

# MONASITE BANGKA DAN ALTERNATIF PROSES PENGOLAHANNYA

**Rudi Subagja**

Pusat Penelitian Metalurgi LIPI

Gd 470, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan,

Email: rudi.subagja@lipi.go.id

*Masuk tanggal : 08-01-2014, revisi tanggal : 13-03-2014, diterima untuk diterbitkan tanggal : 21-03-2014*

## Intisari

**MONASITE BANGKA DAN ALTERNATIF PROSES PENGOLAHANNYA.** Pada penelitian ini telah dilakukan pengamatan terhadap monasite dari daerah Bangka dengan menggunakan alat EPMA (*electron probe micro analyser*) untuk melihat struktur mikronya, Difraksi sinar X (XRD) untuk melihat senyawanya dan X-Ray Fluorosensi (XRF) untuk melihat komposisi kimianya. Dari hasil pengamatan diketahui bahwa monasite Bangka mengandung unsur tanah jarang Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, dan Y, dimana unsur-unsur Lantanum (La), Cerium (Ce), ytterium (Y), Neodimium (Nd), Phospor (P) dan Oksigen (O) merupakan unsur unsur dominan. Kandungannya unsur thorium oksida 3,99 % dan oksida tanah jarang lainnya 59,35 %. Hasil pengamatan dengan EPMA memperlihatkan bahwa dalam monasite, unsur-unsur tanah jarang membentuk ikatan kimia yang kompleks satu dengan lainnya, sehingga alternatif proses pemisahan unsur tanah jarang dari monasite Bangka adalah melalui proses digesti dengan asam atau dekomposisi basa yang dilanjutkan dengan proses pelarutan dan solven ekstraksi.

*Kata kunci: Tanah jarang, Digesti asam, Dekomposisi basa, Solven ekstraksi*

## Abstract

**BANGKA MONAZITE AND ITS ALTERNATIVE TREATMENT PROCESSES.** *At present work, the Bangka monazite has been observed by using Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) to investigate its microstructure, X-Ray diffraction to identify its chemical compound and X-ray Fluorescence to analyze the chemical composition of monazite. The result of observation shows that Bangka monazite contains rare earth elements Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y, whereas Lanthanum (La), Cerium (Ce), Ytterium (Y), Neodymium (Nd), Phospor (P) and Oxygen (O) are exist as dominant elements. The thorium oxide and other rare earth oxides content in that Bangka Monazite are repectively 3.99 % and 59.35 %. The result of observation by using EPMA shows that in Bangka monazite, the rare earth elements are in complex formation, and therefore, an alternative process to separate rare earth elements from Bangka Monazite are through acid digestion or basic decomposition processes that is followed with dissolution and solvent extraction processes.*

*Keywords: Rare earth, Acid digestion, Basic decomposition, Solvent extraction*

## PENDAHULUAN

Dari 200 jenis mineral yang mengandung unsur tanah jarang, hanya 3 mineral yang dianggap mengandung unsur tanah jarang secara signifikan yaitu bastanine, monasite dan xenotime, dimana monasite merupakan sumber tanah jarang yang paling penting<sup>[1]</sup>.

Dalam tabel sistem periodik, unsur tanah Jarang digolongkan kedalam 15 unsur lantanida yaitu unsur yang

mempunyai nomor atom 57 sampai dengan 71, terdiri dari Lanthanum (La), Cerium (Ce), Praseodymium (Pr), Neodymium (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb) dan Lutetium (Lu). Disamping kelima belas unsur tersebut, 2 unsur non lantanida yaitu Scandium (Sc) nomor atom 21 dan Ytterium (Y) nomor atom 39 juga

digolongkan sebagai unsur tanah jarang karena mempunyai kesamaan sifat dengan unsur tanah jarang<sup>[2]</sup>.

Di dalam kehidupan sehari-hari, unsur tanah jarang banyak digunakan sebagai salah satu bahan baku penting untuk membuat keramik, katalis, bahan superkonduktor, bahan magnet dan lampu fluoresensi untuk pesawat televisi. Pada beberapa tahun terakhir unsur tanah jarang banyak digunakan untuk membuat komponen bagi pengembangan energi yang ramah lingkungan (*green energy*) seperti untuk membuat sel bahan bakar (*fuel cell*), baterai, magnet permanen, dan lain lain<sup>[3-5]</sup>. Neodimium dan samarium misalnya banyak digunakan untuk membuat magnet yang mempunyai sifat lebih unggul bila dibandingkan dengan bahan magnet konvensional jenis ferit. Magnet besi-neodim-boron (Fe-Nd-B) mempunyai produk energi sebesar  $512 \text{ kJ/m}^3$ , sedangkan magnet ferit hanya  $34 \text{ kJ/m}^3$ . Karena sifat keunggulan tersebut, di beberapa negara maju seperti Jepang dan Amerika Serikat, magnet Fe-Nd-B dan SmCo banyak digunakan untuk menunjang industri elektroniknya. Beberapa produk elektronik yang mengandung unsur tanah jarang diantaranya adalah magneto-optical disks, dan mini disk, telepon genggam dan produk-produk akustik seperti mikrophone mini, penguat suara dan headphone.

Unsur tanah jarang juga dapat digunakan untuk membuat katalis yang mempunyai unjuk kerja tinggi dan sebagai komponen pada sel bahan bakar. Dibanding dengan bahan paduan logam lainnya, paduan dari unsur tanah jarang mempunyai kemampuan menyerap dan melepaskan hidrogen secara cepat, dan mencapai kesetimbangan pada temperatur rendah, sehingga dapat digunakan sebagai penampung hidrogen (*hydrogen storage*) untuk sel bahan bakar pada temperatur kamar.

