yang sering disebut efisiensi ekstraksi dapat ditentukan dengan membagi volume fase membran dengan volume fase umpan dikali 100%.

Pembengkakan membran diakibatkan dari perbedaan kekuatan ionik antara fase umpan dan fase pengupasan. Peningkatan perbedaan kekuatan ion antara fase pengupasan dan umpan menyebabkan pembengkakan emulsi sehingga terjadi pengenceran fase pengupasan (Davoodi-Nasab *et al.*, 2018b). Peningkatan gradien konsentrasi H⁺ antara fase pengupasan dan umpan dapat mempercepat disosiasi kompleks ligan dan logam pada antar muka fase membran-pengupasan yang mengarah ke regenerasi ligan (Raji *et al.*, 2017a). Peningkatan konsentrasi fase pengupasan menyebabkan lebih banyak UTJ ke dalam fase pengupasan, dan membuat molekul pembawa pada laju yang lebih cepat dan mengarah ke perpindahan massa yang lebih cepat (Chen *et al.*, 2018).

Beberapa fase pengupasan yang banyak digunakan oleh peneliti, antara lain HNO₃, H₃PO₄, CH₃COOH, dan HCl (Chen *et al.*, 2018). HNO₃ banyak digunakan sebagai agen pengupasan (*stripping agent*), namun konsentrasi HNO₃ yang terlalu pekat memiliki karakteristik pengoksidasi yang kuat, sehingga akan merusak stabilitas emulsi dan membuat pembengkakan emulsi. H₃PO₄ adalah asam kuat sedang dengan pKa 2,12. Tiga ikatan –OH dalam H₃PO₄ dapat membentuk ikatan hidrogen dengan air, dan karenanya memiliki hidrofilisitas yang kuat dan tidak ada bagian hidrofobik. H₃PO₄ sebagai larutan pengupasan hingga tingkat konsentrasi tertentu sangat penting untuk ekstraksi UTJ maksimum untuk pemeliharaan sistem membran cair yang relatif stabil. CH₃COOH adalah asam lemah dengan pKa 4,75. Keasaman CH₃COOH terlalu lemah karena CH₃COOH sebagian besar bersifat sterik dan tidak dapat melepaskan banyak [H⁺], dan ikatan –CH bersifat hidrofobik. HCl juga banyak digunakan sebagai agen pengupasan. Penggunaan HCl yang terlalu pekat, menyebabkan membran cair membengkak dengan mudah, karena HCl tidak memiliki ikatan –OH dan tidak dapat membentuk ikatan hidrogen antar molekul dengan HO (Chen *et al.*, 2018).

Konsentrasi Surfaktan

Surfaktan merupakan agen pengaktif permukaan yang merupakan senyawa amfifilik yang mengandung kelompok lipofilik dan hidrofilik (Bjorkegren and Karimi, 2012). Surfaktan dalam proses ELM memiliki fungsi untuk menstabilkan emulsi. Surfaktan yang biasa digunakan adalah Span-80 dan Span-85 yang merupakan surfaktan non-ionik yang ramah lingkungan karena berbasis gula dan diproduksi dari sumber terbarukan (*biodegradable*) (Bjorkegren and Karimi, 2012). Span-85 memiliki nilai HLB yang lebih rendah dari Span-80 yang berarti bagian hidrofilik dalam struktur kimianya lebih rendah, sehingga semakin besar nilai Span-85 maka hidrofilisitas campurannya Span-80 dan Span-85 berkurang yang mengakibatkan pembengkakan membran berkurang dan efisiensi ekstraksi meningkat. Namun, penggunaan Span-85 murni dapat meningkatkan kerusakan membran karena hidrofobisitasnya yang kuat yang menyebabkan ketidakstabilan membran. Penggunaan Span-80 lebih baik dicampurkan dengan Span-85 (Raji *et al.*, 2017a). Konsentrasi surfaktan memainkan peran penting dalam pembentukan emulsi yang stabil. Peningkatan konsentrasi surfaktan menyebabkan peningkatan stabilitas membran melalui tegangan antar muka antar fase yang menghasilkan tetesan menjadi lebih halus dan gumpalan kecil yang mengarah ke area kontak yang lebih tinggi sehingga emulsi lebih stabil. Pengaruh konsentrasi surfaktan terhadap efisiensi pengupasan telah dipelajari oleh Davoodi-Nasab *et al.* (2018a) dan diperoleh bahwa efisiensi pengupasan maksimum dengan konsentrasi surfaktan optimum pada 1,5% (v/v) dengan rentang 0,5% – 2,5% (v/v). Efisiensi pengupasan dapat dihitung dengan membagi volume fase internal dengan volume fase membran dikali 100%. Pada efisiensi pengupasan, UTJ yang dipisahkan harus lebih banyak berada pada fase air untuk menghasilkan efisiensi pengupasan dan koefisien distribusi yang besar.

