

Sains Malaysiana 47(8)(2018): 1873–1882  
<http://dx.doi.org/10.17576/jsm-2018-4708-28>

## Pengekstrakan dan Penulenan Torium Oksida ( $\text{ThO}_2$ ) daripada Mineral Monazit (Extraction and Purification of Thorium Oxide ( $\text{ThO}_2$ ) from Monazite Mineral)

CHE NOR ANIZA CHE ZAINUL BAHRI, AZNAN FAZLI ISMAIL\*, AMRAN AB. MAJID,  
MOHD IZZAT FAHMI MOHD RUF & WADEE'AH MUTAHIR AL-AREQI

### ABSTRAK

Monazit merupakan mineral fosfat yang mengandungi unsur nadir bumi, torium dan uranium dalam kepekatan tertentu. Kepekatan torium dalam monazit di Malaysia dilaporkan sekitar 2,525.0 - 40,868 ppm dan berpotensi digunakan sebagai bahan api untuk kegunaan reaktor nuklear torium. Sehubungan dengan itu, kajian ini bertujuan mengkaji proses pengekstrakan dan penulenan torium oksida ( $\text{ThO}_2$ ) daripada monazit tempatan. Proses pengekstrakan dan penulenan  $\text{ThO}_2$  dibahagikan kepada empat peringkat iaitu proses penghadaman, pengasingan, pengekstrakan pelarut dan pengkalsinan. Pencirian sampel telah dilakukan melalui analisis spektrometri jisim gandingan plasma teraruh (ICP-MS), analisis termogravimetri (TGA), pembelauan sinar-X (XRD) dan mikroskopi pengimbas elektron dengan spektroskopi serakan tenaga sinar-X (SEM-EDS). Proses penghadaman telah menghasilkan larutan larut lesap monazit ( $(\text{Th,REE,U})(\text{SO}_4)_2$ ) yang mengandungi sehingga  $99.77 \pm 7.84$  mg torium. Unsur nadir bumi (La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu dan Gd) telah diasingkan daripada torium pada peratusan 96.73%. Manakala larutan  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  dan  $\text{ThO}_2$  yang dihasilkan masing-masing berketulenan  $97.10 \pm 0.74\%$  dan  $98.85 \pm 0.69\%$ . Sehubungan dengan itu, kajian ini menunjukkan bahawa pengekstrakan dan penulenan  $\text{ThO}_2$  daripada monazit tempatan boleh dilakukan melalui proses pengekstrakan berperingkat.

Kata kunci: Monazit; pengekstrakan; penulenan; torium oksida

### ABSTRACT

Monazite is a phosphate mineral containing rare earth elements (REEs), thorium and uranium at certain concentrations. The thorium concentration in Malaysian monazite was reported in the range of 2,525.0 - 40,868 ppm and potentially be used as fuel in thorium nuclear power reactor. Therefore, this study aimed to investigate the extraction and purification process of thorium oxide ( $\text{ThO}_2$ ) from local monazite. The extraction and purification process of  $\text{ThO}_2$  divided into four stages which are digestion, separation, solvent extraction and calcination. Sample characterizations were carried out via inductive coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), thermogravimetric analysis (TGA), x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope-energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDS). The digestion process produced monazite leach solution ( $(\text{Th,REE,U})(\text{SO}_4)_2$ ) containing up to  $99.77 \pm 7.84$  mg of thorium. Rare earth elements (La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu and Gd) were separated from thorium at a percentage of 96.73%. Meanwhile, the produced  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  and  $\text{ThO}_2$  has the purity of  $97.10 \pm 0.74\%$  and  $98.85 \pm 0.69\%$ , respectively. Therefore, this study showed that the extraction and purification of  $\text{ThO}_2$  from local monazite are possible to achieve through the staggered extraction process.

Keywords: Extraction; monazite; purification; thorium oxide

### PENGENALAN

Torium telah menjadi satu komoditi penting dalam perkembangan teknologi nuklear masa kini kerana dijangka dapat menggantikan peranan uranium sebagai sumber bahan api nuklear pada masa hadapan. Salah satu sebatian torium yang dipertimbangkan untuk dijadikan bahan api nuklear ialah Torium oksida ( $\text{ThO}_2$ ).  $\text{ThO}_2$  mempunyai ciri tidak mudah teroksidakan berbanding uranium dan sangat rintang terhadap sinaran mengion (IAEA 2005). Kepentingan torium ini menyebabkan eksplorasi terhadap sumber torium telah dijalankan oleh beberapa buah negara termasuklah Malaysia.

Malaysia merupakan sebuah negara yang pernah terlibat dalam aktiviti perlombongan bijih timah pada satu ketika dahulu mempunyai sisa tahi timah yang dikenali

sebagai amang. Amang diproses untuk mengekstrak pelbagai mineral bijih nadir bumi seperti monazit, xenotim, ilmenit, rutil dan zirkon. Mineral ini bukan sahaja mengandungi unsur nadir bumi (Mohd Ruf et al. 2016) tetapi turut mengandungi torium pada kepekatan yang tinggi. Kandungan REE dalam monazit boleh mencapai sehingga 70% (Peelman et al. 2016) manakala torium pada julat 6.5 - 7.5% (Meor & Latifah 2002). Kepekatan torium dalam mineral amang di Malaysia yang dilaporkan oleh beberapa penyelidik ditunjukkan dalam Jadual 1.

Akademi Sains Malaysia dan Majlis Profesor Negara (2011) melaporkan Malaysia telah menghasilkan sebanyak 7,336 tan monazit dalam tempoh 10 tahun iaitu dari tahun 2000 hingga 2010. Secara purata, sebanyak 7% atau 513.6 tan boleh diekstrak daripada monazit di Malaysia (Al-Areqi

JADUAL 1. Kepekatan torium dalam mineral amang di Malaysia

| Mineral | Kepekatan torium (ppm) | Rujukan   |
|---------|------------------------|---|
| Monazit | 2,525.0 - 54,100.0     | Al-Areqi et al. 2016; Amran et al. 2007; Mohd Ruf et al. 2016 |
| Xenotim | 916.0 - 6,200.0        | Al-Areqi 2017; Amran et al. 2007; Mohd Ruf et al. 2016        |
| Ilminit | 34.9 - 800             | Amran et al. 2007; Mohd Ruf et al. 2016                       |
| Zirkon  | 18, 300                | Mohd Ruf et al. 2016  |

et al. 2015). Sehubungan dengan itu, kajian ini bertujuan untuk meneroka potensi pengekstrakan torium dari monazit tempatan.