Kebutuhan global akan unsur tanah jarang meningkat sejalan dengan peningkatan jumlah penjualan peralatan

elektronika, kendaraan bermotor yang lebih ramah lingkungan dan lebih efisien, serta untuk pengembangan energi alternatif seperti sel bahan bakar, pembangkit listrik tenaga nuklir, baterai muat ulang, laser, tangki penampung hidrogen, bahan *superalloy* untuk keperluan industri dirgantara, televisi, *screen* komputer, magnet permanen untuk aplikasi mobil listrik hibrid dan terutama untuk pengembangan teknologi ramah lingkungan. Pada 10 sampai 15 tahun terakhir, konsumsi oksida tanah jarang di dunia, telah meningkat 8 sampai 12 %/tahun, dimana pada tahun 2011 konsumsi oksida tanah jarang diperkirakan mencapai 150000 ton<sup>[6]</sup>.

Unsur-unsur tanah jarang memiliki sifat kimia yang hampir sama dan selalu ditemukan bersama dalam campuran mineralnya oleh karena itu diperlukan teknologi khusus untuk dapat memisahkan dan memurnikannya, sehingga harganya menjadi mahal.

Salah satu wilayah di Indonesia yang mempunyai potensi tanah jarang adalah kepulauan Bangka – Belitung. Wilayah ini dari sejak lama telah dikenal sebagai daerah penghasil Timah. Di daerah ini mineral tanah jarang dihasilkan dari hasil samping proses pengolahan bijih timah. Untuk dapat membantu pemanfaatan hasil samping proses pengolahan timah tersebut pada penelitian ini dilakukan karakterisasi monasite sebagai langkah awal untuk memisahkan unsur tanah jarang dari monasite.

## BAHAN BAKU PERCOBAAN

Bahan baku monasite yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari hasil samping proses pengolahan bijih timah. Karakterisasi monasite dilakukan dengan menggunakan ayakan untuk melihat distribusi ukuran partikelnya, EPMA (*electron probe micro analyser*) untuk melihat struktur mikronya, Difraksi sinar X (XRD) untuk melihat senyawanya dan X-

Ray Fluorosensi (XRF) untuk melihat komposisi kimia monasite.

## HASIL PENGUJIAN

### Distribusi Ukuran Partikel

Hasil analisa ayak monasite yang diperoleh dari daerah Bangka, diperlihatkan pada Tabel 1, dimana dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa hampir 75,18 % dari monasite yang digunakan sebagai bahan baku pada penelitian ini mempunyai ukuran partikel lebih besar dari 80 mesh.

### Analisa kualitatif dengan EPMA (*Electron Probe Micro Analyser*)

Untuk mengetahui unsur-unsur yang terkandung dalam monasite Bangka, dilakukan analisis dengan menggunakan EPMA. Dari hasil pengamatan dengan EPMA diketahui bahwa monasite Bangka mengandung unsur-unsur dominan Lantanum (La), Cerium (Ce), ytterium (Y), Neodimium (Nd), Phospor (P) dan

Oksigen (O). Distribusi dari unsur-unsur terpilih dengan menggunakan EPMA pada sampel monasite diperlihatkan pada Gambar 1.

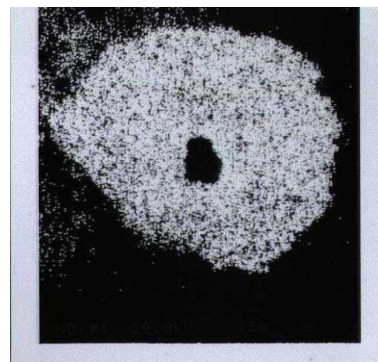
Hasil analisa dengan menggunakan EPMA pada Gambar 1 memperlihatkan bahwa unsur tanah jarang membentuk ikatan kimia yang kompleks satu dengan lainnya, sehingga pemisahan unsur - unsur tanah jarang dari monasite akan sulit untuk dilakukan secara fisik biasa.

**Tabel 1.** Hasil analisa ayak monasite Bangka

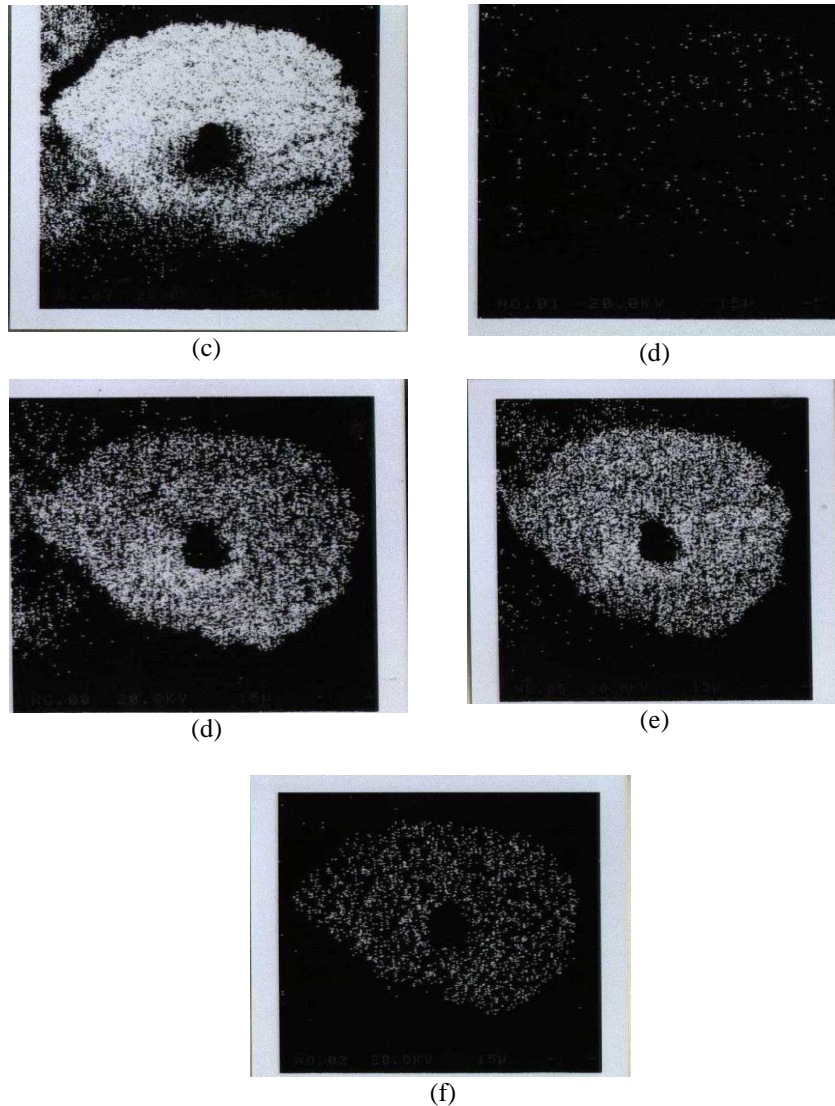
Sample	+60	-60+80	-80+100	-100+120	-120+140	-140+170	-170+200	-200
Monasite (%)	36.88	38.30	15.16	5.79	2.93	0.83	0.02	0.09



