

**PEMBUATAN  $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  MELALUI JALUR ZIRCONIUM BASIC SULPHATE (ZBS) SEBAGAI UMPAN PADA CONTINUOUS ANNULAR CHROMATOGRAPHY (CAC)**

**Endang Susiantini**

Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan, BATAN

E-mail: endangsusiantini@yahoo.co.id

(diterima 20-9-2013, disetujui 20-11-2013)

**ABSTRAK**

**PEMBUATAN  $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  MELALUI JALUR ZIRCONIUM BASIC SULPHATES (ZBS) SEBAGAI UMPAN PADA CONTINUOUS ANNULAR CHROMATOGRAPHY (CAC).** Zirkonium sulfat  $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  merupakan umpan awal pada CAC yang akan digunakan pada pemisahan zirkonium (Zr) dari hafnium (Hf). Dalam industri nuklir, Hf mempunyai tampang lintang sekitar 600 kali Zr sehingga akan mengganggu efektifitas reaksi fisi nuklir. Tujuan penelitian ini adalah untuk membuat umpan pada CAC yaitu Zr-sulfat melalui jalur ZBS agar pengotor-pengotor seperti Fe, Si, Ti, U dan Th berkurang saat *centrifuge* dan pencucian. *Centrifuge* bertujuan untuk menghilangkan silica, sedangkan pencucian untuk menghilangkan Th dan uranium serta pengotor lainnya karena sifat ZBS yang berbentuk koloid atau *slurry* dan tidak larut dalam air. *Zirconium Basic Sulphates* (ZBS) dibuat dengan cara mereaksikan  $ZrOCl_2 \cdot xH_2O$  0,2 M dengan  $NH_4(SO_4)$  pada perbandingan dan kondisi tertentu agar diperoleh endapan ZBS dengan jumlah pengendapan tertinggi. Kemudian, ZBS dikonversi ke  $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  dan dilarutkan dengan  $H_2SO_4$  2M agar menjadi bentuk anion. Bentuk anion tersebut dibuktikan dengan penyerapan dalam resin penukar anion Dowex1-X8. Diperoleh hasil ZBS pada perbandingan  $Zr/SO_4 = 5/2$  dan waktu reaksi = 1 jam yaitu pH optimum 1,9 dengan Zr terendapkan 92,8%. Diperoleh umpan CAC berbentuk Zr-Sulfat anion sebagai  $Zr(SO_4)_3^{-2}$  atau  $ZrO(SO_4)_2^{-2}$  atau bentuk anion yang lain dapat dibuktikan dengan penyerapan dalam resin penukar anion Dowex 1-X8 sebesar 29,75%. Prosentase penyerapan yang masih rendah tersebut dimungkinkan karena konversi dari ZBS ke Zr-sulfat belum sempurna yang ditunjukkan oleh data FTIR yaitu adanya puncak pada bilangan gelombang  $1404\text{ cm}^{-1}$ , ikatan O=O menunjukkan masih adanya senyawa ZBS.

**Kata Kunci:** Bentuk anion  $Zr(SO_4)_3^{-2}$  atau  $ZrO(SO_4)_2^{-2}$ , ZBS, resin penukar anion Dowex1-X8.

**ABSTRACT**

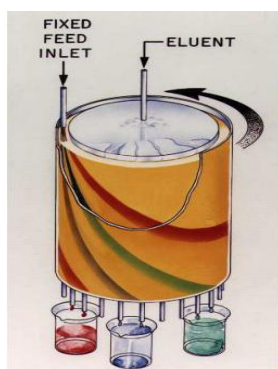
**THE PREPARATION OF  $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  THROUGH ZIRCONIUM BASIC SULPHATES (ZBS) AS FEED TO CONTINUOUS ANNULAR CHROMATOGRAPHY (CAC).** *Zirconium sulphate  $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  is an initial feed at the CAC that will be used in the separation of zirconium (Zr) of hafnium (Hf). In nuclear industry, Hf has cross-sections around 600 times the Zr so it would interfere the effectiveness of nuclear fission. The purpose of this study is to make feed at CAC Zr-sulfate through ZBS so that impurities such as Fe, Si, Ti, U and Th decreases as the centrifuge and washing. Centrifuge aims to eliminate silica, while washing to remove Th and uranium and other impurities because character of ZBS form of colloid or slurry and insoluble in water. Zirconium Basic Sulphate (ZBS) is made by reacting  $ZrOCl_2 \cdot xH_2O$  with 0.2 M  $NH_4(SO_4)$  on the comparison and specific conditions in order to obtain highest amount of precipitation ZBS. ZBS is then converted to  $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  and dissolved with 2M  $H_2SO_4$  in order to form an anion. Anion form is evidenced by the absorption of the anion exchange resin Dowex1-X8. The result obtained ZBS on a comparison of  $Zr/SO_4 = 5/2$ ; reaction time = 1 hour is the optimum pH of 1.9 with Zr precipitation 92, 8%. CAC feed*

*in form of anion  $Zr(SO_4)_3^{-2}$  or  $ZrO(SO_4)_2^{-2}$  or other anions form is obtained can be proved by the absorption of the anion exchange resin Dowex 1-X8 was 29.75%. The percentage of absorption that is still low is possible because of the conversion of ZBS to Zr-sulphate not yet complete that indicated by FTIR data that is the peaks at wave numbers 1404  $cm^{-1}$ ,  $O=O$  bond indicates that compound ZBS still exist.*

