

ADSORPSI HAFNIUM (Hf) DALAM RESIN PENUKAR ANION DOWEX-1X8

ADSORPTION OF HAFNIUM (Hf) IN DOWEX - 1X8 ANION EXCHANGE RESIN

Endang Susiantini, Moch Setyadji

Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan - BATAN

Jl. Babarsari, Kotak Pos 55281 Yogyakarta,

e-mail: endangsusiantini@yahoo.co.id

Diterima 27 November 2012, diterima dalam bentuk perbaikan 11 Februari 2013, disetujui 11 Maret 2013

ABSTRAK

ADSORPSI HAFNIUM (Hf) DALAM RESIN PENUKAR ANION DOWEX-1X8. Hafnium memiliki titik lebur yang tinggi dan kemampuan menyerap neutron per luas penampang 600 kali lebih besar dari Zr sehingga berpotensi untuk dimanfaatkan sebagai salah satu bahan batang pengendali reaksi fisi nuklir. Berbagai metode pemurnian Hf dari Zr telah dikembangkan salah satunya adalah dengan menggunakan resin penukar ion. Pada penelitian ini digunakan umpan berbentuk sulfat dari hafnium murni dan hafnium-zirkonium campuran hasil proses pengolahan pasir zirkon. Umpan hafnium sulfat murni dibuat dengan melebur HfO_2 SPEX dengan H_2SO_4 pekat pada suhu 350°C selama 30 menit sedang umpan campuran dibuat dengan melarutkan Zirkonium sulfat $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hasil proses. Kedua umpan tersebut dibuat dalam suasana H_2SO_4 2,1 N. Umpan ini diadsorpsi pada resin anion Dowex - 1X8 secara batch kemudian kadar Hf di dalam cairan dianalisis menggunakan Analisis Aktivasi Neutron (AAN). Tujuan penelitian ini adalah untuk menyediakan data-data yang diperlukan pada simulasi dalam pemisahan Zr-Hf dengan Continuous Annular Chromatography (CAC). Diperoleh hasil analisis umpan campuran dari pengolahan pasir zirkon mengandung sekitar 3,59% Hf. Di dalam umpan mengandung anion $\text{Hf/Zr}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ yang dapat dipertukarkan dengan anion Cl^- pada resin Dowex-1X8. Dipelajari pengaruh interaksi Hf dengan Zr, diperoleh data bahwa interaksi Hf dengan Zr pada konsentrasi rendah dapat diabaikan. Harga koefisien distribusi untuk hafnium-sulfat murni dan hafnium-zirkonium campuran hampir sama, artinya, adanya Zirkonium-sulfat di dalam larutan campuran tidak mempengaruhi kemampuan adsorpsi resin terhadap hafnium-sulfat. Koefisien distribusi Zr lebih besar daripada Hf berarti afinitas Zirkonium terhadap resin lebih besar daripada hafnium.

Kata Kunci : kesetimbangan, adsorpsi, anion, hafnium, AAN, CAC.

ABSTRACT

ADSORPTION OF HAFNIUM (Hf) IN DOWEX - 1X8 ANION EXCHANGE RESIN. Hafnium has a high melting point and the ability 600 times larger than that Zr to absorb neutrons per cross-sectional area therefore it has potential to be used as one of the control rods of nuclear fission. Various methods of purification of Hf from Zr has been developed and one of them is the use of ion exchange resin. This research used pure hafnium and hafnium-Zirkonium mixed results zircon sand processing as feeder. The feed of pure hafnium sulfate made by melting HfO_2 SPEX with concentrated H_2SO_4 at a temperature of 350°C for 30 minutes whereas feed of mixture prepared by dissolving Zirkonium sulfate $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ process result. Both of feed were made in H_2SO_4 2.1 N. This feed is adsorbed by Dowex 1 X8 anion resin in batch then Hf concentration in the fluid analyzed using Neutron Activation Analysis (NAA). Purpose of this study is to provide data needed on simulation of the separation of Zr-Hf with Continuous Annular Chromatography (CAC). The result of analysis mixed feed of processing zircon show that Hf contains is about 3.59%. In the feeder containing anions $\text{Hf/Zr}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ can be exchanged with the anion Cl^- on resin Dowex-1X8. The interaction influence of Hf with Zr was studied, obtained Hf data showed that interaction with Zr at low concentrations can be ignored. The value distribution coefficient for pure hafnium-sulfate and Zirkonium-hafnium mixture is almost the same, it means that presence Zirkonium-sulfate in solution mixture does not affect the ability of adsorption resin on hafnium-sulfate. Distribution coefficient of Zirkonium is greater than hafnium it means that the affinity of Zirkonium to resin is greater than hafnium.

Keywords: equilibrium, adsorption, anion, hafnium, NAA, CAC.