Langkah asas dalam penghasilan sebatian torium daripada monazit melibatkan proses penghadaman, pengasingan, penulenan dan akhir sekali penukaran kepada sebatian yang dikehendaki (Al-Areqi et al. 2016; Cardearelli 2008; Shaw 1953). Terdapat dua proses hidrometalurgi pembubaran boleh digunakan secara cekap untuk memperoleh torium daripada monazit iaitu menggunakan penghadaman asid sulfurik ( $H_2SO_4$ ) pekat atau alkali pekat (70% NaOH) (Abrão et al. 2001; Katz & Seaborg 2008). Proses pengasingan dilakukan melalui kaedah pemendakan terpilih menggunakan larutan ammonium hidroksida ( $NH_4OH$ ) ataupun NaOH pada pH tertentu (Ryabchikov & Gol'braikh 1963). Pengekstrakan pelarut yang sering digunakan ialah *n-tributyl phosphate* (TBP) dalam kerosin (Areqi et al. 2016; Cotton 2006; Hyde 1959; Meyer & Morss 1991; Runianujam et al. 1989). Selain TBP, beberapa organik lain seperti amine, DEHPA (Sato 1970), Adogen 283 (Hughes & Singh 1980), Aliquat-336 (Ali et al. 2007), dan primane JM-T (Amaral & Morais 2010) turut digunakan. Manakala penghasilan sebatian torium oksida ( $ThO_2$ ) boleh dihasilkan daripada pepejal  $Th(NO_3)_4$  melalui kaedah penguraian terma nitrat, pemendakan larutan  $Th(NO_3)_4$  dengan larutan  $NH_4OH$  diikuti dengan proses pengkalsinan (rawatan terma) dan penguraian terma torium oksalat ( $Th(C_2O_4)$ ) (Meyer & Morss 1991).

Dalam kajian ini, proses menyeluruh untuk mendapatkan torium daripada monazit Malaysia melalui proses pengekstrakan pelarut dan disintesis kepada sebatian  $ThO_2$  sebagai produk akhir telah dilakukan.

#### BAHAN DAN KAEDAH KAJIAN

##### BAHAN KIMIA, REAGEN DAN INSTRUMEN

Monazit yang digunakan dalam kajian ini dibekalkan oleh sebuah kilang amang di Perak. Bahan kimia bergred analitikal daripada jenama Sigma Aldrich telah digunakan. Nilai pH larutan sampel ditentukan menggunakan meter pH model EUTECH pH700. Kandungan unsur dalam sampel telah ditentukan menggunakan Spektrometri Jisim Gandingan Plasma Teraruh (Perkin Elmer ELAN900, ICP-MS) manakala pencirian  $ThO_2$  dijalankan menggunakan pembelauan sinar-x (Philips PANalytical X-Pert Pro, XRD) dan mikroskopi pengimbas elektron dengan

spektroskopi serakan tenaga sinar-x (ZEISS EVO MA 10, SEM-EDS). Analisis termogravimetri (SHIMADZU TA60, TGA) digunakan untuk menentukan suhu penguraian torium oksalat. TGA yang digunakan mempunyai pengesanan suhu maksimum sehingga  $600^\circ C$ .

##### PENGHADAMAN MONAZIT MENGGUNAKAN ASID SULFURIK $H_2SO_4$

Proses penghadaman telah dilakukan sebanyak dua peringkat. Peringkat pertama telah dimulakan dengan menghadam sebanyak 25 g jisim monazit dan peringkat ke dua menggunakan baki monazit yang tidak terhadam pada peringkat pertama. Monazit dicampurkan dengan  $H_2SO_4$  (98%) pada nisbah 1:2 jisim kepada isi padu (m/v). Campuran dipanaskan di atas pinggan pemanas pada suhu  $230^\circ C$  selama 4 jam dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik pada kelajuan 600 putaran per minit (rpm). Selepas pemanasan, sampel dibilas menggunakan air suling dan dituras untuk mendapatkan larutan larut lesap monazit. Baki monazit yang tidak terhadam telah diulang proses penghadaman menggunakan prosedur dan parameter yang sama.

##### PEMISAHAN TORIUM MELALUI TEKNIK PEMENDAKAN TERPILIH MENGGUNAKAN AMMONIUM HIDROKSIDA ( $NH_4OH$ )

Larutan larut lesap monazit yang terbentuk kaya dengan unsur torium, nadir bumi dan uranium. Pemisahan torium daripada unsur nadir bumi dan uranium telah dijalankan melalui proses pemendakan terpilih. Pemendakan dijalankan dengan menitisakan larutan 13.4M  $NH_4OH$  ke dalam larutan larut lesap monazit sehingga mencapai pH 1.6 - 1.7. Proses pemendakan dijalankan pada suhu bilik  $26^\circ C$ . Hasil mendakan kemudiannya dituras dan dikeringkan di dalam relau pada suhu  $80^\circ C$  selama 24 jam sehingga mencapai berat tetap. Seterusnya, sampel dihancurkan menggunakan lesung dan anak lesung. Pada peringkat ini, torium telah termendak dan meninggalkan nadir bumi dan uranium sebagai larutan. Mendakan yang dihasilkan ini dikenali sebagai mendakan kaya torium dan turasan yang ditinggalkan adalah turasan kaya nadir bumi.

##### PENGEKSTRAKAN PELARUT MENGGUNAKAN 30% TRIBUTIL FOSFAT DALAM KEROSIN (30% TBP/K)

Pelarut yang digunakan dalam kajian ini ialah 30% TBP yang dilarutkan di dalam kerosin (30% TBP/K). Manakala larutan akues disediakan dengan melarutkan