**Keywords:** anion form  $Zr(SO_4)_3^{-2}$  atau  $ZrO(SO_4)_2^{-2}$ , ZBS, anion exchange resin Dowex1-X8.

## I. PENDAHULUAN

*Continuous Annular Chromatography* (CAC) adalah pemisahan molekul berdasarkan pada perbedaan afinitas kearah adsorben yang dipengaruhi oleh eluat, kecepatan alir umpan, kecepatan putar dan faktor retensi sehingga komponen dapat ditampung dan dimurnikan pada posisi yang berbeda pada hasil keluaran kolom<sup>[1-2]</sup>. Pada tahun 1980, CAC telah dipakai untuk pemisahan campuran tembaga-nikel-kobal, tahun 1983 untuk pemisahan Zr-Hf, selanjutnya untuk pemisahan  $Fe^{+3}$  dari  $Cr^{+3}$  dalam bentuk ammonium dengan resin penukar anion<sup>[3]</sup>. Pada tahun 1988 CAC telah berhasil untuk memisahkan glukose-fruktose serta memisahkan multi komponen yaitu beberapa asam amino<sup>[3-4]</sup>. Pada prinsipnya alat CAC terdiri dari 3 komponen utama yaitu atas, tengah dan bawah (Gambar 1). Bagian atas terdiri umpan dan elusi, bagian tengah adalah tabung annulus yang berisi resin penukar kation /anion dan bagian bawah adalah tempat penampung fraksi.



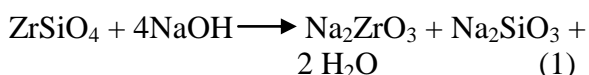
Gambar 1. Skema alat CAC.

Metode pemisahan Zr-Hf telah banyak dilakukan yaitu dengan ekstraksi cair-cair dan penukar ion. Pemisahan Zr-Hf

dengan ekstraksi cair-cair dengan ekstrak Metil Iso Butil Keton (MIBK) menjanjikan untuk menghasilkan zirkonium berderajat nuklir, namun MIBK bersifat racun dan mudah terbakar. Dari kajian<sup>[5]</sup> CAC telah dipilih untuk pemisahan Zr-Hf. Dalam metode ini, ada 2 bentuk umpan yang diperlukan yaitu umpan berbentuk Zr-sulfat anion untuk resin jenis penukar anion DOWEX 1-X8, dan umpan berbentuk Zr-klorida untuk jenis resin penukar kation DOWEX 50-X8. Resin DOWEX 1-X8 adalah resin jenis basa kuat yang memiliki gugus aktif berbasis polystyrene dengan matriks  $R-CH_2N^+(CH_3)_3$  (resin trimethyl alkyl atau benzyl ammonium type 1) bermuatan Cl yang berbentuk bola. Resin ini mempunyai bulk density 0,70 kg/L, temperatur operasi maksimum 60-80°C serta jangkauan pH selama operasi 0 -14. Dowex 1-X8 berarti resin ini buatan pabrik kimia DOW CHEMICAL COMPANY dengan kode 1-X8 yang berarti resin penukar anion basa kuat dengan kandungan divinilbenzena sebanyak 8%. Selain resin DOWEX 1-X8 dapat juga digunakan resin Amberlite IRA seri penukar anion dari ROHM and HAAS COMPANY. Dipilih umpan berbentuk Zr-sulfat karena mempunyai faktor pisah = 7 sedang bentuk Zr-klorida = 1,3, selain itu Zr-sulfat lebih stabil dan kurang korosif dibanding Zr-klorida. Ada 2 metode untuk mendapatkan kedua macam umpan tersebut yaitu metode basah yaitu peleburan pasir zirkon dengan NaOH dan metode kering yaitu karboklorinasi pasir zirkon dengan gas  $Cl_2$  dan karbon. Kedua metode tersebut mempunyai kelebihan dan kekurangannya masing-masing. Metode basah, kekurangannya adalah masih banyak pengotor yaitu Si, Fe dan Ti dan melewati

proses yang panjang. Sedangkan metode kering, menggunakan gas beracun ( $\text{Cl}_2$ ) dan suhu tinggi tetapi silika dapat diembunkan pada fraksi yang berbeda karena berupa gas  $\text{SiCl}_4$ . Untuk mengatasi kekurangan-kekurangan tersebut pada saat ini telah dikembangkan metode basah dan untuk mengurangi pengotor Fe, Si, Ti, U dan Th dipilih jalur pengendapan *Zirconium Basic Sulphates* (ZBS), dengan cara sebagai berikut<sup>[6]</sup>:

#### 1. Peleburan dengan NaOH pada suhu 700°C

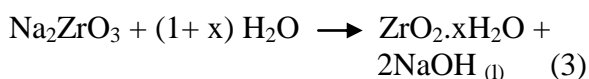


#### 2. Pelindian dengan air

Pelindian air bertujuan untuk memisahkan padatan natrium zirkonat ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) dari padatan Natrium silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Natrium silikat larut dalam air, sedangkan  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  tidak larut dalam air dan terhidrolisis menjadi  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Secara teori,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dapat dihilangkan dengan penyaringan sampai 90% dan sisanya dapat dihilangkan pada proses berikutnya



