

## OPTIMASI PEMISAHAN Zr – Hf DENGAN CARA EKSTRAKSI MEMAKAI SOLVEN TOPO

**Dwi Biyantoro, M.V. Purwani**

Pusat Teknologi Akselerator Dan Proses Bahan - BATAN

Jl. Babarsari Kotak Pos 6101 Ykbb, Yogyakarta

e-mail: dbiyantoro@gmail.com

(Naskah diterima 16-7-2013, disetujui 30-8-2013)

### ABSTRAK

**OPTIMASI PEMISAHAN Zr – Hf DENGAN CARA EKSTRAKSI MEMAKAI SOLVEN TOPO.** Telah dilakukan ekstraksi konsentrasi zirkonium hasil olah pasir zirkon. Sebagai fasa air digunakan larutan umpan Zr-Hf dalam HCl dan HNO<sub>3</sub> dan sebagai ekstraktan atau fasa organik adalah tri-n-oktilfosfina oksida (TOPO) dalam kerosen. Parameter yang diteliti yaitu konsentrasi ekstraktan, konsentrasi asam, konsentrasi umpan dan jenis asam, waktu pengadukan, dan kecepatan pengadukan. Dari hasil penelitian optimasi proses pemisahan Zr dan Hf dari konsentrasi zirkonium hasil olah pasir zirkon dengan ekstraktan TOPO diperoleh kesimpulan sebagai berikut: konsentrasi ekstraktan TOPO 5% dalam kerosen, konsentrasi umpan 200 g/L dalam media nitrat, umpan suasana HNO<sub>3</sub> 1M, dan waktu pengadukan selama 35 menit dengan kecepatan pengadukan 500 rpm. Pada kondisi ini diperoleh faktor pisah (FP) Zr-Hf 4,026, efisiensi ekstraksi Zr 21,83% dan efisiensi ekstraksi Hf 5,49%. Jika memakai media asam klorida diperoleh hasil: konsentrasi ekstraktan TOPO 7% dalam kerosen, konsentrasi umpan 80 g/L dalam media klorida, umpan suasana HCl 4M, dan waktu pengadukan selama 35 menit dengan kecepatan pengadukan 350 rpm. Pada kondisi ini diperoleh faktor pisah (FP) Zr-Hf yaitu 1,739, efisiensi ekstraksi Zr = 23,45% dan efisiensi ekstraksi Hf = 14,97%.

**Kata kunci:** ekstraksi, TOPO, zirkonium, hafnium.

### ABSTRACT

**SEPARATION OPTIMIZATION OF Zr-Hf BY EXTRACTION PROCESS USING TOPO EXTRACTANT.** An extraction of concentrated zirconium as a product of zircon sand processing had been conducted. Zirconium-hafnium solution in HCl and HNO<sub>3</sub> were used as an aqueous phase or feed solution and tri -n-oktilfosfine oxide (TOPO) in kerosene as an extractant or organic phase. The parameters were extractant concentration, acidity and acid type, feed concentration, stirring time and stirring rate. The research of optimized separation process on Zr and Hf could be concluded as follows: extractant concentration is 5% TOPO in kerosene, feed concentration of 200g/L in nitrate media, with the feed acidity of 1M HNO<sub>3</sub>, and stirring time is 35 minutes with the stirring rate of 500 rpm. In this condition the separation factor (FP) of Zr-Hf was 4.026, extraction efficiency of Zr was 21.83% and the extraction efficiency of Hf was 5.49%. When hydrochloric was used as media, the results shown are as follows: extractant concentration was 7% TOPO in kerosene, feed concentration is 80 g/L in chloride media, with the feed acidity of 4M HCl, and stirring time was 35 minutes with the stirring rate of 350 rpm. In this condition the separation factor (FP) of Zr-Hf was 1.739, extraction efficiency of Zr was 23.45% and the extraction efficiency of Hf was 14.97%.

**Keywords:** extraction, TOPO, zirconium, hafnium.

## I. PENDAHULUAN

Zirkonium (Zr) dan hafnium (Hf) adalah dua unsur yang mempunyai sifat kimia sangat mirip dan keberadaannya berdampingan di alam, tetapi pemakaiannya dalam industri nuklir masing-masing berlainan karena mempunyai sifat nuklir yang sangat berbeda. Penampang lintang serapan neutron Zr yaitu 0,18 barn sedangkan Hf mempunyai tampang lintang serapan neutron 102 barn<sup>[1,2]</sup>. Persyaratan Zr murni nuklir digunakan dalam bahan bakar reaktor nuklir bentuk kernel kandungan Hf tidak boleh lebih 100 ppm<sup>[3,4]</sup>. Dengan demikian, Zr dan Hf harus dipisahkan sebelum dipakai dalam reaktor nuklir.

Zirkonium (Zr) dalam bahan bakar nuklir diperlukan karena mempunyai beberapa keunggulan antara lain : penampang lintang serapan neutron rendah, tahan panas, tahan korosi, dan mempunyai sifat mekanik yang baik. Keunggulan ini menyebabkan ZrC berpotensi menggantikan SiC sebagai pelapis uranium dalam Reaktor Suhu Tinggi<sup>[5]</sup>.

Diketahui bahwa pemisahan zirkonium dan hafnium sangat sulit karena keduanya mempunyai sifat hampir identik. Zirkonium mempunyai jari-jari atom sebesar 0,74 Å sedangkan hafnium sebesar 0,75 Å.