Pada efisiensi ekstraksi, UTJ yang dipisahkan harus lebih banyak berada pada fase organik untuk menghasilkan efisiensi ekstraksi dan koefisien distribusi yang besar. Hasil penelitian Wang *et al.* (2011) menunjukkan bahwa konsentrasi surfaktan yang optimum yaitu sebesar 3% v/v pada rentang 0,5% – 7% v/v menghasilkan efisiensi ekstraksi maksimum. Laju ekstraksi atau yang sering disebut efisiensi ekstraksi dapat ditentukan dengan membagi volume fase membran dengan volume fase umpan dikali 100%.

Konsentrasi surfaktan yang terlalu tinggi membuat emulsi terlalu stabil karena dapat meningkatkan viskositas membran dan akibatnya mengurangi difusivitas UTJ dan kompleks ligan, dan terjadi pembengkakan membran sehingga mengurangi efisiensi ekstraksi (Davoodi-Nasab *et al.*, 2018a; Raji *et al.*, 2017a). Pembengkakan menghasilkan pengenceran ion UTJ dalam fase pengupasan dan juga dapat menyebabkan UTJ terkonsentrasi kembali ke fase umpan menghasilkan efisiensi ekstraksi yang rendah. Sedangkan jika konsentrasi surfaktan yang lebih rendah, kandungan surfaktan dalam membran organik tidak cukup untuk menstabilkan emulsi. Oleh karena itu, emulsi mudah rusak karena adsorpsi surfaktan yang tidak memadai pada antarmuka organik-air (Davoodi-Nasab *et al.*, 2018b).

Konsentrasi Fase Umpan

Peningkatan konsentrasi UTJ(III) menyebabkan penurunan efisiensi ekstraksi. Hal ini bisa disebabkan oleh kejemuhan yang lebih cepat dari tetesan emulsi pada fase pengupasan. Konsentrasi UTJ(III) yang lebih tinggi dalam fase umpan mengarah ke peningkatan waktu difusi (Raji *et al.*, 2017a). Pada konsentrasi UTJ(III) yang tinggi, kompleks harus berdifusi ke daerah yang lebih dalam dari gumpalan emulsi untuk mengupas UTJ(III) dalam larutan pengupasan, sehingga lebih banyak kekuatan pendorong diperlukan untuk ekstraksi. (Davoodi-Nasab *et al.*, 2018a). Hal ini dapat dilihat pada hasil penelitian Davoodi-Nasab *et al.* (2018a) yang menunjukkan bahwa konsentrasi fase umpan optimum sebesar 50 ppm pada rentang 25 – 300 ppm menghasilkan efisiensi pengupasan yang maksimum. Efisiensi pengupasan dapat dihitung dengan membagi volume fase internal dengan volume fase membran dikali 100%. Pada efisiensi pengupasan, UTJ yang dipisahkan harus lebih banyak berada pada fase air untuk menghasilkan efisiensi pengupasan dan koefisien distribusi yang besar.

Kecepatan Pengadukan Ekstraksi

Kecepatan pengadukan memainkan peran penting dalam laju perpindahan massa. Kecepatan pengadukan yang optimum dapat meningkatkan laju ekstraksi UTJ(III) karena akan meningkatkan luas area antarmuka. Kecepatan pengadukan secara langsung berkaitan dengan perbedaan tekanan osmotik. Peningkatan perbedaan tekanan osmotik memunculkan peningkatan pembengkakan membran (Davoodi-Nasab *et al.*, 2018b). Sehingga, peningkatan kecepatan pengadukan lebih lanjut dapat menghasilkan kerusakan tetesan emulsi yang akan mengurangi tingkat ekstraksi dan pengupasan keseluruhan (Raji *et al.*, 2017b). Sedangkan jika kecepatan pengadukan ekstraksi terlalu kecil maka perpindahan massa menurun karena luas antarmuka menurun yang menyebabkan efisiensi ekstraksi dan

