

STUDI TINGKAT OKSIDASI U PADA SENYAWA Ba_2NdUO_6

Hendri Firman Windarto
Pusat Pengkajian Teknologi Nuklir

ABSTRAK

STUDI TINGKAT OKSIDASI U PADA SENYAWA Ba_2NdUO_6 . Senyawa Ba_2NdUO_6 adalah suatu senyawa penting yang terbentuk pada proses pemadatan limbah cair aktivitas tinggi dengan menggunakan metoda temperatur super tinggi (MTST), yang mempunyai struktur Perovskite teratur. Studi ini bertujuan mempelajari tingkat oksidasi U pada senyawa Ba_2NdUO_6 . Telah dipelajari sifat senyawa Ba_2NdUO_6 dengan menggunakan magnetometer torsi tipe Faraday dan Spektrometer Fotoelektron Sinar X (XPS). Suseptibilitas magnetik yang diukur pada temperatur 4 K sampai dengan temperatur ruang, menunjukkan bahwa Ba_2NdUO_6 bersifat paramagnetik yang memenuhi aturan Curie-Weiss. Momen magnet efektif Ba_2NdUO_6 adalah $3.04\mu B$. Dari spektrum XPS, puncak-puncak U4f untuk Ba_2NdUO_6 muncul tepat di antara puncak-puncak energi ikat untuk UO_2 dan UO_3 . Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa uranium dalam Ba_2NdUO_6 mempunyai puncak-puncak energi ikat sama dengan uranium bervalensi +5.

ABSTRACT

STUDY ON OXIDATION STATE OF U IN Ba_2NdUO_6 . Ba_2NdUO_6 is one of the important compounds that is formed from a solidification process for high level liquid waste using super high temperatur method. Ba_2NdUO_6 has ordered perovskite structure. The objective of this study is to investigate oxidation state of U in Ba_2NdUO_6 . The properties of Ba_2NdUO_6 were observed by using Faraday-type torsion magnetometer and X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS). The magnetic susceptibility measured in the temperature range of 4K to room temperature showed that the Ba_2NdUO_6 is paramagnetism that obeys the Curie-Weiss law. The effective magnetic moment of Ba_2NdUO_6 is $3.04\mu B$. The results of XPS spectrum showed that the peaks of U4f for Ba_2NdUO_6 appeared exactly between binding energy of UO_2 and UO_3 . It can be concluded that Ba_2NdUO_6 has binding energy peaks corresponding to pentavalent uranium.

PENDAHULUAN

Dalam proses *Plutonium uranium recovery exchange* (PUREX) dihasilkan limbah cair aktivitas tinggi yang mengandung uranium sisa dan unsur-unsur hasil belah. Biasanya pengolahan limbah cair aktivitas tinggi dilakukan dengan cara pemadatan yaitu dengan proses penggelasan (Vitrifikasi), sedangkan di dalam proses pemadatan dengan MTST^{1,2,3,4} yang sedang dikembangkan saat ini, limbah cair aktivitas tinggi dipadatkan dengan proses-proses sebagai berikut :

1. Penguapan.
2. Kalsinasi dan reduksi pada suhu tinggi.
3. Pendinginan dan pemadatan.

Dari proses ini akan diperoleh fasa oksida dan fasa logam yang terpisah secara jelas menjadi dua bagian.

Dalam proses pengolahan limbah dengan MTST, selain untuk proses pemadatan limbah cair aktivitas tinggi sekaligus juga untuk mengambil kembali (*recovery*) logam-logam hasil belah yang bermanfaat, antara lain unsur-unsur golongan

platina yaitu Ru, Rh, dan Pd yang terpisah di dalam fasa logam. Sisanya adalah fasa oksida yang juga dalam bentuk padatan yang akan disimpan di dalam kontainer. Fasa oksida mengandung U, Pu dan unsur-unsur hasil belah lainnya seperti unsur-unsur Lantanida.

MTST tidak membutuhkan bahan matriks tambahan untuk proses pemadatan limbah cair aktivitas tinggi, sehingga volume limbah cair aktivitas tinggi dapat direduksi pada tingkat yang cukup tinggi.

