

PROSES PEMISAHAN LOGAM TANAH JARANG BERAT DARI PASIR SENOTIM

Sri Sukmajaya, Tri Handini, Wahyu Rachmi Pusparini dan Dwi Biyantoro

Pusat Sains dan Teknologi Akselerator, BATAN

email: srisukmaj@gmail.com

ABSTRAK

PROSES PEMISAHAN LOGAM TANAH JARANG BERAT DARI PASIR SENOTIM. Telah dilakukan pemisahan logam tanah jarang berat dari pasir senotim. Pasir senotim 100 mesh diupgrade memakai air, sodium silikat, dan asam oleat pada pH 9. Campuran diaduk pada suhu kamar sambil dihembus udara 30 menit. Bagian tengah berupa senotim dipisahkan, lalu dikeringkan dan ditambahkan kaustik soda, potasium karbonat, dan ammonium dihidrogen fosfat. Campuran diaduk lalu dilebur di dalam tungku pada suhu 700°C selama 4 jam. Frits hasil leburan dilindi dengan air 1200 mL yang diasamkan HCl sampai pH 4 sambil diaduk dipanaskan pada suhu 70°C. Campuran disaring, endapannya dikeringkan lalu dilakukan pelindian air di atas sampai HCl dibutuhkan untuk mencapai pH 4 sekitar 2 mL. Endapan dimasukkan gelas beker 1000 mL, ditambahkan HCl pekat 300 mL, hidrogen peroksida dan BaCl₂/Na₂SO₄/Na₂S lalu dipanaskan suhu 100°C. Setelah didinginkan larutan disaring. Endapan adalah Th(SO₄)₂/ThS, Ra(SO₄)₂/RaS. Filtratnya diendapkan memakai larutan 15g (NH₄)₂CO₃ dalam 100 mL air sambil diaduk sampai mencapai pH 2. Endapannya dikeringkan, dan filtratnya ditambahkan 10 mL asam formiat. Larutan ini diendapkan lagi memakai (NH₄)₂CO₃ sampai mencapai pH 4. Endapannya disaring dan dikeringkan. Filtrat diendapkan memakai larutan asam oksalat. Analisis standar logam tanah jarang oksida dengan XRF sumber Am241. Hasil yang diperoleh pasir senotim 100 mesh upgrade dilebur pada suhu 700 °C selama 4 jam memakai (NH₄)H₂PO₄ maka total HRE naik dari 4,31 menjadi 8,16 %. Diperoleh yield HRE oksida pada pH 2 adalah 17,76%, yield HRE oksida pada pH 4 sebesar 38,45%, dan yield HRE oksida dalam senyawa oksalat sebesar 6,38%, maka total yield HRE oksida 62,59%.

Kata kunci: logam tanah jarang berat, ekstraksi mineral, peleburan basa, keseimbangan sekuler, pembentukan molekul air berlebihan.

ABSTRACT

SEPARATION PROCESS OF HEAVY RARE EARTH ELEMENTS FROM XENOTIME ORE. Separation process of heavy rare earth elements from xenotime ore had been done. A 100 mesh of xenotime ore was upgrade using water, sodium silicate and oleic acid in pH 9. Mixed of slurry by air blown in room temperature along 30 minutes. The middle of slurry xenotime was be separated, then dried and so added soda caustic, potassium carbonate and ammonium dihydrogen phosphate. The mix was be homogenized then leached in furnace to 700°C temperature along 4 hours. The frits of leaching product would be leached using 1200 mL volum of water that made acidation by HCl onto pH 4 by agitated heated in 70°C temperature. The mix was filtered, then solid settled was be dried and then to processed again in water HCl acidified leaching alike before until pH 4 with minimized HCl added least 2 mL. The solid settled filled into 1000 mL of beerglass, added HCl viscous in 300 mL volum, hydrogen peroxide and BaCl₂/Na₂SO₄/Na₂S then heated to 100°C temperature. Let in room temperature then was filtrated. The solid settled as ThSO₄/ThS, RaSO₄/RaS. The filtrate to be settled using 15g (NH₄)₂CO₃ in 100 mL volum of water while mixed until the solution reached pH 2. The solid settled was be dried, then into the filtrate added 10 mL volum of formic acid. The solid settled of filtration was be dried. The solution of filtrate to be settled using (NH₄)₂CO₃ until pH 4. The solid settled was be filtered and dried. The filtrate was be settled using oxalic acid. The analysis of standard of oxide rare earth had been done using XRF Am241 source. Result of these process got 100 mesh xenotime upgrade those leached in 700°C along 4 hours used (NH₄)H₂PO₄ so HRE total lifted up from 4.31 to 8.16%. Resulted of HRE oxide yield was 17.76% in pH 2. HRE oxide yield in pH 4 was 38.45%, and HRE oxide yield was 6.38% as oxalic compound, so the total HRE oxide yield was 62.59%.

Key words: heavy rare earth element, upgrade, caustic leaching, secular equilibrium, excess hydrat formatio

PENDAHULUAN

TPasir senotim merupakan produk samping tambang timah dari pulau Bangka, Indonesia.