PENDAHULUAN

Hafnium (Hf) memiliki nomor atom 72 dengan konfigurasi elektron $[\text{Xe}]4f^{14}5d^26s^2$. Dmitri Mendeleev pada tahun 1869 telah memprediksi adanya hafnium yang merupakan unsur yang mirip dengan zirkonium. Hafnium termasuk logam transisi bervalensi empat, berwarna keabu-abuan dan ditemukan dalam mineral

zirkonium. Hafnium cenderung membentuk senyawa anorganik, bereaksi dengan halida membentuk hafnium tetrahalida. Pada suhu yang lebih tinggi, hafnium bereaksi dengan oksigen, nitrogen, karbon, boron, sulfur, dan silikon. Hafnium diperkirakan ada sekitar 5,8 ppm di lapisan teratas kerak bumi dan tidak berada sebagai elemen bebas di alam, tetapi ditemukan dalam senyawa zirkonium alam seperti $ZrSiO_4$ yang mengandung sekitar 1-4% dari $Hf^{(1-2)}$. Zirkonium (Zr) memiliki nomor atom 40 dengan konfigurasi elektron $[Kr]4d^25s^2$. Kedua logam tersebut memiliki sifat kimia yang mirip karena mempunyai konfigurasi kulit elektron terluar sama dengan jari-jari ionik Zr^{4+} adalah 0,79 angstrom dan untuk Hf^{4+} adalah 0,78 angstrom sehingga sulit dipisahkan. Metode pemisahan Zr-Hf dengan kristalisasi fraksional atau destilasi fraksinasi belum terbukti cocok untuk produksi pada skala industri. Pada tahun 1940-an, setelah zirkonium dipilih sebagai bahan untuk program reaktor nuklir maka metode pemisahan Zr-Hf mulai dikembangkan⁽²⁻⁴⁾. Selanjutnya proses ekstraksi cair-cair dengan berbagai pelarut telah dikembangkan untuk produksi hafnium. Pemisahan zirkonium dan hafnium dapat dilakukan dengan beberapa cara yaitu dengan *solvent extraction*, *ion exchange*, kromatografi lapis tipis dimana salah satu hasilnya adalah perbandingan hasil Zr/Hf adalah 98,2/1,80 μg dari Zr/Hf awal adalah 100/2 μg . *Continuous Annular Chromatography* (CAC) merupakan salah satu cara yang dapat digunakan untuk pemisahan zirkonium dan hafnium, berdasarkan kajian sebelumnya dari Endang Susiantini, dkk diperoleh hasil yang cukup baik⁽⁵⁻⁷⁾. Dalam kajian tersebut, digunakan umpan Zr berbentuk sulfat dengan bahan isian resin anion DOWEX - 1X8 sebagai fasa diam. Untuk itu, terlebih dulu dilakukan simulasi pemisahan Zr-Hf dengan CAC. Simulasi tersebut dibutuhkan data-data tentang kesetimbangan, adsorpsi-desorpsi, difusivitas Zr-Hf dll. Data-data tersebut diperoleh dengan melakukan percobaan di dalam kolom tegak⁽⁸⁻⁹⁾. Tujuan penelitian ini adalah untuk menyediakan data-data yang diperlukan untuk simulasi dalam pemisahan Zr-Hf dengan CAC. Salah satu data yang diperlukan adalah data kesetimbangan hafnium-sulfat murni dan kesetimbangan campuran Zr-Hf-sulfat pada resin anion Dowex - 1X8 secara *batch*.

Produk akhir pemisahan Zr-Hf dengan CAC berupa Zr-Hf sulfat, selanjutnya dipekatkan dan kristalisasi menjadi $Zr(SO_4)_2$ kemudian dikalsinasi menjadi ZrO_2 dan HfO_2 . Pemurnian menjadi Hf-logam dilakukan dengan reduktor magnesium seperti dalam proses Kroll.



Pemurnian lebih lanjut, hafnium bereaksi dengan yodium pada suhu 500 °C, membentuk hafnium (IV) iodida, pada filamen tungsten 1700 °C. Hafnium ini stabil dan membentuk lapisan padat di filamen tungsten.



Hafnium mempunyai tampang lintang serapan neutron tinggi mendekati 600 kali daripada zirkonium sehingga banyak digunakan sebagai batang kendali dalam reaktor nuklir. Selain itu hafnium juga digunakan sebagai filament, elektrode, semikonduktor. Sebagai logam paduan, hafnium dengan besi, titanium dan niobium banyak digunakan untuk nozel dalam roket yang terdiri dari 89% Ni, 10 % Hf-Ti.

Adsorpsi adalah suatu peristiwa penyerapan pada lapisan permukaan, dimana molekul dari suatu materi terkumpul pada bagian pengadsorpsi atau adsorben. Sedangkan desorpsi merupakan pelepasan kembali ion/molekul yang telah berikatan dengan gugus aktif pada adsorben. Dalam proses adsorpsi digunakan istilah adsorbat dan adsorban. Adsorbat adalah substansi yang terjerap atau substansi yang akan dipisahkan dari pelarutnya. Sedangkan adsorben adalah merupakan suatu media penyerap. Mekanisme peristiwa adsorpsi umpan Zr-Hf sulfat ke dalam resin Dowex - 1X8 dengan ukuran partikel 0.075 - 0.150 mm (100 - 200 mesh) melalui 3 tahap, yaitu difusi pada lapisan film cairan, difusi pada padatan dan reaksi kimia. Difusi pada butir padatan terjadi pada pori-pori padatan tersebut, dimana umpan akan mendifusi melalui pori-pori masuk ke dalam butiran resin, kemudian terjadi reaksi kimia (pertukaran ion). Difusi pada butiran padatan dan reaksi kimia berlangsung sangat cepat sehingga secara keseluruhan tidak mengontrol perpindahan massa.

