

FTIR UNTUK KONTROL REAKSI STOIKIOMETRI PELEBURAN ZIRKON DENGAN NAOH

FTIR FOR CONTROLS OF STOICHIOMETRY REACTION OF ALKALI FUSION ZIRKON WITH NAOH

Muzakky, Sudaryadi

Pusat Sains dan Teknologi Akselerator, BATAN
Jl. Babarsari Kotak Pos 6101 ykbb, Yogyakarta 55281
E-mail: muzakky@batan.go.id

Diterima 26 Agustus 2019, diterima dalam bentuk perbaikan 19 April 2020, disetujui 27 April 2020

ABSTAK

Zirkon merupakan sumber utama logam zirkonium berderajat industri yang banyak ditemukan di Provinsi Bangka Belitung atau Provinsi Kalimantan Barat. Peleburan zirkon dengan NaOH merupakan proses paling efektif dan murah untuk mengekstraksi zirkonium dari bijih silikat. Untuk memperoleh pemulihan zirkonium yang tinggi dan ramah lingkungan, maka dibutuhkan kontrol reaksi stoikiometri dengan rasio mol ($\text{ZrSiO}_4/\text{NaOH}$) yang tepat. Maka tujuan dari penelitian ini melakukan kontrol reaksi stoikiometri peleburan zirkon dengan NaOH menggunakan alat Spektrofotometer Fourier Transform Infra Red (FTIR). FTIR dipilih karena citranya dapat mengidentifikasi beberapa ikatan silanol ($\equiv\text{Si-OH}$), siloksan ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) serta gugus fungsi hidroksil air (OH) yang kemungkinan dapat mengikat zirkonium. Pada penelitian ini dilakukan pengamatan citra FTIR terhadap reaksi stoikiometri peleburan zirkon dengan NaOH pada beberapa rasio mol ($\text{ZrSiO}_4/\text{NaOH}$) sebagai fungsi temperatur. Hasil percobaan menunjukkan bahwa, pada reaksi stoikiometri dengan mole $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(2)$ dicirikan di puncak $601,79\text{ cm}^{-1}$ merupakan milik senyawaan $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ yang muncul di temperatur 600°C dan 700°C . Dengan kenaikan temperatur pada 800°C dan 900°C senyawaan $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ akan berubah menjadi Na_2ZrO_3 , tetapi fenomena ini tidak terjadi di reaksi stoikiometri mol $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(4)$. Keberadaan senyawaan $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ masih dalam jumlah kelumit, Hal ini masih terdeteksi di puncak 1195 cm^{-1} , pada pelindian dengan reaksi stoikiometri mol $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(6)$ dan $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(8)$ dengan temperatur 600°C dan 700°C . Dengan pengamatan data rasio mol memakai FTIR diharapkan diketahui optimasi proses, sehingga didapat hasil peleburan dengan efisiensi yang tinggi serta berguna untuk data perancangan reaktor peleburan.

Kata kunci : Zirkon, pemulihan, stoikiometri, FTIR, rasio mol.

ABSTRACT

Zircon was the main source of industrial grade zirconium which commonly found in Bangka Belitung Province or West Kalimantan Province. Alkali fusion of zircon with NaOH was the most effective and inexpensive processed for extracting zirconium from silicate ore. To obtain high recovery of zirconium and environmentally friendly, it was require the controls of appropriate stoichiometry reaction on the mole ratio of ($\text{ZrSiO}_4/\text{NaOH}$). The purpose this study was to controls of alkali fusion of reaction stoichiometry of zircon with NaOH using a Fourier Transform Infra-Red (FTIR) spectrophotometer. FTIR was chosen for control because its was image could identify several silanols ($\equiv\text{Si-OH}$), siloxanes ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) and hidroksil (OH) groups that are likely to bind of zirconium. In this study FTIR image would observe of zircon alkali fusion with NaOH stoichiometry reaction on several mole ratios ($\text{ZrSiO}_4/\text{NaOH}$) with temperature variation. The experimental result were showed that in the stoichiometric reaction with the mole $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(2)$ characterized at a peak of 601.79 cm^{-1} belongs to the compound of $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ which appears at temperatures of 600°C and 700°C . With an increase of temperature until 800°C and 900°C , the compound $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ will change to Na_2ZrO_3 , but this phenomenon does not occur in the mole stoichiometry reaction of $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(4)$. Despite the presence of $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ in trace amounts, it was still appeared visible at a peak of 1195 cm^{-1} in the stoichiometric reaction with mole $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(6)$ and $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(8)$ at temperatures of 600°C and 700°C .

Keyword : Zircon, recovery, stoichiometric, FTIR, mole ratio.

PENDAHULUAN

Zirkon (ZrSiO_4) merupakan sumber utama untuk senyawa zirkonium berderajat industri, seperti ZrOCl_2 , $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, ZrO_2 , ZrC , dll. [1]. Senyawa zirkonium derajat industri ini banyak digunakan dalam industri modern, seperti energi nuklir, katalis, penunjang katalis, keramik, sel bahan bakar, pigmen, dan sensor gas otomatis [1][2]. Zirkon merupakan salah satu mineral yang paling stabil secara kimiawi, hal ini akibat dari ikatan koordinasi yang kuat dari bisdisphenoid ZrO_8 dalam struktur tetragonal dengan tetrahedron SiO_4 [1]. Oleh karena itu diperlukan kondisi reaksi yang lebih agresif untuk penguraian struktur silikat yang cukup stabil tersebut, sehingga pelepasan logam bernilai seperti zirkonium dari jaringan ikat silikat dapat keluar [1].