(a)



(b)



**Gambar 1.** Struktur mikro monasite Bangka dengan EPMA; (a) BSE image monasite; (b) distribusi Ce dalam monasite; (c) distribusi Ytterium dalam monasite; (d) distribusi phosphor dalam monasite; (e) distribusi Nd dalam monasite; (f) distribusi La dalam monasite; (g) distribusi oksigen dalam monasite

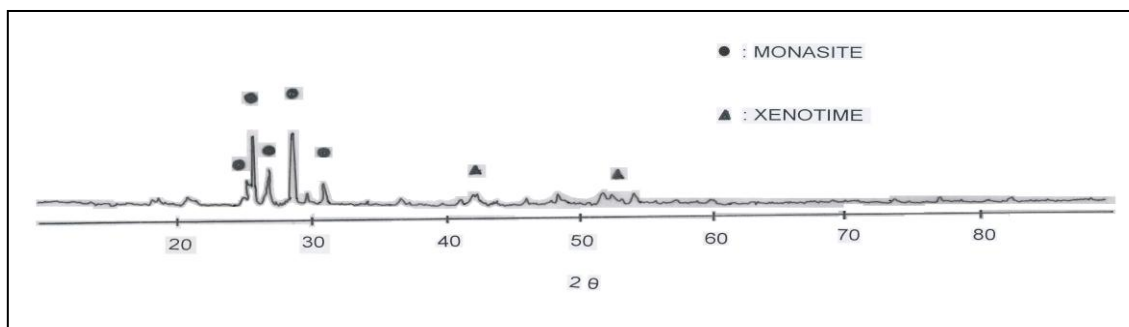
### Analisa Hasil XRD

Hasil analisis dengan menggunakan alat difraksi sinar X (Shimadzu Seisakusho Ltd. Type XD-7A) pada Gambar 2 memperlihatkan bahwa monasite Bangka mempunyai kisi kristal  $d=3,09 \text{ \AA}$ ,  $d= 2,87 \text{ \AA}$ ,  $d=3,31 \text{ \AA}$  dan  $d=3,46 \text{ \AA}$  sedangkan xenotime yang ada bersama sama dengan monasite memiliki kisi kristal  $d = 3,44 \text{ \AA}$ ,  $d=2,56 \text{ \AA}$ ,  $d=1,76 \text{ \AA}$ ,  $d= 4,5 \text{ \AA}$ ,  $d= 1,72 \text{ \AA}$ ,  $d= 1,82 \text{ \AA}$ ,  $d=2,14 \text{ \AA}$  dan  $d = 2,43 \text{ \AA}$ . Akan tetapi intensitas fasa monasite lebih tinggi dari fasa xenotime.

### Analisa Hasil XRF

Untuk mengetahui komposisi kimia sampel tanah jarang yang diperoleh dari daerah Bangka dilakukan analisis kimia dengan menggunakan XRF terhadap sampel monasite Bangka, hasilnya diperlihatkan pada Tabel 2.

Dari hasil analisa pada Tabel 2 dapat dilihat bahwa monasite Bangka mengandung thorium oksida sebesar 3,99 % dan oksida tanah jarang lainnya sekitar 59,35 %. Kemudian dari hasil analisa lebih lanjut, terhadap oksida tanah jarang yang terdapat dalam monasite Bangka diperlihatkan pada Tabel 3.



Gambar 2. Pola difraksi sinar – X monasite

Tabel 2. Hasil analisa kimia monasite Bangka

Bahan Penyusun Monasite	Jumlah (%)
Bahan tidak larut	8,98
Oksida tanah jarang (REO)	59,35
Thorium oksida	3,99
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23,28
Zat terbang	4,4

Tabel 3. Oksida tanah jarang yang terkandung dalam monasite Bangka

Senyawa	% berat
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,49
CeO <sub>2</sub>	22,75
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3,17
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,96
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,38
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,078
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,34
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,78
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,16
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,04
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,47
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,64
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,66