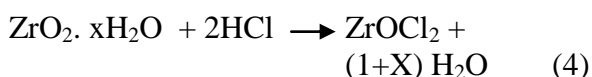
$\text{ZrO}(\text{OH})_2$  dapat juga ditulis sebagai:  
 $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



#### 3. Pengkondisian silika

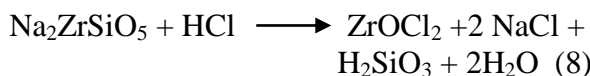
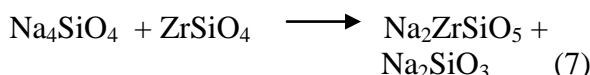
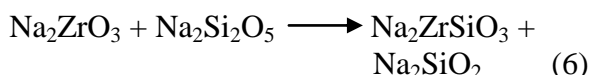
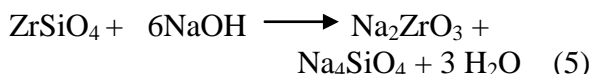
Natrium zirkonat  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  dilarutkan lagi dalam air dan pHnya diatur (dengan menambah asam) agar  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  menjadi silikon hidroksida sebagai endapan yang dapat dipisahkan dari  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

#### 4. Pelindian HCl



#### 5. Pengendapan silika

Setelah dingin terbentuk endapan kristal *Zirconyl Oxy Chloride* (ZOC), pada keasaman tinggi juga terbentuk endapan silikon-hidroksida dan setelah beberapa jam maka terbentuk endapan silikon-hidroksida yang maksimum.

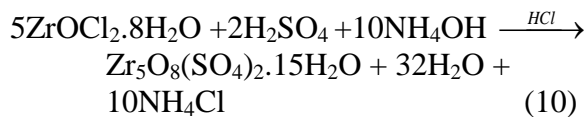


Asam silikat  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  yang tercampur dengan ZOC setelah didiamkan 1 malam (*aging*) pada temperatur kamar akan terkoagulasi atau mengendap sebagai silika gel yaitu sebagai silano ( $\text{Si-OH}$ ) di permukaan partikel. Endapan ini kemudian disaring dan *dicentrifuge* untuk diambil ZOCnya dan endapannya dilarutkan dengan air dengan menaikkan keasamannya menggunakan HCl agar didapatkan endapan ZOC bebas silika.



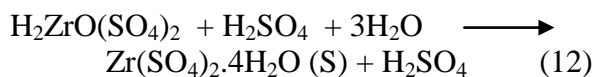
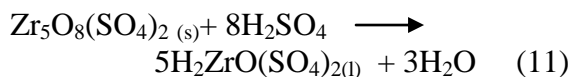
#### 6. Pengendapan ZBS

*Zirconium Basic Sulphate* (ZBS) secara kimia mempunyai rumus molekul  $\text{Zr}_5\text{O}_8(\text{SO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  yang sama dengan  $5\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot (13-16\text{H}_2\text{O})$  atau  $\text{Zr}_5\text{O}_7(\text{SO}_4)_3 \cdot (13-16\text{H}_2\text{O})$ . Perbandingan  $\text{Zr}^{+4}/(\text{SO}_4)^{-2}$  ada beberapa macam,  $\text{Zr}^{+4}/(\text{SO}_4)^{-2} = 5:2$ <sup>[7]</sup>. Dari patent dilaporkan perbandingan  $\text{Zr}^{+4}/(\text{SO}_4)^{-2} = 5:2,8$ <sup>[8]</sup>, sehingga perbandingan  $\text{Zr}^{+4}/(\text{SO}_4)^{-2}$  adalah antara 5:2 sampai dengan 5:3. Sumber  $\text{SO}_4^{=}$  diperoleh dari  $\text{H}_2\text{SO}_4$  atau  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .



### 7. Konversi menjadi $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2O$

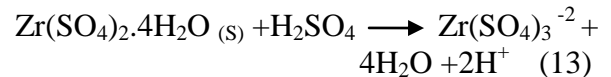
Sejak ZBS ditambahkan  $H_2SO_4$  dalam jumlah substoikiometri maka menghasilkan endapan  $ZrOSO_4$  tetapi jika ditambah  $H_2SO_4$  6M yang berlebih maka menghasilkan  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .



### 8. Pembuatan umpan CAC

Penelitian sebelumnya<sup>[9]</sup>, telah dibuat umpan CAC (tidak melalui jalur ZBS) yaitu dengan mereaksikan larutan ZOC dengan  $H_2SO_4$  6M berlebih pada suhu 60°C sampai diperoleh endapan  $Zr(SO_4)_2$ . Selanjutnya endapan dilarutkan dalam 2 M  $H_2SO_4$  kemudian diadsorpsi pada resin penukar anion Dowex 1-X8 sehingga diperoleh hasil penyerapan optimum sebesar 27,35%.

Penelitian ini bertujuan untuk membuat umpan CAC yaitu Zr-sulfat melalui jalur ZBS. Dengan menggunakan jalur ZBS diharapkan pengotor-pengotor seperti Fe, Si, Ti, U dan Th berkurang saat *centrifuge* dan pencucian. *Centrifuge* bertujuan untuk menghilangkan silica, sedangkan pencucian untuk menghilangkan Th dan uranium serta pengotor lainnya karena sifat ZBS yang berbentuk koloid atau *slurry* dan tidak larut dalam air. Pada pemisahan Zr-Hf dalam asam sulfat menggunakan CAC, digunakan umpan Zr-sulfat berbentuk anion yaitu  $Zr(SO_4)_3^{-2}$  atau anion lain yang sejenis yang diperoleh dari Zr-sulfat dalam asam sulfat pada keasaman rendah<sup>[10]</sup>. Untuk memperoleh  $Zr(SO_4)_3^{-2}$  atau anion yang sejenis yaitu dengan melarutkan  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  dalam  $H_2SO_4$  2M.