Butir-butir resin berukuran sangat kecil sehingga yang mengontrol kecepatan proses adsorpsi adalah perpindahan massa dari cairan ke permukaan butir⁽⁸⁻⁹⁾, kecepatannya dapat didekati dengan persamaan :

$$N_A = k_{ca} \cdot (C - C^*) \quad (4)$$

dengan

N_A = Kecepatan perpindahan massa, A, g/waktu/volume

C = Konsentrasi dalam cairan

C^* = Konsentrasi dalam cairan yang setimbang dengan permukaan butir adsorben

Hubungan kesetimbangan adsorpsi dapat didekati dengan persamaan yang mirip hukum Henry:

$$C^* = H \cdot X \quad (5)$$

dengan X = g teradsorpsi / g adsorben

Mekanisme migrasi solut dalam cairan pada proses adsorpsi pada *fixed bed* adalah dibawa aliran, difusi dan transfer massa.

Hubungan antara zat yang diadsorpsi dan konsentrasi dalam fase gerak pada suhu tetap disebut adsorpsi isotherm. Kurva isotherm untuk adsorpsi logam dalam sistem cair-padat didasarkan pada pengukuran konsentrasi logam di fasa cair pada kesetimbangan, sedangkan konsentrasi logam pada fasa padat diperoleh dari neraca massa menggunakan larutan pada saat awal dan akhir waktu percobaan dengan persamaan berikut:

$$Q_e = (C_o - C_e)V/M \quad (6)$$

dengan

Q_e = Jumlah adsorbat terserap per massa padatan pada kesetimbangan, Mek/g

C_o = Konsentrasi awal larutan, Mek/L

C_e = Konsentrasi larutan pada kesetimbangan, Mek/L

M = Massa resin, g

V = Volume larutan pada percobaan, L.

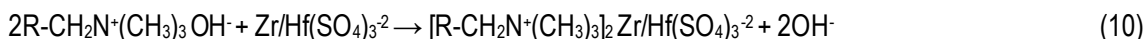
Bentuk kurva antara konsentrasi pada fase diam (C_s) terhadap konsentrasi dalam fase gerak (C_m) adalah linier dengan slope adalah C_s/C_m yang juga sebagai koefisien distribusi.

Adsorpsi Zr/Hf oleh penukar anion tergantung pada pembentukan anionik kompleks basa Lewis seperti bentuk SO_4^{2-} dari H_2SO_4 . Reaksi pembentukan kompleks anion dari berbagai ion logam adalah reaksi bolak-balik. Konstanta kestabilan reaksi Zr/Hf dengan H_2SO_4 bergantung keasamannya, apakah ion Zr/Hf dalam suasana H_2SO_4 sebagian besar akan berbentuk sebagai kompleks anion, netral atau kation pada reaksi (7, 8 dan 9) bergantung dari 2 hal :

- Besarnya konsentrasi H_2SO_4 pada kesetimbangan.
- Kestabilan dari kompleks anion $Zr(SO_4)_3^{2-}$.



Komplek yang stabil adalah kompleks yang sedikit kecenderungannya untuk mengurai kembali menjadi ion-ionnya. Apabila konsentrasi H_2SO_4 tinggi maka letak kesetimbangan reaksi (9) ada disebelah kiri, jadi bagian terbesar Zr/Hf berupa $Zr/Hf(SO_4)_2$ yang tidak bermuatan atau netral. Zirkonium-Hafnium yang tidak ditahan oleh resin penukar anion dan lolos (keluar dari kolom dengan kata lain adalah desorpsi). Sebaliknya, apabila konsentrasi H_2SO_4 rendah, kesetimbangan pada reaksi (9) menggeser ke kanan dan bagian terbesar ion Zr/Hf berbentuk kompleks anion $Zr/Hf(SO_4)_3^{2-}$ yang bermuatan negatif sehingga akan ditahan oleh resin penukar anion atau adsorpsi⁽¹⁰⁻¹¹⁾. Dari petent⁽¹²⁾, kompleks anion Zr/Hf-sulfat terbentuk pada keasaman kurang lebih 2M H_2SO_4 sehingga dalam penelitian ini digunakan umpan pada keasaman 2M. Zirkonium-hafnium dapat diadsorpsi oleh resin penukar anion bila terbentuk kompleks Zr/Hf-anion sebagai $[Zr/Hf(SO_4)_3]^{2-}$. Proses desorpsi terjadi bila Zirkonium-hafnium bermuatan netral atau positif yaitu $Zr/Hf(SO_4)_2$, $Zr/Hf(SO_4)^{+2}$, Zr/Hf^{4+} atau $Zr/HfOSO_4$. Reaksi adsorpsi Zr/Hf oleh resin Dowex - 1X8 adalah sbb:



Analisis Aktivasi Neutron (AAN) dan X-Ray Fluorescence (XRF).