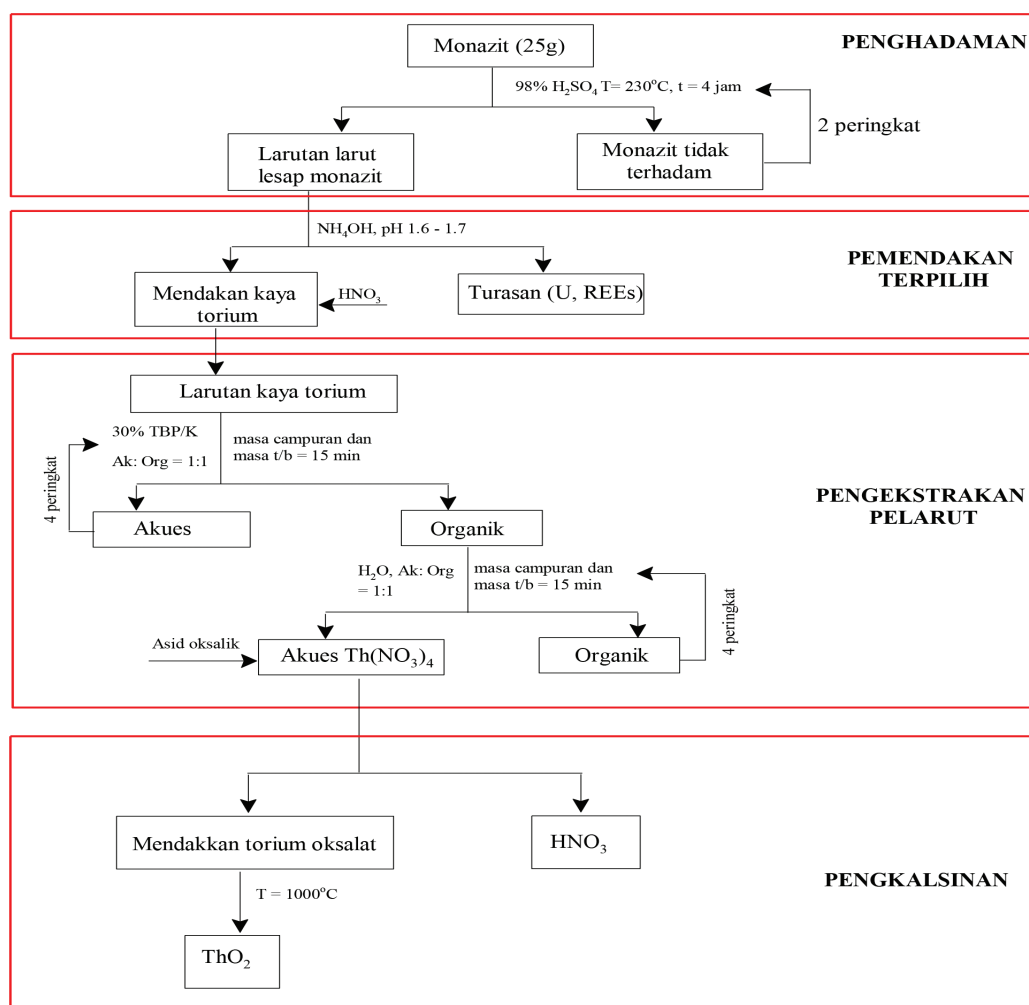
mendakan kaya torium dengan 4M  $\text{HNO}_3$ . Larutan akues dicampurkan dengan 30% TBP/K pada nisbah isi padu 1:1 (v/v) di dalam bikar. Tindak balas larutan akues dan organik kemudiannya dikacau menggunakan pengaduk magnetik selama 15 min. Tindak balas larutan akues dan organik dibiarkan berlaku di dalam corong pengasing selama 15 min sebelum kedua-dua fasa dipisahkan. Fasa akues telah diulang proses pengekstrakan sebanyak empat peringkat menggunakan keadaan parameter yang sama. Seterusnya, proses pelucutan fasa organik dilakukan menggunakan air suling. Proses pelucutan menggunakan parameter (nisbah akues kepada organik, masa campuran dan masa tindak balas) sama seperti proses pengekstrakan. Uji kaji pengekstrakan ini dilakukan pada suhu bilik  $26^\circ\text{C}$ . Hasil daripada proses pengekstrakan ini telah menghasilkan larutan torium nitrat ( $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ).

PEMENDAKAN TORIUM OKSALAT ( $\text{ThC}_2\text{O}_4$ ) DAN  
PENGKALSINAN KEPADA TORIUM OKSIDA ( $\text{ThO}_2$ )

Torium oksalat ( $\text{ThC}_2\text{O}_4$ ) telah disediakan melalui proses pemendakan asid oksalik dengan larutan  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . Sebanyak 2 molar asid oksalik telah ditambahkan ke

dalam larutan  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  secara sedikit demi sedikit menggunakan pipet sehingga larutan  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  yang jernih berubah menjadi keruh. Pemendakan dibiarkan berlaku selama 3 jam di dalam bikar sebelum ia dituras. Tempoh masa 3 jam diambil selepas membuat pemerhatian mendakan oksalat telah termendak dibahagian dasar dan akues menjadi jernih. Mendakan dituras menggunakan kertas turas Whatman bersaiz  $0.45\ \mu\text{m}$ . Sampel dibiarkan selama 24 jam untuk mencapai penyingkiran turasan yang maksimum. Analisis TGA telah dilakukan ke atas ( $\text{ThC}_2\text{O}_4$ ) bagi menentukan suhu penguraiannya.

Seterusnya ( $\text{ThC}_2\text{O}_4$ ) dimasukkan ke dalam mangkuk pijar platinum untuk proses pengkalsinan di dalam relau, Gallenkamp H1 pada suhu sehingga  $1000^\circ\text{C}$ . Pengkalsinan adalah proses pemanasan yang dilakukan pada suhu tinggi melebihi suhu lebur tanpa melibatkan perubahan fasa cecair. Pemanasan dilakukan dengan meningkatkan suhu secara berperingkat pada kadar kenaikan  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Sampel telah dianalisis menggunakan XRD bagi mengesahkan pembentukan fasa sebatian dan analisis SEM-EDS bagi melihat morfologi produk. Carta alir ringkasan keseluruhan proses ditunjukkan dalam Rajah 1.



RAJAH 1. Carta alir proses penghasilan  $\text{ThO}_2$  daripada monazit

## KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

KANDUNGAN TORIUM DALAM LARUTAN  
LARUT LESAP MONAZIT

Kandungan torium, nadir bumi dan uranium dalam larutan larut lesap monazit yang disediakan melalui proses penghadaman sebanyak dua peringkat ditunjukkan dalam Rajah 2. Keputusan kajian mendapati kandungan torium dalam larutan larut lesap monazit penghadaman peringkat pertama lebih tinggi berbanding penghadaman peringkat kedua dengan perbezaan yang sangat ketara iaitu 12 kali ganda. Kepekatan kandungan torium dalam 100 mL larutan larut lesap monazit pada proses penghadaman pertama ialah  $99.77 \pm 7.84$  mg. Kepekatan torium berkurangan kepada  $8.02 \pm 2.00$  mg pada proses penghadaman kedua.

Jumlah kandungan nadir bumi ringan (LREE) yang terdiri daripada unsur La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu dan Gd paling tinggi ditemui dalam kedua-dua peringkat penghadaman. Kandungan LREE pada penghadaman peringkat pertama dan kedua masing-masing  $338.25 \pm 17.98$  mg dan  $121.00 \pm 38.57$  mg. Sebaliknya, kandungan unsur nadir bumi berat (HREE) iaitu Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb dan Lu adalah rendah dalam kedua-dua peringkat penghadaman iaitu dalam julat 0.27 - 0.82 mg. Kandungan unsur uranium dalam larutan larut lesap juga didapati rendah iaitu di dalam julat 0.06 - 0.83 mg.

