

## **Elusi isokratik dan bertahap pada pemisahan Zr-Hf dengan *continuous annular chromatography* (CAC)**

**Endang Susiantini, Moch. Setyadji**

Pusat Sains dan Teknologi Akselerator  
Jl. Babarsari Kotak Pos 6101 ykbb Yogyakarta 55281, Indonesia  
Telp (0274) 488435, Fax (0274)489762,  
email :endangsusiantini@yahoo.co.id  
(Naskah diterima 29-12-2014 disetujui 26-01-2015)

### **Abstract**

*Isocratic and stepwise elution on Zr-Hf separation with continuous annular chromatography (CAC). Zirconium as a nuclear reactor fuel cladding such as pressurized water reactors (PWR) and boiling water reactor (BWR), impurity of Hf in nuclear grade Zr limited to less than 100 ppm. Cross section of zirconium (Zr) is 0.18 barn while hafnium (Hf) 600 times of Zr in absorbing thermal neutrons so that Hf must be separated from Zr. The purpose of this research was to study the isocratic and stepwise elution method to separation of Zr-Hf with CAC in order to obtain a decrease in the concentration of Hf/Zr maximum. Feed of Zr-sulfate obtained from the processing of zircon sand concentration of 91.57 g/L containing Hf 1.594%. Isocratic and stepwise elution each carried out with a solution of 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Isocratic elution of 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> carried out for 8 hours, 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 9 hours while stepwise elution carried out for 4 hours. Feed entered together with the elution solution. Analysis Zr the results of elution fractions in each number carried out every 1 hour in a back titration using Bi (III) 0.05 M as titrant thiourea as indicator 2.5%. Neutron Activation Analysis (NAA) is used for the analysis of Zr and Hf. Obtained results, isocratic elution for 8 hours is not enough to get results in decreased concentrations of Hf/Zr meaning. By increasing the concentration of acidity elution into 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, on the tenth hour can decrease the concentration of Hf/Zr as much as 35.699 % that is from 13215.431 ppm to 8497.63 ppm. By way of stepwise elution can shorten the time, on the fourth hour can lower the concentration of Hf/Zr to 89.564 % that is from 1445.856 ppm to 364, 461 ppm.*

**Keywords** : Separation, zirconium-hafnium, elution, continuous annular chromatography (CAC)

## Abstrak

**Elusi isokratik dan bertahap pada pemisahan Zr-Hf dengan *continuous annular chromatography* (CAC).** Zirkonium (Zr) sebagai kelongsong bahan bakar reaktor nuklir seperti reaktor air bertekanan (PWR) dan reaktor air mendidih (BWR), tampang lintang zirkonium adalah 0,18 barn sedangkan hafnium (Hf) 600 kali dari Zr dalam mengabsorpsi neutron termal sehingga Hf harus dipisahkan dari Zr. Tujuan penelitian ini adalah mempelajari metode elusi isokratik dan bertahap pada pemisahan Zr-Hf dengan CAC agar diperoleh penurunan konsentrasi Hf/Zr maksimum. Umpan Zr-sulfat diperoleh dari hasil proses pengolahan pasir zirkon yang mengandung Zr 91,57 g/L dengan Hf 1,594 % (1594 ppm). Elusi dilakukan secara isokratik dan bertahap masing-masing dengan larutan 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Elusi isokratik 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilakukan selama 8 jam, 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> selama 9 jam sedangkan elusi bertahap dilakukan selama 4 jam. Umpan masuk bersama-sama dengan larutan elusi. Analisis Zr hasil elusi di setiap nomor fraksi dilakukan setiap 1 jam secara *back titration* menggunakan Bi(III) 0,05 M sebagai titran menggunakan indikator tiourea 2,5 %. Analisis Aktivasi Neutron (AAN) digunakan untuk analisis Zr dan Hf. Diperoleh hasil, elusi isokratik selama 8 jam belum cukup untuk mendapatkan hasil penurunan konsentrasi Hf/Zr yang berarti. Dengan menaikkan konsentrasi keasaman elusi menjadi 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pada jam ke 10 dapat menurunkan konsentrasi Hf/Zr sebesar 35,699 % yaitu dari 13.215,431 ppm menjadi 8497.63 ppm. Dengan cara elusi bertahap dapat mempersingkat waktu, pada jam ke 4 dapat menurunkan konsentrasi Hf/Zr sebesar 89.564% yaitu dari 1.445,856 ppm menjadi 364,461 ppm.

**Kata Kunci :** Pemisahan, zirkonium-hafnium, elusi, *continuous annular chromatography* (CAC)

## 1. Pendahuluan

Konsentrasi hafnium (Hf) dalam zirkonium (Zr) agar dapat digunakan sebagai material utama dalam bentuk paduan logam (zirkaloy) untuk kelongsong bahan bakar PLTN jenis PWR dan BWR adalah sebesar  $< 100 \text{ ppm}^{[1]}$ . Konfigurasi elektron Zr adalah  $5S^2 4d^2$  dan Hf adalah  $6S^2 4f^{14} 2d^2$  sehingga keduanya mempunyai sifat kimia sama karena kulit elektron terluarnya sama. Kedua unsur tersebut selalu berada bersama-sama, sehingga sulit dipisahkan. Telah banyak metode pemisahan Zr-Hf untuk menghasilkan Zr derajat nuklir diantaranya : *solvent extraction* misalnya menggunakan pelarut methyl isobutylketone (MIBK), tributyl phosphate (TBP) atau tri-n-octylamine (TOA)<sup>[2-5]</sup>, ekstraktif distilasi dan *ion-exchange chromatography*<sup>[6]</sup>. Metode tersebut mempunyai