Proses peleburan dengan alkali merupakan operasi yang paling efektif dan murah untuk mengekstraksi zirkonium berharga dari bijih silikat. Selama proses peleburan alkali, ikatan kuat antara zirkonium dan struktur bijih silikat akan terganggu dan pecah oleh serangan alkali [1][2]. Akibatnya pemulihan zirkonium akan menjadi tinggi, hal ini berarti sifat dan unjuk kerja kimia alkali akan memainkan peran penting dalam dekomposisi mineral zirkon [3]. Bagaimanapun juga, beberapa peneliti telah melaporkan bahwa terdapat beberapa senyawa yang tidak larut dalam air, seperti $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ [4][5], $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ [1], $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_3$ [6] dan ZrSiO_4 yang tidak bereaksi ketika mol kaustik soda yang digunakan kurang stoikiometri [7]. Dalam studi yang menyeluruh tentang fusi alkali zirkon menggunakan rasio stoikiometrik NaOH yang tinggi, telah terjadi pembentukan berbagai fase ($\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$, Na_2ZrO_3 , $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, Na_2SiO_3 , Na_4SiO_4 , dan ZrSiO_4 sisa.) [8]. Terbentuknya fase-fase tersebut dilakukan pada temperatur antara 650 °C dan 850 °C, dengan ratio mol antara 2:1 dan 6: 1 (NaOH/zirkon) dengan waktu kontak 1, 2 dan 336 jam [8]. Sementara Liu [9], telah mengamati dengan alat XR difraksi, pada beberapa reaksi fusi alkali zirkon dengan ratio stoikiometri tinggi, di temperatur 650 °C-950 °C selama 1 jam. Studi tersebut menginformasikan bahwa pembentukan fase senyawaan $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$, dapat terkontrol dengan ratio stoikiometri minimal 1:4 ($\text{ZrSiO}_4/\text{NaOH}$), walaupun sisa ZrSiO_4 sudah dalam fase kelumit [9]. Berdasarkan pengalaman penelitian terdahulu tentang identifikasi ikatan silanol ($\equiv\text{Si-OH}$), siloksan ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) serta grup hidoksil (OH) di permukaan padatan dengan FTIR [10]. Maka pada penelitian ini dilakukan pengamatan reaksi stoikiometri peleburan zirkon dengan NaOH dengan berbagai rasio (zirkon/NaOH) dan temperatur memakai FTIR. Penelitian ini memakai citra FTIR yang mengamati ikatan di dalam mineral zirkon, dan memprediksi ikatan silanol ($\equiv\text{Si-OH}$), siloksan ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) serta grup hidoksil (OH) yang kemungkinan berikatan dengan zirkonium selama peleburan. Telah dilakukan oleh beberapa peneliti yang mengamati citra FTIR terhadap gugus-gugus aktif yang kemungkinan berikatan dengan zirkonium maupun sodium [11][12][13][14][15]. Selanjutnya penelitian Liu [9] telah melakukan kontrol reaksi stoikiometri pada peleburan zirkon dengan NaOH dengan XRD. Namun demikian, pada kesempatan ini pengamatan terhadap hasil proses peleburan zirkon dengan NaOH memakai FTIR dilakukan. Pada penelitian ini dilakukan pengamatan bentuk-bentuk stretching, asimetri maupun simetri stretching dan binding vibrasi pada hasil peleburan tersebut. Dengan demikian pengamatan terbentuknya hasil senyawaan $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$, Na_2ZrO_3 , dan Na_2SiO_3 selama peleburan zirkon melalui perubahan temperature dapat amati. Hasil pengamatan citra FTIR diharapkan akan membantu pada (1) pemilihan optimasi proses (2) perhitungan neraca bahan pada perancangan reaktor peleburan secara kontinu serta kontrol kualitas produk.

METODOLOGI

Bahan

Mineral zirkon dari daerah Tumbang Titi Kalimantan Barat ukuran 100 mesh dan NaOH buatan E Merck.

Alat

Furnace buatan Nabertherm HT 04/17 dan mangkok porselin dengan kapasitas 300 gr. Seperangkat fourier transform infra red (FTIR) IRTracer-100 buatan Shimadzu.

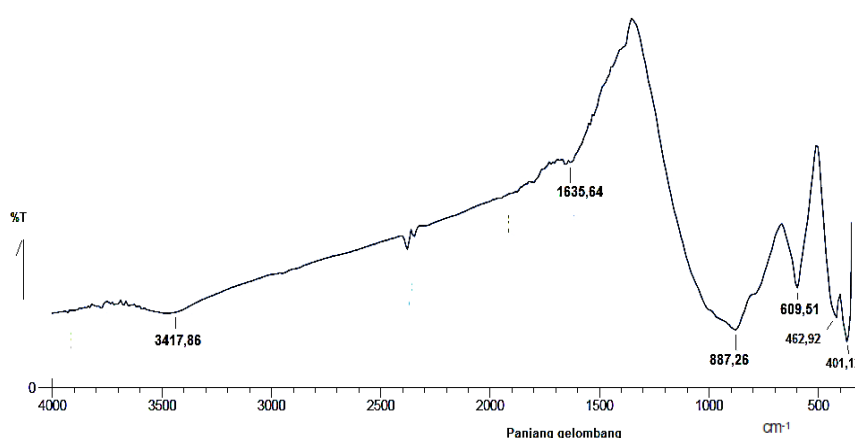
Metode penelitian

Penelitian ini meliputi beberapa tahap pertama (1), dimasukan ke dalam mangkok porselin sebanyak 200 gr mineral zirkon lolos 100 mesh dan 87,3 gr NaOH atau rasio mol 1:2 ($\text{ZrSiO}_4/\text{NaOH}$). Masukan mangkok porselin yang telah terisi sampel ke dalam furnace, dan dipanaskan pada temperatur 600 °C selama 2 jam [8]. Pekerjaan

ke (2) diulang dengan variasi mol berturut turut 1:4 ($\text{ZrSiO}_4/\text{NaOH}$), 1:6 ($\text{ZrSiO}_4/\text{NaOH}$) dan 1:8 ($\text{ZrSiO}_4/\text{NaOH}$) dan dipanaskan pada temperatur 600 °C selama 2 jam. Pekerjaan ke (3), mengulang pekerjaan ke (1) dan ke (2) dengan memanaskan masing-masing rasio mol ($\text{ZrSiO}_4/\text{NaOH}$) dengan temperatur 700 °C, 800 °C dan 900 °C. Pekerjaan selanjutnya melakukan pencuplikan masing-masing hasil variasi rasio mol ($\text{ZrSiO}_4/\text{NaOH}$) dan temperatur sebanyak 10 gr untuk dilakukan analisis FTIR setelah dilakukan proses pembuatan pelet KBr. Pembuatan pelet KBr dilakukan dengan cara mencampur sebanyak 0,01 gr cuplikan dengan 0,1 gr KBr di dalam cawan porselin, selanjutnya dibuat pelet. Selanjutnya masing-masing cuplikan yang telah terpelet dilakukan pengamatan FTIR dengan memindai bilangan gelombang dari 4000 cm^{-1} hingga 300 cm^{-1} .