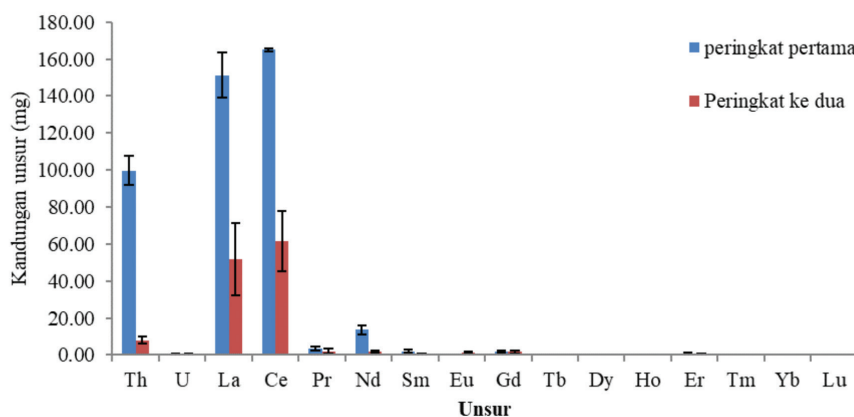
Keputusan kajian mendapati kandungan LREE dalam larutan larut lesap monazit adalah jauh lebih tinggi berbanding kandungan torium, uranium dan HREE. Keadaan ini tidak dapat disangkal kerana monazit Malaysia dilaporkan mengandungi 47 - 60% LREE (Akademi Sains Malaysia 2011) dan hanya 1.7% torium (Al-Areqi et al. 2017). Keputusan kajian ini mendapati proses penghadaman berperingkat sesuai untuk digunakan bagi mengekstrak torium secara optimum. Selain daripada itu, keputusan kajian juga menunjukkan satu peringkat penghadaman sudah memadai untuk mendapatkan larutan larut lesap monazit yang tinggi dengan kandungan torium. Persamaan

(1) hingga (3) menunjukkan persamaan tindak balas kimia proses penghadaman monazit menggunakan  $H_2SO_4$  (Al-Areqi et al. 2016; Gupta & Krishnamurthy 1992).

PENGASINGAN TORIUM DARIPADA NADIR  
BUMI DAN URANIUM

Hasil daripada proses penghadaman mendapati larutan larut lesap monazit penghadaman peringkat pertama mengandungi torium yang tinggi. Oleh itu, larutan ini telah dipilih sebagai larutan pemula untuk proses pemisahan torium daripada nadir bumi dan uranium. Kandungan unsur dalam mendakan kaya torium dan turasan kaya nadir bumi ditunjukkan dalam Jadual 2. Keputusan kajian mendapati sebanyak 84.32% ( $84.12 \pm 3.60$  mg) torium berjaya dihasilkan dalam proses pemendakan daripada larutan larut lesap monazit, manakala sebanyak 0.11% ( $0.11 \pm 0.02$  mg) torium ditinggalkan dalam turasan. Mendakan kaya torium yang dihasilkan masih mengandungi LREE dan uranium pada peratusan yang rendah iaitu masing-masing ialah sejumlah 5.26% (17.79 mg) dan 6.10% ( $0.05 \pm 0.02$  mg). Pemendakan torium berlaku lebih tinggi berbanding nadir bumi dan uranium pada pH 1.6 - 1.7.

Analisis ke atas turasan kaya nadir bumi mendapati kandungan LREE masih tinggi iaitu 326.90 mg dengan peratus pemisahan sebanyak 96.73%. Manakala jumlah kandungan HREE pula dilaporkan sama seperti yang ditemui dalam larutan larut lesap monazit. Keputusan ini menunjukkan 100% HREE telah diasingkan daripada torium. Persamaan tindak balas kimia yang berlaku pada peringkat pemisahan ini ditunjukkan dalam (4):



RAJAH 2. Kandungan unsur (mg) dalam 100 mL larutan larut lesap monazit penghadaman pada peringkat pertama dan kedua

JADUAL 2. Peratus pemindahan unsur daripada larutan larut lesap monazit dan peratus pengasingan torium daripada unsur nadir bumi dan uranium

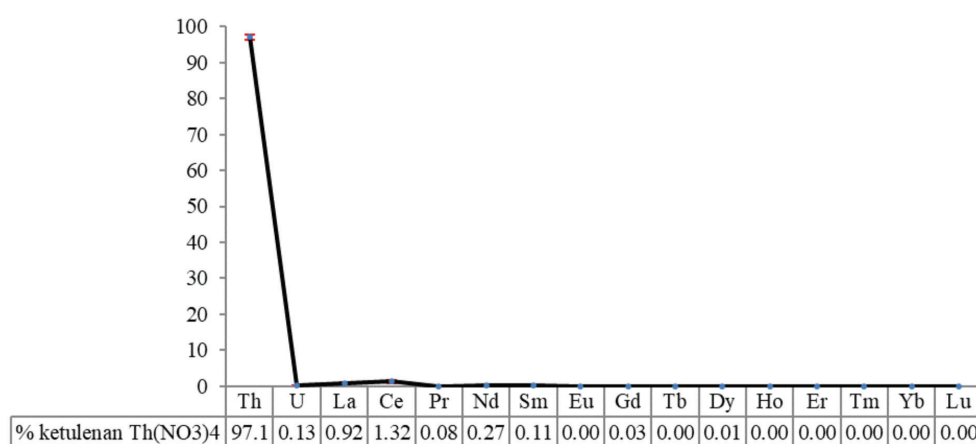
| Unsur | Kandungan unsur (mg)        |                      |                         | Peratus pemindahan (%) | Peratus pengasingan (%) |
|-------|-----------------------------|----------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
|       | Larutan larut lesap monazit | Mendakan kaya torium | Turasan kaya nadir bumi |                        |                         |
| Th    | 99.77 ± 7.84                | 84.12 ± 3.60         | 0.11 ± 0.02             | 84.31                  | 0.11                    |
| U     | 0.82 ± 0.03                 | 0.05 ± 0.02          | 0.75 ± 0.05             | 6.10                   | 91.46                   |
| ΣNORM | 100.59                      | 84.17                | 0.86                    | 83.68                  | 0.85                    |
| La    | 151.36 ± 12.37              | 7.44 ± 0.34          | 146.09 ± 7.15           | 4.92                   | 96.52                   |
| Ce    | 165.13 ± 0.85               | 10.14 ± 0.58         | 159.80 ± 3.90           | 6.14                   | 96.77                   |
| Pr    | 3.55 ± 0.88                 | 0.05 ± 0.03          | 3.45 ± 0.14             | 1.41                   | 97.18                   |
| Nd    | 13.74 ± 2.37                | 0.08 ± 0.01          | 13.45 ± 0.38            | 0.58                   | 97.89                   |
| Sm    | 2.14 ± 0.87                 | 0.03 ± 0.00          | 2.12 ± 0.04             | 1.40                   | 99.07                   |
| Eu    | 0.18 ± 0.03                 | 0.00 ± 0.00          | 0.18 ± 0.01             | 0.00                   | 100.00                  |
| Gd    | 1.84 ± 0.55                 | 0.03 ± 0.00          | 1.80 ± 0.06             | 1.63                   | 97.83                   |
| ΣLREE | 337.94                      | 17.79                | 326.90                  | 5.26                   | 96.73                   |
| Tb    | 0.31 ± 0.05                 | 0.00 ± 0.00          | 0.31 ± 0.02             | 0.00                   | 100.00                  |
| Dy    | 0.13 ± 0.03                 | 0.00 ± 0.00          | 0.13 ± 0.00             | 0.00                   | 100.00                  |
| Ho    | 0.19 ± 0.04                 | 0.00 ± 0.00          | 0.19 ± 0.01             | 0.00                   | 100.00                  |
| Er    | 0.83 ± 0.64                 | 0.00 ± 0.00          | 0.83 ± 0.05             | 0.00                   | 100.00                  |
| Tm    | 0.06 ± 0.01                 | 0.00 ± 0.00          | 0.06 ± 0.01             | 0.00                   | 100.00                  |
| Yb    | 0.39 ± 0.03                 | 0.00 ± 0.00          | 0.39 ± 0.01             | 0.00                   | 100.00                  |
| Lu    | 0.04 ± 0.01                 | 0.00 ± 0.00          | 0.04 ± 0.01             | 0.00                   | 100.00                  |
| ΣHREE | 1.95                        | 0.00                 | 1.95                    | 0.00                   | 100.00                  |