banyak kendala diantaranya terjadinya proses emulsifikasi, penggunaan MIBK yang sangat beracun dan mudah terbakar sehingga akan mengganggu lingkungan. *Continuous Annular Chromatography* (CAC) merupakan salah satu cara yang dapat digunakan untuk pemisahan zirkonium dan hafnium, berdasarkan kajian sebelumnya diperoleh hasil yang baik<sup>[7]</sup>. Secara simultan bahkan untuk pemisahan isotop Zr yang mempunyai tampang lintang rendah dan Hf tampang lintang tinggi pada *single operation* dan diperoleh Zr dengan kemurnian Hf  $< 50 \text{ ppm}$ . Ada beberapa metode pada sistem kromatografi, teknik ini diklasifikasikan sebagai bagian dari *Elution chromatography displacement chromatography* dan *frontal analysis chromatography*.

Dari ke tiga metode tersebut, metode elusi banyak digunakan di dalam laboratorium untuk keperluan analisis dan skala produksi, sedangkan metode berikutnya adalah *displacement chromatography* digunakan untuk pemisahan dalam skala besar untuk campuran yang mengandung sedikit komponennya. *Frontal analysis chromatography* sedikit aplikasinya baik untuk keperluan analisis maupun proses<sup>[8]</sup>. *Isocratic elution chromatography* (kromatografi elusi isokratik) merupakan cara yang konvensional yaitu dengan cara menyuntikkan sampel ke bagian atas kolom kromatografi kemudian mengelusi dengan satu macam pelarut. *Stepwise and gradient elution* merupakan metode yang menggunakan dua atau lebih pelarut yang digunakan untuk mengelusi. Jika perubahan antara pelarut adalah tiba-tiba, metode ini disebut *stepwise elution* (elusi bertahap) dan jika perubahan itu bertahap, metode ini disebut *gradient elution* (elusi gradien). Dalam kedua kasus tersebut, pelarut yang diumpangkan ke kolom dalam rangka peningkatan daya eluting yaitu dengan menggunakan perubahan pH, konsentrasi, polaritas, kekuatan ion, atau variabel termodinamika lainnya yang dapat mempengaruhi distribusi zat terlarut antara fase diam dan fase gerak. *Displacement Chromatography* (kromatografi desakan), sampel dimasukkan ke dalam kolom

kemudian diikuti dengan memasukkan suatu senyawa (atau komponen fase gerak) dengan afinitas yang lebih tinggi terhadap fase diam (yang disebut sebagai pendesak atau displacer) secara terus menerus dilewatkan melalui kolom. Pendesak selanjutnya akan mendorong komponen sampel yang teradsorpsi secara progresif sepanjang kolom, setiap komponen mendesak satu komponen didepannya, sampai mereka terelusi keluar dari dalam kolom sesuai dengan afinitas setiap komponen sampel dan yang paling lemah tertahan akan terelusi terlebih dahulu. Kromatografi pendesakan sering digunakan dalam kromatografi preparatif, dimana komponen murni dalam jumlah yang banyak dapat diperoleh (dengan catatan bahwa zona perbatasan yang saling bersinggungan tidak dicampur dengan senyawa murni). Tujuan penelitian ini adalah mempelajari metode elusi pada pemisahan Zr-Hf dengan resin penukar anion pada CAC. Penelitian ini merupakan lanjutan dari penelitian sebelumnya<sup>[9]</sup>, yang menggunakan sistem annular chromatografi sederhana sedang yang dilakukan sekarang dalam rangka uji coba alat CAC yang telah dirancang dan akan dipakai untuk mini *pilot plant* proses pemisahan Zr-Hf secara kontinyu. Pada tahun 2012 dilakukan pemisahan Zr-Hf dalam kolom tegak menggunakan umpan Zr-sulfat<sup>[10,11]</sup> dan simulasi pemisahan Zr-Hf dengan CAC.

Rancang bangun dan rekayasa alat CAC yang dilengkapi dengan akuisisi data kontrol yang pada dasarnya terdiri dari 3 bagian utama yaitu atas, tengah dan bawah telah selesai pada tahun 2013 seperti terlihat pada Gambar 1.

## 2. Metodologi

### 2.1. Bahan yang digunakan

Resin Penukar anion dowex1-X8 dalam bentuk  $\text{Cl}^-$  antara 100-200 mesh,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat 97%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,2, 3 dan 4 M,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  dari MERCK dan  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  hasil proses pengolahan pasir zirkon dengan konsentrasi  $\text{Zr} = 100 \text{ g/L}$  dan  $\text{Hf} = (0,532 - 1,594) \%$ . Bismuth nitrat, EDTA 0,05 M, NaOH titrisol, amonium tatarat (2:1), thiourea, larutan standar Hf 10.000 ppm dari  $\text{HfCl}_4$ , air bebas mineral (ABM).