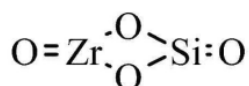
HASIL DAN DISKUSI

Hasil pindai citra FTIR dari bilangan gelombang dari 4000 cm^{-1} hingga 300 cm^{-1} , pada mineral zirkon, pelindian dengan berbagai stoikiometri rasio mol ($\text{ZrSiO}_4/\text{NaOH}$) dan temperatur dapat dilihat pada gambar-gambar berikut:



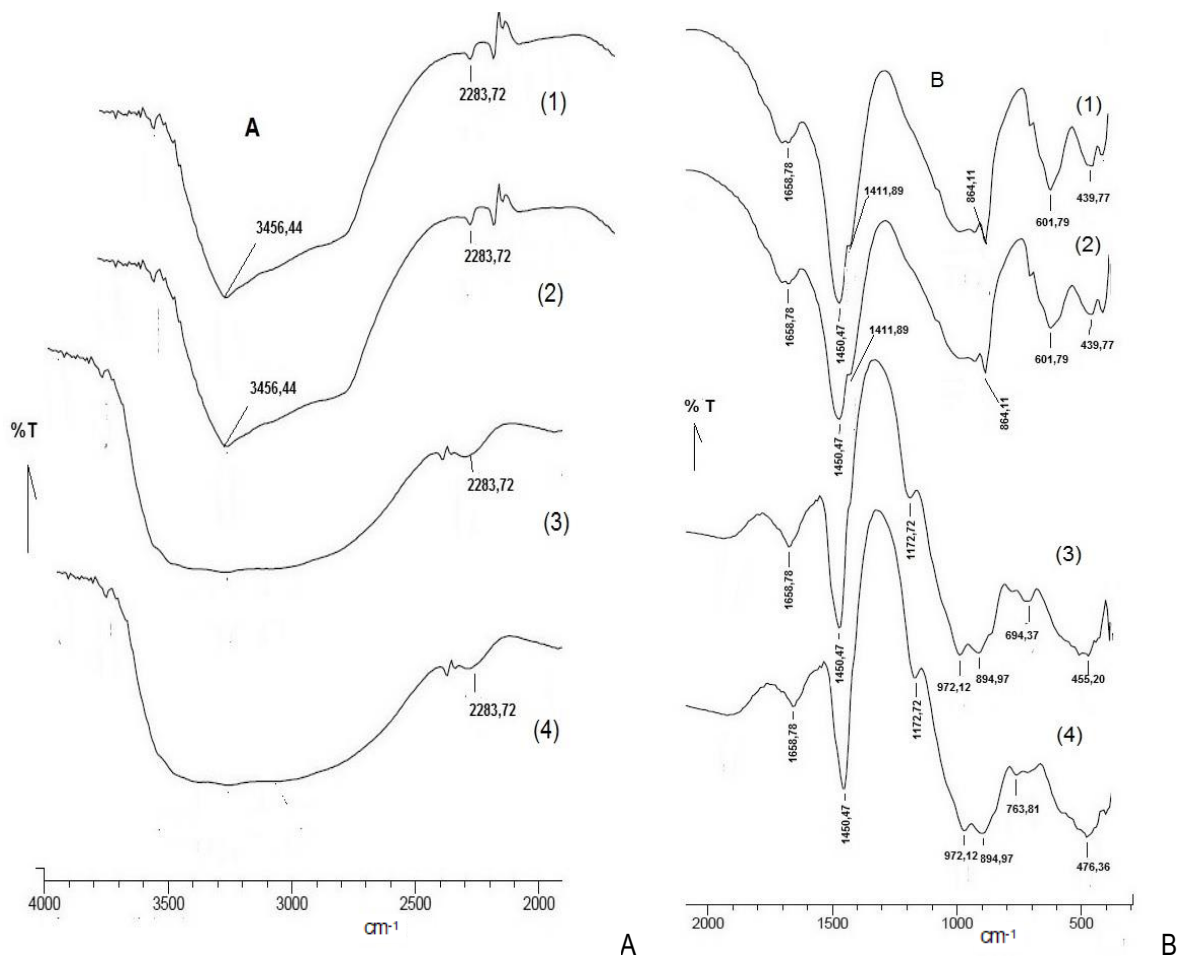
Gambar 1. Citra FTIR mineral zirkon (ZrSiO_4)

Pada Gambar 1, dapat diperlihatkan bahwa citra FTIR spectrum SiO_4 kelompok dalam mineral zirkon, dicirikan pada di bilangan gelombang 401,12 cm^{-1} dan 462,92 cm^{-1} sebagai model eksternal dari kelompok siloksan ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$). Kelompok siloksan tersebut diprediksi akan berikatan dengan atom-atom Zr, dengan pergerakan lingkaran di tengah atom Zr berbentuk $\equiv\text{Si-O-Zr}\equiv$ asimetrik bending vibrasi [16]. Berdasarkan Atkinson [17] pada 401,12 cm^{-1} dapat dikaitkan dengan ikatan vibrasi $\equiv\text{Si-O-Zr}\equiv$, sementara 462,92 cm^{-1} sebagai penguat adanya model ikatan vibrasi di daerah 401,12 cm^{-1} . Selanjutnya Ullah [18] menyatakan adanya spektra di 462,92 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan $\equiv\text{Zr-O-Si}\equiv$. Kemudian berdasarkan Peng [19] dan Sahai [20] terdapat adanya kelompok $\equiv\text{Si-O}$ -sebagai vibrasi tekuk di 609,51 cm^{-1} yang diprediksi berikatan langsung dengan Zr dengan bentuk $\equiv\text{Si-O-Zr}\equiv$. Selanjutnya munculnya spektra 887,26 cm^{-1} dapat diartikan sebagai gugus $\equiv\text{Si-O}$ - yang memperkuat adanya ikatan dengan Zr membentuk senyawaan $\equiv\text{Si-O-Zr}\equiv$ [20] dan [21]. Ternyata prediksi ini diperkuat oleh Varghese [22] di spectra 887,26 cm^{-1} dianggap berasal dari group ikatan siloksane $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ yang berikatan sebagai $\equiv\text{Si-O-Zr}\equiv$ [20]. Kemunculan spektra 1635 cm^{-1} yang merupakan gugus hidroksida OH- atau dapat diartikan adanya air yang terjebak dalam permukaan mineral zirkon. Hal ini ternyata akan diperkuat dengan munculnya 3417,86 cm^{-1} sehingga terdapatnya jenis gugus germinal silanol groups ($\equiv\text{Si-OH}$) yang berikatan langsung dengan atom Zr [20] bentuk $\equiv\text{Si-O}\equiv\text{Zr}$ di dalam permukaan mineral zirkon.