Ekstraksi pelarut adalah metode pemisahan suatu komponen dari campurannya dengan menggunakan pelarut untuk produksi bahan murni seperti zirkonium dan hafnium dari larutan multi-komponen<sup>[3,6]</sup>. Laddha, 1976 mengatakan bahwa ekstraksi lebih ekonomis dipakai dibandingkan dengan proses lain, antara lain pada pemisahan campuran bahan yang mempunyai sifat kimia yang mirip antara yang satu dengan yang lain<sup>[7]</sup>.

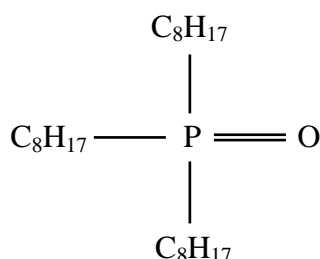
Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pemisahan Zr – Hf dengan cara ekstraksi memakai solven TOPO, mempelajari pengaruh parameter proses ekstraksi, dan menghasilkan parameter optimal.

Pemisahan zirkonium dan hafnium pada proses ekstraksi cair-cair dapat dikerjakan dengan mengubah logam tersebut menjadi senyawa kompleks yang dapat larut dalam fasa organik. Fasa organik ini mempunyai gugus ligan yang dapat bereaksi selektif terhadap salah satu atau beberapa unsur logam yang ada dalam fasa air. Terpisahnya unsur – unsur logam ini karena perbedaan reaktifitas dan difusivitas masing – masing unsur logam terhadap fasa organik.

Ekstraktan organik memiliki kemampuan selektif mengekstrak ion dalam larutan asam. Penentuan faktor distribusi atau koefisien distribusi ion (Zr, Hf) dalam larutan adalah hal yang penting sehingga pemilihan ekstraktan yang tepat merupakan parameter keberhasilan proses ekstraksi. Ekstraktan yang dapat dipakai untuk proses pemisahan Zr-Hf antara lain : tri butil fosfat (TBP), asam di-2-etil heksil fosfat (D<sub>2</sub>EHPA), metil iso butyl keton (MIBK) dan tri-n-oktilfosfina oksida (TOPO)<sup>[3,8]</sup>.

Tri-n-oktilfosfina oksida adalah ekstraktan yang lebih baik daripada TBP karena lebih selektif pada pemisahan campuran Zr-Hf, hal ini karena kemampuan mengekstrak Zr ke fasa organik lebih kuat dibandingkan dengan TBP. Menurut pustaka<sup>[8]</sup> ditunjukkan peningkatan kemampuan mengekstrak Zr dalam media asam dengan urutan sebagai berikut: fosfina > phosphinate > fosfonat > fosfat. Demikian pula kemampuan ekstraksi senyawa zirkonium dalam larutan asam bervariasi, sebagai contoh: nitrat > klorida > sulfat > Bromida<sup>[8,9]</sup>.

Pada penelitian ini digunakan solven tri-n-oktilfosfina oksida (TOPO) yang merupakan salah satu senyawa organo fosfor yang berfungsi sebagai zat pembentuk senyawa kompleks fasa organik dengan rumus kimia (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>PO. Struktur molekul TOPO disajikan pada Gambar 1.

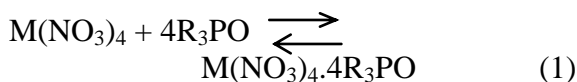


Gambar 1. Struktur molekul TOPO

Tri-n-oktilfosfina oksida memiliki sifat fisis seperti kristal lilin, meleleh pada suhu 51 °C, dengan titik didih pada tekanan 1 atm sebesar 200 °C. TOPO dapat larut pada hampir semua senyawa hidrokarbon. Kelarutan tertinggi terjadi dalam sikloheksana pada suhu 25 °C yaitu 0,9222 mol/L. Kelarutan TOPO bertambah sebanding dengan naiknya suhu.

Menurut pustaka<sup>[8]</sup> diketahui ada bebera pengencer TOPO, antara lain kerosen, varsol, dan benzen. Pada banyak sistem ekstraksi, ekstrakten dilarutkan dengan suatu pengencer yang tidak saling bereaksi yang disebut diluen. Pemakaian diluen terutama untuk memperbaiki sifat fisika dari fasa organik. Salah satu pengencer organik yang sering digunakan yaitu kerosen<sup>[10]</sup>.

Reaksi kimia yang terjadi antara zirkonium/hafnium dengan TOPO adalah sebagai berikut:



dengan M adalah unsur zirkonium atau hafnium.

Waktu pengadukan merupakan salah satu parameter yang perlu dilakukan karena menentukan terjadinya reaksi dan terbentuknya hasil reaksi. Setelah mencapai keadaan setimbang akan diperoleh nilai koefisien distribusi Zr dan Hf. Sesuai dengan kecepatan reaksi, berkurangnya reaktan, atau bertambahnya hasil reaksi secara matematis dapat dinyatakan sebagai<sup>[2]</sup>:

$$- \frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad (2)$$

dengan :

[A] = konsentrasi A sesudah bereaksi, mol/cm<sup>3</sup>

[A]<sub>o</sub> = konsentrasi A mula-mula (sebelum bereaksi), mol/cm<sup>3</sup>

k = konstanta kecepatan reaksi, mol/cm<sup>3</sup> . s

t = waktu reaksi, s

Demikian pula parameter kecepatan pengadukan perlu dilakukan karena semakin besar kecepatan pengadukan lapisan difusi semakin tipis, dengan demikian tebal lapisan difusi yang diyakini merupakan hambatan terjadinya laju perpindahan massa semakin kecil. Laju perpindahan massa ini juga dapat ditunjukkan dengan rumus sebagai berikut:

$$N_A = \frac{-D_{AB}(C_{A1} - C_{A2})}{z} \quad (3)$$

dengan:

N<sub>A</sub> = fluks, gmol/cm<sup>2</sup>.det

D<sub>AB</sub> = koefisien difusi, cm<sup>2</sup>/J.det

C<sub>A1</sub> = konsentrasi awal, gmol/cm<sup>3</sup>

C<sub>A2</sub> = konsentrasi akhir, gmol/cm<sup>3</sup>

Z = jarak difusi, cm

Menurut hukum distribusi Nerst<sup>[11]</sup>, bila ke dalam dua pelarut yang tidak saling bercampur dimasukkan solut yang dapat larut dalam kedua pelarut tersebut maka akan terjadi pembagian kelarutan. Kedua pelarut tersebut umumnya pelarut organik dan pelarut air. Dalam praktek solut akan terdistribusi dengan sendirinya ke dalam dua pelarut tersebut setelah diaduk dan dibiarkan terpisah. Pada keadaan setimbang perbandingan konsentrasi solut di dalam kedua pelarut tersebut tetap, dan merupakan suatu tetapan pada suhu tetap. Tetapan tersebut disebut tetapan distribusi atau

koefisien distribusi ( $K_d$ ). Koefisien distribusi dinyatakan dengan rumus sebagai berikut:

$$K_d = \frac{C_2}{C_1} \text{ atau } K_d = \frac{C_o}{C_a} \quad (4)$$

dimana  $K_d$  = koefisien distribusi dan  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_o$ , dan  $C_a$  masing-masing adalah konsentrasi solut pada pelarut 1, 2, organik, dan air. Dari rumus tersebut jika nilai  $K_d$  besar, solut secara kuantitatif akan cenderung terdistribusi lebih banyak ke dalam pelarut organik, begitu pula terjadi sebaliknya.

Sebagai ukuran keberhasilan untuk suatu proses ekstraksi sering digunakan besaran berupa faktor pisah (FP) atau  $\alpha$  yakni perbandingan antara koefisien distribusi suatu unsur dengan koefisien distribusi unsur yang lainnya. Persamaan untuk memperoleh FP adalah:

$$FP = \alpha = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} \quad (5)$$

$K_{d1}$  adalah koefisien distribusi unsur 1 (Zr) dan  $K_{d2}$  adalah koefisien distribusi unsur 2 (Hf).

Efisiensi dalam proses ekstraksi dapat dinyatakan dengan persen solut yang terekstrak yang dapat diperoleh dengan persamaan sebagai berikut:

$$E = \frac{C_2}{F} \times 100 \% \quad (6)$$

dengan E adalah efisiensi ekstraksi (%),  $C_2$  adalah konsentrasi solut dalam fasa organik, dan  $F$  adalah konsentrasi umpan untuk ekstraksi.

## II. TATA KERJA

### 2.1. Bahan

Konsentrat zirkonim oksid klorid hasil olah pasir zirkon,  $HNO_3$  teknis, HCl teknis, tri-n-oktil fosfina oksida (TOPO),

kerosen, akuades, standard Zr dan Hf murni untuk analisis.

### 2.2. Alat

Spektrometer pendar sinar X (Ortec 7010), pengaduk dan pemanas magnetik (Ika  $\text{\textcircled{R}}$  Werke), timbangan (Sartorius 2464), alat-alat gelas kimia, vial, spex film.

### 2.3. Cara Kerja

#### 2.3.1. Variasi konsentrasi ekstrak

Pembuatan larutan TOPO : 3, 4, 5, 6, 7% dalam kerosen (% volum, V/V) masing-masing sebanyak 10 mL. Umpan dibuat dengan cara melarutkan zirkonim oksid klorid ke dalam asam klorida 4 M dan asam nitrat 4M. Larutan umpan setiap 10 mL dicampur dan diaduk masing-masing dengan 10 mL larutan TOPO (variasi konsentrasi) selama 35 menit pada kecepatan pengadukan 500 rpm. Campuran kemudian dipisahkan dengan corong pisah. Fasa air di analisis. Konsentrasi ekstrak yang memberikan nilai faktor pisah tertinggi digunakan untuk proses ekstraksi selanjutnya.

#### 2.3.2. Variasi molaritas asam klorida dan asam nitrat

Pembuatan larutan umpan suasana HCl masing-masing: 1, 2, 3, 4, dan 5 M. Larutan umpan 10 mL masing-masing dimasukkan ke dalam lima buah gelas reaksi kemudian ditambahkan sebanyak 10 mL larutan TOPO-kerosen selanjutnya diaduk dengan pengaduk magnetik selama 35 menit pada kecepatan 500 rpm. Seperti percobaan di atas umpan suasana HCl diganti dengan  $HNO_3$  masing-masing pada molaritas: 1, 2, 3, 4, dan 5 M. Molaritas yang memberikan nilai faktor pisah tertinggi digunakan untuk proses ekstraksi selanjutnya.

#### 2.3.3. Variasi konsentrasi umpan

Pembuatan larutan umpan dengan konsentrasi : 80 g/L, 120, 160, 200, dan 240 g/L masing-masing dalam HCl dan  $HNO_3$ . Larutan umpan 10 mL masing-masing dimasukkan ke dalam lima buah gelas reaksi

kemudian ditambahkan sebanyak 10 mL larutan TOPO-kerosen, selanjutnya diaduk dengan pengaduk magnetik selama 35 menit pada kecepatan 500 rpm. Konsentrasi umpan jenis asam yang memberikan nilai faktor pisah tertinggi digunakan untuk proses ekstraksi selanjutnya.