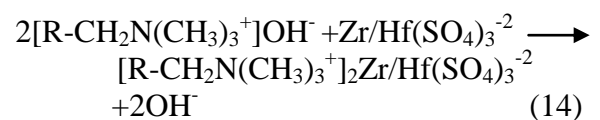


Spesies zirkonium dalam asam sulfat yaitu  $ZrO(SO_4)_2^{-2}$  atau  $Zr(SO_4)_3^{-2}$  atau bentuk anion yang lain. Dalam larutan yang sangat encer yaitu  $1 \times 10^{-3}$  M molekul Zr-sulfat dapat bermuatan positif atau negatif. Pada tabel 1 dapat di lihat muatan Zr(IV)  $1 \times 10^{-2}$  M dalam larutan  $SO_4^{-2}$ <sup>[11]</sup>.

Tabel 1. Muatan Zr(IV)  $1 \times 10^{-2}$  M dalam larutan  $SO_4^{-2}$

$1 \times 10^{-2}$ M $SO_4^{-2}$		$5 \times 10^{-1}$ M $SO_4^{-2}$	
pH	Tanda muatan Zr(IV)	pH	Tanda muatan Zr(IV)
1.0	+ atau -	0.1	+ atau -
2.0	-	0.3	+ atau -
3.2	-	1.5	-
4,2	-	4.0	-
5.9	-	6.0	-
6.7	-	8.1	-
7.8	-	10.1	-
9.4	-		

Di dalam CAC Zr-Sulfat anion terjadi pertukaran anion:



Agar zirkonium dapat dipertukarkan dengan resin penukar anion, maka zirkonium dibuat dalam bentuk kompleks anion yaitu  $ZrO(SO_4)_2^{-2}$  atau  $Zr(SO_4)_3^{-2}$  atau bentuk anion yang lain. Bentuk zirkonium anion kompleks akan terikat lebih kuat pada resin dowex 1-X8 daripada hafnium-anion kompleks sehingga di dalam CAC elusi pertama adalah untuk mengeluarkan hafnium. Zirkonium dapat dipungut/dipisahkan pada elusi yang kedua yaitu dengan menggunakan  $H_2SO_4$  pada konsentrasi yang lebih tinggi daripada elusi pertama. Oleh karena itu, untuk

membuktikan bahwa umpan CAC tersebut sudah berbentuk anion  $ZrO(SO_4)_2^{-2}$  atau  $Zr(SO_4)_3^{-2}$  atau bentuk anion yang lain maka dilakukan penyerapan terhadap resin penukar anion Dowex 1-X8 secara *batch*. Dengan mengukur kadar Zr sebelum dan setelah penyerapan maka diketahui jumlah Zr-sulfat anion yang terserap.

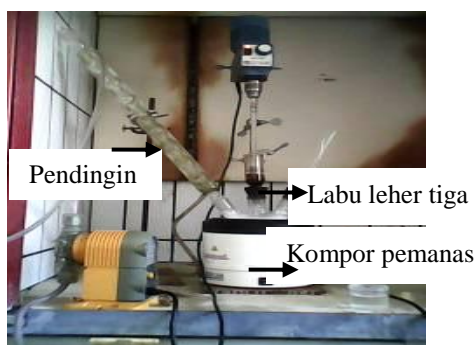
## II. TATA KERJA

### 2.1. Bahan

Bahan yang diperlukan dalam penelitian ini adalah  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  hasil olahan pasir zirkon,  $(NH_4)_2SO_4$ , NaOH,  $NaH_4OH$ ,  $H_2SO_4$ , air bebas mineral (ABM) dan resin Dowex 1-X8.

### 2.2. Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu satu unit alat refluks (Gambar 2), neraca analitis, pH meter, pengaduk magnet, desikator, oven, krus, peralatan gelas, XRF, FTIR



Gambar 2. Rangkaian Alat Refluks.

### 2.3. Cara Kerja

#### 2.3.1. Persiapan umpan

Ditimbang sejumlah tertentu ZOC hasil proses olahan pasir zircon kemudian dilarutkan dalam ABM, diaduk sampai hampir jenuh. Diambil sebanyak 5 ml lalu dianalisis dengan XRF.

#### 2.3.2. Pembuatan Zirconium Basic Sulphates (ZBS).

Diambil 0,2 M  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  sebanyak 29,96 ml (hasil perhitungan untuk

mendapatkan perbandingan  $Zr/SO_4 = 5:2$ ) dari larutan induk yang berkadar 169,1728 g/L (hasil analisis dengan XRF), dimasukkan dalam gelas beker. Kemudian ditambahkan 2,64 g amonium sulfat, pH diatur pada 1,6 dan dilarutkan pada labu ukur 250 mL hingga tanda batas dengan ABM (yang telah dibuat pH =1.6). Kemudian larutan dipindahkan ke dalam labu leher tiga yang telah disusun seperti Gambar 2. Kecepatan pengadukan diatur pada 150 rpm dan suhu reaksi  $90^\circ C$ , reaksi dilakukan selama 1 jam, lalu dipindahkan ke dalam gelas beker dan didiamkan selama 1 hari hingga terbentuk endapan yang stabil. Endapan tersebut dipisahkan dengan *centrifuge* dan dicuci dengan ABM sebanyak 5 kali untuk menghilangkan pengotor. Langkah yang sama dilakukan pada variasi pH 1,7; 1,8; 1,9 dan 2,0.