Gambar 2. Struktur molekul ZrSiO_4 [20]

Pelindian dengan reaksi stoikiometri mol $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(2)$



Gambar 3. Citra FTIR hasil pelindian mineral zirkon dengan NaOH pada stoikiometri mol $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(2)$

Pada Gambar 3A dan 3B, dapat diperlihatkan citra FTIR hasil pelindian mineral zirkon dengan NaOH dengan stoikiometri mol $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(2)$. Untuk mempermudah interpretasi spektra FTIR, pada Gambar 3A dikerjakan pada bilangan gelombang 4000 - 2000 cm^{-1} dan pada Gambar 3B 2000 - 400 cm^{-1} . Pada Gambar 3 A dan 3B, keterangan nomer 1 sampai dengan 4 merupakan variasi temperatur pelindian masing-masing pada 600 °C (1), 700 °C (2), 800 °C (3) dan 900 °C (4) dengan waktu kontak 2 jam.

Pada Gambar 3A, ternyata terlihat dengan nyata puncak di daerah 3456,44 cm^{-1} merupakan *stretching H_2O molecules* dari ikatan hidroksil -OH yang berupa $\equiv\text{Si-OH}$ dalam permukaan [23] dan [12]. Gugus $\equiv\text{Si-OH}$ tersebut terlihat nyata di temperatur 600 °C dan 700 °C, tetapi akan melebar di 800 °C dan 900 °C yang mengindikasikan semakin banyak gugus -OH yang setara dengan $\equiv\text{Si-OH}$ di permukaan padatan [24]. Hal ini sesuai dengan penelitian Zhou [14] bahwa 3456,44 cm^{-1} setara dengan *stretching simetri dan bending vibrasi* dari OH, yang berupa gugus $\equiv\text{Si-OH}$ di permukaan. Selanjutnya pada Gambar 3A, tampak adanya puncak di 2283,72 cm^{-1} di semua temperatur baik di 600 °C hingga 900 °C. Pada puncak ini menurut Philip [15] berupa group Si-H, dan bentuk ini merupakan hasil dari hidrolisis bentuk gugus $\equiv\text{Si-O-H}$ yang berikatan dengan atom hidrogen sehingga membentuk $\equiv\text{Si-Zr}\equiv$ di permukaan [20].

Pada Gambar 3B, terlihat adanya puncak di 1658,78 cm^{-1} yang merupakan *bending vibration of H_2O molecules* yang mendukung adanya gugus $\equiv\text{Si-OH}$ di puncak 3456,44 cm^{-1} (Gambar 2A) [12]. Ternyata hal ini sesuai dengan Peng [23] yang menyatakan puncak di daerah 1658,78 cm^{-1} merupakan gugus OH group di permukaan. Selanjutnya kemunculan puncak di 1450,47 cm^{-1} *stretching vibrasi* gugus O-C-O dari hasil reaksi karbonasi Na_2CO_3 [12]. Reaksi karbonisasi tersebut terjadi oleh adanya NaOH yang tidak bereaksi, dan bereaksi

dengan CO₂ dari udara dan akan terdeteksi sebagai gugus O-C-O di puncak 1450 [12], [25] dan [26]. Kemudian kemunculan puncak di 1411,89 cm⁻¹ akan memperkuat munculnya puncak 1450 cm⁻¹ sebagai vibrasi stretching gugus O-C-O dari Na₂CO₃ [25] dan [26]. Pada puncak 1411,89 cm⁻¹ tersebut hanya muncul di variabel temperatur 600 °C dan 700 °C, dan tidak terdapat di variabel 800 °C dan 900 °C. Hal ini kemungkinan adanya keberadaan sisa NaOH yang belum bereaksi pada temperatur 600 °C dan 700 °C [7]. Prediksi ini ternyata ditunjang dengan munculnya puncak di 1172,71 cm⁻¹ yang terindikasi adanya turunan gugus silanol berupa Si-O-X (X=metal) di temperatur 800 °C dan 900 °C [15]. Ternyata fenomena ini sesuai dengan penelitian Ryu [12], yang menyatakan bahwa puncak 1172,72 cm⁻¹ dapat dikatakan sebagai ikatan asimetri stretching vibrasi dari Si-O(Na) atau terbentuknya senyawaan Na₂SiO₃ [12]. Dengan demikian dapat diprediksi terbentuknya Na₂SiO₃ [8] pada reaksi pelindian mineral zirkon dengan perbandingan mol 1 (ZrSiO₄)/2(NaOH), hanya terbentuk pada temperatur 800 °C dan 900 °C. Sedangkan reaksi pembentukan Na₂ZrSiO₅ hanya terjadi pada temperatur 600 °C dan 700 °C yang reaksinya [5].



Prediksi ini diperkuat oleh Manhique [8], bahwa pada pelindian dengan rasio mol 1(ZrSiO₄)/2(NaOH) pada temperatur 600 °C dan 700 °C selama 2 jam. Bahwa pada kondisi operasi tersebut, senyawaan produk mayor masih didominasi phase ZrSiO₄ dan minor Na₂ZrO₃ dan Na₂SiO₃. Sementara dengan bertambahnya temperatur menjadi 800 °C dan 900 °C, maka reaksi akan berubah menjadi [8],



Ternyata keberadaan ikatan asimetri stretching vibrasi Si-O(Na) di puncak 1172,72 cm⁻¹, akan diperkuat adanya puncak di 972,12 sebagai Si-O-metal [15] atau asimetri stretching vibrasi Si-O(Na) [12] yg hanya muncul di 800 °C dan 900 °C. Pada Gambar 3B terlihat adanya puncak hanya di 864,11 cm⁻¹ di temperatur 600 °C dan 700 °C, yang merupakan Si-O(Na) simetri stretching vibrasi [12]. Hal ini kemungkinan memperkuat keberadaan adanya senyawaan Na₂ZrSiO₅, dan prediksi ini diperkuat lagi adanya puncak di 601,79 cm⁻¹ [22]. Dimana puncak di 601,79 cm⁻¹ yang merupakan adanya spectra yang berasosiasi dengan ikatan Si-O-Zr stretching [22] dan [27]. Keberadaan puncak di 601,79 cm⁻¹ ternyata hanya terdapat di temperatur 600 °C dan 700 °C, dan tidak terdapat pada 800 °C dan 900 °C. Dengan demikian dipastikan 601,79 cm⁻¹ milik senyawaan Na₂ZrSiO₅.