Analisis Aktivasi Neutron adalah suatu metoda analisis unsur-unsur suatu bahan cuplikan yang menggunakan hasil radioaktif buatan dari unsur-unsur stabil. Prinsip dari AAN adalah membombardir unsur kimia dengan neutron termal, sehingga akan terjadi penangkapan neutron oleh inti unsur tersebut. Sinar gamma yang dipancarkan radionuklida dalam cuplikan dianalisis dengan spektrometri gamma. Analisis kualitatif dilakukan berdasar tenaga sinar gamma dan analisis kuantitatif ditentukan berdasar intensitasnya⁽¹³⁾.

Penentuan kadar secara komparatif:

$$\text{Kadar cuplikan} = \text{kadar unsur standar} \times \text{cacah cuplikan (cps)} / \text{cacah standar (cps)} \quad (11)$$

METODOLOGI

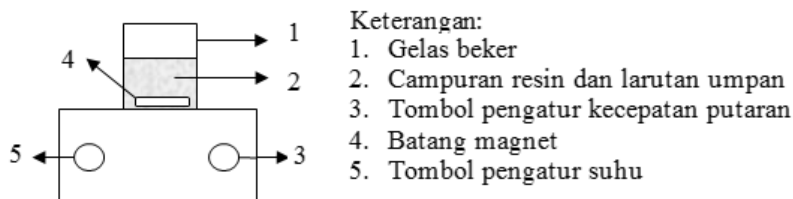
Bahan

Bahan yang digunakan adalah: $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2O$ dari hasil proses, HfO_2 (Spex), Resin penukar anion Dowex - 1X8 dalam bentuk Cl^- 100-200 Mesh, H_2SO_4 pekat 97%, H_2SO_4 4,2 M, Larutan standar $HfOCl_2$ 1000 ppm, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ semua dari MERCK

Alat

Alat yang digunakan adalah: *Stopwatch*, gelas beker, neraca analitik, pipet gondok, pipet volume, mikro pipet, labu ukur, kaca arloji, pengaduk, milar, botol sampel, AAN (Analysis Activation Neutron), XRF (X-Ray Fluorescence),

Penentuan kesetimbangan memerlukan peralatan antara lain gelas beker, *magnetic stirrer*, corong gelas dan erlenmeyer. Skema peralatan penentuan model kesetimbangan ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian alat untuk menentukan kesetimbangan.

Peralatan yang digunakan untuk menentukan kesetimbangan Hf murni dan campuran Zr-Hf antara lain gelas beker, *magnetic stirrer*, batang magnet, corong gelas, dan erlenmeyer.

Cara kerja

Pembuatan umpan (Hf sulfat murni dan campuran Zr-Hf sulfat hasil proses).

Umpan hafnium sulfat murni dibuat dengan terlebih dahulu melebur hafnium oksida (HfO_2) bersama asam sulfat (H_2SO_4) pekat pada suhu 350 °C selama 30 menit. Kemudian hasil leburan dilarutkan kembali dengan H_2SO_4 2,1 N. Umpan campuran dibuat dengan melarutkan Zirkonium sulfat $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2O$ hasil proses yang mengandung Hf dengan massa tertentu dalam asam sulfat 2,1 N kemudian disaring untuk menghilangkan pengotor yang tidak melarut.

Kesetimbangan Hf murni dan campuran Zr-Hf.

Kesetimbangan Zr dan Hf pada resin anion dilakukan percobaan *batch*. Sebanyak 0,1 gram resin dicampurkan dengan 10 ml larutan umpan di dalam gelas beker. Campuran kemudian diaduk selama 45 menit dengan *magnetic stirrer* pada kecepatan putaran 400 rpm kemudian campuran didiamkan selama 24 jam hingga kesetimbangan tercapai. Campuran kemudian disaring dan filtratnya diambil sebagai sampel. Prosedur yang sama diulangi untuk konsentrasi umpan yang berbeda dan umpan berupa hafnium sulfat.

