

PEMISAHAN ZIRKONIUM DAN HAFNIUM DENGAN METODE SIR (SOLVENT IMPREGNATED RESINS)

Nofriady Aziz¹, Noor Anis Kundari¹, Dwi Biyantoro²

1) Sekolah Tinggi Teknologi Nuklir

2) Pusat Sains dan Teknologi Akselerator – BATAN², Kawasan BATAN Yogyakarta
nooraniskundari@gmail.com

ABSTRAK

PEMISAHAN ZIRKONIUM DAN HAFNIUM DENGAN METODE SIR (GABUNGAN ADSORPSI DAN DESORPSI PENUKAR ION). Kehadiran hafnium di tingkat yang lebih tinggi dari 100 mg/kg membuat zirkonium tidak cocok digunakan sebagai kelongsong di dalam reaktor nuklir, dikarenakan hafnium memiliki tampang lintang serapan neutron yang tinggi dan dapat menghambat berlangsungnya reaksi fisi. Tujuan penelitian ini untuk memisahkan Zr - Hf dengan menggunakan metode SIR yaitu memasukkan ekstraktn ke dalam resin polimer. Ekstraktan yang digunakan yaitu TBP dan D2EHPA, resin yang digunakan yaitu XAD – 7, dan umpan digunakan yaitu Zirkonium Basic Sulfat (ZBS). Penelitian ini dilakukan variasi komposisi SIR, optimasi proses adsorpsi dan desorpsi serta penentuan persamaan kesetimbangan yang terjadi di dalam adsorpsi SIR. Berdasarkan hasil perhitungan, diperoleh hasil komposisi SIR yang paling efektif untuk pemisahan Zr – Hf yaitu 5 : 5 untuk metode kering dan 7 : 3 untuk 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 yaitu 10 mL : 1,5 g (1 : 1,5) dengan daya pisah 30,12; efisiensi pemisahan Zr 31,47% serta efisiensi pemisahan 42,06 Hf %.

Kata kunci : SIR, Zr, Hf, adsorpsi, dan desorpsi

ABSTRACT

SEPARATION OF ZIRKONIUM AND HAFNIUM WITH SIR METHOD'S (ADSORPTION AND DESORPTION ION EXCHANGE). *Prencence of hafnium in more level than 100 mg/kg make zirconium can't be used as a cladding in nuclear reactor, because hafnium have high cross section adsorption and can ihibite fission reaction. This objective research is separation Zr – Hf using SIR method's that is ekstraktn impregnated to polimer resin. Extractants used are TBP and D2EHPA, resin used is XAD – 7, and feed used is Zirconium Basic Sulphate (ZBS). In this research is done variation compotition SIR, optimization process adsorption and desorption SIR and determining equation model of obey in adsorption SIR. The result can be obtained composition SIR the most effective for separation Zr – Hf is 5 : 5 for dry method's and 7 : 3 for wet metode's, model of equation for Zr nearly obey the Langmuir model, model of equation for Hf nearly obey the Freundlich model and adsorption result the most effective is comparation feed : SIR yaitu 10 mL : 1. g (1 : 1.) with separation factor 30.12 ; separation efficiency Zr 31.47 % and separation efficiency Hf 42.06%.*
Key words : SIR, Zr, Hf, adsorption, and desorption

PENDAHULUAN

Zirkonium dan hafnium adalah dua logam yang penting bagi industri nuklir. Logam zirkonium hampir seluruhnya digunakan untuk kelongsong elemen bahan bakar uranium di dalam pembangkit listrik tenaga nuklir dan hafnium digunakan dalam bahan batang kendali di reaktor nuklir. Hafnium terdapat di semua bijih zirkonium yang pada umumnya

berada dalam kisaran 2 sampai 3%. Namun, untuk aplikasi industri nuklir dibutuhkan zirkonium yang sangat murni. Kehadiran hafnium di tingkat yang lebih tinggi dari 100 mg/kg membuat zirkonium tidak cocok digunakan sebagai kelongsong di dalam reaktor nuklir, dikarenakan hafnium memiliki tampang lintang serapan neutron yang tinggi.

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 115 barn. 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.^[1]

Pemisahan unsur Zr-Hf biasanya dikerjakan dengan ekstraksi pelarut atau penukar ion. Namun, teknik ekstraksi pelarut dan penukar ion memiliki beberapa keterbatasan. Ekstraksi pelarut membutuhkan banyak tahap ekstraksi dan ekstraksi balik untuk mendapatkan pemisahan optimum, waktu prosesnya lama, mudah terjadi kehilangan ekstraktan, dan pemisahan antar fasa sulit terjadi.

Limbah cair yang dihasilkan dari ekstraksi pelarut dapat menimbulkan polusi lingkungan. Namun demikian, metode ini memiliki keunggulan yaitu banyak pilihan ekstraktan yang dapat digunakan dan selektif terhadap unsur – unsur tertentu. Keterbatasan resin penukar ion yaitu selektifitas pemisahan dan kapasitas serapannya rendah, relatif lebih mahal karena laju transfer ion logam sangat lambat sehingga membutuhkan waktu yang lama dan membutuhkan peralatan yang besar. Meskipun demikian, proses pemisahan fasa mudah dilakukan dan tidak terjadi kehilangan ekstraktan selama pemisahan berlangsung. Untuk mengatasi tingginya biaya operasional, dengan memanfaatkan beberapa kelebihan metode ekstraksi pelarut dan penukar ion, maka pada tahun 1971, Warshawsky 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).