Sementara puncak di 694,37 cm⁻¹ dan 763,81 cm⁻¹ berupa ≡Si-O-Zr≡ bentuk asimetri binding vibrasi yang berasal dari inter-tetrahedral Si-O- [12]. Kedua gugus muncul pada temperatur 800 °C dan 900 °C tersebut sebagai hasil pergeseran 601,79 cm⁻¹ [27]. Setelah adanya kenaikan temperatur Na₂ZrSiO₅ akan berubah menjadi Na₂SiO₃, akibatnya terjadi pergeseran dari 601,79 cm⁻¹ ke arah 694,37 cm⁻¹ dan 763,81 cm⁻¹. Phenomena ini ternyata sama dengan kemunculan puncak di 439,77 cm⁻¹ yang berupa ≡O-Si-O≡ simetri terdeformasi vibrasi yang berikatan dengan Zr [12]. Selanjutnya dengan kenaikan temperatur akan bergeser ke arah puncak 455,20 cm⁻¹ dan 476,36 cm⁻¹ yang masing-masing berupa ≡Si-O-Zr≡ asimetri binding vibrasi [12].

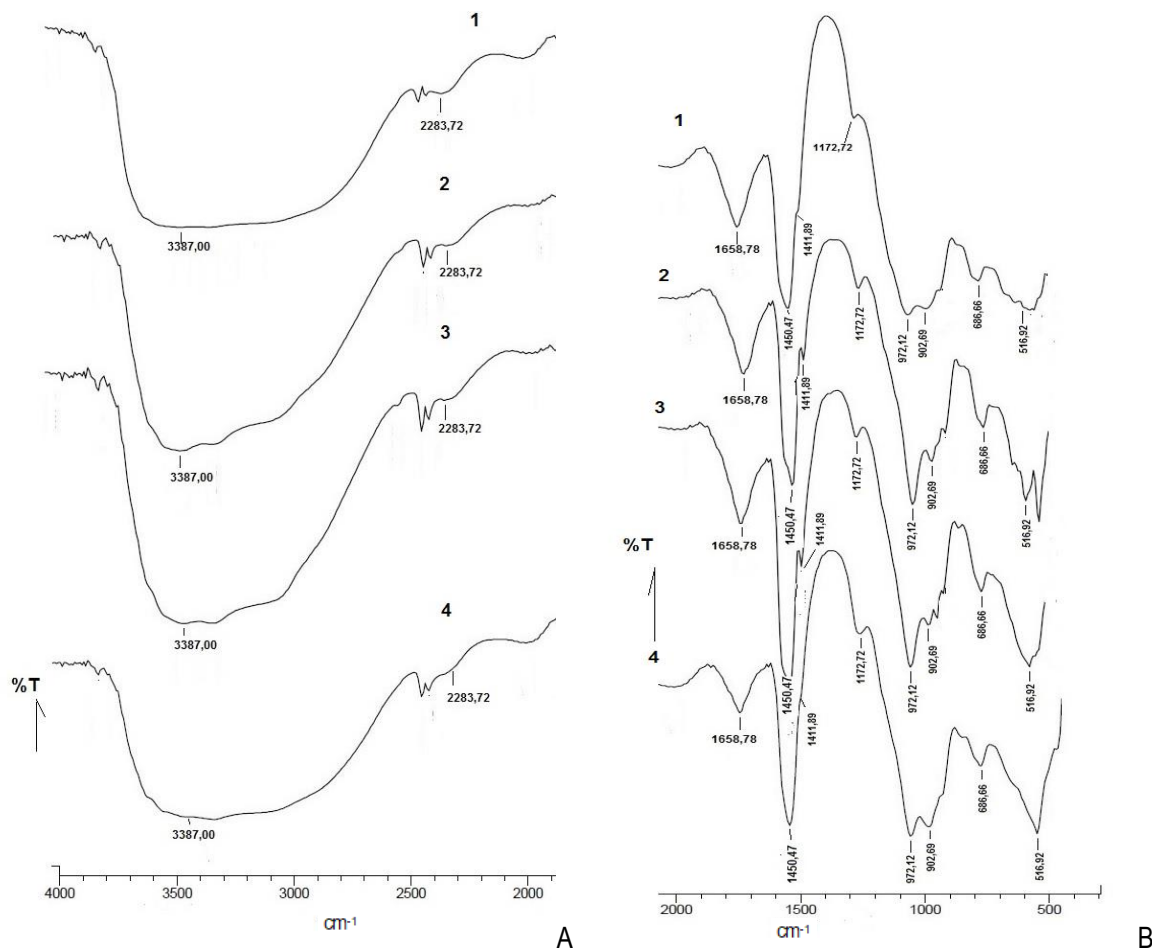
Pelindian dengan reaksi stoikiometri mol ZrSiO₄(1)/NaOH(4)

Pada Gambar 4A dan 4B, dapat diperlihatkan citra FTIR hasil pelindian mineral zirkon dengan NaOH pada stoikiometri mol ZrSiO₄(1)/NaOH(4). Sementara keterangan tentang nomer 1 sampai dengan 4 merupakan variasi temperatur pelindian masing-masing pada 600 °C (1), 700 °C (2), 800 °C (3) dan 900 °C (4) dengan waktu kontak 2 jam. Pada Gambar 4A tampak fenomena yang sama dengan Gambar 3A, pada bilangan gelombang 3387,00 cm⁻¹, yang didukung puncak 2283,72 cm⁻¹ berupa ikatan hidrogen -OH dari Si-OH [23]. Pada citra FTIR di temperatur 800 °C dan 900 °C tampak 3387,00 cm⁻¹ tersebut ternyata semakin melebar, dan 2283,72 cm⁻¹ akan semakin menghilang. Hal ini menandakan bahwa semakin tinggi temperatur akan menyebabkan reaksi pelindian semakin ke arah kanan [5],



Phenomena ini ternyata lebih nyata terlihat di Gambar 4B, khususnya di puncak 1658,78 cm⁻¹ yang merupakan gugus OH-1 di OH group di permukaan [23]. Pada puncak 1658,78 cm⁻¹ tersebut di temperatur 800 °C dan 900 °C hasil %T akan cenderung mengecil, hal ini dapat diartikan bahwa kehilangan H₂O lebih tinggi [28]. Selanjutnya Gambar 4B, kemunculan puncak di 1450,47 cm⁻¹ dan 1411,89 cm⁻¹ yang berupa stretching vibrasi gugus O-C-O dari hasil reaksi karbonasi Na₂CO₃ [12], [25] dan [26], yang mencerminkan kelebihan pereaksi NaOH

yang cukup dominan. Sementara puncak $1172,72 \text{ cm}^{-1}$ sebagai asimetri stretching vibrasi Si-O(Na), menunjukkan terbentuknya senyawaan Na_2SiO_3 pada pelindian mineral zirkon dengan NaOH [8] dan [12].