#### KETULENAN LARUTAN TORIUM NITRAT ( $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ )

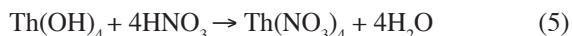
Kaedah pengekstrakan pelarut dijalankan untuk meningkatkan ketulenan larutan  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . Ketulenan larutan  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  yang dihasilkan daripada lima peringkat pengekstrakan pelarut ditunjukkan dalam Rajah 3. Keputusan kajian mendapati larutan  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  yang dihasilkan berketulenan  $97.10 \pm 0.74\%$  dengan kehadiran bendasing sebanyak 2.9%. Bendasing yang ditemui tinggi ialah Ce dengan peratus kandungan  $1.32 \pm 0.50\%$ . Ketulenan  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  yang diperolehi dalam kajian ini adalah jauh lebih tinggi berbanding kajian terdahulu yang dijalankan oleh Al-Areqi et al. (2017). Dalam kajian itu, beliau melaporkan ketulenan  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  yang dihasilkan

daripada monazit Malaysia melalui proses pengekstrakan pelarut menggunakan 30% tributyl fosfat (TBP) dalam kerosin dan 10% Aliquat-336 dalam kerosin masing-masing berada dalam julat 30.65-91.28 dan 29.49-86.90%. Ketulenan larutan  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  yang tinggi diperolehi dalam kajian ini disebabkan lima peringkat pengekstrakan pelarut telah dijalankan berbanding hanya tiga peringkat pengekstrakan yang dijalankan oleh Al-Areqi et al. (2017). Keputusan kajian ini membuktikan bahawa pengekstrakan secara berperingkat dapat meningkatkan ketulenan larutan  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ .

Tindak balas kimia yang berlaku pada peringkat pengekstrakan ditunjukkan dalam (5) hingga (7).



RAJAH 3. Ketulenan larutan  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  selepas melalui lima peringkat pengekstrakan pelarut menggunakan 30% TBP/K



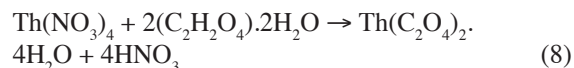
#### PEMENDAKAN TORIUM OKSALAT

Tindak balas larutan  $\text{Th(NO}_3)_4$  dengan asid oksalik telah membentuk mendakan torium oksalat. Asid oksalik dipilih sebagai agen pemendakan kerana ia tidak menghadirkan sebarang kation asing yang mungkin mencemarkan unsur yang dipisahkan selepas  $\text{Th(NO}_3)_4$  dimendakan sebagai oksalat dan pemulihan  $\text{HNO}_3$  yang dibebaskan dalam fasa akues (Rabie et al. 2013).

Suhu penguraian torium oksalat telah ditentukan melalui analisis TGA yang ditunjukkan dalam Rajah 4. Keputusan kajian mendapati terdapat dua lengkung penguraian terma iaitu pada julat suhu 80 - 145°C dan 360 - 460°C. Penguraian empat molekul air telah berlaku pada julat suhu 80° - 145°C untuk membentuk torium oksalat kontang,  $\text{Th(C}_2\text{O}_4)_2$ . Bukti penguraian empat molekul air pada peringkat penguraian pertama telah disahkan melalui pengiraan secara teori. Kehilangan jisim yang ditentukan melalui analisis TGA ialah 0.28 mg (15.56%) manakala secara pengiraan ialah 0.27 mg (15.00%), seperti yang ditunjukkan dalam Jadual 3.

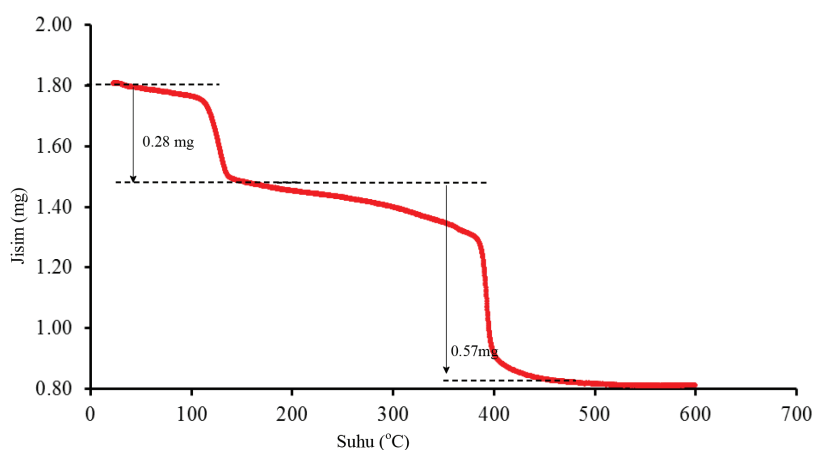
Pengkalsinan pada suhu 360°C - 460°C menyebabkan oksalat terurai membolehkan berlakunya pembentukan  $\text{ThO}_2$  melalui pembebasan gas  $\text{CO}_2$  dan karbon monoksida (CO). Penguraian  $\text{Th(C}_2\text{O}_4)_2$  dalam kajian ini adalah sepadan dengan hasil kajian yang dilaporkan sebelumnya

(Oktay & Yayli 2001; Padmanabhan et al. 1960). Tindak balas fasa penguraian ditunjukkan dalam (8) hingga (10).