Konsep SIR adalah memasukkan reagen ekstraktan ke dalam resin polimer berpori makro yang tidak memiliki gugus fungsional pengekstraksi. Ekstraktan yang digunakan dalam penelitian ini bertujuan untuk mengetahui adanya efek sinergis atau antagonis

dan memperbaiki faktor pemisahan antara ion - ion logam tersebut.^[2] SIR diaplikasikan dalam banyak proses pemisahan padatan-cairan, aplikasi analitis, dan proses *recovery*.

Pemisahan dengan metode SIR ini telah dilakukan untuk logam tanah jarang di negara lain dikarenakan sebagian besar unsur tanah jarang tersebut seperti Nd, La atau Ce memiliki sifat fisika dan kimia yang mirip.

Penelitian ini bertujuan untuk memisahkan Zr dan Hf menggunakan metode SIR menggunakan asam di-(2-etilheksil) fosfat (D2EHPA) dan tributil fosfat (TBP) sebagai ekstraktannya dan Amberlite XAD-7 sebagai polimer pendukung. Namun, belum banyak dilakukan penelitian yang berkenaan dengan pemisahan Zr-Hf menggunakan metode SIR ini, akan tetapi ada yang berbeda dalam penelitian ini yaitu peneliti akan mencari SIR optimum untuk pemisahan Zr dan Hf. Optimasi berarti bahwa berapa banyak komposisi SIR yang dibutuhkan untuk pemisahan zirkonium dan hafnium dalam rangka untuk memperoleh hafnium setelah pemisahan tidak lebih dari 100 ppm.

Pemodelan matematika pada proses pemisahan ini memungkinkan untuk mengevaluasi kondisi optimum kondisi dan parameter penting lainnya dari proses ini yang mempengaruhi efisiensi pemisahan.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mewakili model mikroskopis dan parameter lainnya. Data variasi SIR kemudian dimasukkan ke persamaan Langmuir atau Freundlich untuk memperoleh parameter komponen keseimbangan tunggal yaitu hubungan antara variasi komposisi SIR dan konsentrasi zirkonium dan hafnium.

TEORI

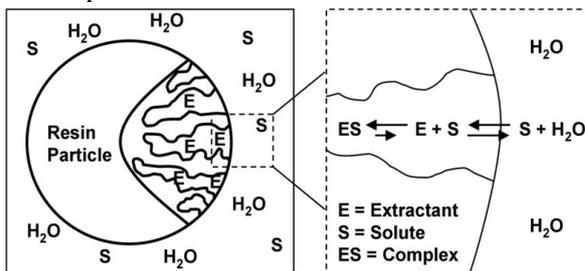
Pengaruh Komposisi SIR

Berdasarkan hasil penelitian Ibnu Khaldun^[3], untuk pemisahan logam tanah jarang dengan metode SIR menyatakan bahwa kapasitas sorpsi resin Amberlite XAD-16 terhadap beberapa ekstraktan menunjukkan bahwa dengan meningkatnya perbandingan ekstraktan / resin meningkat pula kapasitas sorpsi resin sampai mencapai optimum. Kemampuan resin XAD-16 untuk sorpsi molekul TBP lebih besar daripada untuk campuran D2EHPA / TBP dan molekul

D2EHPA. Hal ini mungkin disebabkan oleh ukuran molekul TBP lebih kecil dari pada molekul D2EHPA. Selain itu molekul TBP bersifat lebih non-polar dibandingkan dengan D2EHPA, sehingga lebih mudah berinteraksi dengan molekul XAD-16 yang bersifat non-polar. Serapan campuran molekul D2EHPA / TBP (3 : 1) juga lebih besar dari pada serapan D2EHPA, karena pada saat impregnasi molekul TBP terlebih dahulu mengisi pori - pori resin dan selanjutnya diikuti oleh molekul D2EHPA.

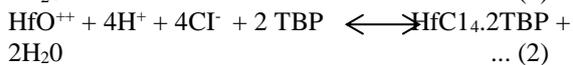
Mekanisme SIR

Untuk dapat melihat mekanisme pemisahan yang terjadi di dalam SIR dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Mekanisme Pemisahan Solute di dalam SIR

Kristal ZrO₂ dilarutkan dalam asam klorida dan diekstraksi dengan TBP – kerosen. Pada kondisi tertentu hafnium akan ada dalam fasa air sedangkan zirkonium akan terambil dalam fasa organik. Di dalam fasa organik zirkonium akan membentuk zirkonil klorid tributyl fosfat.