#### 2.3.4. Variasi waktu pengadukan

Variasi waktu ekstraksi dilakukan dengan cara pengadukan umpan dan ekstraktan dari: 5, 15, 20, 35, dan 45 menit. Larutan umpan 10 mL masing-masing dimasukkan ke dalam larutan TOPO-kerosen pada kondisi optimum, kemudian diaduk dan dipisahkan. Dari hasil analisis yang dapat memberikan nilai faktor pemisahan Zr dan Hf tertinggi digunakan untuk proses selanjutnya.

#### 2.3.5. Variasi kecepatan pengadukan

Kecepatan pengadukan campuran umpan dan ekstraktan dilakukan dari : 50, 100, 250, 350, dan 500 rpm. Larutan umpan 10 mL masing-masing dimasukkan ke dalam 10 mL larutan TOPO-kerosen pada kondisi optimum, kemudian diaduk dan dipisahkan. Dari hasil analisis yang dapat memberikan faktor pemisahan tertinggi digunakan untuk proses selanjutnya.

### III. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 3.1. Variasi konsentrasi TOPO

Nilai koefisien distribusi ( $K_d$ ), faktor pisah (FP), dan efisiensi ekstraksi (%E) disajikan pada Tabel 1 dan Gambar 2.

Tabel 1 dan Gambar 2 ditunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi TOPO maka nilai  $K_d$  cenderung semakin meningkat, karena semakin tinggi konsentrasi ekstraktan maka semakin banyak membentuk kompleks dengan logam. Nilai optimum faktor pemisahan Zr-Hf ( $FP_{Zr-Hf}$ ) menggunakan

asam klorida yaitu 0,911 pada konsentrasi TOPO 7%, sedangkan ( $FP_{Zr-Hf}$ ) menggunakan asam nitrat yaitu 2,014 pada konsentrasi TOPO 5%. Pemisahan Zr-Hf memakai TOPO dalam suasana asam nitrat lebih baik daripada suasana asam klorida karena dapat memberikan nilai faktor Zr-Hf yang lebih besar, seperti dikatakan oleh Sadigzadeh, dkk.<sup>[5]</sup>, bahwa kemampuan ekstraksi senyawa zirkonium dalam larutan asam nitrat > asam klorida. Pada proses pemisahan Zr-Hf memakai TOPO dipilih yang dapat memberikan faktor pisah terbesar yaitu ekstraksi umpan suasana nitrat. Kemampuan ekstraksi akan mencapai keadaan optimal setelah mencapai konsentrasi tertentu karena pada konsentrasi ekstraktan yang semakin besar perpindahan solute dari fasa air ke fasa organik akan semakin sulit.

Hal ini dapat dijelaskan melalui persamaan Stokes-Einstein sebagai berikut (Welty, 2002:19)<sup>[11]</sup>:

$$D_{AB} = \frac{\kappa T}{6\pi r\mu_B} \quad (7)$$

dengan:

$D_{AB}$  = difusivitas dari A di dalam larutan encer dalam B,  $\text{cm}^2/\text{s}$

$k$  = konstanta Boltzman =  $1,38 \times 10^{-23}$  J/K

$T$  = suhu,  $^{\circ}\text{K}$

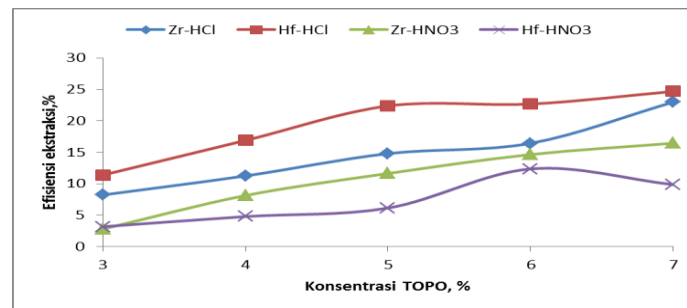
$r$  = jari-jari partikel zat terlarut, cm

$\mu_B$  = viskositas pelarut, cP

Dari persamaan (7) dapat diketahui bahwa difusivitas berbanding terbalik dengan viskositas pelarut, sehingga semakin besar viskositas pelarut maka akan semakin mengalami kesulitan untuk berdifusi dari fasa air ke fasa organik, sehingga menurunkan harga  $K_d$ .

Tabel 1. Hubungan antara konsentrasi TOPO terhadap  $K_d$  dan FP (Umpan = 120 g/L  $ZrOCl_2$ , rasio FO : FA = 1 : 1, molaritas asam = 4M, waktu kontak = 35 menit, kecepatan pengadukan=500 rpm, Konsentrasi TOPO dalam kerosen divariasasi)

Konsentrasi TOPO, %	Koefisien distribusi ( $K_d$ ), umpan dalam media 4M HCl		Faktor pisah Zr-Hf	Koefisien distribusi ( $K_d$ ), umpan dalam media 4M $HNO_3$		Faktor pisah Zr-Hf
	Zr	Hf		Zr	Hf	
3	0,090	0,128	0,697	0,029	0,033	0,877
4	0,127	0,203	0,624	0,088	0,050	1,764
5	0,174	0,288	0,602	0,132	0,065	2,014
6	0,197	0,293	0,671	0,172	0,141	1,217
7	0,299	0,328	0,911	0,197	0,109	1,801



Gambar 2. Grafik hubungan antara konsentrasi TOPO dengan efisiensi ekstraksi Zr dan Hf dalam medium HCl dan  $HNO_3$

Gambar 2 menunjukkan bahwa ekstraksi dengan umpan suasana asam klorida dan asam nitrat memberikan hasil bahwa semakin tinggi konsentrasi TOPO maka efisiensi ekstraksi cenderung semakin naik baik untuk Zr maupun Hf.