Senotim mengandung logam tanah jarang berat (*heavy rare earth element*) yaitu Dy, Tb, Yb, Eu, Gd dan Y lebih besar dibandingkan monasit yang mengandung logam tanah jarang ringan (*light rare*

earth element) antara lain Ce, Pr, La, Nd, dan Sm. Nilai ekonomi produk oksida dan paduan LTJ berat ini lebih tinggi dibandingkan LTJ ringan. Demikian pula aplikasi untuk kepentingan komponen teknologi strategis yang mempunyai kemampuan presisi tinggi, misalnya YSZ yang dipakai sebagai katoda pada sel tunam padat (*solid oxide fuel cell*) untuk pembangkit tenaga baru dan terbarukan [1,2,9,18]. Senyawa Gd DTPA yang dipakai sebagai *contrast agent* di dalam alat MRI pada bidang kedokteran. GdNCT yang merupakan generasi terbaru setelah BNCT yang diindikasikan mampu menembus *blood brain barrier* yang melindungi sel sel kanker otak pada kasus *glioblastoma multiforme* [10,15,19,21]. Pemisahan LTJ berat lebih sulit dibandingkan LTJ ringan. Mineral alam selalu membawa ikutan pengotor pengganggu seperti yang ditunjukkan pada tabel 12 di bawah. Dari produk samping tambang timah, pasir senotim ini hanya dipisahkan secara fisika mekanik, diantaranya melalui pemisahan gravitasi dengan meja goyang, pemisahan berdasarkan sifat magnet dan konduktif, dan pemisahan dengan HTS (*high tension separator*). Tetapi untuk pemisahan secara kimia flotasi tidak dilakukan (gambar 7). Pemisahan ini bertujuan memisahkan antara fraksi mineral yang suka air (*hydrophylic*) dengan fraksi mineral yang tidak suka air (*hydrophobic*) [1,4,13,16]. Pada proses dekomposisi senotim melalui peleburan basa suhu tinggi dimaksudkan untuk mengikat fosfat dengan sodium, dan mencegah terbentuknya bubuk pospogypsum akibat pengotor kalsium dan mika di dalam senotim. Proses meminimasi kalsium dimaksudkan untuk membatasi terbentuknya LTJ oksida sesquoksida dan molekul hidrat berlebihan (gambar 8) [5,6,9,12].

TATA KERJA

Bahan

Pasir senotim diperoleh dari benefisi tambang timah di pulau Bangka. Soda api padat teknis serpih diperoleh lokal, potasium karbonat teknis, dan asam klorida pekat teknis dari lokal. Katalis ammonium dihidrogen pospat dari E.Merck, amonium karbonat dari E.Merck, hidrogen peroksida dari E.Merck, barium klorida dan sodium sulfat dari E.Merck. Sodium sulfida diperoleh lokal. Standar padat logam tanah jarang oksida diperoleh dari Aldrich dan E.Merck, serta pengencer padat alumina diperoleh dari E.Merck.

Alat

Alat alat gelas yang dipakai antara lain gelas beker, corong pisah, pipet ukur, corong gelas. Alat mekanik listrik antara lain ayakan buatan Karl Kolb,

pengaduk magnet dan pemanas merk Ika Werk, pH meter merk WTW, dan timbangan listrik merk ACIS, tungku suhu tinggi merk Heraeus.

Cara Kerja

Ditimbang senotim berat 200 g, digerus dalam cawan porselen, lalu diayak memakai ayakan Karl Kolb sampai lolos 100 mesh. Kemudian senotim dimasukkan gelas beker ditambah air suling 500 mL dinaikkan pHnya memakai NaOH sampai pH 9, ditambahkan 2 mL asam oleat, dan 2 mL sodium meta silikat. Campuran diaduk pada suhu kamar sambil ditiup udara. Proses *froth flotation* ini berlangsung 30 menit, gelembung buih yang muncul di permukaan larutan diambil memakai sendok plastik. Selanjutnya *slurry* dipisahkan dalam 3 bagian, yaitu bagian atas, mengambang dan bagian yang mengendap. Bagian yang mengambang disaring. Endapannya dicuci air dengan memisahkan bagian mengandung sisa organik memakai corong pisah. Demikian pula untuk bagian tengah. Selanjutnya senotim dikeringkan, lalu ditimbang 100g. Untuk proses peleburan kedalam pasir ditambahkan 100 g NaOH, 30 g KHCO₃, dan 60 g (NH₄)₂PO₄. Pemanasan campuran senotim pada suhu 700 °C selama 4 jam didalam tungku. Setelah dingin *frits* hasil leburan dilindi air volume 1000 mL yang diasamkan HCl sampai pada pH 4 sambil diaduk dan dipanaskan pada suhu 70 °C selama 1 jam. Campuran (*slurry*) disaring, endapannya dikeringkan di bawah lampu 250 watt selama 6 x 5 jam. Endapan kering dicampur lagi dengan air suling 2000 mL dengan diasamkan memakai HCl pekat sampai pH 4. Pekerjaan pelindian air yang diasamkan, diulang ulang dilakukan sampai kebutuhan HCl dapat diminimasi (kira kira 2 mL) untuk mencapai pH 4. Endapan yang sudah dilindi air yang diasamkan tersebut dikeringkan sampai kadar airnya sekitar 40%. Endapan dimasukkan gelas beker 2000 mL, kedalamnya ditambahkan 350 mL HCl pekat teknis, dan 10 mL H₂O₂ sebagai reduktor. Larutan diaduk dan dipanaskan sampai suhu 100°C selama 2 jam. Selama dilakukan pelindian asam, kedalam larutan panas dilakukan dekontaminasi keseimbangan sekuler, dengan penambahan campuran 2 g Na₂S, 2 g BaCl₂ dan 2 g Na₂SO₄ secara perlahan. Larutan didinginkan dan disaring. Endapan adalah ThS₂/ThSO₄, RaS/RaSO₄, serta ⁴⁰K dan ²²Na yang mengendap sebagai sulfida dan sulfat. Filtrat LTJ klorid dinaikkan pHnya memakai (NH₄)₂CO₃ sampai pH 2 sambil diaduk selama 2 jam, lalu didinginkan karena reaksi eksotermis. Larutan kemudian disaring dan endapannya dikeringkan selama 5x4 jam. Filtratnya ditambah 10 mL asam formiat, lalu dinaikkan pH nya memakai (NH₄)₂CO₃ sampai pH 4, lalu filtratnya

diendapkan memakai asam oksalat. Endapan disaring dan dikeringkan. Endapan LTJ hidroksida pada pH 2, pH 4 dan endapan LTJ oksalat dianalisis XRF.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini ekstraksi mineral (*froth flotation*) dilakukan pada suhu kamar, memakai kolektor asam oleat dan *depressant* sodium metasilikat. Campuran harus dinaikkan pHnya sampai pH 9 memakai soda kaustik, dimana pada kondisi ini potensial zeta senotim diharapkan maksimum. Potensial zeta adalah kondisi dimana pada proses lanjut LTJ dapat diendapkan maksimal

pada pH asam (di bawah pH 7). Pasir senotim yang tidak diupgrade dapat dibandingkan dengan hasil upgrade, dimana pada senotim upgrade terdapat kenaikan *yield HRE* (tabel 1 & 2).