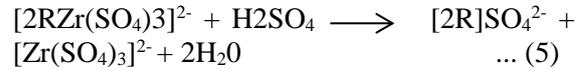
Adsorpsi Zr oleh resin di dalam SIR dapat terjadi apabila terbentuk kompleks Zr-resin sebagai [Zr(SO₄)₃]²⁻ dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



Persamaan (4) menunjukkan kemungkinan terbentuknya [2R]Hf(SO₄)₃²⁻ pada persamaan jauh lebih sedikit dari pada [2R]Zr(SO₄)₃²⁻. Hal ini dikarenakan Zr yang berikatan TBP – kerosen di dalam resin jauh lebih banyak seperti pada Gambar 1.

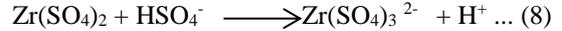
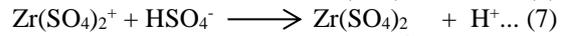
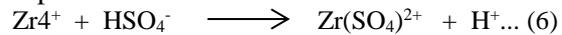
Pemisahan Zr - Hf menggunakan kolom penukar ion didasarkan pada proses desorpsi ion Zr pada resin yang ada di dalam SIR. Desorpsi terjadi ketika ion bermuatan dari larutan yang

terikat pada resin digantikan oleh ion yang bermuatan sama dari eluen. 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 resin fasa gerak. Setiap zirkonium yang tidak membentuk kompleks tidak akan berinteraksi dengan gugus aktif resin sehingga akan terelusi bersama - sama dengan pengotor. Eluen hasil proses ini dianalisis dengan XRF untuk menganalisis kadar zirkonium yang tertangkap dalam eluen sehingga diketahui kadar Zr dalam larutan.

Asam sulfat (H₂SO₄) merupakan eluen yang digunakan di dalam penukar ion untuk mengelusi Zr yang terjerap di dalam SIR dan asam mineral yang kuat serta dapat larut di dalam air pada semua konsentrasi. Pembentukan kompleks Zr - sulfat dalam penelitian ini juga menggunakan H₂SO₄. Konstanta kestabilan reaksi Zr dengan H₂SO₄ bergantung pada keasamannya. Reaksi pembentukan Zr kompleks dengan H₂SO₄ seperti di bawah ini:



Kompleks yang stabil adalah kompleks yang sedikit kecenderungannya untuk terurai kembali menjadi ion-ionnya. Apabila konsentrasi H₂SO₄ tinggi maka letak kesetimbangan reaksi (5) ada di sebelah kiri, jadi kompleks Zr sebagian besar berupa Zr(SO₄)₂ yang tidak bermuatan atau netral. Apabila konsentrasi H₂SO₄ rendah maka letak kesetimbangan reaksi (5) ada di sebelah kanan, jadi kompleks Zr sebagian besar berupa [Zr(SO₄)₃]²⁻ yang bermuatan negatif.^[4]

Efisiensi Pemisahan dan Koefisien Distribusi

SIR ini memiliki kemampuan untuk mengikat atau menjerap zirkonium sehingga zirkonium akan terperangkap di dalam SIR. Hal ini dikarenakan SIR memiliki kemampuan untuk menjerap zirkonium di dalam SIR. Selain itu pada pemisahan hafnium dari zirkonium menggunakan persamaan koefisien distribusi. Adapun persamaan koefisien distribusi tersebut yaitu :

$$K = C_s / C_m \quad \dots (9)$$

dengan C_s adalah konsentrasi solut dalam fase padatan dan C_m adalah konsentrasi solut dalam fase cairan dengan SIR diharapkan meningkatkan afinitas adsorben terhadap Zr sehingga kemampuan menyerap Zr meningkat. Hal ini disebabkan oleh adanya solven yang selektif terhadap Zr yang terdapat di dalam adsorben. Oleh karena itu Zr - Hf dapat terpisah dengan lebih baik. Penentuan daya pisah dan efisiensi pemisahan yaitu menggunakan Persamaan 10 dan Persamaan 11 yaitu :

$$\beta = \frac{K_{Zr}}{K_{Hf}} \quad \dots(10)$$

$$\eta = \frac{\text{jumlah zat yang terjerap}}{\text{jumlah zat mula-mula}} \quad \dots(11)$$

dengan β adalah daya pisah, K_{Zr} adalah koefisien distribusi Zr, K_{Hf} adalah koefisien distribusi Hf dan η adalah efisiensi pemisahan. Untuk memperoleh SIR yang baik perlu dilakukan variasi komposisi dan jenis solven.

Persamaan Kesetimbangan

Melalui penelitian ini akan dipaparkan daya adsorpsi SIR terhadap zirkonium dengan menggunakan persamaan Langmuir dan persamaan Freundlich untuk menggambarkan perilaku kesetimbangan adsorpsi ion Zr dan Hf dalam SIR.

a. Persamaan Freundlich

Adsorpsi zat terlarut (dari suatu larutan) pada padatan adsorben merupakan hal yang penting. Pendekatan isoterm adsorpsi yang cukup memuaskan dijelaskan oleh H. Freundlich. Menurut Freundlich, jika y adalah berat zat terlarut per gram adsorben dan c adalah konsentrasi zat terlarut dalam larutan. Dari konsep tersebut dapat diturunkan persamaan sebagai berikut :

Secara empiris isoterm Freundlich dinyatakan dengan persamaan 12.