### 3.2. Variasi molaritas asam klorida dan asam nitrat

Nilai koefisien distribusi ( $K_d$ ), faktor pisah (FP), dan efisiensi ekstraksi (% E) disajikan pada Tabel 2 dan Gambar 3.

Tabel 2 dan Gambar 3 menunjukkan bahwa ekstraksi dengan umpan suasana asam klorida dan asam nitrat memberikan hasil bahwa kondisi optimum pemisahan Zr dan Hf lebih baik menggunakan asam nitrat dibandingkan dengan asam klorida sesuai dengan Yagodin, dkk, 1983<sup>[9]</sup>.

Hal ini karena dengan adanya  $HNO_3$  berlebih akan mensolvasi TOPO dan menyebabkan penurunan jumlah TOPO untuk bereaksi dengan logam, sehingga akan menurunkan laju perpindahan unsur ke fasa organik dan menyebabkan penurunan nilai  $K_d$ . Tampak bahwa Zr akan terambil lebih banyak ke dalam fasa organik dalam suasana asam nitrat. Besarnya faktor pisah Zr-Hf untuk variasi asam nitrat dan asam klorida seperti disajikan dalam Tabel 2. Kondisi optimum pemisahan Zr-Hf terjadi pada konsentrasi  $HNO_3$  1M dengan nilai faktor pisah Zr-Hf yaitu 4,093. Kondisi optimum memberikan nilai efisiensi ekstraksi Zr = 26,83%, efisiensi ekstraksi Hf = 5,49%. Asam nitrat selain berfungsi untuk reaksi pembentukan kompleks logam dengan TOPO juga berfungsi untuk melarutkan umpan. Semakin pekat  $HNO_3$  semakin

mudah umpan yang terlarut. Meskipun molaritas  $\text{HNO}_3$  yang meningkat dapat meningkatkan reaktivitas pembentukan kompleks, tetapi pada keasaman yang terlalu tinggi akan menyebabkan menurunnya kemampuan TOPO, sehingga menurunkan faktor pisah Zr-Hf. Pada proses ekstraksi suasana asam klorida 4 M memberikan nilai efisiensi ekstraksi Zr = 16,45%, ekstraksi Hf = 5,49%, dan faktor pisah (FP) Zr/Hf = 0,486.

### 3.3. Variasi konsentrasi umpan

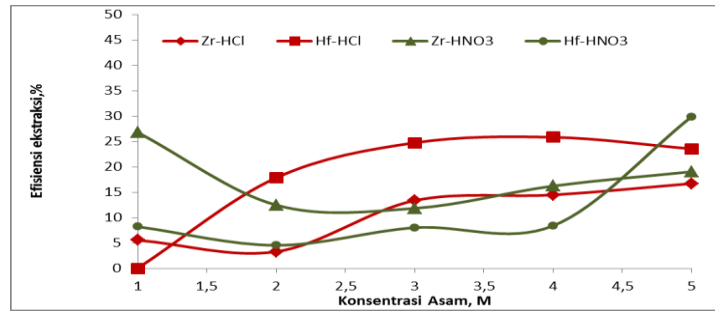
Nilai koefisien distribusi ( $K_d$ ), faktor pisah (FP), dan efisiensi ekstraksi (% E) disajikan pada Tabel 3 dan Gambar 4.

Tabel 3 menunjukkan bahwa dari variasi konsentrasi umpan ekstraksi dengan umpan suasana asam klorida 5M memberikan nilai tertinggi dengan faktor pisah Zr-Hf = 2,250 dengan konsentrasi

umpan = 80 g/L. Pada pemakaian variasi konsentrasi umpan ekstraksi dengan umpan suasana nitrat 1M cenderung memberikan nilai  $K_{dZr}$  tertinggi dengan faktor pisah Zr-Hf = 4,093. Berdasarkan nilai faktor pisahnya yang paling besar maka diambil yang paling baik adalah menggunakan konsentrasi umpan 200 g/L. Kadar Zr dalam umpan ini mula - mula = 46797 ppm dan kadar Hf = 427 ppm. Setelah proses ekstraksi terjadi penurunan kadar Hf menjadi = 35 ppm. Pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa efisiensi ekstraksi cenderung turun dengan kenaikan umpan sampai umpan 200 g/L, namun pada kondisi ini dapat memberikan nilai pemisahan yang paling besar. Penurunan efisiensi ini disebabkan fasa air mengalami kejenuhan, sehingga difusi unsur ke fasa organik menjadi semakin kecil.

Tabel 2. Hubungan antara konsentrasi asam dan jenis asam terhadap  $K_d$  dan FP (Umpan = 120 g/L, rasio FO : FA = 1 : 1, waktu kontak = 35 menit, kecepatan pengadukan = 500 rpm, konsentrasi TOPO dalam kerosen = 7% memakai HCl, dan konsentrasi 5% TOPO memakai  $\text{HNO}_3$ , molaritas  $\text{HNO}_3$  dan HCl divariasikan)