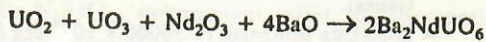
Di dalam percobaan secara simulasi, pada fasa oksida yang terbentuk ditemukan suatu senyawa uranium yaitu Ba_2LnUO_6 (Ln =unsur-unsur lantanida) yang mempunyai struktur Perovskite yang teratur (*ordered perovskite*). Berdasarkan hal tersebut, maka penelitian ini bertujuan mempelajari sifat-sifat Ba_2NdUO_6 yang merupakan salah satu matriks senyawa uranium yang mempunyai struktur Perovskite teratur. Sifat-sifat yang akan diteliti antara lain adalah valensi Uranium dan sifat magnetik dari Oksida tersebut. Hal ini penting karena merupakan data dasar untuk penelitian-penelitian berikutnya.

PERCOBAAN

1. Penyiapan Cuplikan

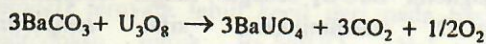
a. Pembuatan senyawa Ba_2NdUO_6

Bahan yang digunakan adalah UO_2 , UO_3 , Nd_2O_3 dan BaO . Sebelum digunakan, UO_2 dipanaskan pada temperatur $1000^\circ C$ selama 10 jam dengan aliran gas H_2 8% - Ar 92%, untuk memperoleh UO_2 mendekati kondisi stokiometri. UO_2 , UO_3 , Nd_2O_3 dan BaO kemudian ditimbang dengan perbandingan mol sebesar $UO_2 : UO_3 : Nd_2O_3 : BaO$ adalah 1:1:1:4. Bahan-bahan ini dalam bentuk serbuk dicampur dan dihaluskan lagi di dalam cawan, kemudian campuran ini dipanaskan pada temperatur $1200^\circ C$ selama 24 jam pada keadaan udara terbuka, sehingga terbentuk Ba_2NdUO_6 berdasarkan reaksi :



b. Pembuatan senyawa $BaUO_4$

Senyawa $BaUO_4$ dibuat dari campuran $BaCO_3$ dan U_3O_8 , yang ditimbang dengan perbandingan mol $BaCO_3:U_3O_8$ adalah 3:1. Bahan-bahan ini dicampur dan dihaluskan di dalam cawan, kemudian campuran ini dipanaskan pada temperatur $1100^\circ C$ selama 12 jam dalam keadaan udara terbuka, sehingga terbentuk senyawa $BaUO_4$ berdasarkan reaksi :



2. Pengukuran

a. Difraksi sinar-X

Pola Difraksi Sinar X untuk senyawa Ba_2NdUO_6 dan $BaUO_4$ diperoleh dengan menggunakan alat Rigaku Rad- γ A difraktometer yang menggunakan radiasi $Cu-K\alpha$ yang difilter dengan Nikel.

b. Suseptibilitas magnetik

Suseptibilitas magnetik untuk senyawa Ba_2NdUO_6 dan $BaUO_4$ diukur dengan menggunakan Faraday-type torsion magnetometer pada temperatur Helium cair (kira-kira 4,2 K) sampai dengan temperatur kamar. Untuk mengecek adanya impuritas feromagnetik, magnetisasi diukur setiap 0,1T dari 0,1T sampai dengan 0,6T pada temperatur Nitrogen cair dan temperatur kamar.

c. Spektroskopi fotoelektron sinar-X

Spektra senyawa Ba_2NdUO_6 dan $BaUO_4$ diperoleh dengan menggunakan alat Spektrometer Fotoelektron Sinar X (XPS) ESCA-750 (Shimadzu Co. Ltd.), dengan target adalah Mg, besar arus emisi adalah 30 mA yang dieksitasi pada tegangan 8kV, dan tekanan udara adalah 5×10^{-5} Pa.

HASIL DAN BAHASAN

Pola Difraksi Sinar-X dari sampel Ba_2NdUO_6 ditunjukkan pada Gambar 1a. Pada Gambar tersebut ternyata muncul dengan cukup jelas puncak-puncak dari $BaUO_4$ yang ditandai dengan tanda kotak. Untuk melihat sejauh mana pengaruh $BaUO_4$ ini di dalam campuran tersebut, maka dibuatlah $BaUO_4$ sebagai senyawa tunggal (*single compound*). Dan Pola difraksi Sinar X dari senyawa $BaUO_4$ tersebut dapat dilihat pada Gambar 1b. Dengan membandingkan Gambar 1b terhadap Gambar 1a maka dapat dibuktikan, bahwa puncak-puncak yang bertanda kotak pada Gambar 1a adalah puncak-puncak dari $BaUO_4$. Untuk selanjutnya akan dijelaskan pengaruh adanya senyawa $BaUO_4$ ini di dalam sampel Ba_2NdUO_6 .