#### 2.3.3. Pembuatan Zirkonium Sulfat ( $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ )

Pembuatan Zirkonium Sulfat ( $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ ) dimulai dengan menghitung terlebih dahulu banyaknya  $H_2SO_4$  6M stoikiometri yang diperlukan. Dari perhitungan tersebut untuk mengkonversi ZBS menjadi zirkonium sulfat diperlukan 17,5 mL  $H_2SO_4$  6M (dengan *excess* 5% secara stoikiometri). Kemudian campuran dipanaskan pada suhu  $150^\circ C$  dengan pengadukan agar reaksi berjalan lebih sempurna. Pemanasan bertujuan untuk melarutkan ZBS kemudian bereaksi dengan asam sulfat dan akan membentuk endapan Zr-Sulfat seperti pada reaksi (11) dan (12), lalu disaring dan dipanaskan didalam oven pada suhu  $75^\circ C$ . Endapan yang diperoleh dianalisis dengan menggunakan FTIR.

#### 2.3.4. Pembuatan Zr-sulfat anion $Zr(SO_4)_3^{-2}$ atau $ZrO(SO_4)_2^{-2}$ atau bentuk anion yang lain

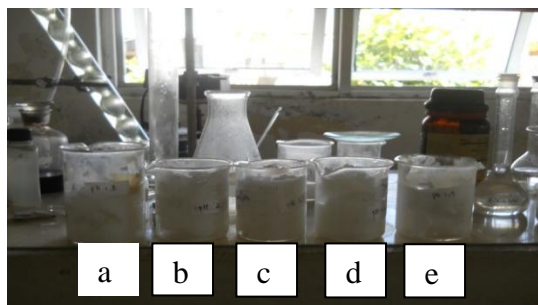
Sebanyak 0,50 gram zirkonium sulfat dilarutkan dalam 20 mL  $H_2SO_4$  2M, kemudian dianalisis kandungan Zr dengan XRF. Diambil 0,1 gram resin yang sudah

dipanasi pada suhu  $70-80^\circ C$  dan didinginkan dalam desikator ke dalam gelas beker. Kemudian masing-masing larutan zirkonium sulfat sebanyak 10 mL dimasukkan ke dalam gelas beker yang telah berisi resin penukar anion kemudian diaduk selama 1 jam. Selanjutnya, resin disaring dan filtrat dianalisis kandungan zirkoniumnya dengan XRF.

### III. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 3.1. Hasil yang diperoleh

Hasil larutan ZOC yang akan digunakan untuk pembuatan ZBS yang dianalisis dengan XRF adalah sebesar 169,1728 g/L. Hasil pengendapan ZBS pada variasi pH 1,6-2,0 dapat dilihat pada Gambar 3 dan Gambar 4.



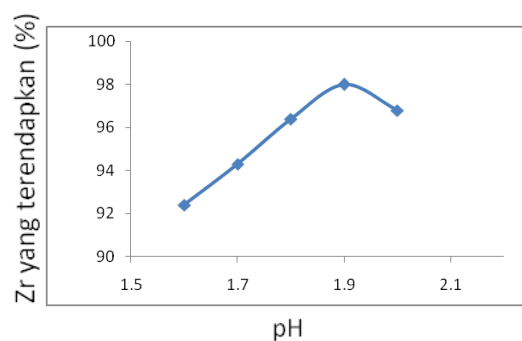
Gambar 3. Hasil ZBS pada (a) pH 1,8; (b) pH 2,0; (c) pH 1,7; (d) pH 1,6; (e) pH 1,9



Gambar 4. Hasil ZBS setelah dikeringkan

Pembuatan ZBS dilakukan dengan mereaksikan ZOC sebagai sumber Zr dengan  $NH_4(SO_4)_2$  sebagai sumber sulfat. Pengaturan pH dilakukan dengan  $NH_4OH$  karena pH awal ZOC dan  $NH_4(SO_4)_2$  masih dibawah pH yang diharapkan dalam reaksi yaitu dalam kisaran 0,4. Pemilihan  $NH_4OH$  diharapkan dapat terdekomposisi menjadi