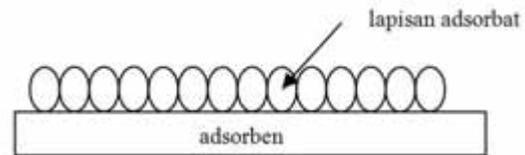
$$\ln Q = \ln K_f + (\ln C_e)/n \quad \dots(12)$$

Q adalah jumlah ion logam teradsorpsi (mmol/mg), C_e adalah konsentrasi Zr (IV) pada saat kesetimbangan (mmol/mL), n adalah konstanta Freundlich, K_f adalah konstanta menunjukkan afinitas adsorpsi adsorben terhadap adsorbat.

b. Persamaan Langmuir

Pada tahun 1918, Langmuir menurunkan teori isoterm adsorpsi dengan menggunakan model sederhana berupa padatan

yang mengadsorpsi gas pada permukaannya. Model ini mendefinisikan bahwa kapasitas adsorpsi maksimum terjadi akibat adanya lapisan tunggal (*monolayer*) adsorbat di permukaan adsorben.



Gambar 2. Ilustrasi Adsorpsi dengan Persamaan Langmuir

Model isoterm adsorpsi Langmuir dinyatakan dengan persamaan 20.

$$\frac{c}{m} = \frac{1}{b}K + \frac{1}{b}C \quad \dots(13)$$

C adalah konsentrasi kesetimbangan, m adalah jumlah zat teradsorpsi per massa adsorben (g), b adalah kapasitas adsorpsi dan K adalah kesetimbangan adsorpsi. Dari kurva linear hubungan C/m versus C maka dapat ditentukan nilai b dari kemiringan (slope) dan K dari intersep kurva.

Analisis XRF

Spektrometri *X-Ray Fluorescence* (XRF) adalah suatu metode analisis berdasarkan pengukuran tenaga dan intensitas sinar - X suatu unsur di dalam cuplikan hasil eksitasi sumber radioisotop. Spektrometer XRF didasarkan pada lepasnya elektron bagian dalam dari atom akibat dikenai sumber radiasi dan pengukuran intensitas pendar sinar-X karakteristik yang dipancarkan oleh atom unsur dalam sampel. Metode ini tidak merusak bahan yang dianalisis baik dari segi fisik maupun kimiawi sehingga sampel dapat digunakan untuk analisis berikutnya.

Metode analisis yang digunakan dengan XRF ini adalah metode kalibrasi standar yang pada prinsipnya garis spektra unsur di dalam cuplikan diinterpolasikan ke dalam kurva kalibrasi standar yang dibuat antara intensitas garis spektra unsur yang sama terhadap konsentrasi (standar).^[5]

Persamaan garis kurva standar yang digunakan adalah:

$$Y = aX + b \quad \dots(14)$$

Keterangan:

Y = cacah persekon

X = konsentrasi unsur

TATA KERJA

Lokasi dan Waktu Penelitian

Pembuatan SIR, adsorpsi, dan desorpsi untuk pemisahan Zr – Hf dilakukan di Laboratorium Bidang Teknologi Proses Pusat Sains dan Teknologi Akselerator. Penelitian dilaksanakan dalam jangka waktu sekitar 4 (empat) bulan yakni dari tanggal 1 Maret sampai 20 Juni 2014.

Alat Penelitian

Alat yang akan digunakan dalam penelitian ini yaitu gelas beker 25 mL, 50 mL, dan 100 mL, batang Pengaduk, alat analisis XRF, oven, erlenmeyer 75 mL dan 250 mL, magnetik stirer, hot plate, labu ukur, botol plastik, alat XRF dan perangkatnya, tempat sampel untuk analisis XRF, buret 25 mL, bulpet, gelas ukur 100 mL, pipet ukur 5 mL, pipet volume 5 ml, cawan porselein, neraca analitik, kertas saring, corong gelas.

Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini yaitu TBP ($M_r = 266 \text{ g/mL}$, kadar 98%, dan $\rho = 0,979 \text{ g/mL}$), D2EHPA ($M_r = 322,43 \text{ g/mL}$, kadar 95%, dan $\rho = 0,98 \text{ g/mL}$), Zirconium Basic Sulfat (ZBS), Aquadest, Resin XAD – 7, HNO_3 2M, NaOH 2M, H_2SO_4 97%, aseton, Indikator pH, glass wool.

Prosedur Penelitian

Pemurnian Resin XAD - 7

Proses diawali dengan mengaktifkan XAD – 7 yaitu sebanyak 50 g XAD – 7 direndam HNO_3 2 M selama 2 jam kemudian disaring. Kemudian direndam lagi dengan NaOH 2 M selama 2 jam kemudian disaring. Setelah itu dibilas dengan aquades hingga netral, direndam dengan aseton selama 2 jam, dan dikeringkan dengan oven selama 50°C .

Proses Variasi Komposisi SIR

Larutan D2EHPA dan TBP yang telah disiapkan dengan perbandingan (3 : 1) yaitu D2EHPA sebanyak 60 mL dan TBP sebanyak 20 mL, kemudian dilakukan pencampuran hingga homogen.