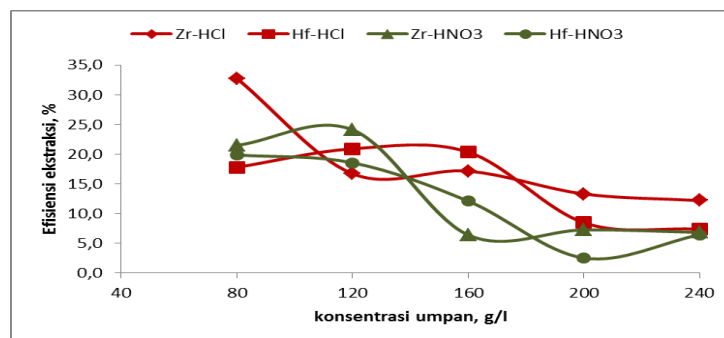
Molaritas Asam, M	Koefisien distribusi ( $K_d$ ), umpan dalam medium HCl		Faktor pisah Zr-Hf	Koefisien distribusi ( $K_d$ ), umpan dalam medium $\text{HNO}_3$		Faktor pisah Zr-Hf
	Zr	Hf		Zr	Hf	
1	0,059	-	-	0,366	0,089	4,093
2	0,034	0,217	0,157	0,143	0,048	2,995
3	0,154	0,329	0,469	0,134	0,087	1,538
4	0,169	0,348	0,486	0,194	0,092	2,116
5	0,200	0,428	0,467	0,235	0,426	0,552



Gambar 3. Hubungan antara konsentrasi asam dengan efisiensi ekstraksi Zr dan Hf dalam medium HCl dan HNO<sub>3</sub>

Tabel 3. Hubungan antara konsentrasi umpan dan jenis asam terhadap K<sub>d</sub> dan FP (Molaritas umpan HCl 4 M, konsentrasi 7% TOPO dalam kerosen, molaritas umpan HNO<sub>3</sub> 1 M, konsentrasi 5% TOPO dalam kerosen, rasio FO : FA = 1 : 1, waktu ekstraksi = 35 menit, kecepatan pengadukan = 500 rpm, konsentrasi Zr dan Hf dalam umpan divariasi)

Konsentrasi Umpan	Koefisien distribusi (K <sub>d</sub> ), umpan dalam medium HCl		Faktor pisah Zr-Hf	Koefisien distribusi (K <sub>d</sub> ), umpan dalam medium HNO <sub>3</sub>		Faktor pisah Zr-Hf
	Zr	Hf		Zr	Hf	
80 g/L	0,487	0,216	2,250	0,274	0,248	1,103
120 g/L	0,200	0,264	0,758	0,318	0,228	1,394
160 g/L	0,207	0,256	0,811	0,068	0,138	0,496
200 g/L	0,153	0,092	1,661	0,366	0,089	4,093
240 g/L	0,139	0,080	1,746	0,073	0,069	1,067



Gambar 4. Grafik hubungan antara konsentrasi umpan terhadap efisiensi Zr dan Hf ekstraksi dalam medium HCl dan HNO<sub>3</sub>

### 3.4. Variasi waktu pengadukan

Nilai koefisien distribusi (K<sub>d</sub>), faktor pisah (FP), dan efisiensi ekstraksi (% E) disajikan pada Tabel 4 dan Gambar 5. Perpindahan massa Zr dan Hf dari fasa air ke dalam fasa organik dipengaruhi oleh nilai

konstanta difusinya, sehingga perlu dipelajari pengaruh waktu pengadukan.

Waktu kontak antara umpan (fasa air) dengan fasa organik (TOPO-kerosen) akan mempengaruhi distribusi Zr dan Hf ke dalam fasa organik. Semakin lama waktu kontak



antara fasa air dengan fasa organik selama proses ekstraksi maka semakin banyak pula unsur Zr dan Hf yang terikat oleh TOPO. Baru setelah tercapai keadaan setimbang, jumlah unsur yang terekstrak ke fasa organik sudah tidak lagi dipengaruhi oleh waktu pengadukan.

Pada Gambar 5 dapat dilihat bahwa nilai efisiensi ekstraksi Zr cenderung naik dengan bertambahnya waktu pengadukan. Dengan bertambahnya waktu kontak reaksi akan semakin sempurna sehingga perpindahan massa dari fasa air ke fasa organik semakin banyak. Nilai efisiensi ekstraksi akan optimum pada waktu pengadukan selama 25 – 35 menit. Hal ini sesuai dengan persamaan (2), bahwa waktu pengadukan ini sudah cukup untuk terjadinya reaksi dan terbentuknya hasil reaksi, sehingga diperoleh efisiensi yang optimal.

Penentuan kondisi terbaik adalah berdasarkan faktor pisah antara Zr dan Hf. Hasil terbaik diperoleh pada waktu pengadukan selama 35 menit karena dapat memberikan nilai faktor pemisahan Zr-Hf sebesar 1,79 dalam asam nitrat. Faktor pisah Zr-Hf sebesar 0,602 memakai asam klorida.

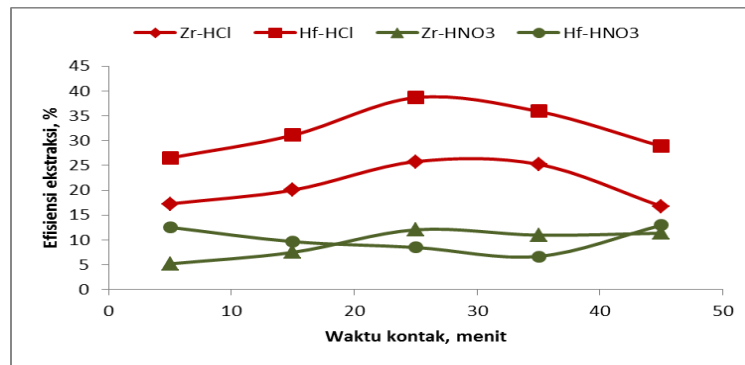
Pemilihan ini berdasarkan bahwa pada waktu tersebut telah memberikan kualitas pemisahan cukup baik. Pengadukan setelah diatas 35 menit terjadi sedikit penurunan faktor pisahnya, kemungkinan disebabkan kemampuan ekstraktan sudah terlewat titik jenuhnya sehingga hasil pemisahannya fluktuatif. Fenomena yang terjadi pada pemisahan Zr-Hf dengan cara ekstraksi memakai solven TOPO selain dipengaruhi oleh lamanya waktu pengadukan juga dipengaruhi oleh jari-jari ion logam dan selektivitas solven TOPO. Zirkonium mempunyai jari-jari atom 0,74 Å dibandingkan hafnium sebesar 0,75 Å memungkinkan Zr lebih mudah masuk terikat ke dalam solven dibandingkan Hf. Selektivitas solven mengekstraksi zirkonium dalam larutan asam nitrat sesuai pustaka<sup>[8]</sup> dengan urutan sebagai berikut: fosfina (TOPO) > fosphinate > fosfonat > fosfat.