### 2.2. Alat yang digunakan

Seperangkat alat CAC yang dilengkapi dengan akuisisi data kontrol, neraca analitik, pipet gondok, pipet volume, mikro pipet, labu ukur, kaca arloji, pengaduk magnet, botol sampel, buret mikro, pH meter, Analisis Aktivasi Neutron (AAN).

### 2.3. Persiapan alat CAC

Rangkaian alat *continous annular chromatography* (CAC) dapat di lihat di Gambar 1. Persiapan alat CAC dapat dilakukan dengan cara yang sama pada penelitian sebelumnya<sup>[12]</sup>.



1. Lampu indicator
2. Tombol autostar
3. Selektor Swich auto/manual
4. Emergency stop
5. Tombol unt pompa 1 yaitu umpan
6. Tombol unt pompa 2 yaitu elusi
7. Tombol unt suhu
8. Tombol unt motor
9. Tampilan kecepatan putar
10. Tampilan suhu ( $^{\circ}\text{C}$ )
11. Bagian atas
12. Bagian tengah
13. Bagian bawah
14. Motor
15. Kran pengatur kecepatan
16. Erlenmeyer penampung hasil
17. fraksi (sebanyak 18) Resin DOWEX-1X8

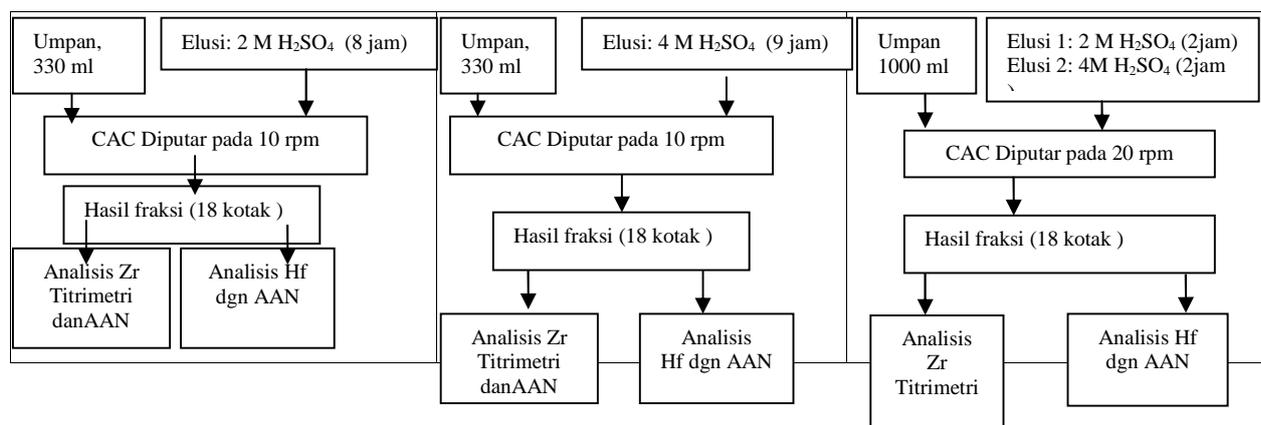
Gambar 1. Skema dan alat CAC yang dilengkapi dengan akuisisi data kontrol.

### 2.4. Langkah kerja CAC

Dalam penelitian ini dilakukan menggunakan 2 metode elusi. Metode pertama yaitu dengan cara elusi isokratik (a) dengan 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sedangkan (b) adalah elusi isokratik dengan 4 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Metode ke dua adalah cara *stepwise elution* (elusi bertahap secara tiba-tiba). Skema ke dua metode tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.

### 2.5. Metode elusi isokratik (a)

Langkah kerja dilakukan dengan umpan sebanyak 330 ml dimasukkan ke larutan elusi 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dengan kecepatan alir 1 ml/menit, CAC diputar 10 rpm (2 jam). Selanjutnya kolom diputar selama 8 jam dan sampel sebanyak 10 ml diambil setiap satu jam.



(a) Elusi Isokratik (b) Elusi isokratik (c) Elusi bertahap

Gambar 2. Diagram langkah kerja cara elusi isokratik dan bertahap.

## 2.6. Metode elusi isokratik (b)

Langkah kerja ini merupakan lanjutan dari metode (a) yang berbeda adalah menggunakan larutan elusi 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan diputar selama 9 jam.

## 2.7. Metode elusi bertahap (c)

Metode ini dilakukan dengan cara umpan sebanyak 1000 ml masuk bersama-sama dengan elusi 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dengan kecepatan alir 3 ml/menit, CAC diputar pada kecepatan putar 20 rpm selama 2 jam yang bertujuan agar umpan yang masuk dari atas kolom telah sampai ke dasar kolom. Selanjutnya kolom diputar selama 2 jam lagi, kemudian aliran umpan dihentikan dan dengan tiba-tiba elusi diganti dengan 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dan diputar selama 2 jam.

## 2.8. Persiapan pembuatan umpan

### zirkonium sulfat 100 g/L

Pembuatan umpan dilakukan dengan cara menimbang padatan sebanyak 389 g

Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O hasil proses pengolahan pasir zirkon dilarutkan sampai 1 liter dengan ABM. Selanjutnya larutan dianalisis secara titrimetri menggunakan larutan bismuth (III) nitrat kemudian dibuat menjadi konsentrasi 100 g. Zr/L.