Impregnasi Resin

a. Metode Basah

Sebanyak 2,5 g solven (ekstraktan) ditambah aseton 12,5 mL lalu ditambah 2,5 g resin (50% / 50%) diaduk dengan kecepatan 6' pada suhu kamar selama 2 jam. Lalu disaring dicuci air bebas mineral dikeringkan dalam oven 50°C selama 24 jam. Kemudian dilakukan untuk perbandingan (10% / 90%), (30% / 70%), (70% / 30%), (90% / 10%).

b. Metode Kering

Sebanyak 2,5 g solven (ekstraktan) ditambah aseton 12,5 mL lalu ditambah 2,5 g resin (50% / 50%) diaduk dengan kecepatan 6' pada suhu kamar selama 2 jam. Lalu disaring dicuci air bebas mineral dikeringkan dalam oven 50°C selama 24 jam. Kemudian dilakukan untuk perbandingan (10% / 90%), (30% / 70%), (70% / 30%), (90% / 10%).^[6]

Pembuatan Kurva Larutan Standar Zirkonium dan Hafnium

Larutan standar Zr dibuat sebanyak 100.000 ppm dibuat dengan melarutkan sebanyak 35,72 g serbuk $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ hingga volume 100 mL. Berdasarkan larutan ini kemudian diencerkan menjadi sebanyak 80.000 ppm, 60.000 ppm, 40.000 ppm, 20.000 ppm, 10.000 ppm, 5.000 ppm, dan 1.000 ppm. Larutan Hf 1000 ppm juga diencerkan menjadi 500 ppm, 400 ppm, 300 ppm, 200 ppm, 100 ppm, dan 50 ppm.

Penentuan Optimasi Adsorpsi Zr - Hf

Variasi SIR dibuat dengan perbandingan tertentu dengan jumlah umpan tetap yaitu sebanyak 10 mL seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Variasi SIR dengan umpan

| Larutan | SIR | Umpan |
|---------|--------|-------|
| Umpan | 0 | 10 mL |
| A | 0,25 g | 10 mL |
| B | 0,5 g | 10 mL |
| C | 0,75 g | 10 mL |
| D | 1 g | 10 mL |
| E | 1,5 g | 10 mL |

Pada masing – masing variasi SIR kemudian dicampurkan dengan umpan dengan jumlah volume tetap pada suhu kamar pada tekanan atmosfer diaduk pada kecepatan 6' pada *hot plate* selama 30 menit. Hasil campuran dibiarkan selama 30 menit untuk kemudian dipisahkan dengan kertas saring. Filtrat (beningan) kemudian dianalisis menggunakan XRF. Setelah diperoleh hasil yang optimum

yaitu perbandingan 1,5 g SIR : 10 mL umpan, hasil filtrat dimasukkan lagi ke dalam SIR yang baru untuk dipisahkan lagi yang dilakukan sampai 3 kali pemisahan ke dalam SIR yang baru.

Cara Kerja Adsorpsi Zr – Hf

Setelah diperoleh hasil yang optimum yaitu perbandingan 1,5 g SIR : 10 mL umpan. Sebanyak 3 g SIR dimasukkan ke dalam kolom dan dimasukkan larutan umpan sebanyak 20 mL. Kolom yang digunakan yaitu buret yang telah diisi *glass wool*. Pencampuran dibiarkan selama 2 malam, hasil filtrat dimasukkan lagi ke dalam SIR yang baru untuk dipisahkan lagi yang dilakukan sampai 3 kali pemisahan ke dalam SIR yang baru. Setiap kali pemisahan, hasil filtrat diambil sebanyak 5 mL untuk di analisis menggunakan XRF.

Cara Kerja Desorpsi Zr – Hf

Padatan SIR yang telah diadsorpsi dielusikan menggunakan H₂SO₄ dengan kecepatan 0,05 tetes / detik. Penampungan dilakukan menggunakan botol plastik, setiap penampungan sebanyak 10 mL kemudian botolnya diganti.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Variasi Komposisi SIR

Hasil penelitian variasi komposisi SIR ditunjukkan pada tabel 2.

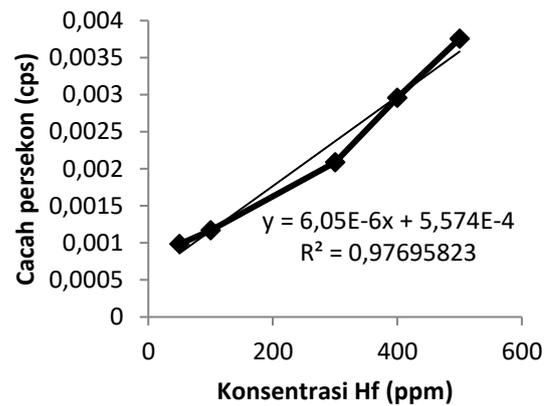
Tabel 2. Variasi Komposisi SIR

| Ekstraktan : Resin (E:R) | Berat | | | |
|--------------------------------|------------|-------|------------------------------|-------|
| | Berat Awal | | Berat Setelah Dikeringkan | |
| | Kering | Basah | Kering | Basah |
| 1 : 9 | 4,5 | 4,5 | 3,16 | 3,91 |
| 3 : 7 | 3,5 | 3,5 | 2,31 | 3,09 |
| 5 : 5 | 2,5 | 2,5 | 2,25 | 2,96 |
| 7 : 3 | 1,5 | 1,5 | 1,88 | 1,26 |
| 9 : 1 | 0,5 | 0,5 | 0,83 | 0,97 |

