

PEMISAHAN Ce DAN Nd MENGGUNAKAN RESIN DOWEX 50W-X8 MELALUI PROSES PERTUKARAN ION

Dwi Biyantoro, Kris Tri Basuki, Muhadi AW
PTAPB – BATAN, Yogyakarta

ABSTRAK

PEMISAHAN Ce DAN Nd MENGGUNAKAN RESIN DOWEX 50W-X8 MELALUI PROSES PERTUKARAN ION. Telah dilakukan penelitian pemisahan Ce dan Nd menggunakan kolom penukar ion yang berisi resin Dowex 50W-X8 ukuran 100 – 200 mesh dan eluen EDTA. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui keberhasilan proses pemisahan Ce dan Nd menggunakan kolom penukar ion. Pemisahan ini dilakukan dengan menggunakan kolom gelas berdiameter 0,4 cm, panjang 95 cm, umpan campuran Ce dan Nd pada kecepatan alir EDTA 0,05 ml/menit. Eluat ditampung secara fraksional setiap 5 ml kemudian dianalisis menggunakan spektrometer pendar sinar-X. Dari hasil penelitian diperoleh nilai kapasitas resin Dowex 50W-X8 = 5,28 mgrek/g, resolusi Ce-Nd = 1,47, dan faktor pemisahan Ce-Nd = 5,16 pada perbandingan umpan Ce dan Nd = 20 : 1.

ABSTRACT

SEPARATION OF Ce AND Nd USING DOWEX 50-X8 RESIN WITH ION EXCHANGE PROCESS. The separation of Ce and Nd using ion exchange column containing of Dowex 50W-8X resin of 100-200 mesh particle size and EDTA eluent has been done. The purpose of the research to know the success of separation process of Ce and Nd by using ion exchange column. The separation with using 0.4 cm diameter column of glass 95 cm column length, feed of mixture Ce and Nd at the flow rate of 0.05 ml/minutes EDTA. Sampling every 5 ml of eluate was received and then analyzed by using X-ray fluorescence spectrometry. From the experimental result was obtained the value of capacity of Dowex resin 50W-X8 of 5.28 mgrekH⁺/g, resolution of Ce-Nd = 1.47, and separation factor of Ce-Nd = 5.16 at feed ratio of Ce and Nd = 20 : 1.

PENDAHULUAN

Dewasa ini proses pemisahan logam tanah jarang dengan cara penukar ion berkembang dengan pesat. Metoda ini lebih baik dibandingkan dengan metoda ekstraksi dan pengendapan karena pada pemisahan dengan menggunakan resin sebagai penukar ion diperoleh hasil yang relatif lebih murni.

Logam tanah jarang (*rare earth element*) adalah logam yang mempunyai kelimpahan relatif kecil di kulit bumi, dan proses untuk mendapatkan logam murninya sangat sulit, karena mempunyai sifat yang mirip antara yang satu dengan yang lain, sedang manfaatnya sangat besar.

Spending (1955) melakukan pemisahan logam tanah jarang dengan cara menambahkan kompleksan asam sitrat. James, et. al (1960) melakukan pemisahan dengan menggunakan resin penukar ion dalam bentuk Cu²⁺ dengan pengkompleks etilen diamin tetra asetat (EDTA).

Serium (Ce) dan neodimium (Nd) adalah logam tanah jarang (*rare earth element*) yang mempunyai nilai ekonomis yang tinggi, mempunyai kegunaan yang sangat luas, karena secara umum memiliki kekuatan mekanis yang baik, titik leleh relatif tinggi, dan mempunyai sifat-sifat yang menguntungkan. Serium banyak dipakai dalam bidang industri minyak bumi, nuklir dan paduan logam, sedang neodimium dipakai untuk superkonduktor dan magnet.