Menurut Jacqueline, ViSi (2015), flotasi senotim dengan kolektor asam lemak Sylfat FA2 atau sodium oleat sebanyak 22,4 g/ton, kondisi pH *slurry* 10,5, diaduk selama 5 menit pada suhu kamar. Umpan pasir mineral yang dipakai berukuran 50 mesh maka dapat memisahkan mineral pengganggu (silikat, lempung, dan hematit) hingga diperoleh konsentrasi Y_2O_3 sampai 79%, Nd_2O_3 100%, dan Ce_2O_3 100% [16].

Tabel 1. Konsentrasi thorium dan LTJ pada fraksinasi ukuran butir senotim sebelum di upgrade.

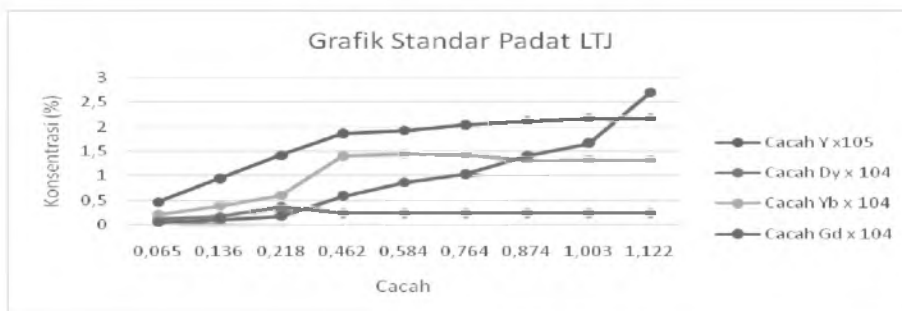
Kode	Y_2O_3	Dy_2O_3	Yb_2O_3	Gd_2O_3	La_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	CeO2	Pr_6O_{11}	ThO_2	ZrO_2
Mesh	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
50	1,13	0,67	0,88	0,72	314	115	-	340	146	516	137
100	0,96	1,18	1,12	1,05	137	528	325	116	105	1240	212
200	1,19	1,24	0,85	1,14	-	1210	218	531	-	695	-
325	1,23	1,31	1,41	1,67	486	340	357	-	102	1012	141

Tabel 2. Konsentrasi thorium dan LTJ dari fraksinasi ukuran butir setelah di upgrade.

Kode	Y_2O_3	Dy_2O_3	Yb_2O_3	Gd_2O_3	La_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	CeO ₂	Pr_6O_{11}	ThO_2	ZrO_2
Mesh	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
50	0,94	0,89	0,45	0,83	615	700	154	273	-	382	-
100	1,10	1,25	1,50	1,19	-	1205	491	-	144	701	159
200	1,68	1,07	1,37	0,96	820	554	-	419	308	1008	317
325	2,04	0,93	-	1,51	534	-	163	806	-	198	116

Pada gambar 1 ditampilkan garis standar LTJ oksida yang menghubungkan antara cacah dalam 300 detik dengan konsentrasi, memakai alat XRF dengan sumber eksitasi Am-241. Garis standar dysprosium oksida tidak menunjukkan kecenderungan *stagnan*, dimana konsentrasi tidak bertambah meskipun cacah makin besar.

Menurut Sturza (2015), pengaruh spektroskopi itrium dengan LTJ berat karena kontraksi lantanida. Kontraksi lantanida adalah penyusutan radius ionik dari lanthanum ke lutetium secara periodik yang bersamaan dengan bertambahnya massa atom [19].



Gambar 1. Grafik standar padat Ltj oksida yang dianalisis memakai XRF dengan sumber eksitasi Am241. Pencacahan dilakukan selama 300detik pada tenaga $K\alpha$ Y 14,66KeV; $K\alpha$ Dy 47,48KeV; $K\alpha$ Yb 48,50KeV; dan $K\alpha$ Gd 43,21KeV.

Sebagai pembanding yaitu gambar 5, adalah spektra LTJ yang ditampilkan WDXRF (*Width*

Dispersion XRF), dengan kondisi baris seri K atau L dipakai untuk LTJ, Nb, dan Y. Sedang Th, U, dan

Pb dipakai baris seri L atau M. Semua cuplikan dibuat dalam bentuk briket yang dieksitasi memakai tabung Au [25].

Sedang pada gambar 6 ini standar padat diencerkan 100 kali dan dicacah 100 detik. Daerah kerja yang digunakan XRF diantara 0,01 hingga 1%. Data cacah cuplikan langsung digrafikkan pada gambar standar, maka dapat ditentukan konsentrasinya. Konsentrasi yang diperoleh dikalikan pengencerannya [17].