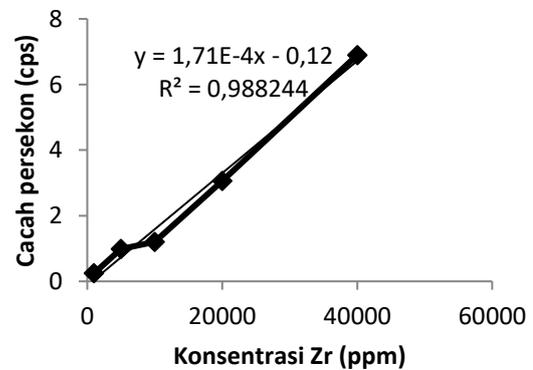
Dari Tabel 2 dapat dilihat bahwa komposisi SIR yang efektif untuk pemisahan Zr – Hf yaitu pada metode kering yaitu pada komposisi 5 : 5, untuk metode basah pada komposisi 7 : 3. Hal ini dikarenakan untuk metode kering pada komposisi 5 : 5 terjadi penurunan jumlah resin yang tidak terlalu signifikan, sedangkan pada komposisi 1 : 9 dan 3 : 7 terjadi penurunan yang signifikan. Selain itu, pada komposisi 7 : 3 dan

9 : 1 terjadi penambahan berat dari resin hal ini disebabkan ekstrak yang terdapat di dalam resin jauh lebih besar sehingga tidak semua ekstrak terimpregnasi ke dalam resin dan sisa jumlah ekstrak yang besar tersebut belum teruapkan pada suhu 50°C. Pada metode basah komposisi 7 : 3 lebih efektif dibandingkan perbandingan lainnya disebabkan tidak terjadinya penurunan jumlah resin yang signifikan.

Standar Hf dan Standar Zr



Gambar 3. Hubungan Konsentrasi (ppm) Vs Cacah (cps) Standar Hf



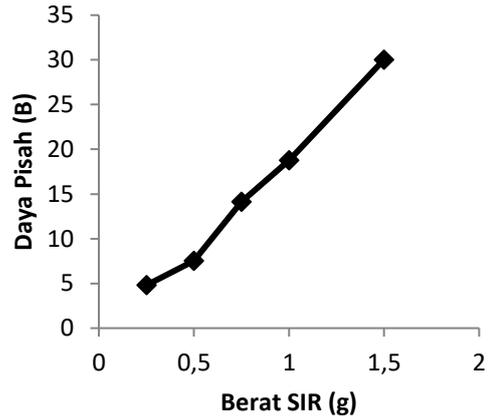
Gambar 4. Hubungan Konsentrasi (ppm) Vs Cacah (cps) Standar Zr

Adsorpsi Zr – Hf

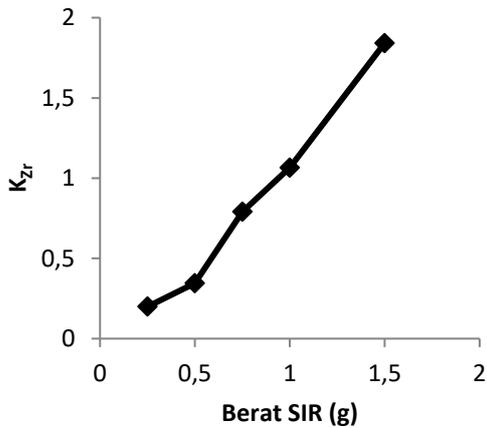
Tabel 3 menunjukkan hasil koefisien distribusi perbandingan komposisi SIR : umpan.

Tabel 3. Hasil Koefisien Distribusi Perbandingan Komposisi SIR : Umpan

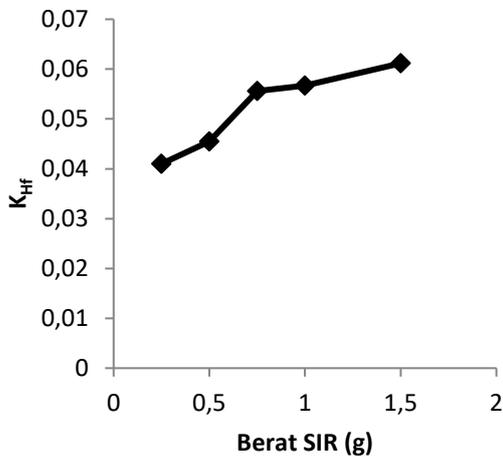
| Larutan | K_{Zr} | K_{Hf} | β | η Zr (%) | η Hf (%) |
|----------------|----------|----------|---------|---------------|---------------|
| A (0,25 g SIR) | 0,2 | 0,0 | 4,86 | 3,40 | 28,4 |
| B (0,5 g SIR) | 0,3 | 0,0 | 7,58 | 5,90 | 31,4 |
| C (0,75 g SIR) | 0,7 | 0,0 | 14,2 | 13,5 | 38,3 |
| D (1 g SIR) | 1,0 | 0,0 | 18,7 | 18,2 | 38,9 |
| E (1,5 g SIR) | 1,8 | 0,0 | 30,1 | 31,4 | 42,0 |