$NH_3$  pada saat pengeringan berlangsung sehingga tidak menjadi pengotor dalam padatan ZBS. Perbandingan  $Zr/SO_4$  yang digunakan adalah 5:2 karena senyawa yang diharapkan adalah  $Zr_5O_8(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ . Variasi pH bertujuan untuk mengetahui pH optimum agar diperoleh endapan ZBS dengan konsentrasi Zr terbanyak. Pembuatan ZBS dilakukan dengan sistem refluks yang terdiri dari labu leher tiga, kondensor serta dilengkapi dengan motor pengaduk pada kecepatan 150 rpm dan suhu  $90^\circ C$  yang dikontrol dengan termometer. Pemilihan suhu  $80-90^\circ C$  dan kecepatan pengadukan 150 rpm karena pada kondisi tersebut sesuai dengan teori yang dikemukakan oleh Tuyen<sup>[12]</sup>. Hasil yang diperoleh kemudian dipisahkan dengan cara *centrifuge*. Hasil *centrifuge* adalah endapan putih hampir koloid berbentuk *slurry*. Filtrat yang diperoleh tidak terlalu jernih karena adanya kandungan yang menyerupai koloid yang diindikasikan merupakan silikat. Pada pH  $>1,6$  larutan ZBS sudah mulai putih keruh, mungkin dikarenakan terbentuk endapan zirkonium hidroksida yang juga mulai mengendap sekitar pH = 2 untuk 0,01 M larutan zirkonium<sup>[8-13]</sup>. Namun dengan adanya perbandingan  $Zr/SO_4$  5:2 dan kondisi pemanasan maka larutan yang semula keruh segera berubah menjadi ZBS yang berbentuk *slurry*. Gambar 5 adalah hubungan antara perubahan pH terhadap jumlah Zr yang terendapkan (%).



Gambar 5. Grafik hubungan antara perubahan pH terhadap jumlah Zr yang terendapkan (%).

Dengan menganggap bahwa konsentrasi Zr yang bereaksi dengan  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (membentuk endapan ZBS) adalah hasil pengurangan dari konsentrasi Zr mula-mula dikurangi konsentrasi Zr dalam filtrat (analisis Zr dalam bentuk cair) di setiap perubahan pH, maka dapat dibuat grafik pengaruh pH terhadap banyaknya Zr yang diperoleh (Gambar 5). Pada gambar 5 terlihat bahwa endapan ZBS yang optimum adalah pada pH 1,9 dengan Zr terendapkan sebanyak 92,8%. Pada pH optimum tersebut diharapkan U, Th, Fe dan Ti tidak ikut mengendap dan berada dalam filtrat, karena adanya sulfat, uranium mengendap sebagai  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  pada pH antara 1,03-1,6, sedangkan sebagai  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$  pada pH 0,1-1,95. Endapan-endapan pengotor yang menempel pada ZBS yang berbentuk *slurry* diharapkan dapat dihilangkan pada saat pencucian, karena ZBS tidak larut dalam air. Thorium mengendap sebagai  $\text{Th}(\text{SO}_4)_4$  pada pH sekitar 2,8-5,2 dan  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_4$  pada pH 3,55-4 dan feri/fero

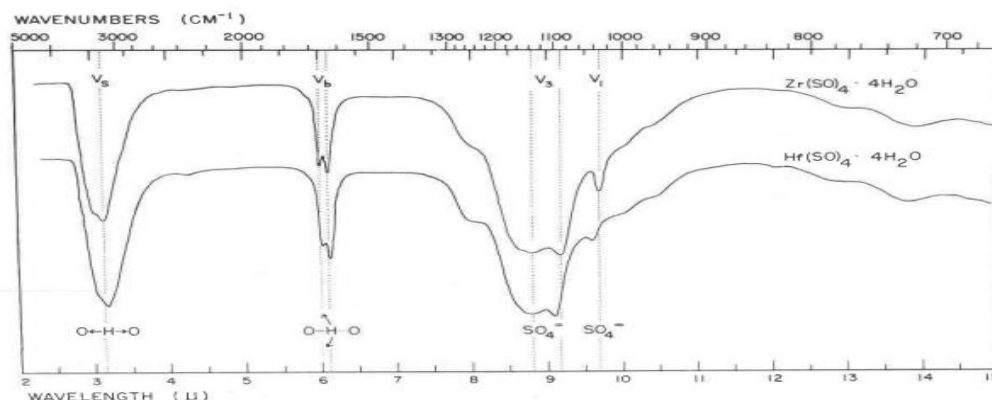
sulfat mengendap pada  $\text{pH} = 8^{[14]}$ . Pada Gambar 6 dapat dilihat hasil endapan berwarna putih zirkonium-sulfat. Zirkonium-sulfat bersifat mudah larut dalam air, dengan rumus molekul  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$  dengan  $n = 0,4,5$  dan 7.



Gambar. 6. Hasil endapan zirkonium-sulfat.

### 3.1.1. Analisis dengan FTIR.

Analisa FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi yang ada pada suatu senyawa.



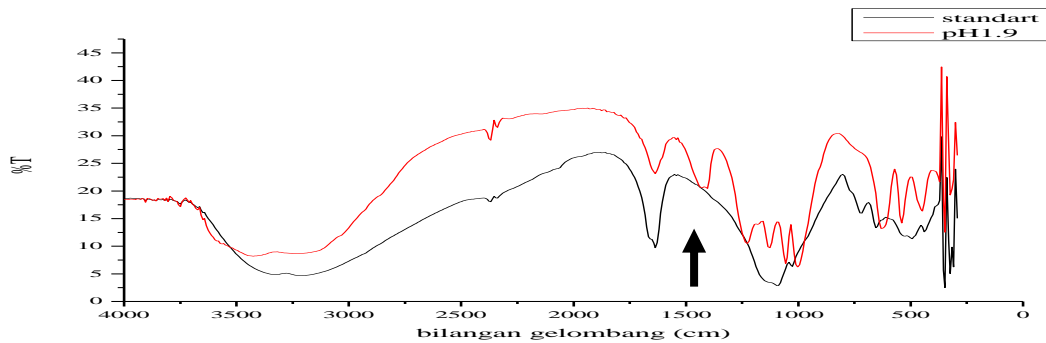
Gambar 7. FTIR  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[15]}$ .