Peleburan senotim dilakukan memakai senotim *upgrade* lolos 100 mesh, yang dilebur pada suhu

700°C selama 4 jam, memakai katalis ammonium dihidrogen pospat dengan berat 60 g (tabel 3, 4, 5, 6, dan 7). Proses ini disamping dapat mengikat fosfat dengan sodium dan mendekomposisi kalsium fosfat, memisahkan silikat, juga mencegah terbentuknya bubuk pospogypsum akibat pengotor kalsium dan mika di dalam senotim. Proses meminimasi kalsium dimaksudkan pula membatasi terbentuknya LTJ oksida sesquesoksid dan molekul hidrat berlebihan. Katalis ammonium dihidrogen fosfat mampu meningkatkan *yield HRE* di dalam *frits* hasil leburan dibandingkan katalis yang lain [7,20,23].

Tabel 3. Konsentrasi LTJ (OH)₃ di dalam frits leburan variasi suhu, 100 mesh setelah senotim di *upgrade*

Suhu, °C	Y ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	ThO ₂	ZrO ₂
	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
500	0,875	1,782	0,165	0,063	-	-	-	210	146	526	251
600	1,248	0,857	0,099	0,096	106	391	159	147	-	1037	629
700	2,360	0,074	0,162	0,628	86	516	-	325	-	695	386
800	0,952	0,126	0,763	0,538	130	234	128	-	312	984	141

Tabel 4. Variasi waktu peleburan

Kode	Y ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	ThO ₂	ZrO ₂
menit	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
120	0,654	0,337	0,402	0,016	615	70	154	208	152	615	70
180	1,093	0,604	0,217	0,072	-	1960	1491	115	21	-	1960
240	2,958	0,543	0,190	0,153	2100	904	-	286	248	2100	904
300	1,142	0,015	0,138	0,327	834	-	463	430	303	834	-

Tabel 5. Konsentrat pelindian air LTJ(OH)₃, variasi katalis suhu tetap 700°C, waktu peleburan 4 jam

Kode	Y ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	ThO ₂	ZrO ₂
Katalis	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Na ₆ HPO ₄	1,060	1,296	0,513	1,485	-	351	-	208	152	373	-
KH ₂ PO ₄	1,287	1,063	0,536	1,510	752	400	195	115	21	936	334
KHF ₂	1,430	0,989	0,463	1,734	200	107	530	286	248	528	205
(NH ₄) ₂ HPO ₄	1,986	0,031	2,610	0,049	357	382	209	430	303	1370	291

Menurut Pamela Alex, pelindian basa kaustik pada perbandingan 30 g NaOH dalam 100 mL air, dan perbandingan pasir:NaOH=1:2,5, yang dipanaskan sambil diaduk pada suhu 400°C selama 1,5 jam diperoleh *yield HRE* 62%. Untuk variasi suhu, Pamela memperoleh *yield HRE* 75% pada suhu peleburan 600°C selama 1,5 jam. Untuk perbandingan % berat NaOH yaitu 98 g dalam 100 mL air diperoleh *yield HRE* 95%. Maka Pamela menyimpulkan bahwa *point* terpenting dalam peleburan basa kaustik suhu tinggi adalah pengadukan kontinyu di dalam reaktor tertutup yang dipanaskan dalam tungku listrik [24].

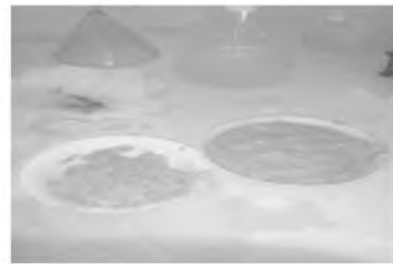


Gambar 2. Tungku suhu tinggi dan hasil leburan



Gambar 3. Hasil leburan dari senotim

Gambar 2 dan 3, menunjukkan frits hasil leburan dengan variasi katalis. Pada gambar 4, adalah konsentrat basah hasil pelindian air yang diasamkan.



Gambar 4. Hasil pelindian air yang diasamkan

Konsentrat ini berwarna coklat kemerahan, lengket, dan mempunyai sifat fisis pasta yang sulit dibedakan dengan bubuk *gypsum*, dan *hematite*.

Konsentrat selanjutnya dikeringkan di bawah lampu 250 watt. Setelah kering kemudian endapan dimasukkan beker, lalu dilakukan pelindian asam

Tabel 6. Konsentrasi itrium hidroksida hasil pelindian air dengan variasi berat katalis $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Kode	Y_2O_3	Dy_2O_3	Yb_2O_3	Gd_2O_3	La_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	ThO_2	ZrO_2
g	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
20	4,286	0,671	0,067	0,092	115	-	-	154	779	300	-
40	1,093	0,365	0,407	0,006	-	-	251	115	-	628	183
60	2,841	3,008	1,539	0,826	350	-	105	-	-	402	-
80	0,992	0,765	1,257	0,516	482	935	-	503	246	1173	227

Tabel 7. Konsentrasi itrium karbonat yang diendapkan dengan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pada pH 2 variasi BaCl_2

Kode	Y_2O_3	Dy_2O_3	Yb_2O_3	Gd_2O_3	La_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	ThO_2	ZrO_2
BaCl_2 , g	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1	0,587	1,105	0,638	0,016	-	88	-	154	679	224	105
2	1,420	2,863	1,755	1,628	167	227	319	-	-	361	272
3	7,136	1,440	1,062	1,738	200	105	-	427	310	1030	-
4	15,882	0,005	0,344	1,528	179	480	315	503	246	802	190

Tabel 8. Konsentrasi itrium karbonat diendapkan dengan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pada pH 4 variasi asam formiat

Kode	Y_2O_3	Dy_2O_3	Yb_2O_3	Gd_2O_3	La_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	ThO_2	ZrO_2
HCOOH , ml	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
2	2,485	6,317	0,480	1,973	311	-	102	154	779	271	-
6	4,482	0,883	6,399	2,668	210	494	-	115	21	358	98
10	3,275	1,065	0,006	12,564	273	601	295	433	370	196	131
15	1,351	1,730	0,136	35,236	108	355	170	503	246	118	-