Kurva suseptibilitas magnetik (χ) dari sampel Ba_2NdUO_6 ditunjukkan pada Gambar 2a. Kurva ini memenuhi aturan Curie-Weiss dari 4,2K sampai dengan temperatur kamar. Dengan mengekstrapolasi kurva $1/\chi$ setelah dikoreksi dengan $\chi_{i.p}$ (1.427×10^{-3} emu/mol) terhadap temperatur (Gambar 2b) akan diperoleh konstanta Weiss $\theta = 2,4K$ pada $1/\chi = 0$, dan dari gradiennya diperoleh konstanta Curie $C = 1,15$. Sehingga dengan hasil ini dapat dituliskan persamaan Curie-Weiss untuk kurva Ba_2NdUO_6 sebagai berikut :

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} + \chi_{i.p} \quad (1)$$

dimana :

χ_m : suseptibilitas magnetik

C : konstanta Curie

θ : konstanta Weiss

sehingga diperoleh :

$$\chi_m = \frac{1.15}{T - 2.4} + 1.427 \quad (\times 10^3 \text{ emu/mol}) \quad (2)$$

Untuk menghitung momen magnet efektif dari sampel digunakan persamaan momen magnet efektif sama dengan $\sqrt{8C}$, sehingga dapat dihitung

sederhana dapat ditentukan valensi uranium didalam Ba_2NdUO_6 yaitu +5. Tetapi dengan asumsi bahwa Nd stabil pada valensi +3. Lebih lanjut dapat dilihat pada Gambar 7b yang menunjukkan spektra ikatan valensi U-O pada UO_2 , Ba_2NdUO_6 dan UO_3 . Intensitas dari ketiga spektra tersebut secara relatif makin tinggi sebanding dengan kenaikan valensinya. Sebaliknya puncak U5f yang muncul pada spektrum UO_2 terlihat jelas, pada Ba_2NdUO_6 tidak terlihat dengan jelas dan bahkan pada UO_3 tidak ada. Hal ini menunjukkan bahwa elektron valensi pada U5f untuk UO_3 telah habis digunakan untuk berikatan dengan oksigen.

SIMPULAN

1. Ba_2NdUO_6 yang berstruktur *ordered perovskite* mempunyai ion uranium pada simetri oktahedral yang bervalensi 5.
 2. Ba_2NdUO_6 mempunyai sifat paramagnetik yang memenuhi aturan Curie-Weiss pada temperatur 4.2 K sampai dengan temperatur kamar.
 3. Momen magnet efektif Ba_2NdUO_6 adalah $3.04\mu B$. Nilai ini lebih besar dari pada momen teoritis U^{5+} yaitu $2.5\mu B$. Hal ini disebabkan karena suseptibilitas magnetik Ba_2NdUO_6 dipengaruhi oleh momen-momen magnetik dari U^{5+} dan Nd^{3+} .
 4. Hasil perhitungan teoritis suseptibilitas magnetik U^{5+} (dari persamaan Van Vleck dan menggunakan pendekatan *Point-charge ionic model*) ternyata lebih kecil dari pada hasil percobaan untuk Ba_2NdUO_6 . Hal ini menunjukkan bahwa Nd^{3+} masih cukup besar untuk memberikan kontribusi terhadap suseptibilitas magnetik dari Ba_2NdUO_6 .
3. HENDRI F.W., D. SUGIYAMA, M. UNO and C. MIYAKE, "Oxidation state and magnetic properties of simplified HAW - Ba_2NdUO_6 ---Structure and properties of devoluming HAW (III)", Proc. of Annual Meeting of The Atomic Energy Society of Japan, Tsukuba (1994).
 4. HENDRI F.W., Metoda temperatur super tinggi pada pengolahan limbah cair aktivitas tinggi, telah dipresentasikan pada seminar "Teknologi dan keselamatan PLTN serta fasilitas nuklir III" pada bulan september 1995 di Puspipetek-Serpong.
 5. S.K.AWASTHI, D.M.CHACKRABURTY AND V.K.TONDON, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 1225.
 6. J.KLIMA, D.JAKES AND J.MORAVEC, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, (1966) 1861.
 7. B.W.VEAL AND D.J.LAM, Physics Letters, 49A No.6 (1974) 466.
 8. J.H.VAN VLECK, Theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford University Press, London, 1932.
 9. J.CRANGLE, The magnetic properties of solids, The structure and properties of solids 6, Edward Arnold Ltd., London, 1977.
 10. K.W.H.STEVENS, Proc. Phys. Soc. (London) A65 (1952) 209.
 11. R.J.ELLIOT AND K.W.H.STEVENS, Proc. Roy. Soc. A218 (1953) 553.
 12. M.T.HUTCHINGS, Solid state physics 16, 227, Edition Seitz and Turnbull, Academic Press, 1964.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Prof. Dr. C.Miyake yang telah memberikan banyak bimbingan dan saran, sehingga dapat mendukung penulis untuk menghasilkan karya tulis ini yang mengenai studi sifat magnetik dan tingkat oksidasi senyawa Ba_2NdUO_6 .