## 2.9. Analisis kandungan zirkonium secara titrimetri

Analisis Zr secara titrimetri dilakukan dengan cara memipet cuplikan sebanyak 1 ml, ditambahkan 10 ml EDTA 0,05 M, 10 ml campuran ammonium-tatrat 2:1 dan 100 ml ABM diaduk selama 5 menit, kemudian diatur keasaman pada pH 1,8 menggunakan HNO<sub>3</sub> 5 M. Setelah itu larutan di panaskan sampai mendidih selama 5 menit, kemudian suhu larutan diturunkan suhu kamar, dan keasamannya diatur pada pH 1,8. Tambahkan indikator 5 ml tiourea 2,5 %, dan kelebihan EDTA dititrasi dengan larutan Bi(III) 0,05 M

sampai terjadi perubahan warna dari tidak berwarna menjadi kuning pucat.

### 2.10. Analisis kandungan Zr dan Hf dengan AAN.

Sampel uji disiapkan mendekati netral dengan cara menambah NaOH. Vial atau wadah untuk analisis aktivasi neutron dalam ABM dan HNO<sub>3</sub> pekat dengan perbandingan 3:1, kemudian dicuci dengan ABM sampai pH nya netral dan keringkan. Mengisi vial dengan sampel yang akan dianalisis sebanyak 0,5 mL.

Tahap ke dua adalah proses iradiasi: Proses iradiasi dimulai dengan cara memasukkan vial yang telah diisi dengan sampel dalam plastik. Memasukkan sampel dalam ampul, tiap 3 sampel di dalamnya terdapat satu buah standar (HfCl<sub>4</sub>), dan dalam satu ampul terdiri dari 6 sampel dan 2 standar. Memasukkan ampul dalam kelongsong, kemudian diiradiasi selama 6 jam. Tahap ke tiga adalah analisis kandungan Zr dan Hf menggunakan spektrometri gamma dengan cara mengambil sampel yang telah diaktivasi dan di diamkan selama 3 minggu. Mencacah sampel dengan spektrometri gamma, dengan waktu cacah selama 4 menit dan dilanjutkan perhitungan kadar Zr dan hafniumnya.

## 3. Hasil dan Pembahasan

### 3.1. Persiapan pembuatan umpan

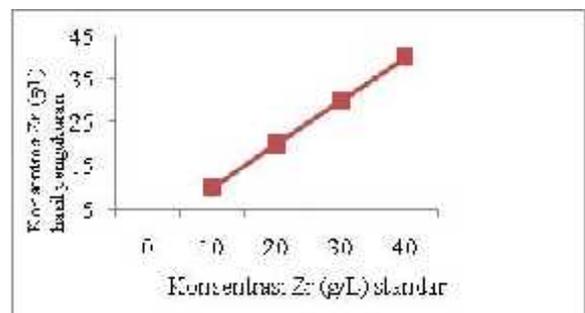
#### zirkonium sulfat 100 g/L

Dalam penelitian ini digunakan umpan hasil proses dari peleburan pasir zirkon,

dilindi dengan air, kemudian dengan HCl dilanjutkan dengan pembuatan zirconium berbasis sulfat (ZBS) dan dikonversi menjadi Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>X.H<sub>2</sub>O. Hasil analisis umpan dengan AAN diperoleh kadar Zr : 91,57 g/L yang mengandung 1,594 % Hf.

### 3.2. Analisis Zr secara titrimetri

Analisis Zr secara titrimetri dapat dilakukan secara cepat dan mudah. Analisis Zr secara titrimetri dilakukan dengan metode *back titration* yang pada prinsipnya sampel yang mengandung Zr ditambahkan EDTA berlebih kemudian kelebihan EDTA dititrasi kembali dengan Bi(III) nitrat dengan indikator thiourea.



Gambar 3. Konsentrasi Zr hasil pengukuran terhadap standard dalam g/L.

Gambar 3. Diperoleh harga R<sup>2</sup> = 0,99 dan persamaan regresi linier  $y = 0,993 X + 0,273$  sehingga pada daerah konsentrasi tersebut metode ini layak digunakan Untuk menentukan jumlah zirkonium dalam cucukan secara umum sbb:

$$Zr = \frac{(V_0 - V) \times N_{Bi(III)} \times 91,22}{\text{volume cucukan}} \text{ mg/ml}$$

Dengan  $V_0$  = Volume Bi (III) yang diperlukan untuk menetralkan EDTA mula-mula.

$V$  = Volume Bi (III) yang diperlukan untuk menetralkan kelebihan EDTA.

$N$  = Normalitas Bi (III).

### 3.3. Analisis Zr dan Hf dengan AAN

Analisis Zr dan Hf dilakukan dengan metode komparasi, sebagai contoh pada Tabel 2 adalah hasil analisis dengan metode elusi isokratik.

Tabel 2. Contoh hasil analisis Zr dan Hf dengan metode komparasi.