Tabel 9. Konsentrasi LTJ dari konsentrat pengendapan dengan oksalat

Kode	Y_2O_3	Dy_2O_3	Yb_2O_3	Gd_2O_3	La_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	ThO_2	ZrO_2
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, g	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
40	0,868	1,628	0,070	1,341	553	605	-	154	779	605	-
70	1,311	0,319	0,351	1,015	307	210	401	-	-	210	-
100	3,186	1,207	0,784	1,199	262	385	184	433	370	385	74
130	1,487	2,794	0,025	0,889	426	579	213	503	246	579	200

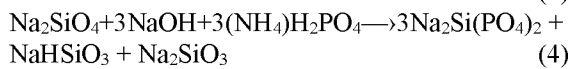
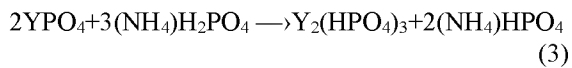
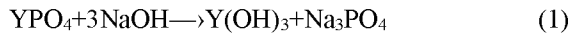
Pada tabel 7, ditunjukkan bahwa dengan penambahan 4 g BaCl_2 , 2 g Na_2S , dan 2 g Na_2SO_4 maka diperoleh *yield HRE* tertinggi. Sedang pada tabel 8, dengan penambahan 15 mL asam formiat

dapat dipisahkan gadolinium yang cukup signifikan. Tabel 9 adalah sisa filtrat terakhir yang diendapkan memakai asam oksalat.

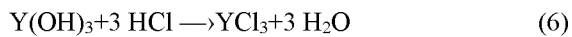
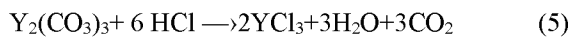
Menurut Mari, E.V(2007), pemisahan lanjut itrium dari LTJ berat dengan pengendapan

fraksional memakai karbonat, menyatakan bahwa kelarutan itrium dalam ammonium karbonat lebih selektip dibandingkan dengan lantanum dan LTJ lain, yang kurang larut dan bahkan tidak terlarut. Proses ini mempunyai kelebihan, yaitu kelarutan selektip itrium pada suhu kamar, material bentuk padat. Proses ini dapat meminimalkan pemakaian asam, dan waktu yang pendek [14].

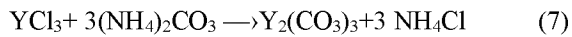
Pada penelitian ini reaksi dari peleburan senotim, pelindian dan pengendapan sebagai berikut:



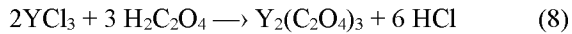
Reaksi pelindian air asam:



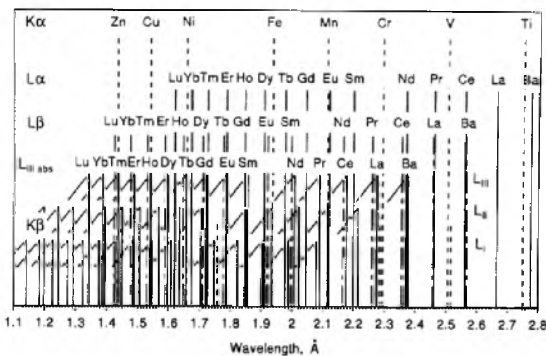
Reaksi pengendapan dengan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



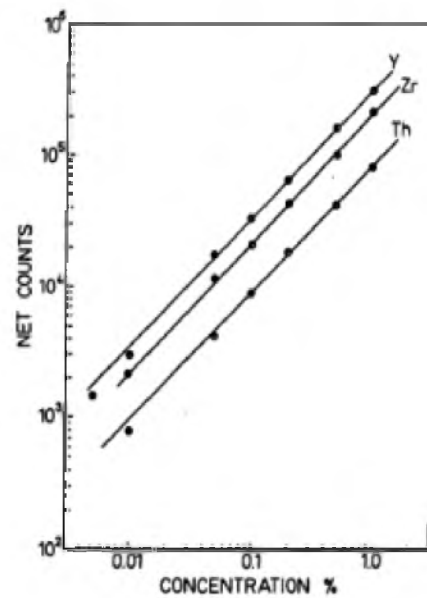
Reaksi pengendapan dengan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



Menurut James (1999), persoalan yang dihadapi dalam analisis logam tanah jarang, khususnya memakai XRF, sangat kompleks. Jika diamati panjang gelombang LTJ pada gambar 5, pada baris $K\alpha$, dan $L\alpha\beta$ maka bertumpu pada panjang gelombang logam transisi (*overlap*) [25]. Hal demikian masih ditambah persoalan dengan terikutnya zirkon, dimana panjang gelombangnya sesudah itrium, akan menimbulkan penurunan tajam spektra (*unknown*).



Gambar 5. Plot panjang gelombang sudut *absorption* seri L, yaitu $L\alpha_1$ dan $L\alpha_2$ dari LTJ yang bertumpuk dengan baris $K\alpha$ dan $K\beta$, serta unsur transisi Ba dan Ti.



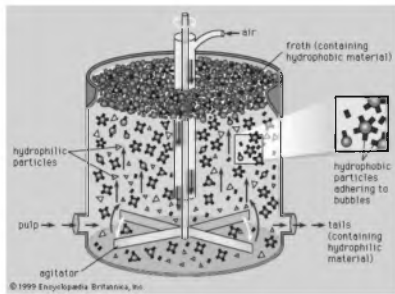
Gambar 6. Kurva linier dari standar padat Th, Zr, dan Y yang mempunyai daerah kerja diantara konsentrasi standar 0,01 sampai 1%, yang diencerkan 100 kali dan dicacah 100 det

Sedang menurut Chandola (1980), daerah kerja optimum XRF adalah pada pengenceran 100 kali yang dicacah selama 100 detik, dengan kurva konsentrasi diantara 0,01 % hingga 1 % (tabel 10). Kemudian hasil dari grafik cuplikan dikalikan 100 kali [17]. Pada kurva standar demikian diperlukan filter berlapis, dan detektor LiF yang limit deteksinya sangat kecil. Meskipun demikian, Chandola tidak memperhitungkan aspek interferensi (Gambar 6).