Analisis Sampel dengan Analisis Aktivasi Neutron (AAN)

a. Preparasi sampel

Preparasi sampel dimulai dengan menyiapkan vial atau wadah untuk analisis aktivasi neutron yaitu dengan direndam selama 12 jam dalam ABM (Air Bebas Mineral) dan HNO_3 pekat dengan perbandingan 3:1. Kemudian, vial dicuci dengan ABM sampai pH nya netral dan dioven pada suhu 80 °C selama 1jam. Vial diisi dengan sampel sebanyak 0,5 mL.

b. Proses irradiasi

Vial yang telah diisi dengan sampel dimasukkan dalam plastik, kemudian dimasukkan dalam ampul, tiap 3 sampel di dalamnya terdapat satu buah standar ($HfOCl_2$), dan dalam satu ampul terdiri dari 6 sampel dan 2 standar. Ampul dimasukkan dalam kelongsong, kemudian diiradiasi selama 12 jam.

c. Analisis kadar Hf dengan spektrometri gamma

Sampel yang telah diaktivasi diambil dan didiamkan selama 3 minggu, kemudian sampel dicacah dengan spektrometri gamma, dengan waktu cacah selama 5 menit dan dihitung kadar hafniumnya.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan umpan (Hf sulfat murni dan campuran Zr-Hf sulfat hasil proses).

Hasil analisis hafnium dengan sinar gamma setelah diiradiasi selama 12 jam adalah 335.6642451 ppm dengan kandungan Zirkonium = 9.325362084 g Zr/L. Artinya, didalam umpan campuran Zr-Hf-sulfat mengandung sekitar 3,59% Hf, hal ini sesuai dengan beberapa literatur sebelumnya yang menyebutkan bahwa kandungan hafnium dalam pasir zirkon sekitar 3-5%.

Kesetimbangan Hf murni.

Resin DOWEX-1X8 merupakan resin anion berbasis Cl^- sehingga proses migrasi yang terjadi melibatkan mekanisme pertukaran ion dimana ion Cl^- di resin akan bertukar dengan ion hafnium-sulfat di fasa cair. Tabel 1. menunjukkan adanya hafnium-sulfat yang bermigrasi dari fasa cair ke fasa padat dalam resin.

Tabel 1. Kesetimbangan Hf sulfat murni pada massa resin 0,1 g dan volume 4 ml.

Konsentrasi Umpan (C_0), g/dm ³	Konsentrasi saat kesetimbangan (C_e), g/dm ³	Kadar di dalam resin (Q_e), g/g resin
0,0859	0,0852	$2,47 \times 10^{-5}$
0,1714	0,1462	0,0010
0,8507	0,7786	0,0029
1,4087	1,3155	0,0037
2,2844	2,0961	0,0075
5,6260	5,0912	0,0212

Tabel 1. menunjukkan bahwa ion hafnium-sulfat merupakan ion bermuatan negatif yang ditunjukkan di reaksi (9) yaitu sebagai $\text{Zr/Hf}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ karena adanya perbedaan konsentrasi (C_0 - C_e). Perbedaan konsentrasi tersebut menunjukkan adanya pertukaran anion Cl^- yang ada di dalam resin dengan anion $\text{Zr/Hf}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ di fasa cair. Demikian juga, pada massa resin (g) dan volume umpan (ml) yang sama, semakin tinggi konsentrasi hafnium-sulfat semakin tinggi konsentrasi kesetimbangan dan kadar di dalam resin. Artinya bahwa kadar hafnium-sulfat murni di dalam resin masih sangat rendah dan jauh dari kapasitas maksimum jerapan resin sehingga masih banyak sisi aktif (Cl^-) yang bisa ditukar atau ditempati oleh hafnium-sulfat murni di dalam resin. Hafnium sulfat- murni bebas dalam menempati sisi aktif (Cl^-) di dalam resin tanpa perlu berkompetisi dan berinteraksi cukup banyak satu sama lain. Kondisi ini hanya dapat terjadi pada konsentrasi yang cukup rendah, apabila konsentrasinya cukup tinggi maka kemungkinan terjadinya kompetisi dalam menempati atau menukar sisi aktif (Cl^-) di dalam resin semakin tinggi sehingga interaksi antar komponen semakin dominan. Kompetisi tersebut akan meningkatkan probabilitas molekul untuk menempati atau menukar sisi aktif (Cl^-) yang kosong di permukaan padatan sehingga kadar molekul yang bisa terjerap di padatan semakin tinggi.

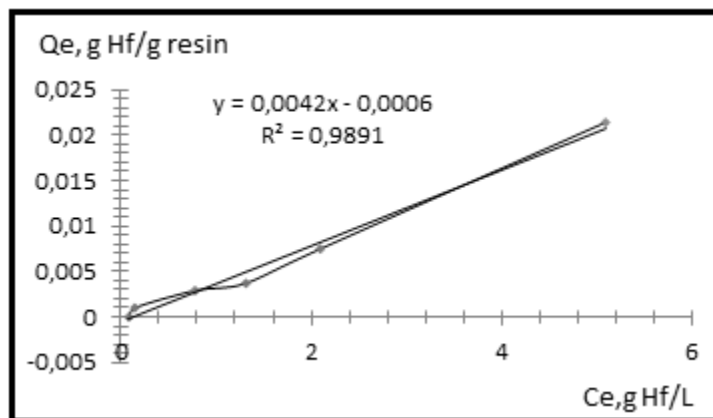
Pengaruh adanya Zirkonium terhadap adsorpsi hafnium dalam campuran hafnium-zirkonium ditunjukkan dalam tabel 2 berikut:

Tabel 2. Kesetimbangan Hf, Zr dalam campuran Zr-Hf, massa resin 0,1 g dan volume umpan 10 ml.