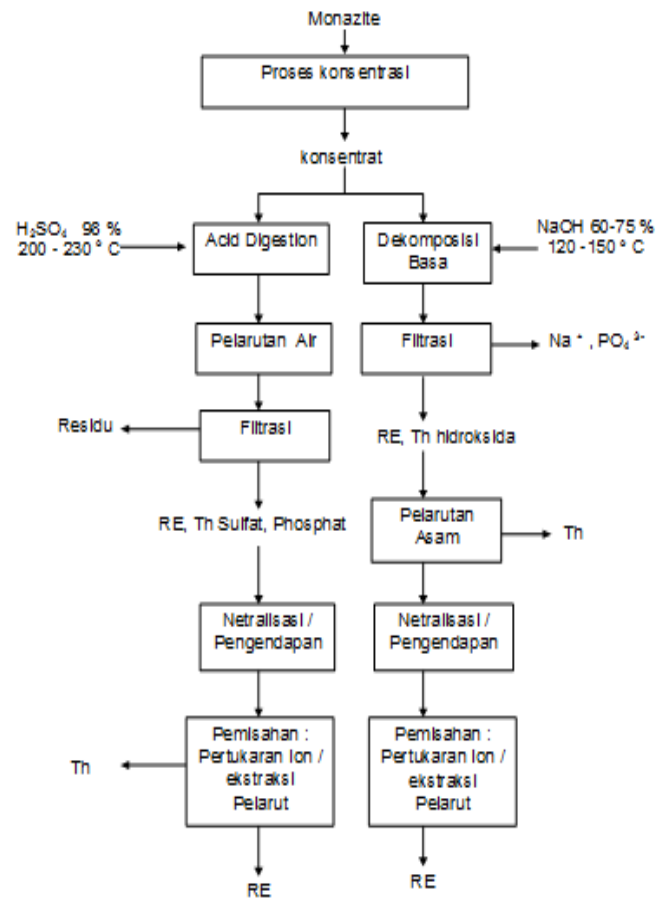
Dari Tabel 3 dapat dilihat bahwa Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> merupakan senyawa oksida tanah jarang yang dominan pada monasite Bangka.

### ALTERNATIF PROSES PENGOLAHAN MONASITE BANGKA

Hasil karakterisasi memperlihatkan monasite Bangka mengandung unsur tanah jarang Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, dan Y. Sedangkan dari diagram Pourbaik dapat diketahui bahwa dalam sistem “logam tanah jarang – H<sub>2</sub>O”, unsur-unsur tanah jarang selain thorium, pada daerah pH > 6,5 umumnya berada sebagai senyawa hidroksida, sedangkan pada pH < 6,5 umumnya berada dalam bentuk ionnya. Disisi lain thorium pada pH > 2 berada sebagai senyawa hidroksida dan pada pH < 2 berada dalam bentuk ionnya<sup>[7]</sup>. Dengan memperhatikan sifat unsur-unsur tanah jarang tersebut, maka unsur radio aktif thorium sangat mungkin untuk dipisahkan dari campuran unsur tanah jarang lainnya dengan cara pengendapan selektif melalui pengendalian pH larutan, sehingga alternatif proses pemisahan thorium dari unsur tanah jarang lainnya yang terdapat dalam monasite dapat dilakukan melalui pendekatan proses hidrometalurgi yang meliputi proses pelarutan, proses pemurnian larutan dan pengendapan unsur tanah jarang dari larutannya<sup>[8]</sup>, dimana proses pelarutan monasite dapat dilakukan dalam media asam atau basa. Proses hidrometalurgi yang telah baku untuk pelarutan monasite dan proses untuk mendapatkan logam tanah jarang dapat

dilihat pada beberapa literatur yang ada [9-13].

Pada proses pengolahan melalui jalur asam, monasite direaksikan dengan asam klorida atau asam sulfat sehingga dihasilkan senyawa sulfat atau senyawa klorida yang mudah larut. Dalam hal proses pengolahan melalui jalur basa, monasite direaksikan dengan NaOH pekat yang kemudian dilarutkan dalam asam pekat. Gambar 3 memperlihatkan alternatif proses hidrometalurgi untuk memisahkan unsur tanah jarang dari monasite, dimana secara garis besar proses – proses tersebut meliputi proses perlakuan yang menggunakan pelarut asam dan basa<sup>[14]</sup>.

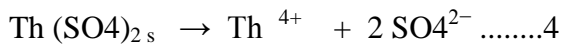
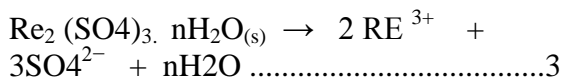
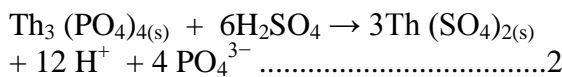
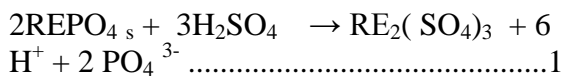


**Gambar 3.** Alternatif proses pengolahan monasite<sup>[14]</sup>

### PROSES PENGOLAHAN MELALUI JALUR ASAM SULFAT

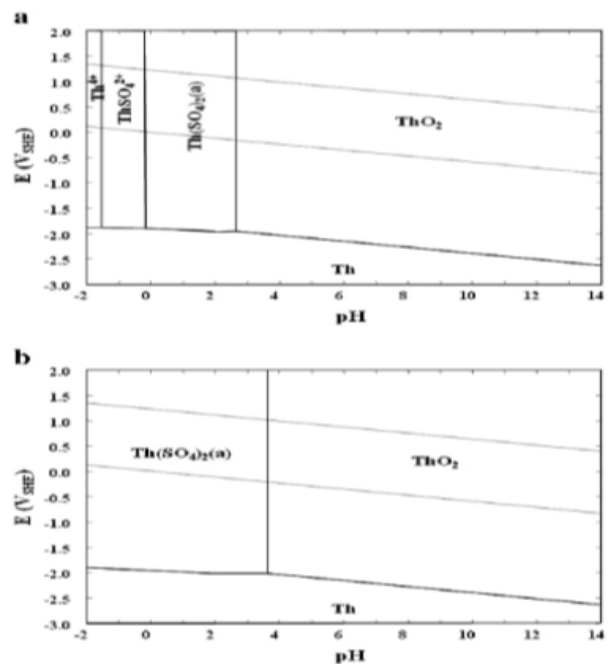
Pada proses pengolahan monasite melalui jalur asam sulfat, monasite direaksikan dengan asam sulfat pekat dengan konsentrasi 98 % pada temperatur 200-230 °C. Tergantung pada jumlah asam sulfat yang ditambahkan, thorium yang terdapat dalam monasite dapat dibuat mudah larut kedalam air atau tidak larut. Potensial – pH diagram sistem Th-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O pada Gambar 4 memperlihatkan bahwa pada konsentrasi SO<sub>4</sub> yang cukup tinggi, thorium akan membentuk senyawa sulfat kompleks yang menyebabkan thorium larut<sup>[14]</sup>. Akan tetapi pada konsentrasi sulfat rendah, thorium cenderung tidak larut dan membentuk endapan ThO<sub>2</sub>. Dengan demikian, Jika diinginkan agar thorium dapat larut kedalam air maka