#### PENCIRIAN TORIUM OKSIDA ( $\text{ThO}_2$ )

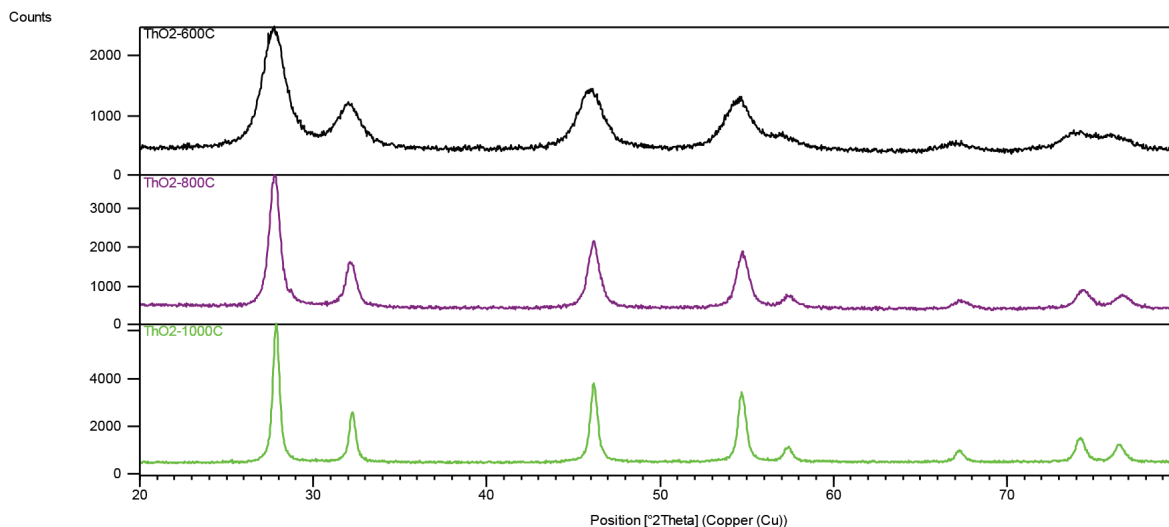
Pemanasan  $\text{Th(C}_2\text{O}_4)_2$  melebihi suhu penguraian oksalat telah menyebabkan pembentukan oksida. Beberapa kajian melaporkan pembentukan  $\text{ThO}_2$  daripada  $\text{Th(C}_2\text{O}_4)_2$  berlaku pada suhu 600 - 1600°C (Nuri et al. 2014; Runianujam et al. 1989; White et al. 1980). Dalam kajian ini, suhu pemanasan antara 600 - 1000°C telah digunakan. Analisis XRD digunakan bagi mengesahkan pembentukan sebatian  $\text{ThO}_2$ . Perbezaan spektrum XRD bagi pemanasan  $\text{Th(C}_2\text{O}_4)_2$  pada suhu 600 - 1000°C ditunjukkan dalam Rajah 5. Berdasarkan rajah tersebut, puncak tenaga spektrum didapati menjadi semakin sempit dan tinggi dengan peningkatan suhu pengkalsinan daripada 600 - 1000°C. Pemanasan pada suhu 600°C mempunyai puncak tenaga spektrum yang luas berbanding puncak tenaga spektrum pada pemanasan suhu 1000°C. Spektrum seperti ini terhasil bagi sampel amorfus. Sampel dalam keadaan amorfus secara amnya mempunyai struktur kekisi yang tidak sekata atau stabil. Susunan atom yang tidak stabil ini telah menyebabkan Pembelauan Sinar-X (XRD) tersebar ke banyak arah yang membawa kepada luas spektrum



RAJAH 4. Analisis penguraian terma  $\text{Th(C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pada kadar pemanasan 10°C/min

JADUAL 3. Perbandingan kehilangan jisim (mg) sebatian daripada analisis TGA dan pengiraan

| Sebatian                    | Suhu penguraian (°C) |          | Peratus kehilangan jisim (%) |           |
|-----------------------------|----------------------|----------|------------------------------|-----------|
|                             | TGA                  | Uji kaji | Uji kaji                     | Pengiraan |
| $4\text{H}_2\text{O}$       | 80° - 145            | 15.56    | 15.56                        | 15.00     |
| $2\text{CO}_2 + 2\text{CO}$ | 360 - 460            | 31.67    | 31.67                        | 30.00     |



RAJAH 5. Spektrum XRD analisis  $\text{ThO}_2$  pada suhu pemanasan 600 - 1000°C

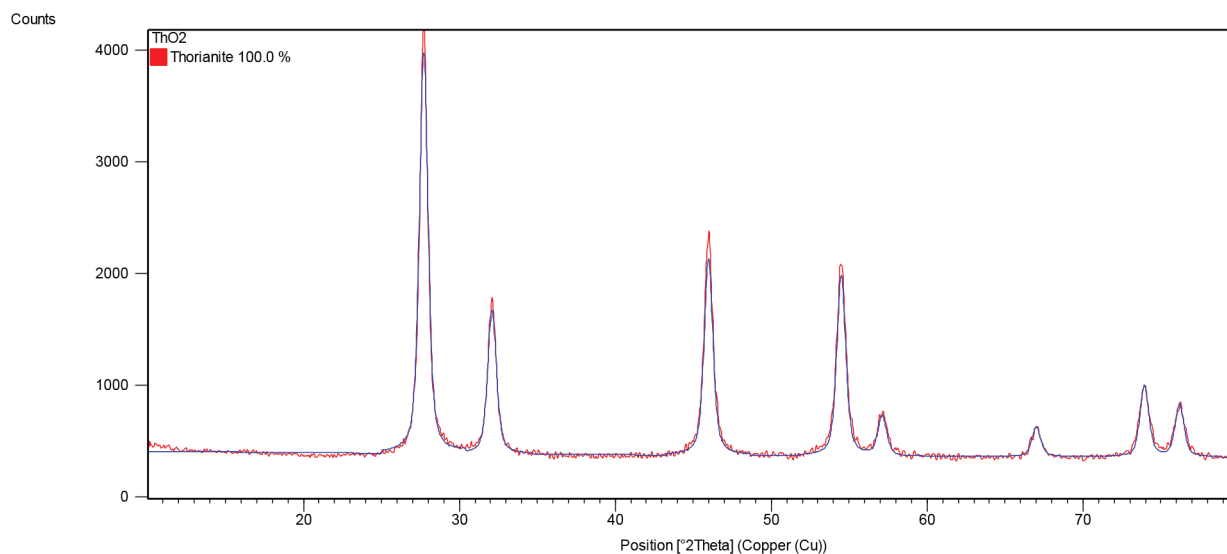
yang besar. Untuk mendapatkan susunan atom yang lebih stabil, masa dan tenaga terma yang cukup perlu dibekalkan. Jika dibandingkan pemanasan pada suhu 1000°C, puncak tenaga spektrum yang dihasilkan adalah lebih sempit dan tinggi. Ini menunjukkan bahawa pemanasan pada suhu 1000°C telah berjaya menghasilkan kristal  $\text{ThO}_2$ .

Puncak tenaga spektrum  $\text{ThO}_2$  yang terbentuk pada suhu 1000°C telah ditentukan masing-masing pada posisi 27.84°, 32.23°, 46.14°, 56.67°, 57.31°, 67.21°, 74.17° dan 76.43°2 $\theta$  (Rajah 6). Puncak spektrum ini sepadan dengan pengkalan data ICSD bernombor rujukan 01-075-0052. Hasil analisis kesepadanan *Rietveld* menunjukkan  $\text{ThO}_2$  yang dihasilkan mempunyai fasa kubik dengan parameter kekisi  $a = 5.555 - 5.793\text{\AA}$ ,  $b = 5.555 - 5.793\text{\AA}$  dan  $c = 5.555 - 5.793\text{\AA}$ .

