

**PEMISAHAN ZIRKONIUM (Zr) DAN HAFNIUM (Hf) MEMAKAI CAMPURAN SOLVEN
TBP-D₂EHPA DAN AMBERLITE XAD-16**
**SEPARATION OF ZIRCONIUM (Zr) AND HAFNIUM (Hf) USING SOLVENT MIXTURE OF
TBP-D₂EHPA AND AMBERLITE XAD-16**

Dwi Biyantoro^{1*}, I Made Sukarna^{2*}, dan Agus Suyanto^{2*}

¹Pusat Sains dan Teknologi Akselerator, BATAN

Jl. Babarsari Kotak Pos 6101 ykbb, Yogyakarta 55281

²FMIPA-UNY – Jl. Colombo No.1, Caturtunggal, Kec. Depok, Kota Yogyakarta

dwi.biyantoro@batan.go.id

Diterima 20 September 2016, diterima dalam bentuk perbaikan 15 Maret 2017, disetujui 13 April 2017

ABSTRAK

PEMISAHAN ZIRKONIUM (Zr) DAN HAFNIUM (Hf) MEMAKAI CAMPURAN SOLVEN TBP-D₂EHPA DAN AMBERLITE XAD-16. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui komposisi (perbandingan ekstraktan dan resin) SIR yang efektif untuk pemisahan Zr dan Hf, mengetahui model kesetimbangan adsorpsi Zr dan Hf dengan menggunakan SIR, dan mengetahui hasil adsorpsi yang paling efektif dari perbandingan berat SIR. Penelitian dilakukan dengan menggunakan metode SIR yaitu mengimpregnasikan suatu ekstraktan ke dalam resin. Ekstraktan yang digunakan yaitu campuran TBP dan D₂EHPA (1: 3), resin yang digunakan yaitu XAD-16, dan umpan yang digunakan yaitu ZOC. Penelitian ini dilakukan dengan memvariasikan komposisi SIR, setelah diperoleh hasil variasi SIR yang efektif. Selanjutnya dilakukan proses adsorpsi umpan ZOC dengan menggunakan SIR. Kemudian disaring, filtrat hasil penyaringan dianalisis dengan XRF. Sedangkan padatan SIR hasil adsorpsi didesorpsi menggunakan asam sulfat. Kemudian hasil desorpsi dianalisis menggunakan spektrometer XRF. Berdasarkan hasil perhitungan, diperoleh hasil komposisi SIR yang paling efektif untuk pemisahan Zr-Hf yaitu perbandingan ekstraktan dan resin = 5:5 untuk metode kering maupun metode basah, persamaan kesetimbangan untuk Zr mendekati model kesetimbangan Langmuir sedangkan persamaan kesetimbangan untuk Hf mendekati model kesetimbangan Freundlich serta hasil adsorpsi yang paling efektif yaitu perbandingan umpan dengan SIR = 10 mL:5 g dengan $\beta = 0,1831$; η Zr = 26,39% serta η Hf = 66,19% untuk metode kering dan $\beta = 0,1557$; η Zr = 25,17% serta η Hf = 68,36% untuk metode basah. Hasil yang diperoleh pada proses desorpsi Zr yaitu 2 M H₂SO₄.

Kata kunci: SIR, TBP, D₂EHPA, resin XAD-16, Zr, Hf.

ABSTRACT

SEPARATION ZIRCONIUM (Zr) AND HAFNIUM (Hf) USING SOLVENT MIXTURE OF TBP-D₂EHPA AND AMBERLITE XAD-16. The aims of this research were to determine the composition (ratio of extractant and resin) of the SIR which is effective for the separation of Zr and Hf, knowing adsorption equilibrium models Zr and Hf using the SIR, and knowing the most effective adsorption results from SIR weight ratio. The research was conducted by using the SIR method that is impregnating the extractant into the resin. Extractant used is a mixture of TBP and D₂EHPA (1 : 3), the resin used is XAD-16, and the feed used is ZOC. This research was conducted by varying the composition of the SIR, after the result of effective SIR variation. Adsorption process is then performed using the ZOC with SIR. Then filtered, the filtrate was analyzed by XRF. While solids SIR adsorption product was desorpted using sulfuric acid. Then the desorption results were analyzed using XRF spectrometer. Based on calculations, the results of the most effective SIR composition for the separation of Zr-Hf are comparison extractant and resin = 5:5 either for the dry method and wet method, the equilibrium equations for Zr approaching Langmuir equilibrium models while the equilibrium equation for Hf approaching Freundlich equilibrium models which the most effective adsorption results that bait comparison with the SIR = 10 mL : 5 g with $\beta = 0.1831$; η Zr = 26.39% and η Hf = 66.19% for dry method and $\beta = 0.1557$; η Zr = 25.17% and η Hf = 68.36% for wet method. From result desorption process was 2 M H₂SO₄.

Keywords: SIR, TBP, D₂EHPA, resin XAD-16, Zr, and Hf.

PENDAHULUAN

Zirkonium (Zr) merupakan salah satu bahan penting dalam industri nuklir maupun non nuklir karena mempunyai sifat tahan korosi pada suhu tinggi dan memiliki sifat fisis yang baik, sehingga kegunaannya dalam industri moderen sangat diperlukan [1,2]. Dalam reaktor nuklir zirkonium terutama digunakan sebagai kelongsong elemen bakar karena mempunyai tampang lintang serapan neutron termal yang rendah ($0,185 \text{ barn}$) [1-6]. Zirkonium dalam bentuk *zirconium carbide* (ZrC) dapat digunakan sebagai partikel pelapis pengganti *silicon carbide* (SiC) pada elemen bahan bakar *tristructural isotropic* (TRISO) Reaktor Suhu Tinggi (RST) [3,4,5].

Pulau Bangka di Indonesia adalah salah satu daerah yang mempunyai sumber daya mineral pasir zirkon (ZrSiO_4) dengan kadar Zr sekitar 40% dengan pengotor antara lain: (Hf = 1,39%, Si = 20,75% dan Sn = 1,27%) [4]. Zirkonium agar dapat dipakai sebagai bahan strategis dalam reaktor nuklir, harus bersih dari pengotornya terutama dari unsur hafnium (Hf) karena mempunyai penampang lintang penyerap neutron yang tinggi yaitu 102 barn. Dalam reaktor nuklir hafnium digunakan sebagai batang kendali [1,2,4,6]. Oleh karena itu persyaratan Zr supaya bisa dipakai dalam reaktor harus mempunyai kemurnian yang tinggi dengan kadar maksimal pengotor Hf 100 ppm [1,2,4,5,7].