pengupasan berkurang. Hal ini sesuai hasil penelitian Davoodi-Nasab *et al.* (2018a) yang menunjukkan bahwa kecepatan pengadukan yang digunakan untuk ligan D2EHPA optimum sebesar 180 rpm pada rentang 120 – 240 rpm menghasilkan efisiensi pengupasan yang maksimum. Efisiensi pengupasan dapat dihitung dengan membagi volume fase internal dengan volume fase membran dikali 100%. Pada efisiensi pengupasan, UTJ yang dipisahkan harus lebih banyak berada pada fase air untuk menghasilkan efisiensi pengupasan dan koefisien distribusi yang besar.

Rasio Fase Umpam dan Emulsi

Peningkatan rasio fase umpan memiliki pengaruh negatif pada ekstraksi UTJ(III). Sehingga lebih sedikit rasio emulsi menyebabkan berkurangnya ukuran dan ketebalan gumpalan dan membran emulsi sehingga perpindahan massa fase umpan berkurang (Davoodi-Nasab *et al.*, 2018a). Fase umpan yang terlalu tinggi mengakibatkan kestabilan membran menurun, dan kontak antara fase eksternal dan membran semakin menurun. Sehingga proses pemisahan menjadi tidak efisien (Wang *et al.*, 2011). Hal ini penelitian Davoodi-Nasab *et al.* (2018a) yang menunjukkan bahwa rasio fase umpan dan emulsi (F/E) optimum 10:1 pada rentang 10:1 – 80:1 menghasilkan efisiensi pengupasan maksimum. Pada efisiensi pengupasan, UTJ yang dipisahkan harus lebih banyak berada pada fase air untuk menghasilkan efisiensi pengupasan dan koefisien distribusi yang besar. Efisiensi pengupasan dapat dihitung dengan membagi volume fase internal dengan volume fase membran dikali 100%.

Pada efisiensi ekstraksi, UTJ yang dipisahkan harus lebih banyak berada pada fase organik untuk menghasilkan efisiensi ekstraksi dan koefisien distribusi yang besar. Hasil penelitian Wang *et al.* (2011) menunjukkan bahwa rasio fase umpan dan emulsi (*Rwe*) optimum sebesar 4:1 pada rentang 4:1 – 12:1 menghasilkan efisiensi ekstraksi maksimum. Berikut adalah tabel rangkuman mengenai kondisi optimum yang dilakukan oleh beberapa peneliti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil efisiensi ekstraksi dan pengupasan dari berbagai literatur.

Ligan	Surfaktan	Fase Pengupasan	pH Fase Umpam	Kecepatan Pengadukan	%Ekstraksi dan %Stripping	Referensi
P204 12%	Span-80 3%	HCl 4M	2		%E = 99,60%	Wang <i>et al.</i> (2011)
D2EHPA 0,05 M	Campuran Span-80 dan Span-85 2,5%	HNO ₃ 1M	4	240 rpm	%E = 99,60% %S = 85,22%	Raji <i>et al.</i> (2017a)
Cyanex 572 1,25 M		HCl 1M	1,4		%E = 98,99%	Raji <i>et al.</i> (2017b)
Cyanex 572 0,75 M	Span-80% v/v	HCl 0,5M	1,5	135 rpm	%E Gd = 67,45% %S Nd = 28,98%	Davoodi-nasaab <i>et al.</i> (2018b)
D2EHPA 0,05 M	Span-80 1,5% v/v	HNO ₃	2	180 rpm	%E = 99,00% %S = 79,00%	Davoodi-nasaab <i>et al.</i> (2018a)
(RO) ₂ P(O)OP h-COOH 12%	T154 8%	H ₃ PO ₄ 15M	1		%E = 82,68% %S = 59,00%	Chen <i>et al.</i> (2018)