pemakaian asam sulfat harus berlebih. Sedangkan unsur lantanida lainnya bila direaksikan dengan asam sulfat akan membentuk senyawa sulfat yang mudah larut dalam air. Persamaan reaksi 1 dan 2 masing-masing memperlihatkan reaksi antara unsur tanah jarang dengan asam sulfat, dimana RE adalah unsur tanah jarang. Senyawa sulfat yang terbentuk kemudian dilarutkan dalam air sesuai persamaan reaksi (3) dan (4) sehingga terbentuk larutan tanah jarang sulfat dan thorium sulfat. Sedangkan material pengotor lainnya seperti kalsium, silikat dan lain lain, dipisahkan dari larutan dengan cara filtrasi.



Setelah thorium dan unsur tanah jarang lainnya dilarutkan ke dalam larutan asam sulfat, alternatif proses untuk memisahkan thorium dari larutan tanah jarang sulfat adalah dengan cara pengendapan selektif atau dengan cara solven ekstraksi sebagaimana telah dilakukan oleh Hughes dkk<sup>[15]</sup> yang telah melakukan penelitian ekstraksi thorium dari larutan tanah jarang sulfat hasil proses pelarutan monasite dengan menggunakan ekstrak senyawa amina sekunder (Adogen 283), dimana dari hasil penelitiannya diketahui bahwa 99,5 % unsur thorium dapat diekstrak dari larutan tanah jarang sulfat. Demikian juga penelitian yang dilakukan oleh Janubia dkk<sup>[16]</sup> yang telah melakukan percobaan ekstraksi thorium dan uranium dari larutan sulfat hasil proses pelarutan monasite dalam asam sulfat, dimana dari hasil penelitiannya diperoleh hasil 99,9 % thorium dapat diekstrak oleh bahan organik

campuran dari senyawa amina primer (Primene JM-T) amina tersier (Alamine 336).

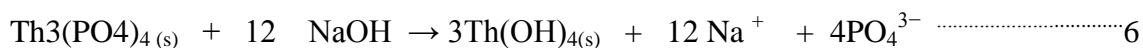
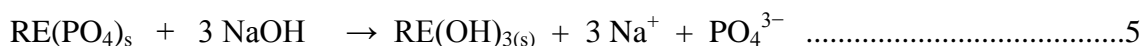


Gambar 4. Potensial – pH diagram sistem Th-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sup>[14]</sup>

### Pengolahan Monasite dengan Larutan NaOH

Proses dekomposisi senyawa tanah jarang fosfat yang mengandung unsur thorium, dilakukan pada temperatur sekitar 120 °C sampai 150 °C, dengan menggunakan NaOH konsentrasi 60 % sampai 75 %<sup>[14]</sup>. Bila dibandingkan dengan proses sulfat, temperatur dekomposisi senyawa tanah jarang fosfat oleh NaOH berlangsung pada temperatur yang lebih rendah, dimana pada proses sulfat, temperatur yang digunakan adalah sekitar 200 °C sampai dengan 230 °C, sehingga jalur proses dekomposisi dengan NaOH kemungkinan akan mengkonsumsi energi yang relatif lebih rendah.

Menurut Habashi<sup>[10]</sup> proses dekomposisi tanah jarang posphat oleh NaOH berlangsung mengikuti persamaan reaksi sebagai berikut:



Proses ini dapat berlangsung pada temperatur dan tekanan tinggi menggunakan *autoclave* atau pada temperatur dan tekanan rendah pada kondisi atmosfer biasa. Dimana hasil proses dekomposisi adalah padatan hidroksida tanah jarang. Jika proses dekomposisi dilakukan pada temperatur dan tekanan rendah, biasanya memerlukan konsentrasi NaOH yang lebih pekat dibanding proses pada tekanan dan temperatur tinggi. Setelah proses dekomposisi, larutan natrium fosfat dipisahkan dari endapan tanah jarang hidroksida yang mengandung thorium hidroksida dengan cara filtrasi, dimana natrium fosfat untuk selanjutnya dikristalkan dan dimanfaatkan sebagai pupuk.

Tergantung pada tahap proses selanjutnya yang akan dipilih, campuran hidroksida tanah jarang dan thorium hidroksida selanjutnya direaksikan dengan asam seperti HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atau HNO<sub>3</sub>, dan bila thorium tidak ingin turut larut ke dalam larutan maka pH larutan harus dikontrol pada kisaran 3 sampai dengan 4, dimana pada kondisi pH ini thorium tidak larut. Sedangkan unsur tanah jarang lainnya akan terlarut ke dalam larutan asam. Alternatif proses lainnya untuk memisahkan thorium adalah dengan cara solven ekstraksi sebagaimana telah dilakukan oleh Ali dkk<sup>[17]</sup>, yang telah melakukan penelitian untuk mengekstrak thorium dari larutan nitrat. Hasil proses pelarutan monasite dalam larutan asam nitrat 4M dengan cara-cara *counter current solvent extraction* menggunakan aliquat 336, dimana dari hasil penelitiannya dapat diketahui bahwa 80 % thorium dapat diekstrak dari larutan tanah jarang nitrat dengan cara solven ekstraksi menggunakan Aliquat-336 sebagai ekstraktannya.

Setelah proses pelarutan dalam media asam, pemisahan individual unsur tanah jarang dari campuran unsur tanah jarang sangat sulit untuk dilakukan karena unsur – unsur tanah jarang mempunyai sifat yang hampir sama, dimana dalam larutan, unsur tanah jarang cenderung membentuk ion bermuatan 3, kecuali unsur cerium yang dapat dioksidasi menjadi Ce<sup>4+</sup> oleh oksidator kuat seperti persulfat atau permanganat<sup>[18-19]</sup> dimana dengan cara mengendalikan pH larutan Ce<sup>4+</sup> yang terbentuk dapat diendapkan sebagai Cerium (IV) hidroksida. Dengan demikian cerium bisa dipisahkan dari campuran tanah jarang sulfat dengan cara oksidasi yang dilanjutkan dengan pengendapan selektif sebagai mana dilakukan oleh Renata dkk<sup>[20]</sup>.