DAFTAR PUSTAKA

1. M. HORIE, The study of partition and solidification with Super high temperature method, PNC Technical Review 82 (1992).
2. HENDRI F.W., Formation of ceramics of U-Ba-Nd-O system and their properties, Master Thesis, Department of Nuclear Engineering - Osaka University, Osaka (1994).

TANYA JAWAB

1. M. Nurdin

- Bagaimana tingkat mekanisme oksidasi yang dilakukan dengan alat NMR

Hendri F.W

- Dalam penelitian ini Penulis menggunakan XPS, XRD, Magnetometer, dan tidak menggunakan NMR. Dengan demikian Penulis tidak dapat menjelaskan/menerangkan mekanisme dan cara kerja dari alat tersebut.

2. Nurokhim

- Mohon penjelasan Saudara, manfaat apa yang dapat diperoleh dengan mendapatkan U bervalensi +5

Hendri F.W

- Manfaat yang diperoleh dari U bervalensi +5 adalah kondisi U bervalensi +5 tersebut dapat dipakai untuk melengkapi data pada proses pengolahan limbah cair aktifitas tinggi dengan menggunakan MTST

3. Siti Amini

- Apa tujuan Saudara mempelajari tingkat oksidasi U dalam kaitannya dengan pembentukan senyawa Ba_2NdUO_6 sebagai hasil proses pengolahan HLW
- Mengapa menggunakan istilah kalsinasi tidak menggunakan istilah pemanasan pada proses HLW, seperti dikalsinasi pada $700^\circ C$
- Mohon penjelasan Saudara apa sasaran akhir yang ingin dicapai dari penelitian yang Saudara lakukan ini ?

Hendri F.W

- Tujuannya adalah untuk mengetahui stabilitas U di dalam Ba_2NdUO_6 pada simetri oktahedral
- Pada prinsipnya kalsinasi adalah proses pemanasan, karena pada proses MTST kemungkinan dapat terjadi perubahan fase dari elemen-elemen HLW. Dengan demikian penggunaan istilah kalsinasi pada proses ini adalah lebih umum untuk dipakai.
- Sasaran akhir yang ingin dicapai adalah unntuk melengkapi data proses pengolahan limbah cair aktifitas tinggi dengan menggunakan MTST.

4. Petrus Zacharias

- Apa peranan UO_2 pada persamaan $UO_2 + UO_3 + \dots$ yang tertulis dalam makalah Saudara, karena Saudara melakukan pemanasan $1200^\circ C$ di lingkungan udara terbuka, sehingga UO_2 dapat teroksidasi menjadi UO_3
- Mohon penjelasan Saudara mengenai judul makalah yang dipresentasikan, karena pada

judul penelitian, Saudara menyebutkan Studi Tingkat Oksidasi, sedangkan pada saat presentasi Saudara tidak menerangkan/ menjelaskan tentang oksidasi