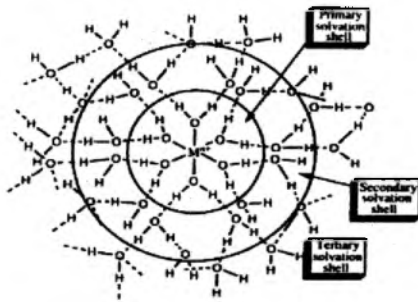
Tabel 10. Komposisi standar padat oksida Th, Y, dan Zr [17].

MEAN NET COUNTS FOR STANDARDS IN XRF ANALYSIS

STANDARD %	Mean Net Counts		
	Th	Y	Zr
1.0	79,988	304,516	209,897
0.5	41,544	160,330	98,073
0.2	17,886	64,864	43,599
0.1	8,753	33,011	20,880
0.05	4,120	16,836	11,354
0.01	778	2,922	2,114
0.005	311	1,430	664



Gambar 7. Fenomena ideal dari proses *froth flotation* pasir senotim.



Gambar 8. Pembentukan mol hidrat berlebihan.

Pengertian keseimbangan sekuler adalah pemisahan terhadap TENORM ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{238}U , ^{22}Na , dan ^{40}K melalui proses kimia, tidak akan berhenti atau terpisah sama sekali. Misalnya ^{232}Th memiliki waktu paruh 50 tahun, meskipun sudah dipisahkan, maka anak luruhnya (seperti *thoron*, *mesothoron*, dan *radon*), akan aktif kembali menurunkan sifat ^{232}Th sebagai *parents*, sampai waktu paruh ^{232}Th tersebut tercapai. Cara efektif untuk memutus rantai keseimbangan sekuler ini adalah dengan pengendapan bersama suatu ion berat Barium yang mengikat anion sulfat dan sulfit (2008). Teori ini sudah diaplikasikan pada penelitian dengan pemutusan keseimbangan sekuler melalui penambahan campuran barium, sulfat, dan sulfit seperti pada Tabel 7 dengan hasil dapat menekan thorium sampai 800 ppm.

Tabel 11. Mineral pengotor yang terdapat dalam pasir senotim sebagai benefisi tambang timah

Tipe mineral	Mineral	Rumus kimia ideal	Persen berat
Silikat	Kuarsa dg timah dan besi (timah=1,67% dan besi=0,68%)	$(\text{Si}, \text{Sn}, \text{Fe})\text{O}_2$	26,09
	Kuarsa	SiO_2	18,78
	<i>Albite</i>	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	3,13
	<i>K-feldspar</i>	KAlSi_3O_8	1,26
	Sub-total		49,26
Lempung	<i>Nontronit</i>	$\text{Na}_{0,3}\text{Fe}_3 + 2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$	36,15
	<i>Nontronit miskin besi</i>	$\text{Na}_{0,3}\text{Fe}_3 + 2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$	7,17
	<i>Kaolinite</i>	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0,07
	Sub-total		43,39
Mineral lain	<i>Hematite</i>	Fe_2O_3	5,13
	<i>Apatite</i>	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$	0,34
	<i>Fluorite</i>	CaF_2	0,31
	Tidak diketahui		0,26
	Oksida Fe-Mn	$(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Ca}, \text{K})\text{O}$	0,13
	Subtotal		6,17
Mineral logam tanah jarang	Senotim kaya besi (Fe=16%)	$(\text{Y}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{F})\text{PO}_4$	0,46
	<i>Monazite(Nd)</i>	$(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Ca})\text{PO}_4$	0,37
	LTJ karbonat	$(\text{Fe}, \text{Ca}, \text{P}, \text{Si})(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})(\text{CO}_3)_2\text{F}$	0,36
	Subtotal		1,19
TOTAL			100

Menurut Carmen, bahwa LTJ mempunyai sifat psikokimia sangat mirip dengan kation Ca^{2+} . Seperti lunak, cenderung kovalensi, dan reduksi oksidasi. LTJ dan ion Ca^{2+} adalah asam kuat Lewis, yang mempunyai kovalensi rendah dan sifat reduksi oksidasi terabaikan [19].

Ca^{2+} dan LTJ^{3+} adalah golongan penerima elektron (*acceptors*) atau disebut asam kuat, yang membentuk kompleks paling stabil dengan *ligands* yang mengandung donor atom N, O atau F. Kation Ca^{2+} diketahui membuat tidak stabil (*microtubules*), yang berlawanan ke ion Mg^{2+} .

LTJ ringan (*light rare earth element*) memiliki sifat seperti Ca^{2+} , karena ukuran radius ionik lebih besar, dan karena itu cenderung menunjukkan bilangan koordinasi lebih tinggi (Tabel 12).

LTJ berat (*heavy rare earth element*) seperti Tb, Dy, Ho radius ion nya menjadi lebih kecil, seperti Mg^{2+} .