Prinsip dasar pemisahan dengan kromatografi kolom penukar ion adalah perbedaan kecepatan migrasi ion-ion di dalam kolom penukar ion. Jika resin di masukkan ke dalam air, maka air akan terserap resin dan resin akan menggelembung, sedangkan gugus asamnya larut. Besarnya penggelembungan resin ditentukan oleh derajat ikatan silangnya, yaitu banyaknya % berat divinilbenzen dalam resin. Semakin besar derajat ikatan silangnya

akan semakin kuat ikatan resin dan semakin kecil penggelembungannya. Resin yang dimasukkan dalam air akan terionisasi menurut persamaan :



Ion H^+ dalam gugus sulfonat dapat diganti oleh kation yang lain (Ce dan Nd). Reaksi pertukaran kation ini akan sangat tergantung pada afinitas kation terhadap gugus fungsi sulfonat. Afinitas atau kekuatan ikatan suatu kation pada gugus sulfonat akan sangat tergantung pada muatan kation dan jari-jari ion.

Proses pertukaran ion dikerjakan dengan cara pembebanan ion-ion pada kolom penukar ion. Kemudian ion-ion yang terikat dalam resin dialiri dengan eluen yang mampu memberi kondisi keseimbangan yang berbeda-beda terhadap masing-masing ion yang terserap dalam resin. Keseimbangan yang berbeda ini mengakibatkan kecepatan migrasi ion dalam kolom resin tidak sama.

James dan Powel (1960) melanjutkan penelitian Wheelwright dan Spedding dengan menggunakan eluen EDTA dan memanfaatkan ion tembaga (Cu) sebagai ion penahan, dimana konstanta stabilitas kompleks EDTA (HY) dengan ion tembaga lebih besar dibandingkan EDTA dengan ion logam tanah jarang, sehingga ion tembaga dapat terelusi paling awal baru diikuti oleh ion-ion logam tanah jarang. Kondisi optimum pemisahan logam tanah jarang tersebut diperoleh pada konsentrasi EDTA 0,015 M pH 8,40 dengan menggunakan resin Dowex 50W-X8 dan ion penahan CuSO_4 0,5 – 1 M.

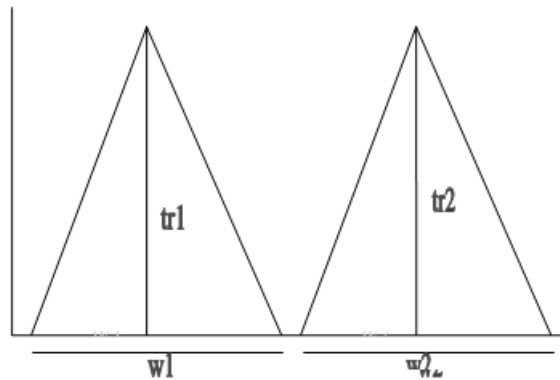
Reaksi kompleks yang terjadi :



Dengan tetapan kestabilan kompleks RY adalah :

$$K_{sf} = \frac{[\text{R}^{3+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{RY}^-]} \quad (4)$$

$$K_f = \frac{[\text{RY}^-]}{[\text{R}^{3+}][\text{Y}^{4-}]} \quad (5)$$



Gambar 1. Kurva elusi pemisahan dua unsur

$$R_s = 2 (t_{r2} - t_{r1}) / (w_1 + w_2) \quad (6)$$

Dimana :

R_s = resolusi

t_r = waktu retensi

w = lebar pada dasar puncak

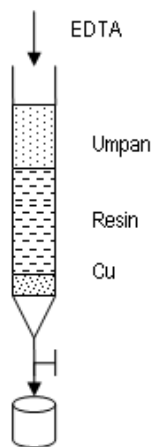
Pemisahan diperoleh pada saat ion bergerak keluar dari kolom dalam waktu yang tidak bersamaan dan ditampung secara fraksional sampai semua ion keluar dari kolom resin.

Ion yang mempunyai senyawa kompleks paling stabil akan keluar terlebih dahulu disusul oleh yang kurang stabil. Pada Gambar 2 ditunjukkan rangkaian alat yang terbuat dari gelas untuk proses pertukaran ion. Urutan-urutan ion yang keluar dari kolom akibat elusi EDTA akan terlihat bahwa ion Cu^{2+} terelusi paling awal. Keadaan ini sangat penting sebagai dasar bahwa ion Cu^{2+} tersebut berfungsi untuk menahan ion unsur tanah jarang. Secara garis besar pemisahan ion unsur tanah jarang dengan kolom resin penukar ion dibagi dua tahap proses, yaitu :

1. Pembebanan kolom, yaitu proses adsorpsi ion-ion unsur tanah jarang yang akan dipisahkan.
2. Elusi EDTA, yaitu proses pelepasan ion yang terikat resin pada saat pembebanan dengan cara mengalirkan eluen ke dalam kolom resin penukar ion.