KESIMPULAN

Pemisahan UTJ menggunakan proses *Emulsion Liquid Membrane* (ELM) dipengaruhi oleh rentang kondisi dari berbagai parameter, seperti konsentrasi ligan dengan rentang 0,005 – 4,5 M, konsentrasi surfaktan dengan rentang 0,5% – 7% v/v, dan rasio fase umpan dan emulsi dengan rentang 4:1 – 100:1 yang berpengaruh terhadap viskositas emulsi dan tingkat difusisitas UTJ di dalam fase membran. Waktu pengadukan ekstraksi dengan rentang 0 – 100 menit dan kecepatan pengadukan ekstraksi dengan rentang 120 – 240 rpm yang berpengaruh terhadap ukuran tetesan emulsi yang lebih kecil sehingga mempengaruhi kestabilan emulsi. pH fase umpan dengan rentang 0,1 – 4, konsentrasi fase pengupasan dengan rentang 0,25 – 4 M, dan konsentrasi fase umpan yang bergantung pada komposisi monosit yang berpengaruh terhadap pembentukan kompleks, laju transpor UTJ, dan proses difusi karena adanya pertukaran ion hidrogen dengan UTJ. Parameter tersebut diseleksi untuk mendapatkan kondisi optimum sehingga meningkatkan efisiensi ekstraksi dan pengupasan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terima kasih kepada Syulastris Efendi, M.Si. yang telah membantu dalam penyusunan artikel ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Anitha, M., Ambare, D.N., Singh, D.K., Singh, H., Singh, H., and Mohapatra, P.K., 2015. Extraction of Neodymium from Nitric Acid Feed Solutions using an Emulsion Liquid Membrane Containing TOPO and DNPPA as the Carrier Extractants. *Chemical Engineering Research and Design* 98, 89 – 95. doi: 10.1016/j.cherd.2015.04.011.
- Aryadi, S., 2011. Ekstraksi Torium dari Konsentrat Th, LTJ (Hidroksida) menggunakan Solven Bis-2-Etilheksil Fosfat. In: *Prosiding Seminar Penelitian dan Pengelolaan Perangkat Nuklir*. Seminar Nasional P3N, 27 Juli 2011, Yogyakarta. Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan – BATAN, Yogyakarta, Indonesia, pp. 40 – 47.
- Budiman, S., Bahti, H.H., Mutalib, A., and Anggraeni, A., 2018. Pemisahan Gadolinium sebagai Contrast Agent pada MRI (Magnetic Resonance Imaging) dengan Ligan Asam Di-(2-Etilheksil) Fosfat (D2EHPA) dan Tributil Fosfat (TBP) secara Ekstraksi Cair-Cair dengan Pelarut Organik-Kerosin. *Jurnal Sains dan Kesehatan* 1(9), 510 – 516. doi: 10.25026/jsk.v1i9.88.
- Biyantoro, D. 2007. Ekstraksi Itrium dari Konsentrat Senotim menggunakan D2EHPA-Dodekan. In: *Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir*. PPI-PDIPTN, 10 Juli 2007, Yogyakarta. Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan – BATAN, Yogyakarta, Indonesia, pp. 42 – 48.
- Bjorkgren, S. and Karimi, R.F., 2012. *A Study of the Heavy Metal Extraction Process using Emulsion Liquid Membranes*. Chalmers University of Technology, Sweden.
- Chen, Q., Ma, Xin., Zhang, Xin., Yunqi, L., and Ming, Y., 2018. Extraction of Rare Earth Ions from Phosphate Leach Solution using Emulsion Liquid Membrane in Concentrated Nitric Acid Medium. *Journal of Rare Earths* 36(11), 1190 – 1197. doi: 10.1016/j.jre.2018.05.006.
- Davoodi-Nasab, P., Rahbar-Kelishami, A., Safdari, J., and Abolghasemi, H., 2018a. Evaluation of the Emulsion Liquid Membrane Performance on the Removal of Gadolinium from Acidic Solutions. *Journal of Molecular Liquids* 262, 97 – 103. doi: 10.1016/j.molliq.2018.04.062.
- Davoodi-Nasab, P., Rahbar-Kelishami, A., Safdari, J., and Abolghasemi, H., 2018b. Selective Separation and Enrichment of Neodymium and Gadolinium by Emulsion Liquid Membrane using a Novel Extractant CYANEX® 572. *Minerals Engineering* 117, 63 – 73. doi: 10.1016/j.mineng.2017.11.008.
- Davoodi-Nasab, P., Rahbar-Kelishami, A., and Safdari, J., 2019. Simultaneous Effect of Nanoparticles and Surfactant on Emulsion Liquid Membrane: Swelling, Breakage and Mean Drop Size. *Separation and Purification Technology* 219, 150 – 158. doi: 10.1016/j.seppur.2019.03.023
- Djunaidi, M.C. and Haris, A., 2003. Pemisahan Logam Berat menggunakan Membran Cair Berpendukung dengan Variabel Konsentrasi Ion Logam dan pH Fasa Umpan. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi* 6(2), 1 – 4. doi: 10.14710/jksa.6.2.1-4.
- Fadhilah, A.W., 2013. *Senyawa Kompleks Gadolinium Dietilentriaminpentaasetat (Gd-DTPA) di Bidang Kesehatan*. Makalah Kimia Koordinasi. Universitas Negeri Semarang, Semarang.
- Haxel, G.B., Hedrick, J.B., and Orris G.J., 2005. *Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology*. Geological Survey, US.
- Iljas, N. Hendrati, D., and Srihati, V., 2008. Separation and Determination of Gadolinium and Cerium Metals from Monasite of Bangka Island by Extraction Following UV/Visible Spectroscopy using di-n-butylidithiocarbamate as Complex Formation Agent. In: *Proceeding of the International Seminar on Chemistry*. ISC, 30 – 31 Oktober 2008, Jatinangor, Universitas Padjadjaran, Jatinangor, Indonesia, pp. 93 – 99.
- Kolev, S.D., 2018. Membrane Techniques: Liquid Membranes. *Reference Module in Chemistry Molecular Sciences and Chemical Engineering*.
- Liang, T., Li, K., and Wang, I., 2014. State of Rare Earth Elements in Different Environmental Components in Mining Areas of China. *Environmental Monitoring and Assessment* 186, 1499 – 1513. doi: 10.1007/s10661-013-3469-8.
- Mulder, M., 1996. Basic Principles of Membrane Technology. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 203(1 – 2), 263. doi: 10.1524/zpch.1998.203.Part_1_2.263.
- Naumov, A., 2008. Review of The World Market of Rare Earth Metals. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals* 49, 14 – 22. doi: 10.1007/s11981-008-1004-6.