Konsentrasi Umpan (C_0) g/dm ³		Konsentrasi saat kesetimbangan (C_e) g/dm ³		Kadar di resin (Q_e) g/g resin	
Zr	Hf	Zr	Hf	Zr	Hf
2,1679	0,1078	2,0365	0,1034	0,0130	0,0004
6,3090	0,2602	5,8523	0,2478	0,0444	0,0012
10,6367	0,4854	10,1350	0,4653	0,0483	0,0019
19,0939	0,6372	18,0412	0,6102	0,1033	0,0027
25,4636	0,9040	24,2596	0,8607	0,1192	0,0043
31,2261	0,9484	29,3135	0,9049	0,1843	0,0042
35,2922	0,9740	32,9334	0,9273	0,2282	0,0045

Dari Tabel 2. Dalam umpan campuran, semakin tinggi kadar Zirkonium-sulfat semakin tinggi kadar hafnium-sulfat yang terjerap dalam resin. Artinya, kadar Zirkonium-sulfat tidak mempengaruhi kemampuan adsorpsi resin terhadap hafnium sulfat. Dengan kata lain, hafnium sulfat pada umpan campuran Zr-Hf dapat

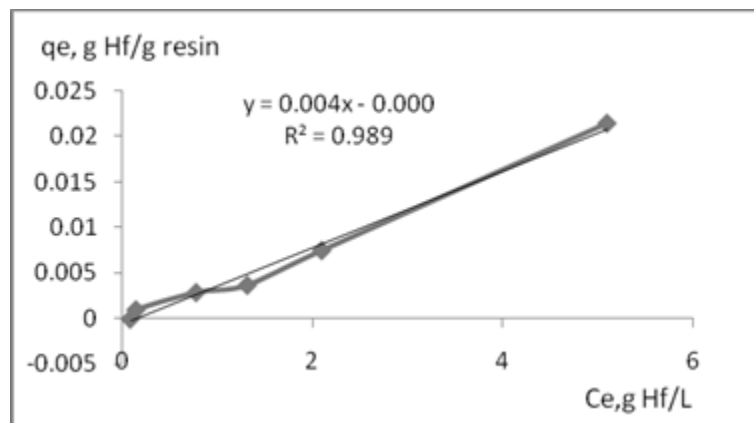
dipandang sama dengan hafnium sulfat murni walaupun pada umpan campuran terdapat zirkonium sulfat. Selain itu, zirkonium sulfat dan hafnium sulfat tidak saling berinteraksi (independen) dalam menempati permukaan padatan resin. Hal ini dimungkinkan dapat terjadi bila konsentrasinya rendah.



Gambar 2. Kurva Q_e lawan C_e hafnium-sulfat murni.

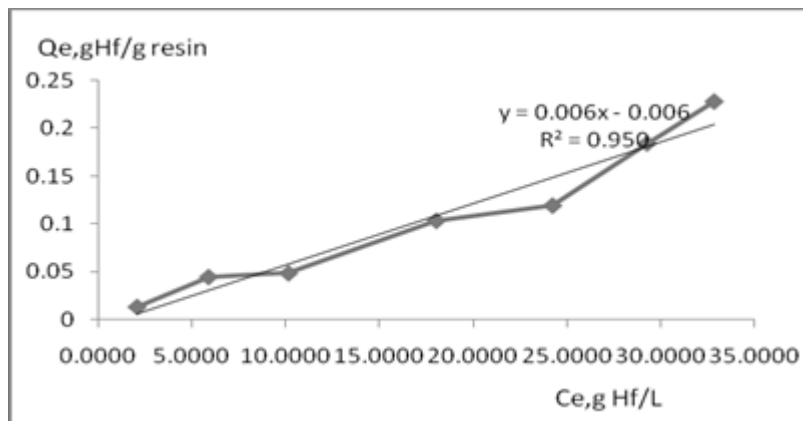
Sejumlah zat yang diserap oleh fasa diam (resin) bergantung pada konsentrasi di fasa gerak (larutan). Hubungan antara sejumlah zat yang diserap dan konsentrasi dalam fasa gerak pada suhu tetap disebut serapan isotherm. Bentuk serapan secara umum digambarkan oleh proses *adsorption* (interaksi dari molekul larutan dengan padatan), *partition* (pelarutan molekul dalam larutan), *penyuar ion* (pertukaran ion larutan dengan ion dalam fasa diam) dan *size exclusion* (pembatasan difusi molekul larutan melalui fasa diam yang berpori). Bentuk kurva isotherm yaitu hubungan antara konsentrasi zat terlarut dalam fasa diam (C_s) lawan konsentrasi zat terlarut dalam fasa gerak adalah linier dan sloponya adalah koefisien distribusi (K) = C_s/C_m atau dapat juga sebagai Q_e lawan C_e (saat kesetimbangan). Gambar 2 adalah kurva zat terlarut fasa diam saat kesetimbangan (Q_e) lawan konsentrasi zat terlarut dalam fasa gerak saat setimbang (C_e) untuk hafnium-sulfat murni.