Zirkonium dan hafnium mempunyai sifat kimia yang sangat mirip sehingga pemisahannya sangat sulit, maka diperlukan cara pemisahan kimia antara lain dengan proses ekstraksi dan penukar ion [1-6]. Meskipun demikian ada perbedaan di antaranya yaitu jari-jari ion, untuk zirkonium jari-jari ionnya sebesar $0,74 \text{ \AA}$ dan hafnium sebesar $0,75 \text{ \AA}$ densitas Zr = $6,49 \text{ g/cm}^3$ dan Hf = $13,31 \text{ g/cm}^3$, nomor atom Zr = 40 dan Hf = 91,2. Beberapa metode yang pernah dilakukan untuk pemisahan Zr dan Hf yaitu dengan proses fraksinasi kristalisasi, pertukaran ion, fraksinasi distilasi, termal difusi, ekstraksi pelarut, dan elektro kimia [1,4,6].

Metode ekstraksi cair-cair berdasarkan pada perbedaan koefisien distribusi zat terlarut dalam dua larutan yang berbeda fasa dan tidak saling bercampur. Solven yang sering digunakan untuk ekstraksi pada pemisahan zirkonium dan hafnium yaitu tributyl fosfat (TBP), metil isobutil keton (MIBK), *Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid* (D2EHPA), cyanex, aliquid 336 dengan pengencer kerosene, n heptan, dodekan, xilen dan eter [1,8].

D2EHPA

Pada permulaan pemisahan Zr dan Hf memakai proses ekstraksi menggunakan dua solven yang berbeda: (a) memakai solven MIBK-tio sianat dengan larutan asam klorida dan, (b) memakai TBP dalam suasana asam nitrat. Proses ekstraksi memakai solven MIBK dipakai untuk mengekstrak Hf sedangkan solven TBP lebih sesuai untuk mengambil Zr [8]. Berdasarkan hasil kajian Biyantoro dan Muhadi [4], penelitian ekstraksi pemisahan Zr-Hf dengan proses ekstraksi cair-cair dapat dilakukan menggunakan umpan zirkonium oksid klorid (ZOC) dengan solven TBP.

Zirkonium oksid klorid yang dipakai sebagai umpan proses ekstraksi diperoleh dari hasil proses peleburan pasir zirkon dengan natrium hidroksida, pelindihan air, pelindihan asam klorida yang diteruskan dengan pemekatan. Keberhasilan proses pemisahan zirkonium dan hafnium ditentukan oleh banyaknya zirkon yang terambil ke fasa organik (TBP-D2EHPA) dan sedikit mungkin pengotor hafnium yang ikut masuk ke dalam fasa organik.

Sifat penting solven TBP-D2EHPA yang lain adalah mudah didapat, harganya relatif murah, kemampuannya tinggi untuk diambil kembali, kelarutannya rendah, tidak beracun, viskositasnya rendah, dan densitas kedua fase berbeda untuk menghindari terbentuknya emulsi.

Kendala utama yang dialami adalah keberadaan zirkonium alam selalu disertai unsur hafnium (Hf), yang memiliki kemiripan sifat kimia dengan zirkonium. Keberadaan hafnium dalam reaktor nuklir berpotensi menghambat berlangsungnya reaksi fisi. Hal ini disebabkan hafnium memiliki penampang lintang serapan neutron yang cukup tinggi yaitu 102 barn. Hafnium sendiri di dalam reaktor nuklir digunakan sebagai batang kendali, sehingga jelas zirkonium dan hafnium memiliki peran dan fungsi yang berbeda di dalam reaktor nuklir. Oleh karena itu dewasa ini terus dikembangkan penelitian untuk memisahkan hafnium dari zirkonium untuk mendapatkan zirkonium dengan derajat kemurnian nuklir, yaitu kandungan pengotor hafnium maksimal hanya 100 ppm.

Pemisahan unsur Zr-Hf biasanya dikerjakan dengan ekstraksi pelarut atau penukar ion. Namun, teknik ekstraksi pelarut dan penukar ion memiliki beberapa keterbatasan. Ekstraksi pelarut masih membutuhkan banyak tahap ekstraksi dan ekstraksi balik untuk mendapatkan pemisahan optimum. Selain itu, limbah cair yang dihasilkan dari ekstraksi pelarut dapat menimbulkan polusi lingkungan. Keterbatasan dari resin penukar ion, yaitu selektifitas pemisahan dan kapasitas sorpsinya rendah. Pada tahun 1971, Warshawsky [4] memperkenalkan metode impregnasi secara fisik yang dikenal dengan metode *solvent impregnated resins (SIR)* untuk pemisahan ion-ion logam. Metode SIR telah digunakan untuk perolehan kembali ion-ion logam atau senyawa organik, pemekatan ion-ion logam dalam jumlah renik dan juga untuk menyingkirkan ion-ion logam berbahaya, seperti kadmium, air raksa dan krom (VI) [4].

Konsep dari SIR adalah memasukkan reagen ekstraksi ke dalam matriks polimer berpori, dapat dilakukan melalui teknik impregnasi, maupun memasukkan ekstraktan tersebut saat proses sintesis material berpori. SIR diaplikasikan dalam banyak proses pemisahan padatan-cairan, aplikasi analitis, dan proses *recovery*. Beberapa hal harus dipertimbangkan dalam proses impregnasi, di antaranya harus memiliki sifat permukaan dan porositas yang cukup baik. Kelarutan ekstraktan dalam air juga cukup rendah, untuk mencegah hilangnya ekstraktan yang diimpregnasi selama proses ekstraksi. Ekstraktan juga memiliki viskositas yang cukup, agar ekstraktan dapat dengan mudah masuk ke dalam pori-pori matriks resin, dan proses impregnasi tidak merusak struktur kimia dan sifat fisika dari matriks polimer resin.

Resin Amberlite biasa digunakan untuk proses SIR. Resin Amberlite didesain dalam berbagai karakteristik pori, baik ukuran maupun volumenya. Resin Amberlite XAD-16, yang digunakan dalam penelitian ini merupakan polimer ester akrilat makropori. Resin ini telah diteliti dan diuji diimpregnasikan dengan berbagai ekstraktan, memberikan hasil berupa efisiensi yang lebih baik, ekstraksi ion logam yang lebih cepat jika dibandingkan polimer stirena-divinil benzena makropori hidrofobik lainnya, misalnya Amberlite XAD-2.

Usaha-usaha untuk memisahkan antara Zr dan Hf terus dilakukan dan semakin berkembang yang mengarah pada upaya-upaya pencarian metode-metode baru yang murah, efektif dan efisien. Metode SIR merupakan metode adsorpsi yaitu terjadinya penambahan konsentrasi komponen tertentu pada permukaan antara dua fase. Isoterm adsorpsi merupakan hal yang mendasar dalam penentuan kapasitas adsorpsi suatu adsorbat pada permukaan adsorben.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui komposisi (perbandingan ekstraktan TBP-D₂EHPA dan resin XAD-16) SIR yang efektif untuk pemisahan Zr dan Hf, mengetahui model kesetimbangan adsorpsi Zr dan Hf dengan menggunakan SIR, dan mengetahui hasil adsorpsi yang paling efektif dari perbandingan berat SIR.