Untuk mengetahui keberhasilan proses pemisahan dengan menggunakan kolom penukar ion ini dipakai suatu besaran yang disebut nilai daya pisah kolom terhadap unsur-unsur yang akan dipisahkan. Pada proses dua unsur yang akan dipisahkan dengan waktu retensi masing-masing adalah t_{r1} dan t_{r2} dan waktu retensi unsur yang satu lebih besar terhadap yang lain ($t_{r2} > t_{r1}$), hal ini seperti ditunjukkan pada Gambar 1, maka akan dapat dihitung resolusinya.

TATA KERJA



Bahan

Serium oksida, neodimium oksida p.a., resin Dowex 50W-X8 (H^+) ukuran 100 – 200 mesh BDH, asam klorida, natrium florida, dan natrium hidroksida.

Alat

Kolom pipa gelas panjang = 150 cm, diameter = 0,4 cm, wadah eluat dari polietilen, magnetik stirrer dilengkapi pemanas, pH meter, timbangan, alat-alat gelas, glasswool, spektrometer pendar sinar-X Ortec 7100.

Gambar 2. Kolom penukar ion

Cara kerja

1. Penentuan kapasitas resin
 - a. Resin Dowex 50W-X8 (H^+) ukuran 100 – 200 mesh dimasukkan dalam gelas beker ditimbang, kemudian ditambah aquades sambil diaduk dan didiamkan, beberapa saat kemudian didekantasi untuk menghilangkan butiran-butiran resin yang terapung.
 - b. Resin yang terendam dikeringkan dan ditimbang.
 - c. Resin kemudian dijenuhkan dengan HCl dan dimasukkan kolom dan dicuci dengan aquades untuk menghilangkan sisa HCl yang tidak terikat resin.
 - d. Dari atas kolom dialirkan NaCl sebagai larutan pengelusi untuk mensubstitusi ion H^+ yang terikat resin dengan ion Na^+ .
 - e. Eluat ditampung dan dititrasi dengan larutan standar NaOH.
2. Pembuatan larutan standar dan umpam
 - a. Dibuat larutan standar berupa larutan induk Ce dan Nd masing-masing = 25.000 ppm.
 - b. Dibuat larutan standar campuran Ce-Nd dengan konsentrasi dari 100 – 3000 ppm dari larutan induk.
 - c. Dibuat umpam dengan mencampur larutan induk Ce-Nd dengan mencampur larutan induk Ce-Nd dengan perbandingan = 10 : 1; 15 : 1; dan 20 : 1.

3. Pemisahan Ce dan Nd
 - a. Seperti langkah 1 a dan 1 b diulangi
 - b. Resin dijenuhkan sambil dipanaskan dengan larutan CuSO_4 1 N kemudian dimasukkan ke dalam kolom dan dicuci dengan aquades untuk menghilangkan ion Cu yang tidak terikat resin.
 - c. Dimasukkan 10 ml umpan ke dalam kolom penukar ion kemudian dielusi memakai larutan EDTA 0,015 M pH 8,4 dengan kecepatan alir 0,05 ml per menit. Pada saat elusi ini pita Cu akan turun mendahului Ce dan Nd.
 - d. Eluat ditampung setiap 5 ml secara fraksional setelah pita Cu sampai pada jarak 1 cm dari ujung kolom (biru-kuning).
 - e. Setiap fraksi dianalisis dengan spektrometer pendar sinar-X.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan persamaan larutan standar

Dari hasil analisis larutan standar diperoleh persamaan garis lurus yang menyatakan hubungan antara perbandingan intensitas unsur dengan konsentrasi unsur. Persamaan garis lurus yang diperoleh yaitu :

$$\text{Untuk Ce; } Y = 0,00173 X - 0,000169 \text{ dengan } r = 0,999$$

$$\text{Untuk Nd; } Y = 0,000027 X + 0,00231 \text{ dengan } r = 0,997$$

Dengan :