Dengan menggunakan dasar Gambar 7, maka dilakukan analisis FTIR hasil proses pembuatan  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  yang dibandingkan dengan  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  standar dari *British Drug Houses* (BDH). Hasil analisis FTIR ditampilkan pada Gambar 8. Berdasarkan hasil FTIR pada Gambar 8, dapat diketahui beberapa gugus fungsi yang muncul. Pada bilangan gelombang 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$  muncul puncak yang melebar yang mana puncak tersebut

menandakan adanya gugus O-H-O yang ada pada ikatan  $\text{H}_2\text{O}$  dari senyawa  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Pada bilangan gelombang ini terjadi tipe vibrasi tarik (*stretching*). Bilangan gelombang 1635  $\text{cm}^{-1}$  merupakan gugus O-H-O yang merupakan tipe vibrasi tekuk (*bending*), dan bilangan gelombang 1050-1150  $\text{cm}^{-1}$  merupakan area puncak yang menandakan adanya gugus  $\text{SO}_4^{2-}$ . Puncak gugus-gugus fungsi yang muncul pada  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  adalah sesuai dengan

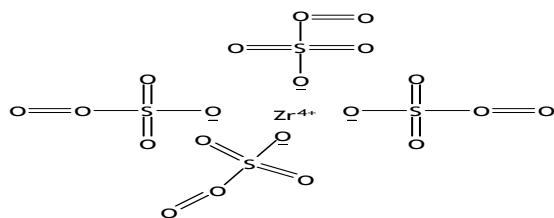
gugus yang seharusnya ada dalam  $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ <sup>[15]</sup>. Perbandingan antara hasil FTIR untuk sampel dengan pH 1,9 dan

standar dari BDH ditampilkan pada Gambar 8.

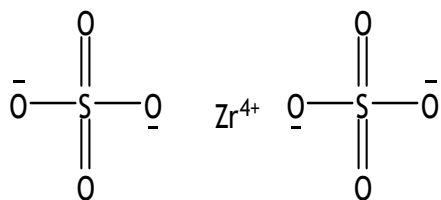


Gambar 8. Spektra FTIR dari  $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  pH 1,9

Pada Gambar 8 tersebut juga muncul puncak pada bilangan gelombang  $1404\text{ cm}^{-1}$ , mungkin merupakan ikatan O=O yang membedakan antara struktur  $Zr(SO_4)_2$  dan  $ZrOSO_4$ . Struktur Zr-Sulfat dan  $ZrOSO_4$  dapat dibandingkan pada Gambar 9.



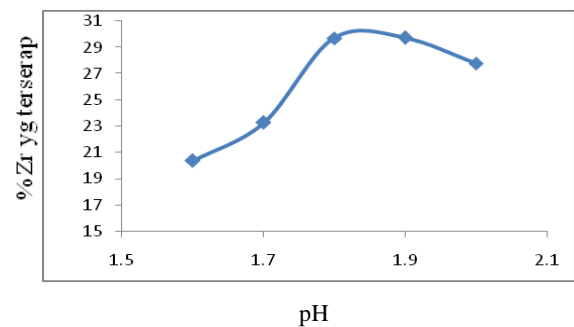
(a) Struktur  $ZrOSO_4$



(b) Struktur  $Zr(SO_4)_2$

Gambar 9. Struktur zirkonium-sulfat

Hasil Zr-sulfat anion sebagai  $Zr(SO_4)_3^{-2}$  atau  $ZrO(SO_4)_2^{-2}$  atau bentuk anion yang lain pada variasi pH (1,6-2,0) pembuatan ZBS ditunjukkan pada Gambar 10.



Gambar 10. Grafik hubungan zirkonium yang terserap (%) terhadap perubahan pH pada pembuatan ZBS.

Pembentukan Zr-Sulfat anion yaitu dengan melarutkan  $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  dalam 2M  $H_2SO_4$  menghasilkan Zr-sulfat anion atau anion yang sejenis dapat dilihat pada reaksi (13). Untuk membuktikan bahwa Zr-sulfat berbentuk anion maka dilakukan penyerapan terhadap resin Dowex 1-X8. Untuk setiap pengambilan 0,5 g  $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  dalam 20 mL  $H_2SO_4$  2M diperoleh prosentase penyerapan Zr terbesar yaitu 29,75% pada kondisi pH pembuatan ZBS antara 1,8-1,9. Pada kondisi tersebut, Zr-sulfat anion  $Zr(SO_4)_3^{-2}$  atau  $ZrO(SO_4)_2^{-2}$  atau bentuk anion yang lain telah terbentuk dan dapat dipertukarkan oleh resin penukar anion Dowex 1-X8 yang dipengaruhi oleh pH pembuatan ZBS. Pada Gambar 5, perubahan pH terhadap jumlah Zr yang terendapkan (%) dalam ZBS optimum adalah pada pH 1,9