Senyawa TBP dan D₂EHPA adalah ekstraktan ion logam yang banyak digunakan dalam ekstraksi pelarut untuk pemisahan berbagai ion logam. Namun, belum banyak dilakukan penelitian yang berkenaan dengan pemisahan Zr-Hf menggunakan metode SIR. Pada keadaan setimbang nilai koefisien distribusi Zr (Kd_{Zr}) dapat dihitung dengan cara perbandingan konsentrasi Zr dalam SIR dibagi dengan konsentrasi Zr dalam fasa air. Koefisien distribusi dinyatakan dengan rumus sebagai berikut [4,5,7,9,11]:

$$Kd = \frac{C_E}{C_R} \quad (1)$$

dimana: CE adalah konsentrasi zirkonium (Zr) atau hafnium (Hf) dalam fasa SIR (ppm) dan CR adalah konsentrasi Zr atau Hf dalam fasa air (ppm).

Ukuran keberhasilan suatu proses pemisahan sering pula digunakan suatu besaran berupa faktor pisah (*FP*) atau β yakni perbandingan antara koefisien distribusi unsur Zr (Kd_{Zr}) dengan koefisien distribusi unsur Hf (Kd_{Hf}). Persamaan untuk memperoleh *FP* adalah [4,5,6,9,11]:

$$FP = \beta = \frac{Kd_{Zr}}{Kd_{Hf}} \quad (2)$$

dimana: Kd_{Zr} dan Kd_{Hf} masing-masing adalah koefisien distribusi Zr dan koefisien distribusi Hf.

Efisiensi ekstraksi yaitu banyaknya unsur yang terdistribusi ke dalam fasa organik (C_o) atau F_o dibagi dengan unsur mula-mula dalam fasa umpan (C_u) atau (F) dalam ppm. Efisiensi dapat ditulis dalam bentuk persamaan sbb. [4,5,6,9,11]:

$$Efisiensi (\%) = \frac{C_o}{C_u} \times 100\% \quad (3)$$

METODOLOGI

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian: larutan umpan $ZrOCl_2 \cdot xH_2O$ (campuran Zr-Hf) atau ZOC, resin Amberlite XAD-16, serbuk $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ standar, larutan H_2SO_4 96%, larutan HNO_3 2 M, larutan NaOH 2 M, larutan asam D2EHPA, larutan TBP, aseton, indikator pH universal, kertas saring, dan aquades.

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian: alat-alat gelas laboratorium, beker gelas, pipet, corong pisah, *magnetic stirrer with hot plate*, spektrometer pendar sinar-X (XRF), timbangan analitik, pengaduk magnet, dan botol-botol sampel.

Cara kerja

Pembuatan kurva larutan standar zirkonium. Larutan standar zirkonium 100.000 ppm dibuat dengan melarutkan sebanyak 17,86 g serbuk $ZrOCl_2 \cdot xH_2O$ hingga volume 50 mL. Dari larutan induk tersebut dibuat masing-masing 25 mL larutan standar zirkonium 10.000; 20.000; 30.000; 40.000; dan 50.000 ppm. Masing-masing larutan standar tersebut dianalisis dengan XRF untuk mengetahui nilai cacah Zr dan compton. Penyiapan larutan campuran solven D2EHPA-TBP (3:1). Sebanyak 19,86 mL larutan D2EHPA dicampurkan dengan 10,28 ml larutan TBP. Larutan kemudian diaduk sampai homogen. Penyiapan impregnasi resin/aktivasi resin Amberlite XAD-16. Sebanyak 40 g resin Amberlite XAD-16 direndam dalam larutan HNO_3 2 M selama 2 jam, kemudian disaring. Selanjutnya resin direndam lagi ke dalam larutan NaOH 2 M selama 2 jam, kemudian disaring. Resin yang masih basah dibilas dengan aquades hingga netral. Setelah netral, resin direndam dalam aseton selama 2 jam. Resin kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 50 °C. Impregnasi resin dilakukan dengan sebanyak 10 g resin aktif dicampurkan ke dalam 25 mL aseton dan 5 g campuran solven D2EHPA-TBP (ekstraktan). Campuran kemudian diaduk dengan pengaduk magnet selama 2 jam. Resin yang telah terimpregnasi solven (SIR) ini kemudian dikeringkan dalam oven vakum pada suhu 50 °C selama 24 jam. Selanjutnya dilakukan percobaan adsorpsi dalam SIR. Umpan ZOC dilarutkan dalam asam nitrat. Masing-masing 10 mL larutan dimasukkan ke dalam gelas beker berisi 25 g SIR dicampur dan diaduk selama 30 menit pada kecepatan 150 rpm. Campuran kemudian didiamkan selama 10 menit. Setelah itu dipisahkan antara padatan dan filtratnya. Untuk mengetahui efisiensi penyerapan Zr dan Hf dilakukan analisis filtrat. Analisis menggunakan alat pendar sinar – X. Parameter yang dipelajari yaitu: (1) Komposisi (perbandingan ekstraktan TBP-D2EHPA dan resin XAD-16) SIR yang efektif untuk pemisahan Zr dan Hf, (2) Mengetahui model kesetimbangan adsorpsi Zr dan Hf dengan menggunakan SIR, dan (3) Perbandingan berat SIR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Variasi Komposisi SIR

Percobaan pertama yaitu mengaktifkan resin XAD-16 dengan cara merendam 50 g resin XAD-16 dalam larutan HNO_3 2 M selama 2 jam. Kemudian merendamnya dalam larutan NaOH 2 M selama 2 jam. Dengan merendam resin XAD-16 didalam larutan HNO_3 2 M dan larutan NaOH 2 M hal ini dapat mengakibatkan pori-pori di dalam permukaan resin XAD-16 dapat semakin terbuka sehingga diharapkan penyerapan zirkonium dapat berlangsung secara maksimal dan optimal. Selain itu, langkah tersebut juga bertujuan untuk memurnikan resin dari pengotor-pengotor senyawa anorganik dan organik sehingga diperoleh resin XAD-16 yang bebas dari pengotor-pengotor yang terkandung di dalamnya.