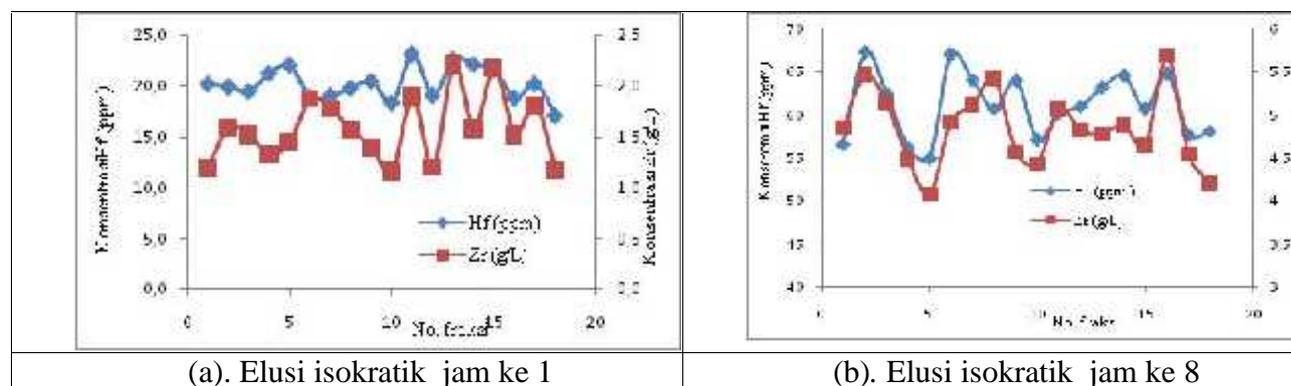
Kode Kelongsong	Sampel	Cacah Hf	Cacah Zr	Standar Hf (ppm)	Standar Zr (g/L)	Konsentrasi Hf (ppm)	Konsentrasi Zr (g/L)	Kadar Hf dlm Zr (ppm)
K 2	S	65345	3034					
	1	1319	36	1000	100	20.185	1.187	17011.614
	2	1301	48	1000	100	19.910	1.582	12584.596
	3	1270	46	1000	100	19.435	1.516	12818.851

$$\text{Kadarcuplikan} = \text{Kadarunsurstandar} \times \frac{\text{Cacahcuplikan(cps)}}{\text{Cacahstandar(cps)}}$$

$$\text{Konsentrasi Hf (ppm), kode sampel 1} = 1000 \times 1319 / 65345 = 20.185 \text{ ppm}$$

$$\text{Konsentrasi Zr (g/L), kode sampel 1} = 100 \times 36 / 3034 = 1.187 \text{ g/L}$$

### 3.4. Elusi isokratik.



Gambar 4.(a) dan(b) masing-masing adalah konsentrasi Zr dan Hf terhadap no. fraksi pada metode elusi isokratik jam ke 1 dan ke 8.

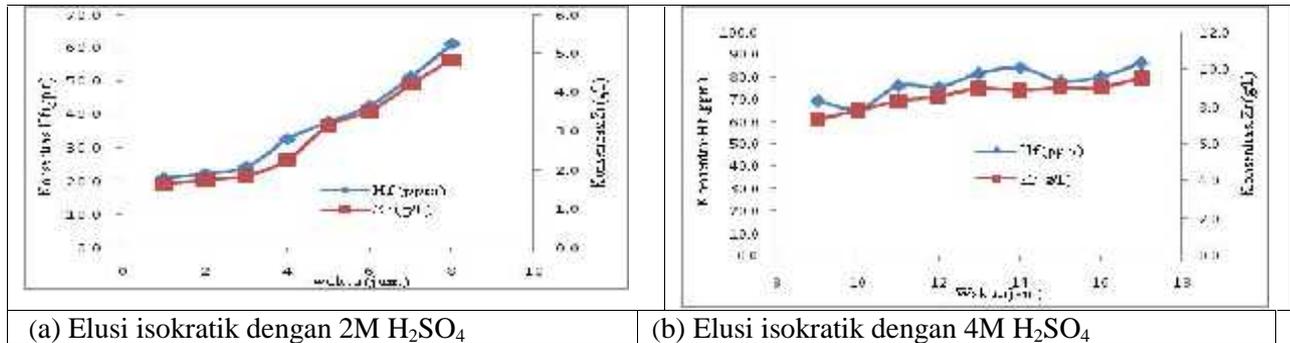
Digunakan umpan Zr/Hf-sulfat dalam suasana  $H_2SO_4$  1-2M karena dalam asam tersebut kompleks anion  $Zr/Hf(SO_4)_3^{-2}$  terbentuk. Selain itu,  $H_2SO_4$  2M adalah kondisi batas kelarutan Zr yaitu konsentrasi 100 g Zr/L<sup>[12,13]</sup>. Gambar 4. (a) dan (b)

menunjukkan pola fluktuatif yang sama di setiap nomor fraksi, menunjukkan bahwa sifat Zr adalah sama dengan Hf. Reaksi antara kompleks  $Zr/Hf(SO_4)_3^{-2}$  dengan resin anion ditunjukkan pada persamaan 1 dan 2.