Dari gambar 2. diperoleh $Y = 4.010^{-3} X - 0.00$ artinya harga $K = Q_e/C_e = 4.010^{-3}$ dengan satuan L/g resin. Gambar 3 adalah kurva zat terlarut pada fasa diam saat kesetimbangan (Q_e) lawan konsentrasi zat terlarut dalam fasa gerak saat setimbang (C_e) untuk hafnium dalam campuran Zr-Hf-sulfat.



Gambar 3. Kurva Q_e lawan C_e hafnium dalam campuran Zr-Hf-sulfat.

Dari gambar 3 diperoleh $Y = 4,7.10^{-3} X - 0,00$ artinya harga $K = Q_e/C_e = 4,7.10^{-3}$ L/g resin. Nilai koefisien distribusi hafnium murni (gambar 2) menunjukkan nilai yang sama dengan nilai koefisien distribusi hafnium dalam campuran (gambar 3). Hal ini memperkuat dugaan sebelumnya bahwa adsorpsi masing-masing komponen pada sistem campuran hafnium-sulfat dan Zirkonium-sulfat pada kisaran konsentrasi yang ditinjau bersifat tidak berpengaruh. Artinya, adanya Zirkonium-sulfat di dalam larutan campuran tidak mempengaruhi kemampuan adsorpsi resin terhadap hafnium-sulfat. Gambar 4. adalah kurva zat terlarut pada fasa diam saat kesetimbangan (Q_e) lawan konsentrasi zat terlarut dalam fasa gerak saat setimbang (C_e) untuk Zirkonium dalam campuran Zr-Hf-sulfat.



Gambar 4. Kurva Q_e lawan C_e Zirkonium dalam campuran Zr-Hf-sulfat.

Dari gambar 4 diperoleh $Y = 0,6 \cdot 10^{-3} X - 0,006$ artinya harga $K = Q_e/C_e = 6 \cdot 10^{-3}$ l/g resin atau $K = Q_e/C_e = 6$ ml/g resin. Semakin tinggi nilai koefisien distribusi, maka semakin tinggi kadar senyawa di dalam padatan. Nilai koefisien distribusi Zirkonium dalam campuran Zr-Hf-sulfat (gambar 4) adalah lebih tinggi dari pada hafnium murni. Artinya, Afinitas resin terhadap senyawa tersebut makin kuat. Hal ini menunjukkan bahwa resin memiliki afinitas terhadap zirkonium yang lebih tinggi daripada hafnium.

Analisis Sampel dengan Analisis Aktivasi Neutron (AAN)

Sampel dan standar diiradiasi bersama-sama dalam satu kelongsong dalam reaktor Kartini PTAPB BATAN pada daya 100 kW (fluk neutron termal sekitar $0,585 \times 10^{11} \text{ n.m}^{-2} \text{ det}^{-1}$) selama 12 jam pada fasilitas Lazy Suzan. Digunakan larutan standar HfO_2 dari Spex dilebur dengan H_2SO_4 pekat pada suhu 350°C selama 30 menit kemudian dilarutkan dengan H_2SO_4 2,1 N dengan konsentrasi 1000 ppm. Sampel dan standar yang telah diaktivasi diambil dan didiamkan selama 3 minggu, kemudian dicacah dengan spektrometri gamma, dengan waktu cacah selama 5 menit dan dihitung kadar hafniumnya tenaga 133,05 keV sbb:

Tabel 3. Hasil perhitungan konsentrasi hafnium pada umpan dan sampel

Umpan					Sampel			
Kode sampel	Area Hf sampel	Area Hf standar	Konsentrasi standart	Konsentrasi sampel	Area Hf sampel	Area Hf standar	Konsentrasi standar	Konsentrasi sampel
H1	4813	56057	1000	85.8590	10144	119006	1000	85,2394
H2	11258	65668	1000	171.4381	20977	143452	1000	146,2301
H3	55861	65668	1000	850.6579	21993	28247	1000	778,5960
H4	74867	53145	1000	1408.7308	90826	69080	1000	1314,7944
H5	170816	74775	1000	2284.3999	155649	74255	1000	2096,1417
H6	106833	18989	1000	5626.0467	64694	12707	1000	5091,2096
Kadar cuplikan = Kadar unsur standar x $\frac{\text{Cacah cuplikan (cps)}}{\text{Cacah standar (cps)}}$								
Contoh perhitungan					Rumus komparatif			
Kadar umpan = $1000 \times 4813/56057 = \mathbf{85.8590}$								
Kadar sampel = $1000 \times 10144/119006 = 85.2394$								