Percobaan selanjutnya yaitu pembuatan ekstraktan yang merupakan campuran antara TBP dan D_2EHPA dengan perbandingan 1:3 (20 mL: 60 mL). Perbandingan ekstraktan ini merupakan perbandingan yang efektif dalam metode pemisahan ini karena perbandingan tersebut diperoleh dari penelitian yang dilakukan oleh

Ibnu Khaldun [19]. Penelitian yang dilakukan menggunakan ekstraktn yang merupakan campuran antara D₂EHPA dan TBP karena diharapkan distribusi logam akan lebih banyak pada saat kedua ekstraktn digunakan. Hal yang demikian disebut efek sinergi. Efek sinergi pada proses ekstraksi logam disebabkan adanya peranan TBP dalam mendistribusikan logam ke fasa organik (Fo), terdapatnya senyawa TBP dapat meningkatkan kelarutan dari khelat logam yang terbentuk antara logam dengan D₂EHPA dalam pelarut organik. D₂EHPA di dalam SIR berfungsi sebagai agen pengkhelat.

Pembuatan SIR dilakukan dengan cara mencampurkan ekstraktn (E) yaitu TBP-D₂EHPA = 3 : 1 dan resin Amberlite XAD-16 (R) dengan perbandingan tertentu seperti dalam tabel berikut ini:

Tabel 1. Variasi komposisi SIR.

E:R	Berat awal = 10 g	
	Berat (g)	
	Berat setelahdikeringkan	
	Kering	Basah
1 : 9	9.23	8.85
2 : 8	7.02	8.09
3 : 7	8.72	8.20
4 : 6	8.78	8.00
5 : 5	8.55	8.54
6 : 4	8.81	8.75
7 : 3	8.42	8.34
8 : 2	5.55	6.44
9 : 1	3.73	3.53

Tabel 2. Hasil perhitungan variasi komposisi SIR.

E:R	Metode Kering	Metode Basah
	q (mg/g)	
1 : 9	25,56	-16,67
2 : 8	-122,5	11,25
3 : 7	245,71	171,43
4 : 6	463,33	333,33
5 : 5	710	708
6 : 4	1202,5	1187,5
7 : 3	1806,67	1780
8 : 2	1775	2220
9 : 1	2730	2530

Pembuatan SIR dilakukan dengan dua metode yaitu metode kering dan metode basah. Perbedaan kedua metode tersebut terletak pada langkah pencucian dengan air bebas mineral. Pada metode kering tidak dilakukan langkah pencucian dengan air bebas mineral sedangkan pada metode basah dilakukan langkah pencucian dengan air bebas mineral. Penggunaan kedua metode tersebut yaitu metode basah dan metode kering bertujuan untuk mengetahui metode yang efektif dalam pembuatan SIR. Dari hasil yang diperoleh pada Tabel 1 yaitu variasi komposisi SIR dapat dilakukan perhitungan untuk menentukan kapasitas resin atau q (mg/g). Impregnasi resin merupakan jumlah ligan yang terimpregnasi ke dalam resin. Kapasitas resin merupakan jumlah ekstraktn (mg) yang terimpregnasi untuk setiap massa resin (g). Stabilitas resin merupakan kemampuan ekstraktn untuk bertahan di dalam resin selama proses adsorpsi. Hasil perhitungan yang diperoleh ditunjukkan pada Tabel 2.

Dari Tabel 2 diatas dapat dilihat terjadi kenaikan kapasitas resin dengan meningkatnya perbandingan ekstraktan dan resin pada metode basah. Sedangkan pada metode kering secara umum juga terjadi kenaikan kapasitas resin kecuali pada perbandingan E : R = 2 : 8 dan 8 : 2. Hal ini mungkin dikarenakan jumlah ekstraktan yang terimpregnasi pada resin sedikit. Menurut penelitian yang dilakukan oleh Ibnu Khaldun [19] menyatakan bahwa dengan meningkatnya perbandingan ekstraktan/resin maka semakin meningkat pula kapasitas sorpsi resin. Dilihat dari hasil penelitian di atas secara umum semakin meningkat perbandingan ekstraktan : resin maka semakin kecil pula harga impregnasi resinnya kecuali pada perbandingan ekstraktan : resin = 2 : 8 untuk metode kering dan perbandingan ekstraktan : resin = 4 : 6 untuk metode basah. Hal ini mungkin dikarenakan pada perbandingan E : R = 2 : 8 untuk metode kering dan perbandingan E : R = 4 : 6 untuk metode basah resin belum terimpregnasi secara sempurna. Stabilitas resin juga semakin kecil dengan meningkatnya perbandingan ekstraktan dan resin kecuali untuk perbandingan E : R = 2 : 8 dan 8 : 2 untuk metode kering. Hal ini mungkin dikarenakan ekstraktan telah banyak yang menguap dan terlepas dari resin.

Berdasarkan hasil penelitian dapat ditentukan bahwa komposisi SIR yang efektif untuk pemisahan Zr dan Hf adalah perbandingan E : R = 5 : 5 untuk metode kering maupun metode basah. Hal ini dikarenakan pada perbandingan ini baik untuk metode kering maupun basah harga impregnasi resin, stabilitas resin dan kapasitas resinnya tetap. Pada perbandingan ekstraktan:resin 1:9, 2:8, 3:7 dan 4:6 mempunyai harga persen impregnasi resin dan harga persen stabilitas resin lebih besar daripada perbandingan ekstraktan : resin 5 : 5 tetapi mempunyai kapasitas sorpsi resinnya lebih kecil. Sedangkan pada perbandingan ekstraktan : resin 6:4, 7:3, 8:2 dan 9:1 meskipun mempunyai kapasitas sorpsi resin lebih besar daripada perbandingan ekstraktan : resin = 5:5 tetapi harga persen impregnasi resin dan persen stabilitas resin lebih kecil daripada perbandingan ekstraktan : resin 5:5. Oleh karena itu perbandingan ekstraktan:resin yang efektif untuk pemisahan Zr-Hf adalah perbandingan E:R = 5:5 untuk metode kering maupun metode basah. Untuk eksperimen selanjutnya digunakan SIR dengan perbandingan ekstraktan : resin = 5:5 untuk metode basah maupun metode kering. Penelitian yang dilakukan oleh Ibnu Khaldun [19] tentang analisis morfologi resin setelah impregnasi memakai SEM untuk menentukan perbandingan ekstraktan : resin yang efektif menyatakan bahwa perbandingan ekstraktan : resin yang efektif dalam SIR adalah 50/50 (% b/b). Hal ini dikarenakan pada perbandingan 50/50 (% b/b) ataupun 60/40 (% b/b) pori-pori resin XAD-16 tertutupi seluruhnya oleh ekstraktan. Namun demikian, pada perbandingan 60/40 (% b/b) permukaan resin menjadi lengket (*adhesive*) karena pori-pori resin tidak mampu menampung ekstraktan seluruhnya sehingga sebagian molekul ekstraktan teradsorpsi di permukaan resin. Selain itu stabilitas SIR dengan perbandingan 60/40 (% b/b) lebih rendah daripada perbandingan 50/50 (% b/b). Pada perbandingan 10/90 (% b/b) pori-pori resin XAD-16 belum mampu tertutupi secara keseluruhan [19].