Hasil perhitungan konsentrasi Hf dan Zr rata-rata ke 18 nomor fraksi masing-masing pada Gambar 4.(a)= 20,927 ppm dan 1,634 g/L, sedangkan Gambar 4.(b) = 69,254 ppm

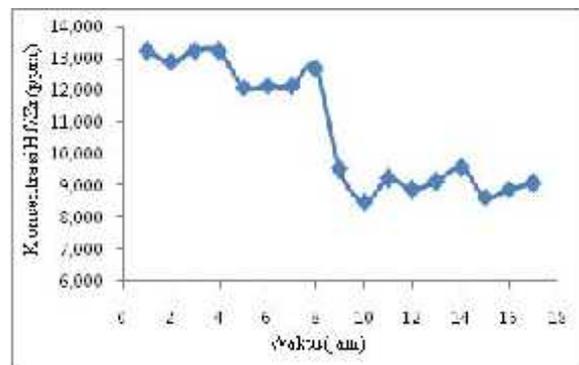
dan 7,297g/L. Gambar 5. (a). dan (b) masing-masing adalah konsentrasi Hf (ppm) dan Zr (g/L) terhadap waktu elusi secara isokratik dengan 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Gambar 5. (a) dan (b) masing-masing adalah konsentrasi Hf dan Zr terhadap waktu pada elusi isokratik dengan 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gambar 5.(a)dan (b) menunjukkan bahwa semakin lama waktu putar CAC semakin tinggi konsentrasi Hf dan Zr yang dapat terelusi secara isokratik. Hal ini menunjukkan bahwa pada keasaman tersebut Zr dan Hf mempunyai sifat yang sama. Hasil rata-rata ke 18 nomor fraksi konsentrasi Hf/Zr terhadap waktu pada Gambar 6 menunjukkan bahwa konsentrasi Hf/Zr pada jam ke 1-8 (isokratik dengan 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dan jam ke 9-17 (isokratik dengan 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) masing-masing mengalami penurunan dari 13.215,431 ppm menjadi 12.693,866 ppm dan dari 9.511,317 ppm menjadi 9.072,386 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa metode elusi isokratik dengan 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> maupun 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adalah sama yaitu mengalami penurunan konsentrasi Hf/Zr yang belum berarti. Diperkirakan bahwa diperlukan waktu yang sangat lama

agar diperoleh penurunan konsentrasi Hf/Zr yang besar. Namun demikian, jika kedua elusi isokratik jam ke 1-8 digabung dengan jam ke 9-17 dan hasil rata-rata ke 18 nomor fraksi dihitung konsentrasi Hf/Zr pada berbagai waktu menunjukkan bahwa semakin lama waktu elusi konsentrasi Hf/Zr semakin menurun.



Gambar 6. Hasil rata-rata ke 18 nomor fraksi konsentrasi Hf/Zr terhadap waktu.

Penurunan yang cukup berarti terjadi pada jam ke 8 menuju 10 yaitu saat terjadi

perubahan konsentrasi atau pH pada larutan elusi dari 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ke 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> secara tiba-tiba yang disebut sebagai *stepwise elution* (elusi bertahap). Tujuan elusi menggunakan elusi 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adalah untuk menahan Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-2</sup> dan mengeluarkan Hf(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-2</sup>, reaksi (1 dan 2), diharapkan pada kondisi keasaman tersebut anion Zr dan Hf mempunyai afinitas yang berbeda. Afinitas suatu anion pada resin anion bergantung pada derajat polarisasi anion dengan resin

tersebut. Derajat polarisasi yang lebih besar akan menempel lebih kuat pada resin dan afinitasnya lebih besar. Tabel 3. elusi dengan 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jam ke 1-8 menunjukkan bahwa prosentase pengurangan konsentrasi Hf/Zr yang terbesar adalah jam ke 6 yaitu 8,353 %, hal ini menunjukkan bahwa perbedaan afinitas Zr dan Hf relative kecil dan Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-2</sup> yang seharusnya tertahan oleh resin tetapi ikut ke luar bersama-sama dengan Hf(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-2</sup>.

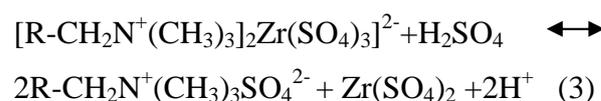
Tabel 3. Hasil pengurangan konsentrasi rata-rata ke 18 fraksi Hf/Zr (%) pada berbagai waktu.

Elusi	Hasil rata-rata penurunan konsentrasi Hf/Zr (%)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Jam ke 2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,262	2,708	0,000	0,264	8,729	8,353	7,397	4,199	
Jam ke 4M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9	10	11	12	13	14	15	16	17
	28,217	35,868	30,190	26,577	24,881	22,008	31,921	32,822	31,349

Tujuan elusi menggunakan 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adalah untuk menahan Hf(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-2</sup> dan mengeluarkan Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-2</sup> yang telah teradsorpsi dan terakumulasi di dalam resin. Setelah elusi isokratik 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> selama 8 jam, dilanjutkan dengan cara memasukkan umpan bersama-sama dengan elusi 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dari jam ke 9 sampai ke 17. Tabel 3. elusi dengan 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jam ke 9-17 menunjukkan bahwa dengan 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mampu menaikkan prosentase penurunan konsentrasi Hf/Zr dari 8,353 % menjadi 35,868 %. Hal ini menunjukkan bahwa Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-2</sup> yang telah tertahan oleh resin dapat keluar bersama-sama 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Prosentasi sebesar 35,868 % dianggap relatif kecil, hal ini dikarenakan

Hf(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-2</sup> yang seharusnya tertahan oleh resin tetapi ikut ke luar bersama-sama dengan Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-2</sup>.