Y = intensitas unsur/intensitas coumpton

X = konsentrasi unsur dalam larutan

Penentuan kapasitas resin

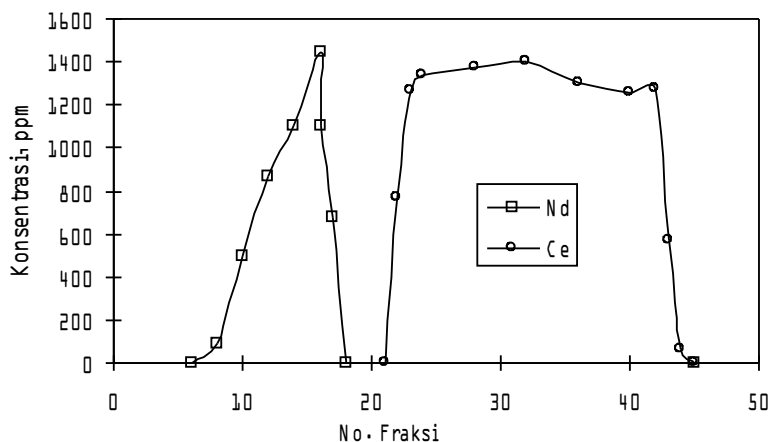
Kapasitas resin dinyatakan dalam mgrek H^+ /g resin kering.

$$\begin{aligned} \text{Berat resin mula-mula (G1)} &= 9,2126 \text{ g} \\ \text{Kadar air} &= 3,2631 \text{ g} \\ \text{Berat resin terbuang} &= 0,3334 \text{ g} \\ \text{Berat resin kering (G2)} &= [9,2126 - (3,2631 + 0,3334)] \text{ g} \\ &= 5,6161 \text{ g} \end{aligned}$$

Dititrasikan memakai larutan NaOH 1,0002 M, volume = 29,65 ml, maka kapasitas resin yaitu :

$$(29,65 \times 1,0002) / 5,6161 = 5,28 \text{ mgrek } \text{H}^+/\text{g}$$

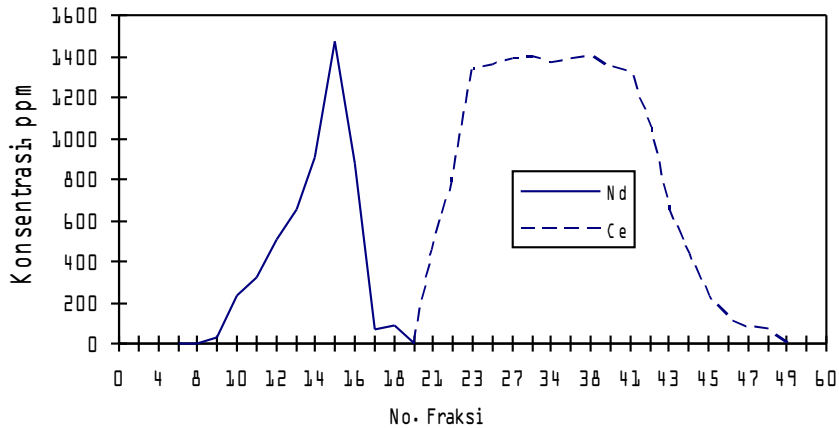
Pemisahan Ce – Nd dengan umpan perbandingan Ce/Nd = 10/1



Gambar 3. Hubungan antara No. fraksi dengan konsentrasi

Pada Gambar 3 dengan umpan perbandingan Ce : Nd = 10 : 1 ditunjukkan bahwa pada penampungan eluat fraksi No. 1 – 6 yang keluar adalah EDTA yang bercampur dengan Cu^{2+} , sedangkan Nd baru keluar mulai fraksi No. 8 sampai 18., kemudian diikuti oleh Ce pada fraksi yang ke 21 – 45. No. Fraksi 8 – 18 dengan kemurnian 100%Nd dan pada fraksi 21 – 45 dengan kemurnian 100% Ce. Nilai resolusi antar puncak Nd – Ce, yaitu $R_s Nd-Ce = 1,27$.