Adsorpsi Zr-Hf

Setelah diketahui variasi komposisi SIR yang efektif yaitu variasi komposisi E:R = 5:5 untuk metode kering maupun metode basah. Langkah berikutnya yaitu pemisahan Zr dan Hf yang terdapat didalam umpan kristal ZOC yang telah dilarutkan dalam larutan H₂SO₄ 2 M dengan menggunakan SIR pada perbandingan ekstraktan: resin = 5:5. Proses adsorpsi ini dilakukan dengan berbagai variasi massa SIR untuk metode basah maupun metode kering dan menggunakan umpan dengan volume tetap yaitu 10 mL seperti pada Tabel 2 variasi SIR dengan umpan.

Dari hasil variasi massa SIR tersebut akan diperoleh filtrat dan endapan. Filtrat dianalisis dengan menggunakan XRF. Sedangkan endapan dielusi menggunakan H₂SO₄. Proses pemisahan Zr dan Hf dapat terjadi dengan menggunakan proses adsorpsi yaitu menggunakan SIR yang memiliki kemampuan untuk menjerap atau mengikat suatu unsur ke dalam SIR. Dilihat dari jari-jari atom Zr dan Hf, Zr memiliki jari-jari atom yang lebih kecil daripada Hf sehingga Zr dapat masuk ke dalam pori-pori resin. Berikut ini hasil analisis menggunakan XRF dengan berbagai variasi massa SIR untuk metode kering maupun metode basah.

Tabel 3. Konsentrasi Zr dan Hf dengan variasi berat SIR untuk metode kering.

Larutan	Metode Kering	
	Konsentrasi Zr (ppm)	Konsentrasi Hf (ppm)
Umpan (0 g SIR)	17627,96	417,02
A (1 g SIR)	16790,76	255,04
B (2 g SIR)	15881,69	212,07
C (3 g SIR)	14916,86	179,01
D (4 g SIR)	13949,36	169,09
E (5 g SIR)	12976,69	140,99

Tabel 4. Konsentrasi Zr dan Hf dengan variasi berat SIR untuk metode basah.

Larutan	Metode Basah	
	Konsentrasi Zr (ppm)	Konsentrasi Hf (ppm)
Umpan (0 g SIR)	17627,96	417,02
A (1 g SIR)	16846,05	303,65
B (2 g SIR)	16202,28	254,38
C (3 g SIR)	15133,20	201,37
D (4 g SIR)	14168,95	158,48
E (5 g SIR)	13190,41	131,94

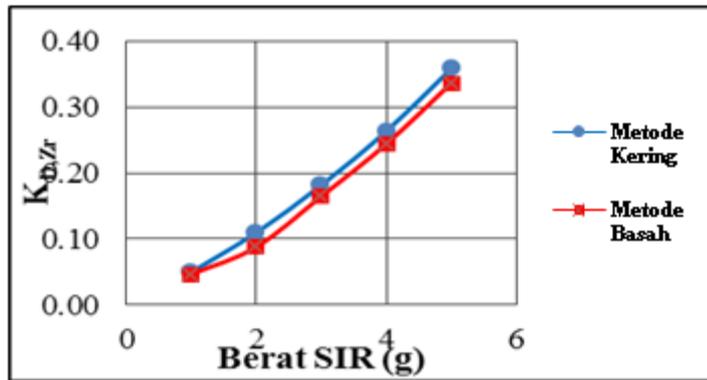
Kemudian ditentukan nilai koefisien distribusi (K_D), daya pisah (β) dan efisiensi (η) dari zirkonium dan hafnium untuk metode kering maupun metode basah seperti ditunjukkan pada Tabel 5 dan 6 berikut ini:

Tabel 5. Hasil perhitungan $K_{D,Zr}$, $K_{D,Hf}$, η_{Zr} , η_{Hf} dan β untuk metode kering.

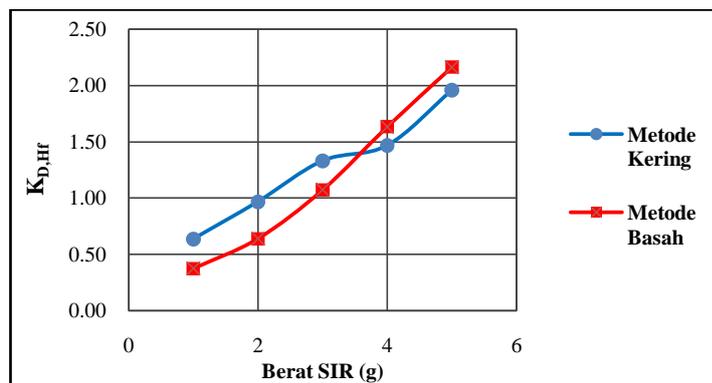
Lart	$K_{D,Zr}$	$K_{D,Hf}$	β	η_{Zr} (%)	η_{Hf} (%)
A	0,05	0,64	0,0785	4,75	38,84
B	0,11	0,97	0,1138	9,91	49,15
C	0,18	1,33	0,1367	15,38	57,07
D	0,26	1,47	0,1799	20,87	59,45
E	0,36	1,96	0,1831	26,39	66,19

Tabel 6. Hasil perhitungan $K_{D,Zr}$, $K_{D,Hf}$, η_{Zr} , η_{Hf} dan β untuk metode basah.

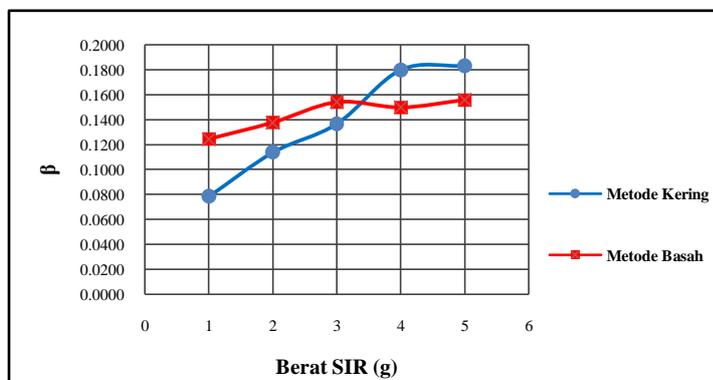
Lart.	$K_{D,Zr}$	$K_{D,Hf}$	β	η_{Zr} (%)	η_{Hf} (%)
A	0,05	0,37	0,1243	4,44	27,19
B	0,09	0,64	0,1376	8,09	39,00
C	0,16	1,07	0,1539	14,15	51,71
D	0,24	1,63	0,1496	19,62	62,00
E	0,34	2,16	0,1557	25,17	68,36



Gambar 1. Hubungan berat SIR (g) vs $K_{D,Zr}$.