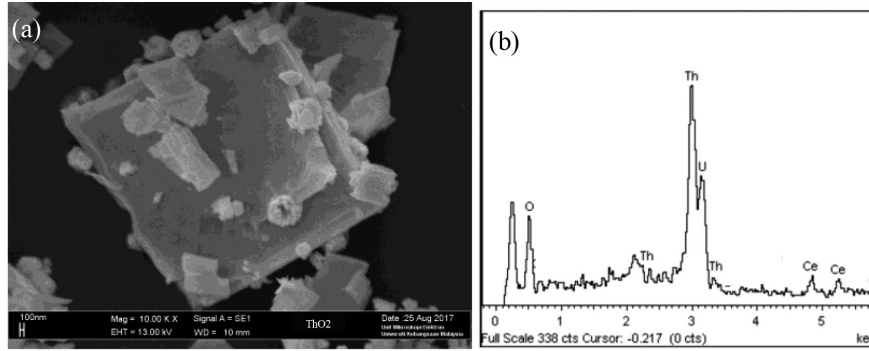
Analisis SEM-EDS telah dilakukan ke atas  $\text{ThO}_2$  yang terbentuk pada suhu 1000°C bagi melihat imej

morfologi permukaan sampel dan taburan unsur. Rajah 7(a) menunjukkan morfologi  $\text{ThO}_2$  yang terhasil berbentuk persegi dengan julat saiz partikel 1.0 - 6.5  $\mu\text{m}$  di sepanjang tepi persegi. Hubert et al. (2001) dan White et. al (1980) dalam kajiannya melaporkan morfologi  $\text{ThO}_2$  berbentuk persegi dengan saiz partikel  $\text{ThO}_2$  daripada analisis SEM masing-masing ialah 10.0 - 20.0  $\mu\text{m}$  dan 1.0 - 3.0  $\mu\text{m}$  sepanjang tepi persegi. Saiz partikel yang terhasil bergantung kepada kepekatan larutan  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  dan asid oksalik, kadar campuran reagen dan suhu pemendakan (Johnsson & Winget 1959).

Hasil analisis EDS (Rajah 7(b)) mendapati  $\text{ThO}_2$  mengandungi uranium dan cerium. Uranium telah ditemui pada puncak 3.16 keV manakala cerium pada puncak 4.84 dan 5.38 keV. Unsur dan peratus atom yang ditentukan melalui analisis EDS ditunjukkan dalam Jadual 4. Keputusan kajian mendapati nisbah molar kandungan Th: O: Ce: U



RAJAH 6. Spektrum XRD  $\text{ThO}_2$  suhu pemanasan 1000°C



RAJAH 7. (a) Imej morfologi permukaan ThO<sub>2</sub> analisis menggunakan SEM, (b) spektrum EDS ThO<sub>2</sub> yang dihasilkan daripada monazit tempatan. Kehadiran spektrum Ce dan U sebagai bendasing dalam produk.

JADUAL 4. Analisis unsur ThO<sub>2</sub> daripada monazit menggunakan EDS

| Unsur             | Peratus atom (%) |
|-------------------|------------------|
| Th                | 30.14            |
| O                 | 65.79            |
| U                 | 3.80             |
| Ce                | 0.27             |
| Nisbah molar Th:O | 1.00: 2.18       |

berlaku antara proses pemisahan pertama (larutan larut lesap monazit) dengan proses pemisahan kedua (mendakan kaya torium) iaitu daripada 22.64% kepada 82.47%. Proses penulenan menggunakan pelarut hanya meningkatkan ketulenan sebanyak 14.63%, manakala penulenan larutan Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> kepada ThO<sub>2</sub> ialah 1.75%. Produk akhir ThO<sub>2</sub> yang dihasilkan dalam kajian ini mempunyai ketulenan 98.85 ± 0.69%.

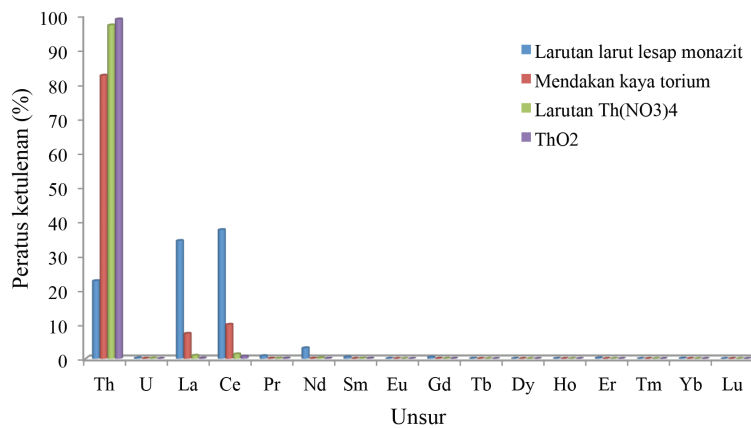
KESIMPULAN

daripada monazit ialah 1.00: 2.18: 0.13: 0.01. Berdasarkan analisis kuantitatif EDS ini, persamaan stokiometri sebatian yang disintesis dianggap hampir dengan 1:2 (Th = 1 dan O = 2). Keputusan kajian ini menunjukkan proses pengkalsinan telah berjaya menukarkan Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kepada ThO<sub>2</sub> pada julat suhu 600 - 1000°C.

Kajian ini telah menggunakan monazit tempatan sebagai sumber mentah untuk mengekstrak torium. Sebatian ThO<sub>2</sub> berjaya disintesis melalui empat peringkat proses iaitu penghadaman, pemisahan, pengekstrakan dan pengkalsinan. Peringkat pertama iaitu penghadaman telah menghasilkan larutan larut lesap monazit yang mengandungi unsur torium, nadir bumi dan uranium. Torium dipisahkan daripada unsur nadir bumi dan uranium melalui kaedah pemendakan terpilih. Torium telah diperoleh sebagai mendakan kaya torium dan unsur nadir bumi ditinggalkan di dalam turasan. Peringkat penulenan menggunakan teknik pengekstrakan pelarut telah menyediakan larutan Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Akhir sekali sebatian ThO<sub>2</sub> dihasilkan melalui proses pengkalsinan. Kandungan

PENULENAN ThO<sub>2</sub> MELALUI PENGEKSTRAKAN BERPERINGKAT

Proses pengekstrakan torium daripada monazit tempatan sehingga penghasilan ThO<sub>2</sub> mendapati berlakunya peningkatan ketulenan torium pada setiap peringkat pengekstrakan. Peratus ketulenan torium yang terhasil dalam setiap peringkat pengekstrakan ditunjukkan dalam Rajah 8. Peningkatan ketulenan torium paling optimum



RAJAH 8. Peningkatan ketulenan torium dalam setiap peringkat



torium dalam 100 mL larutan larut lesap monazit ialah  $99.77 \pm 7.84$  dengan ketulenan 22.64%. Ketulenan torium telah ditingkatkan kepada 82.47% melalui proses pemisahan. Torium telah dimendakkan sebanyak 84.31%, manakala 96.73% unsur nadir bumi telah dipisahkan. Proses pengekstrakan pelarut menggunakan 30% TBP/K secara berperingkat telah menghasilkan larutan  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  berketulenan  $97.10 \pm 0.74\%$ . Pengkalsinan pada suhu  $1000^\circ\text{C}$  telah menghasilkan  $\text{ThO}_2$  berketulenan  $98.85 \pm 0.69\%$ . Sehubungan dengan itu, berdasarkan kajian ini dapat disimpulkan bahawa pengekstrakan dan penulenan  $\text{ThO}_2$  daripada mineral monazit di Malaysia boleh dilakukan melalui proses pengekstrakan berperingkat.