### **Pemisahan Unsur Tanah Jarang dengan Solven Ekstraksi**

Solven ekstraksi merupakan salah satu alternatif cara yang dapat digunakan untuk memisahkan unsur tanah jarang dari larutannya. Ada 3 hal penting yang perlu mendapat perhatian dalam menggunakan teknik solven ekstraksi untuk memisahkan unsur tanah jarang yaitu pemilihan pelarut yang cocok, optimasi proses dan pemilihan alat kontaktor. Pelarut yang digunakan harus memenuhi kriteria: mempunyai kemampuan untuk mengekstrak unsur tanah jarang, mempunyai selektifitas yang tinggi untuk dapat memisahkan unsur tanah jarang dari unsur tanah jarang lainnya, pelarut yang digunakan harus mempunyai kestabilan yang tinggi, tidak mudah rusak oleh bahan kimia lainnya, kelarutan pelarut dalam fasa air tidak terlalu tinggi sehingga kerugian akibat kehilangan bahan pelarut organik terlarut dapat ditekan, viskositas larutan tidak terlalu tinggi sehingga memudahkan dalam pengoperasian dan harganya harus murah.



Optimasi proses perlu dilakukan pada tahap ekstraksi tanah jarang oleh pelarut organik dan tahap “striping” untuk melepaskan unsur tanah jarang dari fasa organik, sedangkan dari segi alat yang digunakan, proses solven ekstraksi biasanya menggunakan alat “mixer setler”. Akan tetapi Zhong mengembangkan USE (*upper setler extractor*) “mixer setler” yaitu alat mixer setler yang mempunyai rancangan agak berbeda dari mixer setler konvensional<sup>[21]</sup>. Pada USE mixer setler, daerah setler diletakan dibagian atas mixer. Zhong menyatakan bahwa USE extractor memberikan efisiensi pemisahan yang tinggi untuk memisahkan La dari Ce.

Dalam hal pelarut organik, beberapa pelarut organik yang biasa digunakan untuk memisahkan unsur tanah jarang adalah Cyanex 201 (bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid), Cyanex 302 (bis(2,4,4-trimethylpentyl monothiophosphinic acid)), Primene JM-T (senyawa amina primer), alamine 336 (senyawa amina tersier), TBP (Tri Butil phosphat), D2EHPA (di 2 ethil hexil phosphoric acid), dan PC88 nama dagang dari 2 Ethyl Heksil phosphonic acid mono 2 ethil hexil ester, aliquid 336 (Tri oktil methyl ammonium klorida). Akan tetapi menurut Inoue<sup>[22]</sup>, diantara ekstraktan yang umum digunakan untuk mengekstraksi unsur tanah jarang, PC 88 mempunyai keunggulan efisiensi pemisahan yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA). Pada pemisahan unsur tanah jarang dengan cara solven ekstraksi, salah satu indikator penting untuk mengukur kemampuan proses solven ekstraksi adalah besaran faktor pemisahan (*separation factor*) yang dinyatakan oleh persamaan berikut<sup>[23]</sup> :

$$\beta_{M/N} = D_M / D_N \dots\dots\dots 7$$

dimana  $\beta$  adalah faktor pemisahan,  $D_M$  adalah distribusi unsur tanah jarang M pada fasa organik dan fasa air dan  $D_N$  adalah distribusi unsur tanah jarang N dalam fasa organik dan fasa air. Makin

besar nilai  $\beta$  akan memberikan kemampuan pemisahan unsur M dan unsur N yang makin baik. Beberapa nilai  $\beta$  untuk unsur tanah jarang yang dipisahkan dengan cara solven ekstraksi menggunakan campuran pelarut organik Cyanex 302 dan sec-nonylphenoxy acetic acid sebagaimana diperlihatkan pada Tabel 4, dan campuran pelarut organik Cyanex301 dengan sec-nonylphenoxy acetic acid sebagaimana diperlihatkan pada Tabel 5.

Dari Tabel 5 dapat dilihat bahwa nilai  $\beta$  untuk campuran organik Cyanex 302 dan sec-nonylphenoxy acetic acid lebih baik jika dibandingkan dengan nilai  $\beta$  untuk proses solven ekstraksi yang menggunakan campuran organik Cyanex 301 dan sec-nonylphenoxy acetic acid, artinya campuran pelarut organik Cyanex 302 dan sec-nonylphenoxy acetic acid mempunyai kemampuan untuk memisahkan unsur tanah jarang yang lebih baik dari pada campuran pelarut organik Cyanex 301 dan sec-nonylphenoxy acetic acid.

Dari Tabel 4 dapat dilihat bahwa unsur La relatif lebih mudah untuk dipisahkan dari larutan yang mengandung campuran unsur tanah jarang Nd,Sm,Tb,Er,Yb dan Y dengan teknik solven ekstraksi menggunakan campuran pelarut organik Cyanex 302 dan sec-nonylphenoxy acetic acid, sebaliknya pemisahan Yb dari Y nampaknya agak sulit untuk dilakukan.