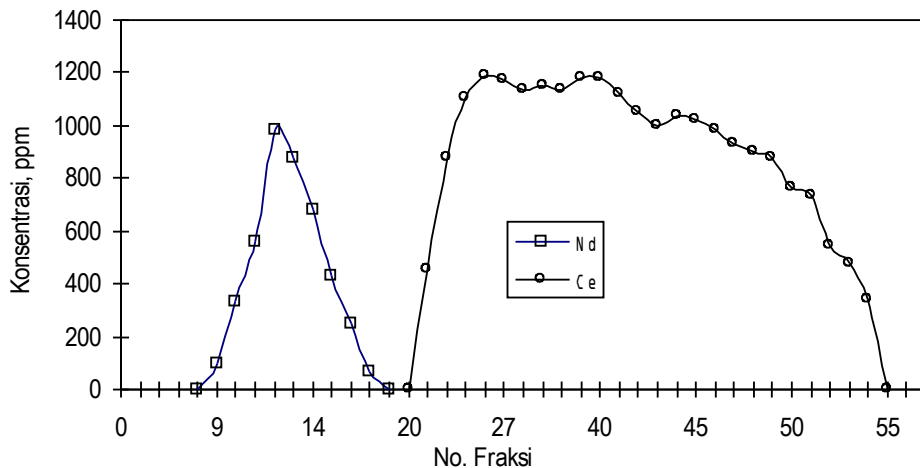
Pemisahan Ce – Nd dengan umpan perbandingan Ce/Nd = 15/1



Gambar 4. Hubungan antara No. fraksi dengan konsentrasi

Pada Gambar 4 di atas hasil pemisahan Ce dan Nd dengan umpan perbandingan Ce : Nd = 15 : 1 dalam hubungan antara nomor fraksi dengan konsentrasi tampak bahwa pada penampungan fraksi No. 1 - 8 yang keluar adalah EDTA yang tercampur Cu, sedangkan unsur yang keluar pada fraksi No. 9 sampai 17 adalah Nd. Baru kemudian disusul Ce yang keluar mulai fraksi No. 21 sampai 49. Fraksi tampung eluat No. 9 – 17 dengan kemurnian 100% Nd dan eluat No. 21 – 49 dengan kemurnian 100% Ce. Nilai resolusi Nd-Ce = 1,34.

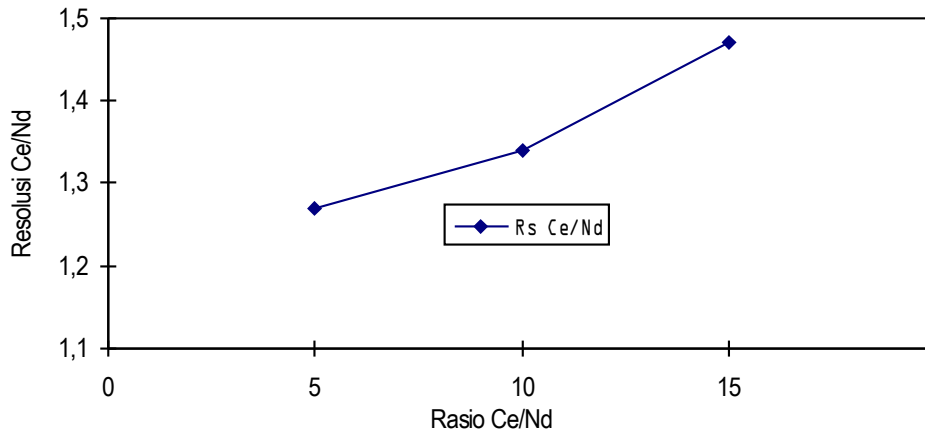
Pemisahan Ce – Nd dengan umpan perbandingan Ce/Nd = 20/1



Gambar 5. Hubungan antara No. fraksi dengan konsentrasi

Dari Gambar 5 di atas hasil pemisahan Ce dan Nd dengan umpan perbandingan Ce : Nd = 20 : 1 dalam hubungan antara nomor fraksi dengan konsentrasi tampak bahwa pada penampungan fraksi No. 1 - 8 yang keluar adalah campuran eluen EDTA dengan Cu^{2+} , sedangkan unsur yang keluar pada fraksi No. 9 sampai 17 adalah Nd. Baru kemudian disusul Ce yang keluar mulai fraksi No. 21 sampai 55. Fraksi tampung eluat No. 9 – 17

dengan kemurnian 100% Nd dan eluat No. 21 – 55 dengan kemurnian 100% Ce. Nilai resolusi antar puncak Nd-Ce = 1,47.