Tabel 12. Kemiripan sifat kation Ca^{2+} dan LTJ^{3+}

Property	Ca (II)	Ln (III)
Electronic configurations of ions	[Ar]	[Xe]
Coordination number	6-12 6 or 7 favoured	6-12 8 or 9 favoured
Coordination geometry	Highly flexible	Highly flexible
Donor atom preference *	0>N>S	0>N>S
Ionic radius (A0)	1.00-1.18 (C.N. 6-9)	0.86-1.22 (C.N. 6-9)
Type of bonding	Essentially electrostatic	Essentially electrostatic
Hydration number	6	8 or 9
Water exchange rate constant (s ⁻¹)	5.108	5.107
Diffusion coefficient	1.34	1.30
Crystal field stabilization	None	Negligible

KESIMPULAN

- Proses pengambilan logam tanah jarang berat dari pasir senotim memperhatikan beberapa aspek, yaitu pemisahan mineral pengganggu melalui *froth flotation*, dekomposisi fosfat dengan katalis ammonium dihidrogen pospat dan reaktan kaustik soda, pencucian fosfat dan silikat dengan lindi air yang diasamkan, pemutusan rantai keseimbangan sekuler radioaktif, pemisahan Ca dan Mg serta pembatasan molekul hidrat berlebihan.
- Pada proses ini diperoleh kondisi peleburan memakai senotim lolos 100 mesh yang sudah diupgrade dengan asam oleat dan sodium silikat, dilebur pada suhu 700°C selama 4 jam dengan kaustik soda dan ammonium dihidrogen pospat diperoleh *yield* logam tanah jarang berat (*HRE*) dari 4,31% menjadi 8,16%. Hasil yang diperoleh sebagai logam tanah jarang berat karbonat adalah 17,76% pada pH 2 dengan indikator thorium dapat diabaikan,

serta logam tanah jarang berat karbonat pada pH 4 sebesar 38,45%. Diperoleh pula logam tanah jarang berat oksalat sebesar 6,38%. Sehingga melalui proses ini total diperoleh logam tanah jarang berat 62,59%.

- Efisiensi pengambilan logam tanah jarang berat masih bisa ditingkatkan bila dalam peleburan dilakukan pengadukan kontinyu.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Taryadi, dan Sri Suhartati yang telah membantu penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Stevenr. Izatt I., James S. Mc Kenzie2., Neil E. Izatt I., Ronald L. Bruening 1., Krzysztof. Krakowiak1, Andreed Zatti., *Molecular Recognition Technology: A Green Chemistry Process for Separation of Individual Rare Earth Metals.*, I/BC Advanced Technology, Inc., 856E, Utah Iley Drive, American Fork., UT84003SA., (Correspondingauthor: sizatt@ibcmrt.com), 2Uc ore, Raremetals., Inc., 210 Waterfront Drive, Suite 106., Bedford, Nova Scotia, Canada B4A OH3 White paper on Separation of Rare Earth Elements, February 20, 2016.
- J. Abdulghani & Alogedy, *Preparation and Characterization of Yttrium Oxide Particles at Different Calcination Temperature itriumhydroxide Prepared by Hydrothermal and Hydrothermal microwave Methods.*, Departement of Chemistry, College of Science, University of Baghdad, Baghdad, Iraq., Iraqi Journalk of Science, Vol.56, No 2C, pp:1572-1587, 2015
- Marti Voight, Juandiegorodriguez Mario Blanco., Beatriz Vallina., Liane Benning. Eric H.Oelkers., *An Experimental Study of Hydroxylbastnasite Solubility in Aqueous Solutions at 25°C.*, GET CNRS, 14 Avenue Edoard Belin, 31400 Toulouse, France., Nano science center, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, 2100 Kobenhavn, Denmark., *Chemical Geology* 430 70-77, 2016.
- Vladimiro G. Papangelakis1., and G Eorgiana Moldoveanu 2., *Recovery of Rare Earth Elements from Clay Minerals.*, 1,2 Departement of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto., 200 College Street, Toronto, Canada, M5S3E5vladimiro, papangelakis@utorontoca, georgianan, moldoveanu@utoronto, caERES 2014: 1st