Karena pemisahan individual unsur tanah jarang sulit untuk dilakukan maka beberapa peneliti mencoba memisahkan unsur tanah jarang menjadi fraksi – fraksi campuran tanah jarang sebagaimana dilakukan oleh Radhika dkk<sup>[24]</sup> yang telah melakukan penelitian untuk memisahkan campuran tanah jarang ringan (light Rare earth) La,Ce,Pr dan Nd dan 7 unsur tanah jarang berat (HRE) Tb, Dy, Y, Ho, Er, Yb dan Lu dari larutan asam phosphat menjadi beberapa fraksi dengan cara solven ekstraksi menggunakan pelarut organo phosphoric TOPS 99 (di-2-ethylhexyl phosphoric acid). Dari hasil penelitiannya dikemukakan alternatif

proses untuk memisahkan larutan umpan yang mengandung unsur tanah jarang La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb dan Lu dengan menggunakan pelarut organo phosphoric TOPS 99 konsentrasi 0,1 M dalam alat ekstraksi 3 tahap, dimana pada proses ini perbandingan antara fasa air dengan fasa organik adalah 2:1. Dari hasil proses ini unsur Lu dan Yb terikat oleh fasa organik sedangkan rafinat yang dihasilkan mengandung unsur tanah jarang La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Y, Er. Rafinat yang terbentuk kemudian dikontakan dengan larutan TOPS 99 yang mempunyai konsentrasi 1M dalam alat ekstraktor 3

tahap dimana perbandingan antara fasa air dan fasa organik adalah 3:1.

Dari hasil proses ini unsur tanah jarang Tb, Dy, Y, Ho, Er masuk ke dalam fasa organik TOPS99 sedangkan rafinat yang dihasilkan akan mengandung La, Ce, Pr dan Nd. Dengan cara ini maka larutan yang mengandung unsur tanah jarang La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb dan Lu dipisah menjadi 3 fraksi oleh larutan organik TOPS 99. Fraksi tersebut adalah larutan yang mengandung Lu dan Yb sebagai fraksi pertama, kemudian fraksi kedua adalah larutan yang mengandung Tb, Dy, Y, Ho, Er dan fraksi ketiga adalah larutan yang mengandung La, Ce, Pr dan Nd.

**Tabel 4.** Faktor pemisahan untuk proses solven ekstraksi menggunakan campuran pelarut organik Cyanex 302 dan sec-nonylphenoxy acetic acid<sup>[23]</sup>

	Nd	Sm	Tb	Er	Yb	Y
La	3,09/0,87	9,26/1,01	12,87/2,82	19,13/2,57	28,70/1,73	18,63/1,34
Nd		3,00/1,16	4,17/3,24	6,20/2,95	9,30/1,98	6,04/1,53
Sm			1,39/2,79	2,07/2,54	3,10/1,71	2,01/1,32
Tb				1,49/0,91	2,23/0,61	1,45/0,47
Er					1,50/0,67	0,97/0,52
Yb						0,65/0,77

**Tabel 5.** Faktor pemisahan untuk proses solven ekstraksi menggunakan campuran pelarut organik Cyanex 301 dan sec-nonylphenoxy acetic acid<sup>[23]</sup>

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
La	1,04/ 0,52	1,06/ 0,48	1,72/ 0,46	2,08/ 0,52	3,02/ 0,75	3,54/ 0,48	3,60/ 0,35	3,72/ 0,38	3,84/ 0,38	3,90/ 0,31	4,59/ 0,18	5,00/ 0,45	5,27/ 0,30	3,74/ 0,11
Ce		1,02/ 0,93	1,65/ 0,89	2,00/ 1,01	2,91/ 1,44	3,40/ 0,93	3,46/ 0,68	3,57/ 0,74	3,69/ 0,73	3,75/ 0,61	4,41/ 0,35	4,81/ 0,86	5,06/ 0,58	3,59/ 0,22
Pr			1,62/ 0,96	1,96/ 1,09	2,85/ 1,56	3,34/ 1,00	3,39/ 0,74	3,50/ 0,80	3,62/ 0,79	3,67/ 0,65	4,32/ 0,37	4,71/ 0,93	4,96/ 0,62	3,52/ 0,24
Nd				1,21/ 1,13	1,76/ 1,62	2,06/ 1,04	2,09/ 0,77	2,16/ 0,83	2,23/ 0,82	2,27/ 0,68	2,67/ 0,39	2,91/ 0,97	3,06/ 0,65	2,17/ 0,38
Sm					1,45/ 1,43	1,70/ 0,92	1,73/ 0,67	1,79/ 0,73	1,85/ 0,72	1,87/ 0,60	2,21/ 0,34	2,40/ 0,85	2,53/ 0,57	1,80/ 0,22
Eu						1,17/ 0,64	1,19/ 0,47	1,23/ 0,51	1,27/ 0,50	1,29/ 0,42	1,52/ 0,24	1,65/ 0,60	1,74/ 0,40	1,24/ 0,15
Gd							1,02/ 0,73	1,05/ 0,80	1,08/ 0,78	1,10/ 0,65	1,30/ 0,37	1,41/ 0,93	1,49/ 0,62	1,06/ 0,23
Tb								1,03/ 1,09	1,07/ 1,07	1,08/ 0,89	1,27/ 0,51	1,39/ 1,27	1,46/ 0,84	1,04/ 0,32
Dy									1,03/ 0,98	1,05/ 0,82	1,24/ 0,47	1,35/ 1,17	1,42/ 0,78	1,01/ 0,29
Ho										1,02/ 0,83	1,19/ 0,47	1,30/ 1,19	1,37/ 0,79	0,97/ 0,30
Er											1,18/ 0,57	1,28/ 1,43	1,35/ 0,95	0,96/ 0,36
Tm												1,09/ 2,50	1,15/ 1,67	0,81/ 0,63
Yb													1,05/ 0,67	0,75/ 0,25
Lu														0,71/ 0,38