KESIMPULAN

Dari data-data analisis aktivasi neutron diperoleh umpan campuran Zr-Hf-sulfat mengandung sekitar 3,59 % Hf. Data-data adsorpsi hafnium-sulfat murni maupun hafnium-zirkonium campuran menunjukkan bahwa larutan tersebut adalah anion $\text{Zr/Hf}(\text{SO}_4)_3^{2-}$. Pada konsentrasi rendah anion tersebut dapat dipertukarkan dengan resin penukar anion bentuk Cl^- dan dapat menempati sisi aktif (Cl^-) di dalam resin tanpa perlu berkompetisi dan berinteraksi cukup banyak satu sama lain. Adanya zirkonium tidak mempengaruhi kemampuan adsorpsi resin terhadap hafnium sulfat. Dengan kata lain, hafnium sulfat pada umpan campuran Zr-Hf dapat dipandang sama dengan hafnium sulfat murni walaupun pada umpan campuran terdapat zirkonium sulfat. Harga koefisien distribusi untuk hafnium-sulfat murni dan hafnium-zirkonium campuran hampir sama. Artinya koefisien

distribusi Zirkonium lebih besar daripada hafnium berarti afinitas Zirkonium terhadap resin lebih besar daripada hafnium.

UCAPAN TERIMA KASIH

Dengan terselesainya penelitian ini kami ucapkan terima kasih kepada Gde Pande Wisnu Suryantara mahasiswa S-2 Teknik Kimia UGM Yogyakarta yang telah dengan tekun membantu penelitian ini sampai diperoleh data-data yang diperlukan dalam penelitian ini serta Bapak Mulyono dan Bapak Ir. Sukirno yang telah membantu dalam analisis dengan XRF dan AAN.

DAFTAR PUSTAKA

1. DESKARATI., "The History of Hafnium", Chemistry, History. Bookmark the permalink. *deskarati.com.05* (10) (2012)
2. STEPHEN K. RITTER., "Happening Hafnium", Chemical and Engineering News, 41 (85), (2007) 42-43
3. JESSICA ELZEA KOGL, NIKHIL C. TRIVEDI, JAMES M. BARKER , JESSICA ELZEA KOGL, NIKHIL C. TRIVEDI, JAMES M. BARKER ., "Industrial Mineral & Rocks Commodities Market and Uses", *books.google, www.knovel.com/web/portal/browse/display?_ext_knovel* (2011)
4. AK.SHIKOV,O.V.BOCHAROV,V.M.ARZHAKOVA,V.N.BEZUMOV,YU.A.PERLOVICH,M.G.ISAENKOVA, "Use of Hafnium in Control Elements of Nuclear Reactors and Power Units", Metal Science and Heat treatment, (45) (2003) 300-303
5. ENDANG SUSIANTINI, DAMUNIR., "Kajian Pemisahan Zirkonium-Hafnium (Zr-Hf) Dengan Ekstraksi dan Annular Kromatografi", Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan BATAN-Yogyakarta (2009) 52-58
6. HURST FRED J., "Separation of Hafnium From Zirkonium in Sulfuric Acid Solution Using Pressurized Ion Exchange", ORNL laboratory, Tennessee 37830, (1980)
7. BEGOVICH JOHN M., "Continuous Ion Exchange Separation of Zirkonium and Hafnium ", ORNL Tennessee, (1981).
8. GDE PANDHE WISNU SUYANTARA," Migrasi Zirkonium dan Hafnium Pada Tumpukan Resin Anion Dalam rangka Simulasi Pemisahannya Dengan Kromatografi Anular ", Thesis Pasca Sarjana, Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta (2012)
9. MOCH. SETYADJI., "Model Matematika Penentuan Koefisien Perpindahan Massa dan Difusivitas Aksial Zirkonium pada Proses Adsorpsi Secara Fixed Bed Kromatografi ", Prosiding Seminar Nasional ke-17 Teknologi dan Keselamatan PLTN Serta Fasilitas Nuklir, Yogyakarta, (2011) 622-634
10. ENDANG SUSIANTINI, M. SETYADJI, SUNARDJO," Pembuatan Spesies Anion Zr-Hf-Sulfat Sebagai Umpan pada Pemisahan Zr-Hf dengan Sistem Kromatografi Anular Kontinyu", Prosiding Seminar Nasional ke-17 Teknologi dan Keselamatan PLTN Serta Fasilitas Nuklir, Yogyakarta, (2011) 603-612
11. ENDANG SUSIANTINI," Adsorpsi $Zr(SO_4)_3^{2-}$ Dalam Resin Penukar Anion (DOWEX-1X8) Pada Kromatografi Anular", Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan BATAN-Yogyakarta (2012) 115-121
12. BYERS, CHARLES H. et al., "Zirkonium And Hafnium Separation In Sulfate Solutions Using Continuous Ion Exchange Chromatography", United States Patent 5618502, (1997)
13. ISWANTORO, SUHARDI DKK., "Penentuan Unsur Hf Pada Tenaga Karakteristik Dengan Metoda Analisis Aktivasi Neutron (AAN)", Prosiding Seminar Penelitian Dan Pengelolaan Perangkat Nuklir Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan BATAN-Yogyakarta (2011) 165-169