Gambar 4. Citra FTIR hasil pelindian mineral zirkon dengan NaOH pada stoikiometri mol $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(4)$

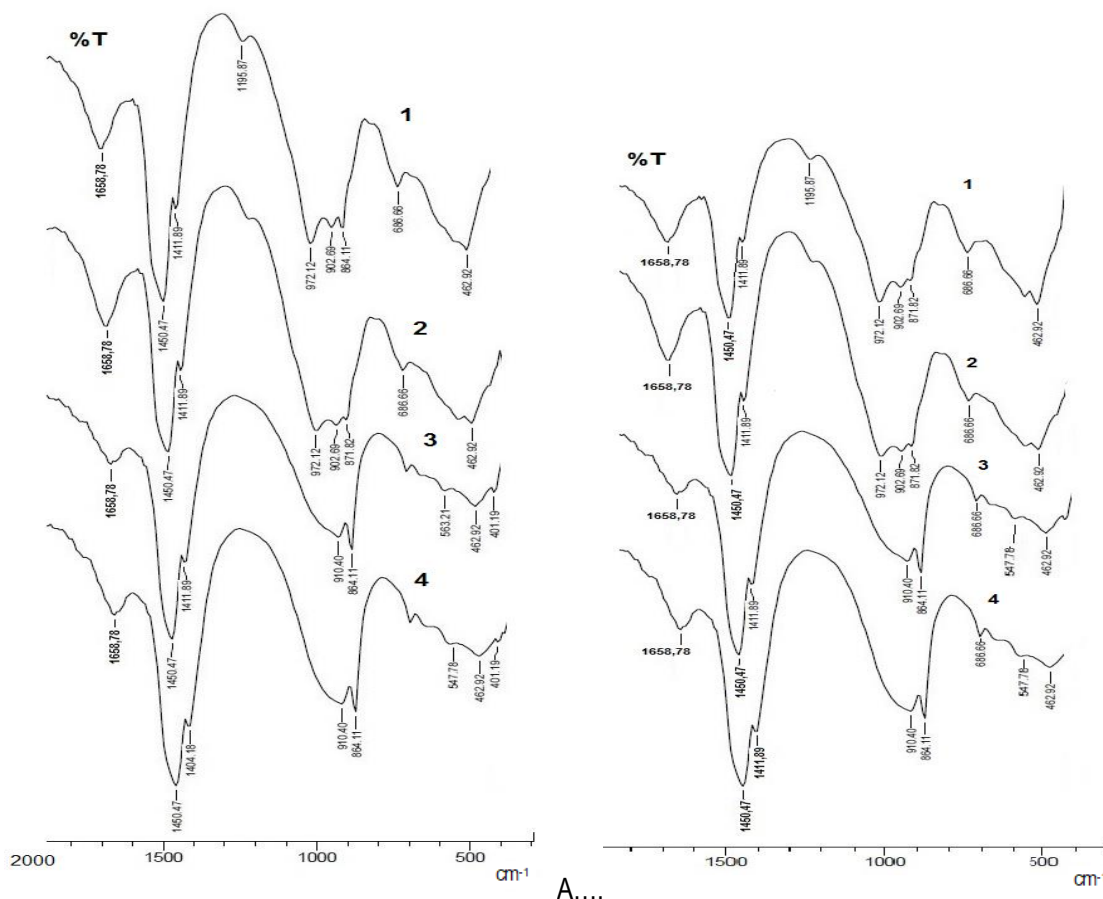
Berbeda dengan Gambar 3B, ternyata Gambar 4B puncak $1172,7$ terjadi di semua temperatur dari 600°C hingga 900°C . Keberadaan puncak $1172,72 \text{ cm}^{-1}$, ternyata akan diperkuat adanya puncak di $972,12 \text{ cm}^{-1}$ dan $902,69 \text{ cm}^{-1}$ sebagai Si-O(Na) simetric stretching vibration [12]. Ketiadaan puncak di $601,79 \text{ cm}^{-1}$ sebagai spectra yang berasosiasi dengan ikatan $\equiv\text{Si-O-Zr}\equiv$ stretching atau adanya $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ [22] dan [27], hal ini menandakan bahwa reaksi pelindian membentuk phase Na_2ZrO_3 dan Na_2SiO_3 semakin dominan sebagai senyawaan mayor (reaksi no 3) [8]. Phenomena ketiadaan puncak di $601,79 \text{ cm}^{-1}$ seperti pada Gambar 3B akan semakin jelas dengan adanya puncak $686,66 \text{ cm}^{-1}$ dan $516,92 \text{ cm}^{-1}$, yang berupa $\equiv\text{Si-O-Zr}\equiv$ asimetri binding vibrasi [8].

Pelindian dengan reaksi stoikiometri mol $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(6)$ dan $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(8)$

Seperti pada Gambar 1, 3A dan 4A, ternyata citra FTIR yang terjadi pada bilangan gelombang 4000 cm^{-1} - 2000 cm^{-1} juga terjadi Gambar 5A dan 5B, sehingga untuk itu peneliti tidak perlu membahasnya dan uraian dapat dilihat di bagian atas. Sementara keterangan tentang nomer 1 sampai dengan 4 merupakan variasi temperatur pelindian masing-masing pada 600°C (1), 700°C (2), 800°C (3) dan 900°C (4) dengan waktu kontak 2 jam.