### 3.5. Variasi kecepatan pengadukan

Nilai koefisien distribusi ( $K_d$ ), faktor pisah (FP), dan efisiensi ekstraksi (% E) disajikan pada Tabel 5 dan Gambar 6.

Tabel 4. Hubungan antara waktu pengadukan terhadap  $K_d$  dan FP (Umpan = 80 g/L dalam HCl=4 M, konsentrasi TOPO = 7% TOPO dalam kerosen, dan umpan = 200 g/L dalam HNO<sub>3</sub>=1 M, konsentrasi TOPO = 5% TOPO dalam kerosen, perbandingan FO : FA = 1 : 1, kecepatan pengadukan = 500 rpm, waktu ekstraksi divariasasi)

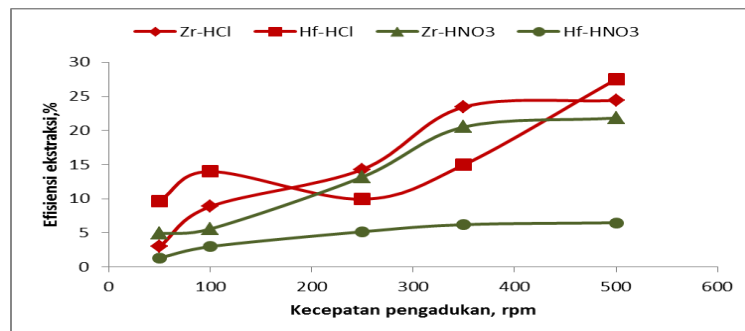
Waktu kontak, menit	Koefisien distribusi ( $K_d$ ), umpan dalam medium HCl		Faktor pisah Zr-Hf	Koefisien distribusi ( $K_d$ ), umpan dalam medium HNO <sub>3</sub>		Faktor pisah Zr-Hf
	Zr	Hf		Zr	Hf	
5	0,209	0,361	0,578	0,055	0,143	0,381
15	0,251	0,451	0,555	0,081	0,107	0,758
25	0,347	0,631	0,551	0,137	0,093	1,477
35	0,337	0,560	0,602	0,123	0,072	1,719
45	0,201	0,406	0,496	0,128	0,149	0,860



Gambar 5. Grafik hubungan antara waktu pengadukan terhadap efisiensi Zr dan Hf ekstraksi dalam medium HCl dan HNO<sub>3</sub>

Tabel 5. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap K<sub>d</sub> dan FP (Umpan = 80 g/L, konsentrasi asam dalam umpan adalah HCl = 4 M, konsentrasi TOPO = 7% dan umpan = 200 g/L, konsentrasi asam dalam umpan HNO<sub>3</sub> = 1 M, konsentrasi TOPO = 5%, perbandingan FO:FA=1:1, , waktu pengadukan = 35 menit, kecepatan pengadukan divariasasi)

Kecepatan Pengadukan, rpm	Koefisien distribusi (Kd), umpan dalam medium HCl		Faktor pisah Zr-Hf	Koefisien distribusi (Kd), umpan dalam medium HNO <sub>3</sub>		Faktor pisah Zr-Hf
	Zr	Hf		Zr	Hf	
50	0,031	0,107	0,285	0,052	0,013	3,867
100	0,097	0,163	0,597	0,059	0,031	1,915
250	0,167	0,110	1,511	0,152	0,055	2,787
350	0,306	0,176	1,739	0,258	0,066	3,899
500	0,323	0,379	0,851	0,279	0,069	4,026



Gambar 6. Grafik hubungan antara kecepatan pengadukan terhadap efisiensi Zr dan Hf ekstraksi dalam medium HCl dan HNO<sub>3</sub>

Kecepatan pengadukan campuran fasa air dan fasa organik mempengaruhi hasil distribusi unsur-unsur yang ada dalam umpan menuju fasa ekstraktan. Terjadinya perpindahan massa dari fasa air ke fasa organik disebabkan difusi dan reaksi kimia.

Sesuai dengan persamaan (7), semakin cepat pengadukan, tebal lapisan untuk terjadinya perpindahan massa semakin tipis. Ketebalan lapisan ini dapat diperkecil dengan bertambahnya intensitas pengadukan. Nilai K<sub>d</sub> akan naik dengan kenaikan kecepatan

pengadukan karena intensitas terjadinya tumbukkan antara reaktan semakin banyak dan semakin cepat. Sifat Zr dan Hf yang sangat mirip menyebabkan pemisahan kedua unsur tersebut agak sulit. Apalagi kadar Hf yang rendah dalam batas ppm, sehingga nilai Kd Hf sedikit berubah saja dapat menyebabkan faktor pisah juga berubah, karena faktor pisah ditentukan oleh hasil Kd Zr dan Kd Hf.