Gambar 2. Hubungan berat SIR (g) vs $K_{D,Hf}$.

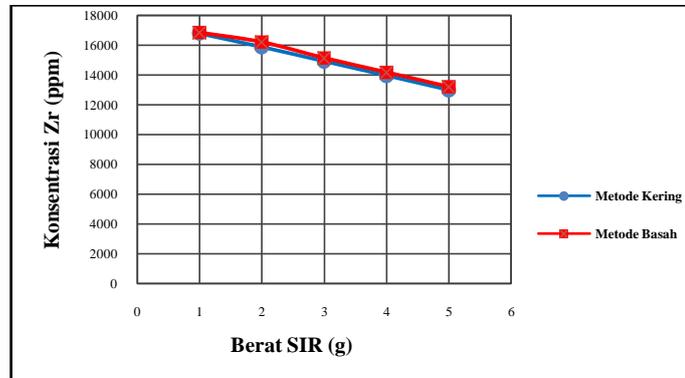


Gambar 3. Hubungan berat SIR (g) vs β .

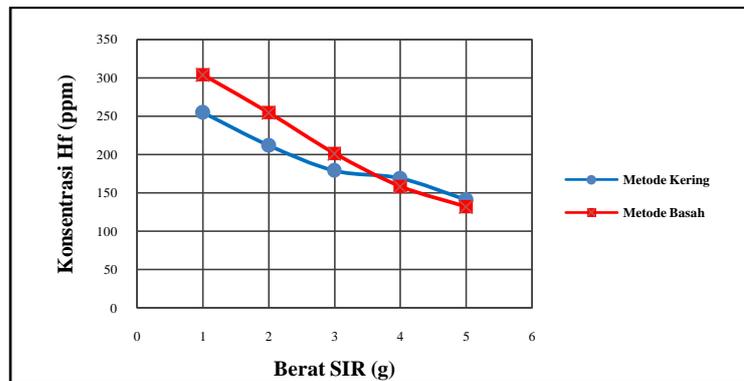
Berdasarkan hasil yang diperoleh seperti ditunjukkan diatas, dapat dilihat dengan semakin besarnya massa SIR yang digunakan dalam proses pemisahan Zr – Hf, maka harga $K_{D,Zr}$, $K_{D,Hf}$ dan daya pisah (β) akan semakin meningkat. Harga daya pisah (β) yang diperoleh kecil dikarenakan harga $K_{D,Hf}$ lebih besar daripada harga $K_{D,Zr}$. Berdasarkan Tabel 5 dan 6 diatas dapat diperoleh hasil bahwa kondisi optimum untuk pemisahan Zr-Hf yaitu dengan 5 g SIR dikarenakan pada massa SIR 5 g menghasilkan harga daya pisah yang paling tinggi.

Persamaan Kesetimbangan Adsorpsi Zr-Hf

Dalam penelitian dilakukan daya adsorpsi SIR terhadap zirkonium dengan menggunakan persamaan Langmuir dan persamaan Freundlich sebagai pendekatan untuk menggambarkan pola kesetimbangan adsorpsi ion Zr dan Hf dalam SIR. Berdasarkan Tabel 3 dan 4 dapat dibuat kurva hubungan antara berat SIR dengan konsentrasi Zr (ppm) dan konsentrasi Hf (ppm) seperti pada Gambar 4 dan 5 di bawah ini:



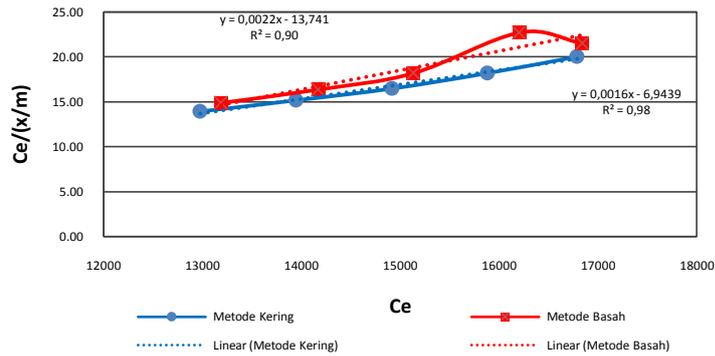
Gambar 4. Hubungan berat SIR (g) vs konsentrasi Zr (ppm).



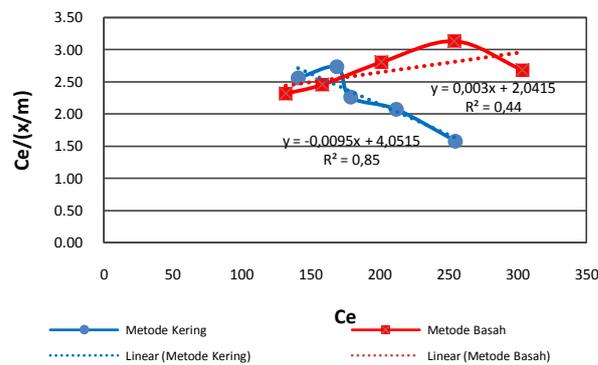
Gambar 5. Hubungan berat SIR (g) vs konsentrasi Hf (ppm).

Dilihat dari Gambar 4 serta Gambar 5, semakin besar berat SIR yang digunakan maka semakin menurun konsentrasi Zr dan Hf di dalam larutan setelah diadsorpsi. Sehingga semakin meningkat konsentrasi Zr dan Hf yang terjerap di dalam SIR.

Berdasarkan konsentrasi Zr dan Hf yang diperoleh dari variasi berat SIR pada Tabel 3 dan 4 di atas maka dapat ditentukan persamaannya. Untuk menentukan persamaan isoterm Langmuir dan Freundlich maka dihitung harga x/m , $C_e/(x/m)$. Hubungan antara nilai $C_e/(x/m)$ versus C_e diperoleh persamaan Langmuir yaitu $Y = 0,0016X - 6,9439$ dengan $R^2 = 0,98$ untuk metode kering dan $Y = 0,0022X - 13,741$ dengan $R^2 = 0,90$ untuk metode basah pada adsorpsi Zr, seperti ditunjukkan pada Gambar 6, sedangkan untuk adsorpsi Hf ditunjukkan pada Gambar 7, dengan persamaan Langmuir $Y = 0,0095X + 4,0515$ dengan $R^2 = 0,85$ untuk metode kering dan $Y = 0,003X + 2,0415$ dengan $R^2 = 0,44$ untuk metode basah. Demikian pula dari Tabel 3 dan 4 dapat dihitung nilai $\log C_e$ versus $\log (x/m)$ diperoleh persamaan Freundlich yaitu $Y = 0,4012X + 4,6241$ dengan $R^2 = 0,91$ untuk metode kering dan $Y = 0,7461X + 6,027$ dengan $R^2 = 0,71$ untuk metode basah pada adsorpsi Zr seperti terlihat pada Gambar 8. Sedangkan pada Gambar 9, dengan persamaan $Y = 1,865X - 2,3077$ dengan $R^2 = 0,96$ untuk metode kering, dan $Y = 0,7407X + 0,1722$ dengan $R^2 = 0,91$ untuk metode basah pada adsorpsi hafnium.