Gambar 7. Hubungan Berat SIR (g) Vs Daya Pisah (B)



Gambar 5. Hubungan Berat SIR (g) Vs K_{Zr}



Gambar 5. Hubungan Berat SIR (g) Vs K_{Hf}

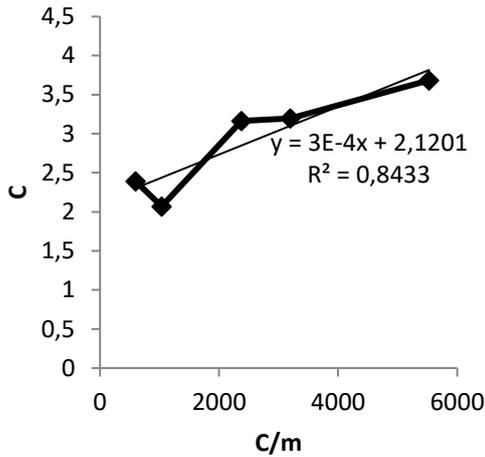
Jika dilihat dari hasil penelitian sebelumnya, dapat terlihat bahwa daya pisah dengan menggunakan SIR jauh lebih besar dari pada menggunakan ekstraksi cair. Pemisahan menggunakan SIR dengan 30% TBP menghasilkan daya pisah sebesar sedangkan menggunakan ekstraksi mengasilkan daya pisah 5,56. Pemisahan menggunakan SIR menghasilkan daya pisah yang lebih besar dari pada ekstraksi sehingga pemisahan ini lebih efektif daripada pemisahan menggunakan ekstraksi cair – cair.

Tabel 3 menyatakan bahwa kondisi optimum untuk pemisahan Zr – Hf yaitu dengan menggunakan berat SIR sebesar 1,5 g dikarenakan pada perbandingan ini diperoleh daya pisah Zr dan Hf yang paling besar. Kemudian dilakukan adsorpsi lagi dan setelah dilakukan perhitungan, maka diperoleh koefisien distribusi dan efisiensi pemisahan pada Tabel 4.

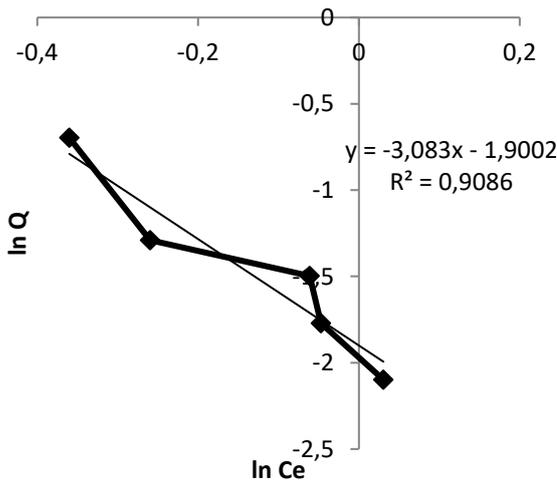
Tabel 4. Hasil Koefisien Distribusi Perbandingan Komposisi SIR : Umpan (1,5: 1)

| Data | K_{Zr} | K_{Hf} | β | η Zr (%) | η Hf (%) |
|------|----------|----------|---------|---------------|---------------|
| I | 6,02 | 0,21 | 28,98 | 83,97 | 64,78 |
| II | 5,47 | 0,15 | 37,53 | 84,25 | 91,16 |
| III | 5,42 | 0,11 | 50,36 | 84,56 | 98,96 |

Persamaan Kesetimbangan Adsorpsi Zr - Hf



Gambar 8. Hubungan C/m Vs C untuk adsorpsi Zr



Gambar 9. Hubungan Q Vs ln Ce untuk adsorpsi Hf

Berdasarkan Gambar 8 dapat dinyatakan bahwa adsorpsi logam Zr (IV) mengikuti model isoterm Langmuir dan berdasarkan Gambar 9 dapat dinyatakan bahwa adsorpsi logam Hf (IV) mengikuti model isoterm Freundlich hal ini dikarenakan r^2 mendekati 1.

Model isoterm adsorpsi Langmuir mengasumsikan bahwa permukaan adsorben mempunyai sejumlah tertentu situs adsorpsi yang sebanding dengan luas permukaan adsorben dan adsorpsi pada monolayer saja. Apabila situs adsorpsi sudah jenuh dengan

spesies adsorbat maka kenaikan konsentrasi adsorbat relatif tidak meningkatkan jumlah logam yang teradsorpsi atau bahkan adsorpsinya cenderung turun.^[7]

Model isoterm Freundlich digunakan untuk menjelaskan proses adsorpsi non ideal dari permukaan yang heterogen. Heterogenitas dapat disebabkan oleh adanya perbedaan gugus fungsional pada permukaan adsorben.