Seperti halnya yang terjadi Gambar 3B dan 4B, pada Gambar 5A dan 5B terdapatnya puncak di $1658,78 \text{ cm}^{-1}$ dapat dimaknai sebagai OH group dengan bentuk ikatan $\equiv\text{Zr-OH}$ di permukaan. Selanjutnya ikatan puncak $1450,47 \text{ cm}^{-1}$ dan $1411,89 \text{ cm}^{-1}$ sebagai stretching vibrasi gugus O-C-O atau sebagai senyawaan Na_2CO_3 dominan akibat reaksi sisa NaOH dengan udara [12], [25] dan [26]. Selanjutnya phenomena yang terjadi citra FTIR pada puncak di 1195 cm^{-1} , yang ada baik di Gambar 5A maupun 5B dan hanya muncul di temperatur 600°C dan 700°C . Munculnya puncak di 1195 cm^{-1} diprediksi berupa $\equiv\text{Si-O-Na}$ asimetric stretching vibrasi, yang diprediksi

merupakan senyawaan $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ dengan order kelumit [12]. Sementara kemunculan puncak $972,12 \text{ cm}^{-1}$, $902,69 \text{ cm}^{-1}$ dan $871,82 \text{ cm}^{-1}$ di temperatur 600°C dan 700°C yang merupakan $\equiv\text{Si-O-Zr}\equiv$ simetric stretching vibration [12]. Kemudian adanya puncak $686,66 \text{ cm}^{-1}$ dan $462,92 \text{ cm}^{-1}$, yang juga berupa $\equiv\text{Si-O-Zr}\equiv$ asimetri binding vibrasi[12]. Dengan demikian puncak-puncak di $972,12 \text{ cm}^{-1}$, $902,69 \text{ cm}^{-1}$, $871,82 \text{ cm}^{-1}$, $686,66 \text{ cm}^{-1}$ dan $462,92 \text{ cm}^{-1}$ akan memperkuat kemunculan keberadaan senyawaan $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ dengan order trace di puncak 1195 cm^{-1} . Karakterisasi keberadaan senyawaan $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ ini ternyata hanya terjadi di pelindian dengan stoikiometri mol $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(6)$ dan $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(8)$ pada temperatur 600°C dan 700°C . Ternyata hal ini sesuai dengan penelitian Manhique [8], bahwa pada pelindian zirkon dengan NaOH pada rasio 1:6, selama 2 jam dengan temperatur 850°C . Pada kondisi peleburan tersebut akan dihasilkan mayor phase Na_2ZrO_3 , sedangkan sebagai trace phase $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ dan ZrSiO_4 .



Gambar 5. Citra hasil pelindian mineral zirkon dengan NaOH pada stoikiometri mol $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(6)$ (A) dan $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(6)$ (B)

Sementara pada pada Gambar 5 A dan 5B khususnya pada temperatur tinggi 800°C dan 900°C , terlihat adanya puncak di $910,40 \text{ cm}^{-1}$ dan puncak $864,11 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan $\equiv\text{Si-O}(\text{Na})$ simetri stretching vibrasi [12]. Selanjutnya adanya puncak $686,66 \text{ cm}^{-1}$ dan $547,78 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan $\equiv\text{Si-O-Zr}\equiv$ asimetri binding vibrasi [8], akan memperkuat pembentukan phase mayor Na_2ZrO_3 dan Na_2SiO_3 pada reaksi (3) semakin jelas [8]. Prediksi ini akan semakin meyakinkan dengan munculnya puncak di $462,92 \text{ cm}^{-1}$ sebagai ikatan $\equiv\text{Si-O-Zr}\equiv$ asimetri bending vibrasi, sebagai adanya senyawaan Na_2ZrO_3 dan Na_2SiO_3 . Dengan demikian reaksi pelindian mineral zirkon dengan NaOH stoikiometri mol $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(6)$ dan mol $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(8)$ [4],



Berdasarkan Biswas [5] terbentuknya Na_4SiO_4 pada reaksi (4) terjadi akibat sisa NaOH yang dominan, sedangkan pada reaksi (5) terbentuknya Na_4ZrO_4 dan Na_4SiO_4 terjadi karena polimerisasi dua molekul senyawaan Na_2ZrO_3 dan Na_2SiO_3 pada temperatur tinggi. Dengan diketahuinya citra FTIR pada peleburan zirkon dengan NaOH , diharapkan dapat diketahui pembentukan senyawaan yang terbentuk tahap demi tahap berdasarkan mol rasio dan temperatur.

KESIMPULAN

Citra FTIR dapat digunakan untuk memprediksi reaksi stoikiometri peleburan zirkon dengan NaOH . Citra FTIR mineral zirkon, akan dicirikan di bilangan gelombang $401,12\text{ cm}^{-1}$, $462,92\text{ cm}^{-1}$, $609,51\text{ cm}^{-1}$, $887,26\text{ cm}^{-1}$, 1635 cm^{-1} dan $3417,86\text{ cm}^{-1}$. Pada pelindian dengan reaksi stoikiometri mol $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(2)$, dicirikan di puncak $601,79\text{ cm}^{-1}$ merupakan milik senyawaan $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ dan hanya di temperatur $600\text{ }^\circ\text{C}$ dan $700\text{ }^\circ\text{C}$. Dengan naiknya temperatur ke $800\text{ }^\circ\text{C}$ dan $900\text{ }^\circ\text{C}$ senyawaan $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ akan berubah menjadi Na_2SiO_3 , tetapi fenomena ini tidak terjadi di reaksi stoikiometri mol $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(4)$. Walaupun dalam bentuk kelumit $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ masih kelihatan di puncak 1195 cm^{-1} , di pelindian dengan reaksi stoikiometri mol $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(6)$ dan $\text{ZrSiO}_4(1)/\text{NaOH}(8)$ pada temperatur $600\text{ }^\circ\text{C}$ dan $700\text{ }^\circ\text{C}$. Terbentuknya senyawaan Na_4ZrO_4 dan Na_4SiO_4 terjadi karena polimerisasi dua molekul senyawaan Na_2ZrO_3 dan Na_2SiO_3 pada temperatur tinggi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Dengan selesainya pembuatan makalah ini penulis mengucapkan banyak terimakasih kepada Ir. Puradwi I.W, DEA, Suyanti, S.S.T. dan Ir. Herry Poernomo, M.T. masing-masing sebagai Plt. Kapus PSTA-Batan, Kabid BTP/pembimbing dan Kapok TPZ/pembimbing yang banyak membantu hingga selesainya makalah dengan pendanaan melalui DIPA 2017 dengan no. SP DIPA/080.01.1.017 290/2017. Penulis juga sangat berterimakasih kepada saudara Fuad Hanif yang telah banyak membantu di laboratorium.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Z. Wang, Q. Xu, M. Xu, S. Wang, and J. You, 'In situ spectroscopic studies of decomposition of ZrSiO_4 during alkali fusion process using various hydroxides', *RSC Adv.*, vol. 5, no. 15, pp. 11658–11666, 2015.
- [2] J. Zhang, L. Wang, and D. Jiang, 'Decomposition process of zircon sand concentrate with CaO-NaOH ', *Rare Met.*, vol. 31, no. 4, pp. 410–414, 2012.
- [3] J. C. Ayers, L. Zhang, Y. Luo, and T. J. Peters, 'Zircon solubility in alkaline aqueous fluids at upper crustal conditions', *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 96, pp. 18–28, 2012.
- [4] R. Liu et al., 'Removal of silicon in acid leaching and flocculation processes during zirconium oxychloride octahydrate production', *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8801–8808, 2014.
- [5] R. K. Biswas, M. A. Habib, A. K. Karmakar, and M. R. Islam, 'A novel method for processing of Bangladeshi zircon: Part I: Baking, and fusion with NaOH ', *Hydrometallurgy*, vol. 103, no. 1–4, pp. 124–129, 2010.
- [6] C. Yamagata, J. B. Andrade, V. Ussui, N. B. de Lima, and J. O. A. Paschoal, 'High Purity Zirconia and Silica Powders via Wet Process: Alkali Fusion of Zircon Sand', *Mater. Sci. Forum*, vol. 591–593, pp. 771–776, 2009.
- [7] R. J. F. Da Silva, A. J. B. Dutra, and J. C. Afonso, 'Alkali fusion followed by a two-step leaching of a Brazilian zircon concentrate', *Hydrometallurgy*, vol. 117–118, pp. 93–100, 2012.
- [8] A. Manhique, Z. Kwela, and W. W. Focke, 'De wet process for the beneficiation of zircon: Optimization of the alkali fusion step', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 4, pp. 777–783, 2003.
- [9] J. Liu, J. Song, T. Qi, C. Zhang, and J. Qu, 'Controlling the formation of $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ in alkali fusion process for zirconium oxychloride production', *Adv. Powder Technol.*, vol. 27, no. 1, pp. 1–8, 2016.