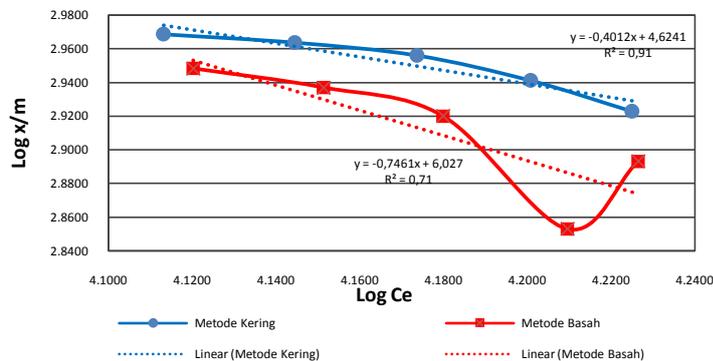


Gambar 6. Kurva adsorpsi isoterm Langmuir: hubungan antara Ce terhadap Ce/(x/m) pada adsorpsi Zr.

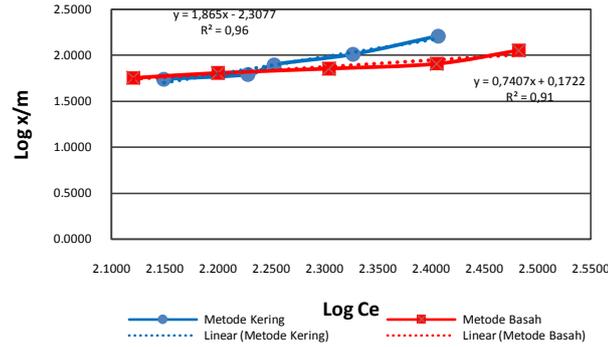


Gambar 7. Kurva adsorpsi isoterm Langmuir: hubungan antara Ce terhadap Ce/(x/m) pada adsorpsi Hf.

Gambar 6 dan 7 di atas menunjukkan kurva isoterm Langmuir untuk ion zirkonium dan ion hafnium dengan metode kering maupun metode basah. Dari kurva isoterm tersebut, dapat dilihat bahwa nilai koefisien korelasi (R^2) dari persamaan kesetimbangan adsorpsi Langmuir adalah 0,98 untuk ion logam Zr dengan metode kering dan 0,90 untuk ion logam Zr dengan metode basah. Sedangkan untuk ion logam Hf nilai koefisien korelasi (R^2) dari persamaan kesetimbangan adsorpsi Langmuir adalah 0,85 untuk ion logam Hf dengan metode kering dan 0,44 untuk ion logam Hf dengan metode basah. Sehingga adsorpsi logam zirkonium mendekati model isoterm Langmuir dikarenakan harga R^2 logam zirkonium lebih besar daripada harga R^2 logam hafnium.



Gambar 8. Kurva adsorpsi isoterm Freundlich: hubungan antara log Ce terhadap log (x/m) pada adsorpsi Zr.

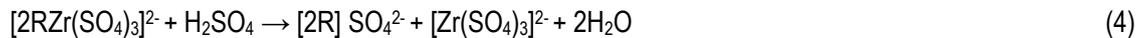


Gambar 9. Kurva adsorpsi isoterm Freundlich: hubungan antara log Ce terhadap log (x/m) pada adsorpsi Hf.

Sedangkan untuk kurva isoterm Freundlich dapat dilihat pada Gambar 8 dan 9 di atas. Dari Gambar kurva tersebut, dapat dilihat bahwa nilai koefisien korelasi (R^2) dari persamaan kesetimbangan adsorpsi Freundlich adalah 0,91 untuk ion logam Zr dengan metode kering dan 0,71 untuk ion logam Zr dengan metode basah. Sedangkan untuk ion logam Hf nilai koefisien korelasi (R^2) dari persamaan kesetimbangan adsorpsi Freundlich adalah 0,96 untuk ion logam Hf dengan metode kering dan 0,91 untuk ion logam Hf dengan metode basah. Sehingga adsorpsi logam hafnium mendekati model isoterm Freundlich dikarenakan harga R^2 logam hafnium lebih besar daripada harga R^2 logam zirkonium dan juga mendekati 1.

Desorpsi Zr-Hf

Proses desorpsi terjadi apabila ion bermuatan yang terikat pada SIR dari larutan digantikan oleh ion yang bermuatan sama dari eluen. Berdasarkan penelitian yang dilakukan persamaan reaksi yang terjadi pada proses desorpsi adalah sebagai berikut:



Dalam kolom terjadi pertukaran ion antara fasa diam yang berupa Zr yang telah terjerap oleh SIR dengan fasa gerak. Eluen yang digunakan dalam penelitian ini adalah H₂SO₄. Eluen tersebut digunakan untuk mengelusi Zr yang telah terjerap didalam SIR.

Percobaan selanjutnya yaitu melakukan proses desorpsi dengan menggunakan berbagai variasi konsentrasi H₂SO₄ (0,5 M; 1,0 M; 1,5 M; dan 2,0 M) dan menggunakan 1 g SIR. Diperoleh hasil seperti ditampilkan pada Tabel 7 dan 8.

Berdasarkan Tabel 7 dan 8 di bawah, pada konsentrasi H₂SO₄ 2 M diperoleh hasil desorpsi efisiensi Zr yang paling besar dibandingkan dengan konsentrasi 0,5 M; 1,0 M dan 1,5 M dan kadar Hf dalam eluen yang keluar tidak terdeteksi baik dengan metode kering maupun basah. Sehingga hasil desorpsi Zr yang efektif diperoleh dengan menggunakan konsentrasi H₂SO₄ 2 M.

Tabel 7. Konsentrasi Zr dan Hf dengan variasi konsentrasi H₂SO₄ untuk metode kering.

Larutan	Metode Kering			
	Konsentrasi Zr (ppm)	Konsentrasi Hf (ppm)	η_{Zr} (%)	η_{Hf} (%)
Umpan	12343,95	1514,54	-	-
0,5 M	1077,62	246,78	8,73	16,29
1,0 M	1123,26	-	9,10	-
1,5 M	1146,98	-	9,29	-
2,0 M	1166,10	-	9,45	-

Tabel 8. Konsentrasi Zr dan Hf dengan variasi konsentrasi H₂SO₄ untuk metode basah.