dengan Zr terendapkan 92,8%. Semakin tinggi kadar Zr dalam ZBS semakin tinggi prosentase penyerapan Zr. Namun ada kemungkinan belum semua ZBS dapat dikonversi menjadi Zr-sulfat, hal ini dapat ditunjukkan oleh data FTIR pada Gambar 8. Dalam struktur ZBS  $Zr_5O_8(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  dicirikan oleh adanya ikatan  $Zr=O$  dan  $O=O$  seperti pada Gambar 9. Adanya puncak pada bilangan gelombang  $1404\text{ cm}^{-1}$ , ikatan  $O=O$  adalah yang membedakan antara struktur  $Zr(SO_4)_2$  dan  $ZrOSO_4$ , sehingga dimungkinkan dalam Zr-sulfat masih banyak mengandung ZBS yang mengakibatkan prosentase penyerapan rendah yaitu 29,75%. Oleh karena itu perlu variasi penambahan konsentrasi  $H_2SO_4$  6 M *excess* agar ZBS terkonversi semua menjadi Zr-Sulfat.

#### IV. KESIMPULAN

Umpan CAC dapat dibuat melalui jalur ZBS kemudian dikonversi menjadi Zr-Sulfat dan dilarutkan dalam  $H_2SO_4$  2M. Diperoleh kondisi pengendapan ZBS optimum adalah pada pH 1,9 dengan Zr terendapkan 92,8%. Diperoleh umpan CAC berbentuk Zr-Sulfat anion sebagai  $Zr(SO_4)_3^{-2}$  atau  $ZrO(SO_4)_2^{-2}$  atau bentuk anion yang lain dapat dibuktikan dengan penyerapan dalam resin penukar anion Dowex 1-X8 sebesar 29,75%. Prosentase penyerapan yang masih rendah dimungkinkan karena konversi dari ZBS ke Zr-sulfat belum sempurna yang ditunjukkan oleh data FTIR yaitu adanya puncak pada bilangan gelombang  $1404\text{ cm}^{-1}$  dan ikatan  $O=O$  menunjukkan masih adanya senyawa ZBS.

#### V. UCAPAN TERIMA KASIH

Dengan selesainya penelitian ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada saudara Setyadi Laksosno Bahar, mahasiswa ITS yang telah dengan tekun membantu penelitian ini sampai diperoleh data-data yang diperlukan serta Bapak Mulyono yang telah membantu dalam analisis dengan XRF.

#### VI. DAFTAR PUSTAKA

1. Begovich, John M, Warren G. Sisson, (1981), Continuous Ion Exchange Separation of Zirconium and Hafnium. ORNL Laboratory, Tennessee
2. Begovich, John M, W.G. Sisson, (1982), Continuous Ion Exchange Separation of Zirconium and Hafnium using an Annular Chromatograph. USA
3. Decarli J.P, Carta G, Byers C.H., (1989), Advanced Techniques for Energy-Efficient Industrial-Scale Continuous Chromatography, ORNL/TM-11282
4. Charles H, Byers, Warren G, Sisson, Joseph P, Decarli II, Giorgio Carta. (1989). Pilot-Scale Studies of Sugar Separations by Continuous Chromatography, Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 20/21
5. Endang Susiantini, Damunir, (2009), Kajian Pemisahan Zirkonium-Hafnium (Zr-Hf) Dengan Ekstraksi dan Annular Kromatografi. Proseding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan BATAN-Yogyakarta
6. Lubbe S, Munsami R, Ourie D., (2011), Beneficiation of Zircon Sand in South Africa, The Southern African Institute of mining and Metallurgy, Development Network Conference
7. Kolenkova M.A., (1976), Hydrolytic Precipitation of Basic Zirconium Sulfate from Sulfuric Acid Solutions. Geological Survey of Canada
8. Patent 245,046, Basic Sulfate of Zirconium and Methode of Making the Same
9. Endang Susiantini, M. Setyadji, Sunardjo, (2011), Pembuatan Spesies Anion Zr-Hf Sulfat sebagai Umpan pada Pemisahan Zr-Hf dengan Sistem Kromatografi Anular Kontinyu. Proseding Seminar Nasional ke-17 Teknologi dan Keselamatan PLTN Serta Fasilitas Nuklir, Yogyakarta

10. US Patent 5618502, Zirconium and Hafnium Separation in Sulfate Solution using Continuous Annular Chromatography
11. Davydov, Yu, P., Zemskova, L. M., (2005), Speciation of Zr(IV) Radionuclides in Solutions. Joint Institute of Energy and Nuclear Research, Belarussian National Academy of Sciences, Minsk Sosny, Belarus
12. Ngo Van Tuyen, Vu Thanh Quang, Trinh Giang Huong and Vuong Huu Anh, (2007), Preparation of High Quality Zirconium Oxychloride From Zircon of Vietnam. Institute for Technology of radioactive and Rare Element, VAEC, Vietnam
13. Anonim, Experimental Design-Chemistry-Engineering Department, Preparation of Zirconia, Chapter III. Zirconium Sulfate Chemistry [www.che.utah.edu/./Amerika Serikat](http://www.che.utah.edu/./Amerika%20Serikat), diunduh Juli 2010.
14. Patent 2.905.524, (2001), Method of Separation Uranium and Thorium From Each Other
15. Jong Rack Sohn, Tae-Dong Kwon, and Sang-Bock Kim, Characterization of Zirconium Sulfate Supported on Zirconia and Activity for Acid Catalysis. Bull. Korean Chem. Soc.