#### PENGHARGAAN

Setinggi-tinggi penghargaan kepada pihak Kementerian Pengajian Tinggi, Kementerian Sains, Teknologi & Inovasi dan Universiti Kebangsaan Malaysia atas geran penyelidikan yang diberikan iaitu FRGS/1/2013/ST01/UKM/01/2, FP0214D052-01-2.4 DSTIN (ST-2017-005) dan GGPM-2017-084 serta kakitangan Program Sains Nuklear, UKM yang memberikan bantuan sepanjang penyelidikan ini dijalankan.

#### RUJUKAN

- Abrão, A., Freitas, A.A.D. & Carvalho, F.M.S.D. 2001. Preparation of highly pure thorium nitrate via thorium sulfate and thorium peroxide. *Journal of Alloys and Compounds* 323: 53-56.
- Al-Areqi, M.W., Che Zainul Bahri, C.N.A., Majid, A.A. & Sarmani, S. 2016. Separation and radiological impact assessment of thorium in Malaysian monazite processing. *Malaysia Journal of Analytical Sciences* 20(4): 770-776.
- Al-Areqi, M.W., Che Zainul Bahri, C.N.A., Majid, A.A. & Sarmani, S. 2017. Solvent extraction of thorium from rare earth elements. *Malaysia Journal of Analytical Sciences* 21(6): 1250-1256.
- Al-areqi, W.M., Majid, A.A., Sarmani, S. & Che Zainul Bahri, C.N.A. 2015. Thorium: Issues and prospects in Malaysia thorium. *AIP Conference Proceedings* 1659: 040005 <https://doi.org/10.1063/1.4916865>.
- Ali, A.M.I., El-Nadi, Y.A., Daoud, J.A. & Aly, H.F. 2007. Recovery of thorium (IV) from leached monazite solutions using counter-current extraction. *International Journal of Mineral Processing* 81(4): 217-223.
- Amaral, J.C.B.S. & Morais, C.A. 2010 Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulphuric acid liquor through solvent extraction. *Minerals Engineering* 23: 498-503.
- Amran, A.M., Muhamad, S.Y., Redzuwan, Y., Ismail, B. & Tan, K.C. 2007. Impak aktiviti pemprosesan amang ke atas sistem air tertutup dan persekitaran. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences* 11(2): 388-394.
- Akademi Sains Malaysia. 2011. *Industri Nadir Bumi: Melonjakkan Ekonomi Hijau Malaysia ke Hadapan*. Perpustakaan Negara Malaysia: Akademi Sains Malaysia & Majlis Profesor Negara.
- Cardearelli, F. 2008. *Materials Handbook*. 2nd ed. New Jersey: Springer.
- Cotton, S. 2006. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Gupta, C.K. & Krishnamurthy, N. 1992. *Extractive Metallurgy of Vanadium*. Amsterdam: Elsevier Science Publisher B.V.
- Hubert, S., Barthelet, K., Fourest, B., Lagarde, G., Dacheux, N. & Baglan, N. 2001. Influence of the precursor and the calcination temperature on the dissolution of thorium dioxide. *Journal of Nuclear Material* 297(2): 206-213.
- Hughes, K.C. & Singh, R. 1980. The isolation of thorium from monazite by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 6(1-2): 25-33.
- Hyde, E.K. 1959. *The Radiochemistry of Thorium*. Bekerly, California: U.S Atomic Energy Commission.
- IAEA TECDOC. 2005. *Thorium Fuel Cycle-Potential Benefits and Challenges*. IAEATECDOC-1450, International Atomic Energy. Vienna, Austria.
- Johnsson, K.O. & Winget, R.H. 1959. *Pilot Plant Preparation of Thorium and Thorium-Uranium Oxides*. Atomic Energy.
- Morss, L.R., Edelstein, N., Fuger, J. & Katz, J.J. 2008. *The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements*. 3rd ed. Netherlands: Springer.
- Meor Yusoff, M.S. & Latifah, A. 2002. Rare earth processing in Malaysia: Case study of ARE and MAREC plants. *Proceedings of Regional Symposium on Environment and Natural Resources* 1: 287-295.
- Meyer, G. & Morss, L.R. 1991. *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*. 2nd ed. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Mohd Ruf, M.I.F., Che Zainul Bahri, C.N.A., Al-Areqi, W.M. & Majid, A.A. 2016. Rare earth elements (REEs) in various Malaysian rare earth ores standardless EDXRF application for quantification of thorium (Th), uranium (U) and rare earth elements (REEs) in various Malaysian rare earth ores. *The 2016 UKM FST Postgraduate Colloquium*. Vol. 1784.
- Nuri, H.L., Prayitno, P., Jami, A. & Pancoko, M. 2014. Kebutuhan desain awal pada pilot plant pengolahan monazit menjadi thorium oksida ( $\text{ThO}_2$ ). *Beranda* 35(2): 131-141.
- Oktay, E. & Yayli, A. 2001. Physical properties of thorium oxalate powders and their influence on the thermal decomposition. *Journal of Nuclear Materials* 288(1): 76-82.
- Padmanabhan, V.M., Saraiya, S.C. & Sundaram, A.K. 1960. Thermal decomposition of some oxalates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 12(3-4): 356-359.
- Peelman, S., Sun, Z.H.I., Sietsma, J. & Yang, Y. 2016. Leaching of rare earth elements: Past and present. *1st European Rare Earth Resources Conference* Milos04: 07/09/2014.
- Rabie, K.A., Mahmoud, K.F. & Hussein, A.E.M. 2013. Monazite-uranium separation and purification applying oxalic-nitrate-TBP extraction. *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications* 46(1): 11-14.
- Runianujam, A., Mukherjee, A., Dhunuvad, R.K. & Division, F.R. 1989. Separation and purification of uranium product from thorium in thorex process by precipitation technique. *International Nuclear Information System, Government of India Atomic Energy Commission*. Bombay, India.
- Ryabchikov, D.I. & Gol'braikh, E.K. 1963. The analytical chemistry of thorium. *International Series of Monographs on Analytical Chemistry*. Oxford: Pergamon Press.
- Sato, T. 1970. The extraction of thorium (IV) from sulphuric acid solutions by long-chain aliphatic amines. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 32(4): 1341-1349.
- Shaw, K.G. 1953. A process for separating thorium compounds from monazite sands. Iowa State University, Retrospective Theses and Dissertation (Unpublished).

White, G.D., Bray, L.A. & Hart, P.E. 1980. Optimization of thorium oxalate precipitation conditions relative to thorium oxide sinterability. *Journal of Nuclear Materials* 96(3): 305-313.

\*Pengarang untuk surat-menyurat; email: [aznan@ukm.edu.my](mailto:aznan@ukm.edu.my)

Diserahkan: 2 Mac 2018

Diterima: 27 April 2018

Nuclear Science Programme  
School of Applied Physics  
Faculty of Science and Technology  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan  
Malaysia