- European Rare Earth Resources Conference [Milos], 04-07/09/2014.
- Beatricevallina., Juandiego Rodriguez-Blanco, Andrew Brown., Jesus A.Blanco., Liane G.Benning., *Amorphous Dysprosiumcarbonate: Characterization Stability and Crystallization Pathways*, Springer Science Business Media Dordrecht, 2013.
 - Jakub Vanek., *Study of Thermodynamic, Kinetic and Analytical Properties of Tetraazamacrocycli Ligand Derivatives.*, Masaryk University, Faculty of Science, Departement of Chemistry., Univ.Masaykiana Brunensis Facultas Rerum Naturalium Scientia Potentia, 2012.
 - M. Didierbernache-Assollant., *Synthese et Comportement Thermique (Stabilite et Frottage) de Hosphates de Terres Rares Ceriques Ouyttriques.*, Ecole Doctorale Science-echnologie-Sante, Faculte des Science set Techniques., Annee: 2003 These N 003 limo 0005., These Pour Obtenir le Grade de Doctor de L” Universite de Limorges., discipline: Chimie, Chimie-Physique specialite; Science des Materiaux Ceramiques et Traitements de Surface, Sandrine, Lucas.
 - Pauloe. O. Lainettia., *Thorium Compounds Processing at IPEN-CNEN/SP-BRAZIL and Recent Research Initiatives.*, Nuclear and Energetic Research Intitute IPENCNEN/SP., Brazillian National Nuclear Energy Commisions-CNEN., Thorium Energy Conference 2015 (TheC15) October12-15, 2015, Mumbai, India. email:lainetti@ipen.br.
 - Chunhui Huang and Zuqiang Bian., *Rare Earth Coordination Chemistry, Fundamentals and Applications* Edited by Chunhui Huang., Collegge of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P.R.China. Email:chhuang@pku.edu.cn.2010john Willey&Sons(Asia)Pte.Ltd.
 - Maria Rebecca Kriz., *Effect of 1,4-Dioxane on the complexation of Lanthanides with alpha-droxyiso butyrate.*,A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirrements for the degree of DOCTOR PHYLOSOPHY, Washington Stae University, Departement of Chemistry, December 2010.
 - Reece Beekmeyer1 and Andrew Kerridge1,2., *Assesing Covalency in Cerium and Uranium hexachlorides: A Correlated Wave Funcion and Density Functional Theory Study.*, Departementof Chemistry, University College London, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, UK; Email: reece.beekmeyer.13@ac1.ac.uk. 2. Depart.of Chemistry, Lancaster University, Lancaster LA14YW, UK. Author to whom correspondences should be addressed: Email: a.kerridge@lancaster.ac.uk; Tel.: +441-524-594-770, 2015.
 - Matvei Zinkevich., *Thermodynamics of rare earth sesquioxides.*, Max-Planck Institut fur Metallforschung Stuttgart,Germany., Now at HeraeoussensorTechnologyGmbH,Kleinostheim ,Germany.ZinkevichM.,Thermodynamics of rare eart sesquioxides, Progress in Materials, (2007).
 - Zygmun Zadowsky., Jan Drzymala., ANDERZEJLUSZCZKIEWICZ., *Psychochemical roblems of minerals processing* 40(2006)., Akademia Gorniczo-Hutnicza w Krakowie., Polietchnika SlasKa w Gliwicach., Scientific NetworkSURUZ.,www.ig.pwr.wroc.pl/minproc.
 - Mari E De Vasconcellos.,S.M.R. Da Rocha.,W.R.Pedreira.,Carlota.S.Queiroz.,Al cidioabrao., Solubility behavior of rare earths with ammonium carbonate and ammoniumcarbonateplu ammonium hydroxide., Instituto de Pesquisas Energeticas Nucleares (IPEN)., Cx. Postal11049, CEP05422970 Pinheiros, Sao Paulo, Brazil., 2007.
 - Robert Stanley Kolat., *A study of the rare earth metal complexes.*, Iowa State University., Digital Repository@Iowa State University., RetrospectiveThesesandDissertations., 1961.
 - Jacquelinevidalsatur., Buenaventuradap. Calabria., Ihoko Hoshino. Sayaka Morita., Yunaseo., Yoshiaki Kon., Tetsuichi Takagi., Yasushi Watanabe., Flotation of rare earth minerals from a silicate-clay-hematite ore., National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)., Central-7., InstituteforGeo-Resourcesand mvironment. Mineral Resources-Group. 2015.
 - Chandola L.C., Machado I.J., Kapoor S.K., *Analysis of river sand for thorium, yttrium and zirconium by X-ray fluoescense and optical emission spectrographic methods.*, Spectroscopy Division., Bhabha Atomic Research Centre., Bombay., India., Government of India., Atomic Energy Commision, 1980.
 - James Alan Voight., *An integrated study of the ceramic processing of yttria.*, Iowa State University., Digital repository @ Iowa State University.<http://lib.dr.iastate.edu/rtd>.,Retrospec tive Theses and Dissertations., 1986.

19. Carmenmariasturza., Rica Boscencu., Veronica Nacea., *The Lanthanides: Physico-chemical properties relevant for their biomedical applications.*, Arsmedica 150 Aurel Vlaicu str, Bucharest., University of Medicine and Pharmacy., Carol Davila., Departement of Inorganic Chemistry., 6 Traian Vuia str, Bucharest., corresponding author; carmen.sturza@arsmedica.ro., FARMACIA, vol.LVI,3, 2008
20. Xiangting Dong., Guangyan Hong., *Preparation of rare earth hydroxide and Oxide Nanoparticles by precipitation method.*, College of Materials and Chemical Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China., Key Laboratory of rare earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China, 2005.
21. Petr Hermann., Jan Kotek., Vojt Ech Kubi Cek., Ivan Luke., *Gadolinium (III) complexes as MRI contrast agents: ligand design and properties of the complexes.*, Departement of Inorganic Chemistry., Faculty of Science., Universits. Karlova (Charles University), Hlavova 2030, 128 40., Prague 2.
22. Paulinahirtopanu, Gyulajakab, C. Jensandersen, and J. Robertfairhurst, *Thorite, Thorogummite and xenotime (Y) occurrence in Ditrau alkaline intrusive massif, East Carpathians, Romania.*, Departement of Mineralogy, University of Bucharest ,Romania., IG Mineral Gheorgheni, Romania., University of Exeter, Camborne School of Mine, UK., Correspondingauthor, *paulinahirtopanu@hotmail.com, 2013.
23. Xuewu L., And Robert H. Byrne., *Rare Earth and Yttrium Phosphate solubilities in aqueous solution.*, Departement of Marine Science., University of South Florida., St.Petersburg, Florida 33701, USA, 1997.
24. Pamela Alex., A.K.Suri., C.K.Gupta., *Processing of Xenotime Concentrate.*, Materials Group, Bhabha Atomic Research Centre, Trombay, Mumbai 400085, India, Short Communication, Hydrometallurgy 50 (1998) 331-338.
25. James P. Willis., Edward B. McNew., *An evaluation of the analysis of Monazite and REE compounds by WDXRF: a spectroscopic's nightmare (or challenge?)*., Departement of Geological Sciences, University of Cape Town, Rondebosch, 7700, South Africa., Analitical Laboratory, Molycorp, Inc., Mountain Pass, California., Copyright ©JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1999., ICDD.
26. Rudolf O. Muller., *Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence.*, Ciba-Geigy AG, Bazel, Switzerland., translated from German by Klaus Keil., Director, Institute of Meteoritics, Departement of Geology, University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico., Plenum Press, New York, 1972.

TANYA JAWAB

Sudaryadi

- Apa bahan untuk proses senotim sudah optimal?

Sri Sukmajaya:

- *Belum. Seharusnya dipakai kolektor sodium oleat dan depresan syfat F2. Meskipun demikian masih banyak problem jisiko kimia mineral.*