## KESIMPULAN

Pada penelitian ini telah dilakukan karakterisasi monasite Bangka dengan menggunakan alat EPMA, XRD dan XRF. Dari hasil karakterisasi dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Monasite Bangka mengandung unsur tanah jarang Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, dan Y. Unsur-unsur tersebut membentuk ikatan kimia yang kompleks antara satu unsur dengan unsur lainnya, sehingga pemisahan unsur tanah jarang secara fisik biasa sulit untuk dilakukan.
2. Kandungan unsur radio aktif thorium oksida dalam monasite Bangka adalah 3,99 % sedangkan kandungan oksida tanah jarang lainnya adalah 59,35 %.
3. Alternatif proses untuk mendapatkan unsur tanah jarang dari monasite Bangka adalah melalui jalur proses digesti dengan asam (*acid digestion*) atau dekomposisi dengan basa yang dilanjutkan dengan proses pelarutan dan solven ekstraksi
4. Untuk memisahkan thorium dari larutan yang mengandung campuran ion tanah jarang dapat dilakukan melalui pengendapan selektif atau dengan cara solven ekstraksi. Demikian juga untuk memisahkan cerium dari larutan yang mengandung campuran ion tanah jarang dapat dilakukan melalui pengendapan selektif atau dengan cara solven ekstraksi.
5. Setelah thorium dan cerium dipisahkan dari campuran larutan yang mengandung ion-ion tanah jarang, pemisahan unsur tanah jarang selanjutnya dapat dilakukan dengan cara solven ekstraksi menggunakan pelarut organik.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Thompson, R.. 1980., „Specialty Inorganic Chemicals”. *University of Salford, September Special Publication.*: No. 40, hal. 403–443.
- [2] Fathi Habashi. 1990., „The Rare Earth Metals and their position in the periodic table, Rare Earth Metal’90”. *Proceeding of International Symposium on Processing of rare metal.*: Z. Kouzuka Ed., Kita kyushu, Nov, hal. 47 – 56.
- [3] Stefonia Massori, Marcelllo Rubert., 2013., „Rare earth elements as critical materials: Fokus on international markets and future strategies”. *Resources Policy.*: vol 38, issue 1, hal 36-43
- [4] Bart blanpain, Tom Van Gewen, Yongxiang Yang, Allan Walton, Matthia Bucher. 2013., „Recycling of rareearth: a critical review”. *Journal of cleaner production.*: vol 51, july, hal 1-22.
- [5] Lucia Baldi, Massimo Peri, Daniela Vandone. 2014., „Clean energy industries and rare earth materials, 2014. *Energy policy.*: vol 66, March, hal. 53-61.
- [6] <http://www.ggg.gl/rare-earth-elements/rare-earth-elements-supply-and-demand/>
- [7] Porbaix. 1966., „Atlas of Electrochemicals Equilibria in Aqueous solution”. *Pergamon Press, Oxford.*
- [8] Kirk-Othmer. 1968., „Rare earth elements”. *Encyclopedia of Chemical Technology.*: 2nd ed, Vol 17, hal. 143-167 .
- [9] Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. 2005., „Extractive metallurgy of rare earths”. *CRC press, NY, USA.*
- [10] Habashi, F. (Ed.). 1997., „Handbook of extractive metallurg”. *Wiley-VCH, Weinheim, Germany.*: Vol. III.
- [11] Hart, K.P., Levins, D.M. 1988., „Management of wastes from the processing of rare earth minerals”.

- Chemeca.* 88: *Australia's Bicentennial International Conference for the Process Industries, Institution of Engineers.*: Australia, hal. 82–88.
- [12] Koch, D.F.A. 1987.,,Rare earth extraction and separation Proc. Rare Earth Horizons". *Linfield, NSW, Department of Industry, Technology and Commerce, Canberra.*: hal. 73–85.
- [13] Mackey, T.S. 1986.,,Recent developments in U.S. rare earth technology. In: Somasundaram, P. (Ed.)". *Advances in mineral processing.*: Society of mining engineering, Littleton, CO, hal. 509–534.
- [14] Eunyoung Kim, K. Osseo-Asare. 2012.,,Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh–pH diagrams for the systems Th–, Ce–, La–, Nd–(PO<sub>4</sub>)–(SO<sub>4</sub>)–H<sub>2</sub>O at 25 °C", *Hydrometallurgy.*: 113-114, hal. 67–78.
- [15] K.C. Hughes, R. Singh. 1980.,,The isolation of thorium from monazite by solvent extraction". *Part I, Hydrometallurgy.*: Volume 6, Issues 1–2, September, hal. 25–33.
- [16] Janúbia C.B.S. Amaral, Carlos A. Morais. 2010.,,Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction". *Minerals Engineering.*: 23, hal. 498–503.
- [17] A.M.I. Ali, Y.A. El-Nadi, J.A. Daoud, H.F. Aly. 2007.,,Recovery of thorium (IV) from leached monazite solutions using counter-current extraction". *Int. J. Miner. Process.*: 81, hal. 217–223.
- [18] Donohue, T. 1979.,,Photochemical separation of cerium from rare earth mixtures in aqueous solution". *Chemical Physics Letters.*: 61, 601–604.
- [19] Hirai, T., Komasaawa, I. 1996.,, Separation of Ce from La/Ce/Nd mixture by photooxidation and liquid–liquid extraction". *Journal Chemical of Japan.*: 29 (4),731–733.
- [20] Renata D. Abreu, Carlos A. Morai., 2010.,,Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide". *Minerals Engineering.*: 23, hal. 536–540.
- [21] Zhong Chenghua, Cheng Wan , YIN Qiang, LIU Xiaobin. 2010.,, Extraction separation of rare earth with a novel USE extractor". *Journal of Rare Earths.*: Vol. 28, Spec. Issue, Dec., hal. 504 – 506.
- [22] K. Inoue, O. Fujino, H. Arita. 1986. *Nippon Kogyo Kaishi.*: 102, hal. 491
- [23] Shanshan Tong dkk. 2009.,,Solvent extraction study of rare earth elements from chloride medium by mixtures of sec-nonylphenoxy acetic acid with Cyanex301 or Cyanex302". *Hydrometallurgy.*:100, hal. 15–19.
- [24] S. Radhika, B. Nagaphani Kumar , M. Lakshmi Kantama, B. Ramachandra Reddy. 2011.,,Solvent extraction and separation of rare-earths from phosphoric acid solutions with TOPS 9". *Hydrometallurgy.*: 110, hal. 50–55.