Pada keasaman 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anion Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-2</sup> mempunyai derajat polarisasi yang lebih kecil sehingga tidak terikat oleh resin, hal ini mungkin terjadi jika anion Zr bermuatan negatif yang lebih kecil atau bermuatan positif atau netral yaitu sebagai, Zr(SO<sub>4</sub>)<sup>+2</sup>, Zr<sup>+4</sup>, Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> atau ZrO(SO<sub>4</sub>) seperti yang ditunjukkan pada persamaan reaksi 3.



Dengan mengganti elusi pada keasaman 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dapat mengeluarkan anion Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-2</sup> yang mula-mula telah teradsorpsi oleh resin

penukar anion dan  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_3^{-2}$  relatif dapat tertahan di dalam resin yang disebut sebagai *stepwise elution* (elusi bertahap).

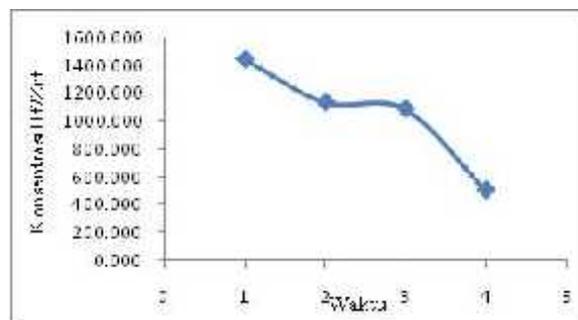
### 3.5. Metode elusi bertahap

Gambar 7. adalah hasil rata-rata ke 18 nomor fraksi konsentrasi Hf/Zr terhadap waktu, diperoleh konsentrasi Hf/Zr pada jam ke 1-4 mengalami penurunan dari 1.445,856 ppm menjadi 364,461ppm. Hal ini menunjukkan bahwa dengan cara elusi bertahap, perbedaan afinitas mampu menurunkan konsentrasi Hf/ Zr

Metode elusi bertahap telah berhasil digunakan pada percobaan pendahuluan pemisahan tembaga, nikel dan kobal serta pemisahan Zr-Hf dengan CAC pemisahan[8,13]. Tabel 4. adalah hasil rata-rata dari ke 18 nomor fraksi pada penurunan konsentrasi Hf/Zr, diperoleh hasil pada jam ke 4 yaitu dengan 4 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  adalah 89,98 %.Penurunan tersebut dikarenakan elusi bertahap mampu membuat perbedaan afinitas  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_3^{-2}$  dan  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_3^{-2}$ . Selain itu banyaknya  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_3^{-2}$  dan  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_3^{-2}$  yang teradsorpsi-desorpsi pada CAC dipengaruhi Tabel 4. Pengurangan konsentrasi Hf/Zr dengan metode bertahap.

Elusi	Hasil rata-rata penurunan konsentrasi Hf/Zr (%)			
	Jam ke 1	2	3	4
2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	51.804	62.135	-	-
4 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	-	-	63.754	89.564

oleh eluat, kecepatan alir umpan dan elusi serta kecepatan putar. Pada penelitian ini, ada beberapa perbedaan pada kondisi umpan isokratik dan bertahap antara lain adalah elusi isokratik, umpan sebanyak 330 ml, kecepatan alir ~0,5 ml/menit, kecepatan putar 10 rpm sedangkan pada elusi bertahap adalah 1000 ml dan ~3 ml/menit, kecepatan putar 20 rpm. Perbedaan kondisi tersebut berkontribusi menaikkan angka penurunan konsentrasi Hf/Zr = 35,868 % (metode isokratik) menjadi = 89,98 % (metode bertahap). Hal ini disebabkan  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_3^{-2}$  dan  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_3^{-2}$  yang teradsorpsi-desorpsi pada CAC dipengaruhi oleh eluat, kecepatan alir umpan dan elusi serta kecepatan putar.



Gambar 7. H Hasil rata-rata ke 18 nomor fraksi konsentrasi Hf/Zr terhadap waktu.

Dengan membandingkan data Table 3.dan 4. dapat diperkirakan bahwa menggunakan metode elusi bertahap dan kondisi kecepatan alir umpan dan elusi serta kecepatan putar yang sudah optimal akan diperoleh penurunan konsentrasi Hf/Zr yang lebih besar. Menggunakan metode tersebut diharapkan zirkonium berderajat nuklir dapat dicapai

yaitu dengan cara hasil elusi yang sudah mengalami penurunan konsentrasi Hf/Zr dipakai sebagai umpan begitu seterusnya sampai diperoleh konsentrasi Hf/Zr berderajat nuklir. Ada beberapa perbedaan data antara hasil penelitian dengan dipustaka<sup>[13,14]</sup>. Penelitian ini dilakukan menggunakan CAC hasil rancang bangun teman-teman bengkel di PSTA, CAC yang ada dipustaka merupakan alat yang sudah dilengkapi dengan pengukur tekanan suhu serta dihubungkan dengan alat analisis (*online*). Umpan yang digunakan adalah hasil proses basah peleburan pasir zirkon, sedangkan pada pustaka adalah hasil proses kering. Proses basah dikerjakan dengan cara peleburan pasir zirkon dengan NaOH (800 °C), dilindi dengan air kemudian dengan HCl menghasilkan ZOC yang selanjutnya digunakan untuk pembuatan ZBS dan  $Zr(SO_4)_2$ . Proses kering dilakukan dengan cara karboklorinasi pasir zirkon pada suhu sekitar 1000°C untuk menghasilkan  $ZrCl_4$  berbentuk gas, hidrolisis dengan air untuk menghasilkan ZOC kemudian pengendapan  $Zr(SO_4)_2$ . Diharapkan umpan pada penelitian ini sudah mendekati dengan pustaka yaitu proses basah penghilangan Si dilakukan saat pelindian air sedangkan Fe, Th dan U saat proses ZBS. Pada proses kering pengotor-pengotor seperti Si, Fe, Th, U dan lain-lain dapat dihilangkan melalui proses karboklorinasi dan hidrolisis dengan air<sup>[13-16]</sup>.