Tabel 5 dan Gambar 6 menunjukkan adanya kecenderungan kenaikan nilai  $K_d$  dan efisiensi Zr dan Hf seiring dengan dengan kenaikan kecepatan pengadukan. Kondisi optimum yang dipilih berdasarkan nilai faktor pisah antara Zr dan Hf yang terbesar. Untuk umpan dalam media asam klorida pada kecepatan pengadukan 350 rpm diperoleh nilai faktor pisah Zr-Hf yang optimum adalah 1,739, efisiensi Zr= 23,45%, dan efisiensi Hf = 14,97%, sedangkan menggunakan media asam nitrat pada kecepatan pengadukan 500 rpm memberikan faktor pisah Zr-Hf yang optimum sebesar 4,026, efisiensi Zr = 21,83%, dan efisiensi Hf = 6,49. Pada kecepatan pengadukan di atas 500 rpm tidak dilakukan karena terjadi vortex.

Parameter kecepatan pengaduk perlu dikerjakan karena untuk mengetahui kecepatan yang optimum. Ditinjau dari sisi difusi, laju difusi dipengaruhi oleh jarak atau lebar yang ditempuh oleh unsur atau senyawa yang akan mendifusi dari fasa air ke fasa organik. Semakin lebar yang ditempuh semakin lambat, untuk memperpendek lebar dilakukan pengadukan yang semakin cepat. Dilihat dari sisi reaksi kimia semakin cepat pengadukan reaksi akan semakin sempurna karena luas tumbukan juga semakin bertambah besar.

Dari hasil penelitian optimasi pemisahan Zr – Hf dengan cara ekstraksi memakai solven TOPO ditunjukkan bahwa umpan suasana asam nitrat lebih baik dibandingkan umpan suasana asam klorida.

#### IV. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian optimasi pemisahan Zr – Hf dengan cara ekstraksi memakai solven TOPO diperoleh kondisi optimum sebagai berikut :

1. Konsentrasi ekstrak TOPO 5% dalam kerosen, konsentrasi umpan 200 g/L dalam media nitrat, umpan suasana  $\text{HNO}_3$  1M, waktu pengadukan selama 35 menit dan kecepatan pengadukan 500 rpm. Pada kondisi ini diperoleh faktor pisah (FP) Zr-Hf yaitu 4,026, efisiensi ekstraksi Zr = 21,83% dan efisiensi ekstraksi Hf = 6,49%.
2. Konsentrasi ekstrak TOPO 7% dalam kerosen, konsentrasi umpan 80 g/L dalam media klorida, umpan suasana HCl 4M, waktu pengadukan selama 35 menit dan kecepatan pengadukan 350 rpm. Pada kondisi ini diperoleh faktor pisah (FP) Zr-Hf yaitu 1,739, efisiensi ekstraksi Zr = 23,45% dan efisiensi ekstraksi Hf = 14, 97%.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada Sdri. Suyanti, Sdri. Suprihati, Sdr. Purwoto, serta teman-teman di BKTPB atas kesediaannya membantu hingga selesainya tulisan ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. Benedict, M., Pigford, T. H., and Levi, H. W.,(1981), Nuclear Chemical Engineering, Second Edition, McGraw-Hill Book Company, New York.
2. Basuki, K. dan Biyantoro, D., (2011), Kinetika Reaksi Pemisahan Zr-Hf Pada Ekstraksi Cair-Cair Dalam Media Asam Nitrat, Jurnal Teknologi Bahan Nuklir, Vol. 7 No. 1. PTBN – BATAN.
3. Biyantoro, D., Muhadi, A. W., (2010), Kajian Pemisahan Dengan Proses Ekstraksi Cair – Cair, Prosiding

- Pertemuan dan Presentasi Ilmiah IPTEK Nuklir, PTAPB – BATAN, Yogyakarta.
4. Susiantini, E., Setyadji, M.,(2012), Pemisahan Zr-Hf Dalam Asam Sulfat Dengan Resin Penukar Ion, Jurnal Teknologi Bahan Nuklir, Vol. 8 No. 2. PTBN – BATAN.
  5. Zhou, X. W. and Tang, C. H.,(2010), Current Status and Future Development of Coated Fuel Particles for High Temperature Gas-Cooled Reactor, Progress in Nuclear Energy, XXX: 1–7.
  6. Murtono, R., Andang, W. H., Monjo, Desain Konseptual Proses Ekstraksi Produk Fisi dari Bahan Bakar *Molten Salt Reactor*, (2009), Jurnal Tek. Reaktor. Nukl., Vol. 11, Jakarta.
  7. Laddha, G. S. and Degallesan, T. E. , (1976), Transport Phenomena in Liquid Extraction, Tata McGraw-Hill Publishing Co., Ltd., New Delhi.
  8. Sadigzadeh, A, Chehrenama, S., Shokri, H., (2009), Solvent Extraction of Zirconium from Nitric-Hydrochloric Acid Solutions Using TBP, Journal of Theoretical and Applied Physics, 3-3, 20-26 , Iran.
  9. Yagodin, G. A., (1983), Sinegribova, O. A. in: T.C.Lo, M.H.I. Baird, C. Hanson (Eds.), Handbook of Solvent Extraction, John Wiley & Sons, New York.
  10. Garehbagh, , F. S., Mousavian, S. M. A. , (2009), Hydrodynamic Characterization of Mixer-Settlers, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Departement of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Teheran.
  11. Welty, R. James, Wicks, E., Charles, Wilson, E., Robert, Rorrer, Gregory, (2004), Dasar-Dasar Fenomena Transport, Volume 3., Edisi Ke-4, Terjemahan Gunawan Prasetio, Erlangga, Jakarta.