- Raji, M., Abolghasemi, H., Safdari, J., and Kargari, A., 2017a. Pertraction of Dysprosium from Nitrate Medium by Emulsion Liquid Membrane Containing Mixed Surfactant System. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification* 120, 184 – 194. doi: 10.1016/j.cep.2017.06.010.
- Raji, M., Abolghasemi, H., Safdari, J., and Kargari, A., 2017b. Selective Extraction of Dysprosium from Acidic Solutions Containing Dysprosium and Neodymium Through Emulsion Liquid Membrane by Cyanex 572 as Carrier. *Journal of Molecular Liquids* 254, 108 – 119. doi: 10.1016/j.molliq.2017.11.058.
- Sari, D.I.P., 2017. *Optimasi Proses Pembuatan Disprosium (Dy) Oksida dari Konsentrat Itrium Hasil Olah Pasir Senotim dengan Metode Ekstraksi*. Skripsi. Universitas Negeri Yogyakarta. Yogyakarta.
- Sofyatin, T., Nurlina, N., Anggraeni, A., and Bahti, H.H., 2016. *Penentuan Koefisien Distribusi, Efisiensi Ekstraksi dan Faktor Pemisahan pada Ekstraksi Gadolinium dan Samarium dengan Ligand Dibutilditiofosfat*. Universitas Padjadjaran, Bandung.
- Suprapto, S.J. 2009. Tinjauan tentang Unsur LTJ. *Buletin Sumberdaya Geologi*, 4(1).
- Wang, W., Yang, H., Cui, H., Zhang, D., Liu, Y., and Chen, J., 2011. Application of Bifunctional Ionic Liquid Extractants [A336][CA-12] and [A336][CA-100] to the Lanthanum Extraction and Separation from Rare Earths in the Chloride Medium. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50(12), 7534 – 7541. doi: 10.1021/ie2001633.
- Wilkinson, S.M., Sheedy, T.M., and New, E.J., 2016. Synthesis and Characterization of Metal Complexes with Schiff Base Ligands. *Journal of Chemical Education* 93(2), 351 – 354. doi: 10.1021/acs.jchemed.5b00555.
- Wu, S., Wang, L., Zhao, L., Zhang, P., El-Shall, H., Moudgil, B., and Zhang, L., 2018. Recovery of Rare Earth Elements from Phosphate Rock by Hydrometallurgical Processes—A Critical Review. *Chemical Engineering Journal* 335, 774 – 800. doi: 10.1016/j.cej.2017.10.143.