Larutan	Metode Basah			
	Konsentrasi Zr (ppm)	Konsentrasi Hf (ppm)	η Zr (%)	η Hf (%)
Umpan	12343,95	1514,54	-	-
0,5 M	1116,05	-	9,04	-
1,0 M	1209,24	-	9,80	-
1,5 M	1220,52	-	9,89	-
2,0 M	1223,95	-	9,91	-

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian pemisahan zirkonium (Zr) dan hafnium (Hf) memakai campuran solven TBP-D2EHPA dan resin amberlite XAD-16 diperoleh hasil sebagai berikut: komposisi SIR dengan ekstrak yang paling efektif untuk pemisahan Zr-Hf yaitu perbandingan E : R = 5 : 5 untuk metode kering maupun metode basah. Sedangkan perbandingan umpan dengan SIR = 10 mL : 5 g diperoleh nilai faktor pisah (β) = 0,1831; efisiensi η Zr = 26,39% serta η Hf = 66,19% untuk metode kering dan β = 0,1557 ; η Zr = 25,17% serta η Hf = 68,36% untuk metode basah. Persamaan kesetimbangan untuk Zr mendekati model kesetimbangan Langmuir sedangkan persamaan kesetimbangan untuk Hf mendekati model kesetimbangan Freundlich. Hasil desorpsi Zr yang paling efektif pada konsentrasi 2 M H₂SO₄ baik menggunakan metode basah maupun kering.

UCAPAN TERIMA KASIH

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada manajemen PSTA-BATAN yang telah memberi dana dan fasilitas untuk penelitian, dan juga kepada Sdr. Bambang EHB, Sdr. Purwoto dan Sdri. Suprihati yang telah banyak membantu dalam pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] J. Cristina, Amaral, Laura. "Study of the Separation of Zirconium and Hafnium From Nitric Solution by Solvent Extraction", *International Nuclear Atlantic Conference – INAC*, Brazil (24-29 November 2013), ISBN 978-85-99141-05-2.
- [2] E.C.B. FelipeL, H.G. Phalharel, Ladeira. "Separation of Zirconium From Hafnium by Ion Exchange", *International Nuclear Atlantic Conference – INAC*, Brazil (24-29 November 2013), ISBN 978-85-99141-05-2.
- [3] X.W. Zhou, and C.H. Tang., "Current Status and Future Development of Coated Fuel Particles for High Suhue Gas-Cooled Reactor", *Progress in Nuclear Energy*, XXX, 1-7 (2010).
- [4] D. Biyantoro dan Muhadi, "Kajian Pemisahan Zr-Hf Dengan Proses Ekstraksi Cair-Cair", *Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Iptek Nuklir*, PTAPB-BATAN, Yogyakarta; 189-198 (2010).
- [5] E. Susiantini, M. Setyadji, "Pemisahan Zr-Hf dalam Asam Sulfat dengan Resin Penukar Anion", *J. Tek. Bhn. Nukl.*, 67-78 (2012).
- [6] D. Biyantoro, M.V. Purwani, "Optimasi Pemisahan Zr – Hf dengan Cara Ekstraksi Memakai Solven TOPO", *J. Tek. Bhn. Nukl.*, Vol 9. No. 1, 1-54 (2013).
- [7] K.V. Sahira, "Matrix Studies on Solvent Extraction of Zirconium and Hafnium from Loaded Solvent Obtained from Scrub Raffinate", *International Journal of Engineering Science Invention*, Volume 2, 123-146 (2013).
- [8] D.J. Westhuizen, Separation of Zirconium and Hafnium via Solvent Extraction. *Dissertation. Petchefstroom Campus of the Norst-West University* (2010).

- [9] W.S. Gde Pandhe, Migrasi Zirkonium dan Hafnium pada Tumpukan Resin Anion dalam Rangka Simulasi Pemisahannya Dengan Kromatografi Anular. *Tesis. Jurusan Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada, (2012)*
- [10] X.J. Yang, C. Pin, and A.G. Fane, "Separation of Hafnium from Zirconium by Extraction Chromatography with Liquid Anionic Exchangers", *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 37, 171-179 (1999).
- [11] K.T. Basuki, Biyantoro. "Kinetika Reaksi Pemisahan Zr-Hf pada Ekstraksi Cair-Cair dalam Media Asam Nitrat", *Jurnal Teknologi Bahan Nuklir*, Vol. 7 No. 1. 44-55 (2011).
- [12] L. Poriel, A.F. Reguillon, S.P. Rostaing, and M. Lemaire, "Zirconium and Hafnium, Part 1. Liquid/Liquid Extraction in Hydrochloric Acid Aqueous Solution with Aliquat 336", *Separation Science and Technology*, 41 1927-1940 (2006).
- [13] A. Sadigzadeh, S. Chehrena, H. Shokri, "Solvent Extraction of Zirconium from Nitric-Hydrochloric Acid Solution Using TBP", *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 3-3, Teheran, 20-26 (2009).
- [14] R. Banda, H.Y. Lee, and M.S. Lee, "Separation of Zr from Hf in Hydrochloric Acid Solution Using Amine-Based Extractants", Republic of Korea, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 9652-9660 (2012).
- [15] F.S. Gharehbagh, S.M. Ali Mousavian, "Hydrodynamic Characterization of Mixer Settlers", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineer*, Vol. 40, 302-312 (2009).
- [16] L.E. Noronha, G.S. Kamble, S.S. Kolekar, M.A. Anuse, "Solvent Extraction Separation of Zirconium (IV) with 2-Octylaminopyridine from Succinate Media-Analysis of Real Samples", *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 20, 252-258 (2013).
- [17] L. Wang, H. Lee, and M. Lee, "Solvent Extraction Separation of Zr and Hf from Nitric Acid Solutions by PC 88A and Its Mixture with Other Extractants", *Metal and Materials International*, Volume 21, 166-172 (2015).
- [18] M. Rezaee, Y. Yamini, A. Khanci, "Extraction and Separation of Zirconium from Hafnium Using a New Solvent Microextraction technique", *Journal of the Iranian, Chemical Society*, Volume 9, 67-74 (2012).
- [19] I. Khaldun, Buchari, M.B. Amran, A. Sulaeman, "Pengaruh Komposisi Asam Bis(2-Etilheksil) Fosfat dan Tributyl Fosfat (TBP) dalam Resin Amberlite XAD-16 terhadap Sorpsi La(III), Nd(III) dan Gd(III)", *Jurnal Matematika dan Sains*, Vol.14 No. 1, 20-26 (2009).