#### 4. Kesimpulan

Pemisahan Zr-Hf dengan CAC dapat dilakukan dengan metode elusi isokratik maupun elusi bertahap. Elusi isokratik menggunakan 2 M  $H_2SO_4$  selama 8 jam dan dengan 4M  $H_2SO_4$  selama 9 jam menghasilkan penurunan konsentrasi Hf/Zr yang kurang berarti. Agar diperlukan penurunan konsentrasi Hf/Zr yang besar maka diperlukan waktu elusi isokratik yang sangat lama. Dengan cara elusi bertahap mampu membuat perbedaan afinitas  $Zr(SO_4)_3^{-2}$  dan  $Hf(SO_4)_3^{-2}$ ,  $Zr(SO_4)_3^{-2}$  yang teradsorpsi oleh resin penukar anion dapat keluar dengan mengganti keasaman yang lebih tinggi yaitu 4 M  $H_2SO_4$ . Elusi bertahap berkontribusi menaikkan konsentrasi Hf/Zr dari 8,353 % menjadi 35,868 %.

#### 5. Ucapan Terima Kasih

Dengan terselesainya penelitian ini kami ucapkan terimakasih kepada Dr. Endang Nawangsih AMd, Rochyanto dan Bambang Pratikno yang telah membantu dalam mengoperasikan alat CAC. Tak lupa juga kami ucapkan kepada bapak Sukirno, dan mahasiswa PKL dari UII yang membantu analisis dengan AAN dan rekan rekan semuanya.

#### 6. Daftar pustaka

1. Nel, J.T., Havenga, J.L., Makhofane, M.M. And Jansen, A.A., (2012), The plasma-assisted manufacture of zirconium

- metal powder from zirconium tetrachloride, *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, Volume 112, South Africa.
2. R. Banda, H. Young Lee, M. Seung Lee, *J. Radional. Nucl Chem.* 295 (2012)
  3. M. Seung Lee, R. Banda, M. Soo Hwan , *Hydrometallurgy*.153(2015)
  4. L.Yun Wang, M. Seung Lee, *Separation and Purification Technology*142(2015)
  5. X.J. Yang, C. Pin and A.G. Fane, *Journal of Chromatographic Science*, 37(1999)
  6. F. Elaine.C. B, P. Hugo G, and L.Ana Claudia. Q. (2013), *International Nuclear Atlantic Conference*.
  7. E. Susiantini, Damunir, (2009), *Kajian Pemisahan Zirkonium-Hafnium (Zr-Hf) Dengan Ekstraksi Dan Annular Kromatografi*, *Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Penelitian dan Presentasi Ilmiah Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan Dan Teknologi Nuklir*, PTAPB–Batan, Yogyakarta.
  8. M.Marietta, (1989), *Advanced Tecniques for Energy-Efficient Industrial-Scale Continuous Chromatography*, ORNL/TM-11282,.
  9. V. Sulistyowati, (2012), *Pengaruh Konsentrasi Asam Sulfat Dan Kecepatan Putar Terhadap Adsorpsi Zirkonium Sulfat Dalam Resin Penukar Anion Menggunakan Continuous Annular Chromatography (CAC)*, Skripsi, FMIPA UNY Yogyakarta.
  10. L. Yunitasari, (2012), *Pemisahan Zirkonium dan Hafnium dengan Resin Penukar Anion*, Skripsi, Sekolah Tinggi Teknologi Nuklir Badan Tenaga Nuklir Nasional, Yogyakarta.
  11. G. P.W. Suyantana, (2012), *Migrasi Zirkonium Dan Hafnium Pada Tumpukan resin Anion Dalam rangka Simulasi Pemisahannya Dengan Kromatografi Anular*, Skripsi S2 UGM, Ygyakarta.
  12. E. Susiantini, A. Purnomo, *International Journal of ChemTech Research*, 8(2015).
  13. Byers et al, (1997), *Zirconium and Hafnium Separation in Sulfate Solution Using Continuous Ion Exchange Chromatography*, US Patent 0037439.
  14. H. Charlesand Byers, (1998), *Zirconium And Hafnium Separation In Chlorode Solutions Using Continuous Ion Exchange Chromatography*, US Patent 5762890
  15. J.H. Red, (1980), *Separation of Hafnium From zirconium in Sulfuric Acid Solution Using Pressurized Ion Exchange*, ORNL laboratory , Tennessee 37830.
  16. M.J. Begovich, (1981), *Continuous Ion Exchange Separation of Zirconium and Hafnium*, ORNL Tennessee 37830.