- [10] Muzakky, 'Rekam jejak kimia permukaan sio 2 produksi fasilitas teknologi pemurnian zirkonium psta surface chemistry tracking of sio 2 product of psta-zirconium purification technology facility', J. Iptek Nukl. Ganendra Ganendra J. Nucl. Sci. Technol. Vol. 21 No. 1, Januari 2018 37 - 43, pp. 37–43, 2018.
- [11] R. Liu, J. Qu, J. Song, T. Qi, and A. Du, 'Analysis of water leaching and transition processes in zirconium oxychloride octahydrate production', Ceram. Int., vol. 40, no. 1 PART B, pp. 1431–1438, 2014.
- [12] Y. B. Ryu and M. S. Lee, 'Infrared spectra and thermal properties of sodium silicate solutions', J. Korean Inst. Met. Mater., vol. 56, no. 1, pp. 72–78, 2018.
- [13] L. Vidal et al., 'Controlling the reactivity of silicate solutions: A FTIR, Raman and NMR study', Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 503, pp. 101–109, 2016.
- [14] Y. Y. Zhou, X. xuan Li, and Z. xing Chen, 'Rapid synthesis of well-ordered mesoporous silica from sodium silicate', Powder Technol., vol. 226, pp. 239–245, 2012.
- [15] Philip J.L., 'Infrared analysis of organosilicon compound: spectra-structure correlation', 2015.
- [16] M. Zhang and E. K. H. Salje, 'Infrared spectroscopic analysis of zircon: Radiation damage and the metamict state', J. Phys. Condens. Matter, vol. 13, no. 13, pp. 3057–3071, 2001.
- [17] I. Atkinson, M. E. Smith, and M. Zaharescu, 'Examining correlations between composition, structure and properties in zircon-containing raw glazes', Ceram. Int., vol. 38, no. 3, pp. 1827–1833, 2012.
- [18] S. Ullah and F. Ahmad, 'Effects of zirconium silicate reinforcement on expandable graphite based intumescent fire retardant coating', Polym. Degrad. Stab., vol. 103, no. 1, pp. 49–62, 2014.
- [19] H. Peng et al., 'Study on the effect of Fe^{3+} on zircon flotation separation from cassiterite using sodium oleate as collector', Minerals, vol. 7, no. 7, 2017.
- [20] N. Sahai and K. Rosso, 'Computational molecular basis for improved silica surface complexation models', Interface Sci. Technol., 2006.
- [21] W. Jiang, X. Xu, T. Chen, J. Liu, and X. Zhang, 'Preparation and chromatic properties of $\text{C}@\text{ZrSiO}_4$ inclusion pigment via non-hydrolytic sol-gel method', Dye. Pigment., vol. 114, no. C, pp. 55–59, 2015.
- [22] J. Varghese, T. Joseph, and M. T. Sebastian, 'ZrSiO₄ ceramics for microwave integrated circuit applications', Mater. Lett., vol. 65, no. 7, pp. 1092–1094, 2011.
- [23] L. Peng, W. Qisui, L. Xi, and Z. Chaocan, 'Investigation of the states of water and OH groups on the surface of silica', Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 334, no. 1–3, pp. 112–115, 2009.
- [24] Nuryono and Narsito, 'Effect of Acid Concentration on Characters of Silica Gel Synthesized From Sodium Silicate', Indones. J. Chem., vol. 5, no. 1, pp. 23–30, 2005.
- [25] Z. Yahya, M. M. A. B. Abdullah, K. Hussin, K. N. Ismail, R. A. Razak, and A. V. Sandu, 'Effect of Solids-To-Liquids, Na_2SiO_3 -To-NaOH and Curing Temperature on the Palm Oil Boiler Ash (Si + Ca) Geopolymerisation System', Materials (Basel), vol. 8, no. 5, pp. 2227–2242, 2015.
- [26] Y. J. Min, S. M. Hong, S. H. Kim, K. B. Lee, and S. G. Jeon, 'High-temperature CO_2 sorption on Na_2CO_3 - impregnated layered double hydroxides', Korean J. Chem. Eng., vol. 31, no. 9, pp. 1668–1673, 2014.
- [27] R. A. Nyquist and R. O. Kagel, 'Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Press', Inc., New York, London, 1971.
- [28] Triyono and Muzakky, 'Loss of H_2O During the leaching reaction of zircon minerals with naoh in furnace', J. Iptek Nukl. Ganendra Ganendra J. Nucl. Sci. Technol. , vol. 22, no. 1, pp. 39–46, 2019.