Gambar 6. Hubungan antara Rasio umpan Ce/Nd dengan Resolusi Ce/Nd

Faktor pemisahan (α) dihitung dengan cara perbandingan (K) antara banyaknya suatu komponen dalam fase stasioner (C_s) dan dalam fasa mobil (C_m).

$$K = C_s / C_m$$

$$\alpha = K_{Ce} / K_{Nd}$$

Dengan : K adalah thermodynamic partition coefficient

Dari hasil perhitungan diperoleh nilai K_{Nd} dan K_{Ce} pada berbagai perbandingan umpan seperti ditunjukkan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Nilai K pada berbagai umpan

Rasio Ce/Nd	K_{Nd}	K_{Ce}
10	1,33	6,20
15	2,23	11,63
20	2,66	13,73

Untuk nilai $K < 0,5$ maka pemisahan kurang baik, sedangkan jika nilai $K > 15$ waktu retensi terlalu lama. Dari data Tabel 1 dapat ditunjukkan bahwa data percobaan ini masuk dalam kisaran yang diijinkan sehingga layak untuk digunakan pada pemisahan Ce dan Nd karena K mempunyai kisaran nilai antara 0,5 sampai 15.

Nilai faktor pemisahan (α) antara Nd dan Ce disajikan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Nilai α pada berbagai umpan

Rasio Ce/Nd	α
10	4,66
15	4,99
20	5,16

Pada Tabel 2 ditunjukkan bahwa pada rasio Ce : Nd = 20 : 1 diperoleh nilai yang optimal untuk pemisahan Ce dan Nd dengan nilai faktor pemisahan = 5,16. Hal ini analog dengan fenomena pada nilai resolusi Ce-Nd seperti ditunjukkan pada Gambar 4 dimana diperoleh R_s Ce-Nd = 1,47.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian pemisahan Ce dan Nd menggunakan kolom penukar ion yang berisi resin Dowex 50W-X8 dan eluen EDTA dapat disimpulkan bahwa :

1. Teknik kromatografi kolom penukar ion dengan menggunakan resin penukar kation jenis Dowex 50W-X8 ukuran 100-200 mesh dan eluen EDTA 0,015 M pada pH 8,4 dapat digunakan untuk memisahkan unsur Ce dan Nd.
2. Kapasitas resin Dowex 50W-X8 = 5,28 mgrek H⁺/g
3. Hasil pemisahan Ce – Nd yang paling baik diperoleh pada perbandingan umpan Ce : Nd = 20 : 1 , dengan nilai resolusi Ce-Nd = 1,47 , dan faktor pemisahan Ce-Nd = 5,16.

UCAPAN TERIMA KASIH

Pada kesempatan ini penulis tidak lupa mengucapkan banyak terima kasih kepada : Sdr. Sri Sukmajaya dan Mulyono yang telah banyak membantu dalam menyelesaikan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. NACHORD, F. C. AND SCHUBERT, J., Ion Exchange Technology, Academic Press, Inc., Publisher, New York, (1956).
2. JAMES, D. B. AND POWEL, C., Ion Exchange Elution Sequences with Chelating Eluents, USAEC Division of Technical Information, Iowa, (1960).
3. WHEELWRIGHT, E. J. AND SPENDDING, F. H., The Use of Chelating Agent in Separation of Rare Earth Element by Ion Exchange Methods, Ames Laboratory, Iowa, (1955).
4. BRAITHWAITE, A AND SMITH, F. J., Chromatographic Methods, Kluwer Academic Publisher, Netherland, (1999).