Desorpsi Zr - Hf

Tabel 5 dan Tabel 6 menunjukkan hasil efisiensi pelepasan Zr yang ada pada adsorben (SIR).

Tabel 5. Desorpsi I Hasil Adsorpsi I

| | Konsentrasi Zr (ppm) | Efisiensi Pelepasan (%) |
|-----------|----------------------|-------------------------|
| Elusi I | 818,89 | 18,15 |
| Elusi II | 744,93 | 20,17 |
| Elusi III | 726,73 | 24,65 |

Tabel 6. Desorpsi II Hasil Adsorpsi II

| | Konsentrasi Zr (ppm) | Efisiensi Pelepasan (%) |
|----------|----------------------|-------------------------|
| Elusi I | 736,54 | 17,97 |
| Elusi II | 722,01 | 21,47 |

Selain melepas Zr, ternyata ion SO_4^{2-} juga ikut melepaskan Hf dan efisiensi pelepasan Hf yang ada pada adsorben (SIR) seperti yang ditampilkan pada Tabel 7 dan Tabel 8. Pelepasan Hf ini dapat disebabkan adanya Hf sisa (Hf dalam SIR yang tertinggal di fasa padatan) dilepaskan kembali oleh H_2SO_4 .

Tabel 7. Desorpsi I Hasil Adsorpsi I

| | Konsentrasi Hf (ppm) | Efisiensi Pelepasan (%) |
|-----------|----------------------|-------------------------|
| Elusi I | 43,56 | 27,98 |
| Elusi II | 7,70 | 6,87 |
| Elusi III | 4,17 | 3,99 |

Tabel 8. Desorpsi II Hasil Adsorpsi II

| | Konsentrasi Hf (ppm) | Efisiensi Pelepasan (%) |
|----------|----------------------|-------------------------|
| Elusi I | 7,51 | 6,87 |
| Elusi II | 3,04 | 2,98 |

KESIMPULAN

1. Hasil komposisi SIR yang paling efektif untuk pemisahan Zr – Hf yaitu 5 : 5 untuk metode kering dan 7 : 3 untuk metode basah.
2. Persamaan kesetimbangan untuk Zr mendekati model kesetimbangan Langmuir sedangkan persamaan kesetimbangan untuk Hf mendekati model kesetimbangan Freundlich.
3. Hasil adsorpsi yang paling efektif yaitu perbandingan umpan dengan SIR yaitu 10 mL : 1,5 g (1 : 1,5) dengan daya pisah 30,12 ; efisiensi pemisahan Zr 31,47 % efisiensi pemisahan Hf 42,06 %.

SARAN

Analisis konsentrasi Zr dan Hf dapat dianalisis dengan AAN akan tetapi membutuhkan jumlah umpan dan SIR yang lebih besar. Jika jumlah umpan dan SIR yang digunakan sedikit, maka hasil adsorpsi bersifat asam dan susah diencerkan sehingga analisa AAN tidak dapat dilakukan dikarenakan analisis menggunakan AAN untuk larutan yang tidak bersifat asam.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih penulis ucapkan kepada Bapak Purwoto, Ibu Tri Handini, Ibu Yanti, Ibu Suprihati, Bapak Mulyono serta Ibu Murni yang telah banyak membantu dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Charles. Sisson, G. W. Francis, L. Timothy, N. P. Beleski, J. R. inventors; Westinghouse Electric Corporation. 1998. *Zirconium and Hafnium separation in chloride solution using continous ion exchange chromatography*. United States US 5762890 A.
2. Cortina, J. L., Miralles, N., Sastre, A., and M., Aguilar, 1995, *Solid-liquid Extraction Studies of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) from Chloride Media with Impregnated Resins Containing Mixtures of Organophosphorus Compounds Immobilized on to Amberlite XAD-2*, hydrometallurgy, 37, 301-322.
3. Susiantini, E. Setyadji, Sunardjo. 2011. *Pembuatan Spesies Anion La(III), Zr-Hf-Sulfat Sebagai Umpan Pada Pemisahan Zr-Hf Dengan Sistem Kromatografi Anular Kontinyu*. Yogyakarta. PTAPB BATAN.
4. Iswani. 1983. *Instrumentasi Kimia 1*. Yogyakarta : BATAN.
5. Khaldun, I. Buchari, Amran, M. B. dan Sulaeman, A. 2009. *Pengaruh Komposisi Asam Bis(2-Etilheksil) Fosfat (D2EHFA) dan Tributyl Fosfat (TBP) dalam Resin Amberlite Xad-16 terhadap Sorpsion-Ion La(III), Nd(III) dan Gd(III)*. Bandung. ITB.
6. Matsunaga H, Ismail A A, Wakui Y, Yokoyama T. 2001. *Extraction of rare earth elements with 2ethylhexyl hydrogen 2ethylhexyl phosphonate impregnated resins having different morphology and reagent content [J]. Reactive and Functional Polymers, 2001, 49(3): 189–195.*
7. Oscik, J. 1982. *Adsorption*, Ellis Hoorwood Limited, England.