Hendri F.W

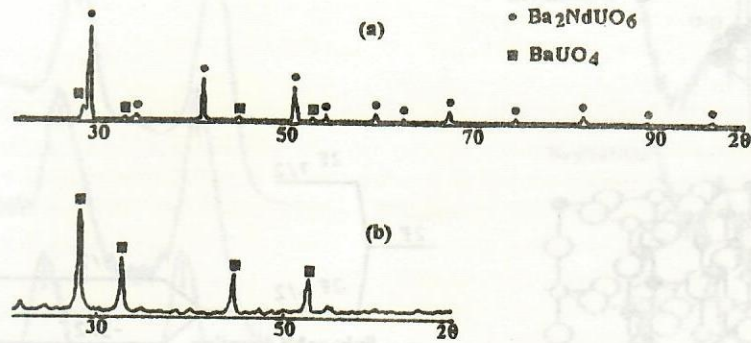
- UO_2 dan UO_3 sangat berperan dalam berkompetisi untuk membentuk Ba_2NdUO_6 yang memiliki U bervalensi +5. Hal ini, karena apabila hanya menggunakan salah satu dari kedua senyawa tersebut di atas, maka Ba_2NdUO_6 tidak akan terbentuk dan ini telah pernah dilakukan percobaannya.
- Pada judul penelitian terdapat pernyataan tingkat oksidasi atau *oxidation state of U* yang merupakan suatu tema yang menerangkan/ membahas mengenai valensi U. Dengan demikian kami tidak harus membahas masalah oksidasi, meskipun dalam percobaan yang dilakukan terdapat proses oksidasi.

5. Sumantri

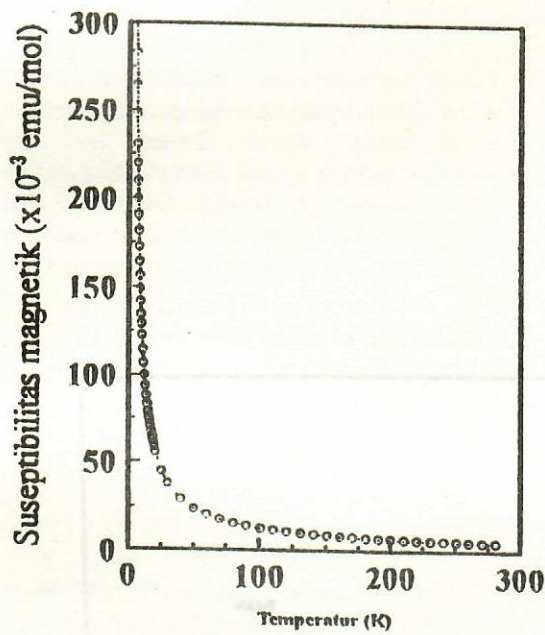
- Mohon dijelaskan mengapa terjadi perbedaan antara percobaan dan perhitungan, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5, dan sejauh mana penyimpangannya.

Hendri F.W

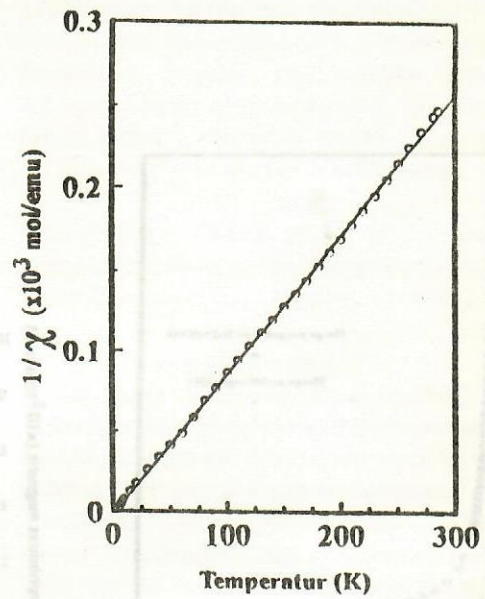
- Perbedaan tersebut terjadi karena tidak diperoleh data yang akurat tentang posisi oksigen yang mengelilingi U pada simetri oktahedral, sehingga menyebabkan hasil perhitungan yang tidak tepat/akurat. Selain itu, dapat disebabkan pula oleh pengambilan asumsi awal, karena ion Nd tidak memberikan kontribusi pada momen magnet total. Hal ini terbukti dari hasil eksperimen yang tidak menunjukkan/terdeteksi adanya interaksi ion Nd.



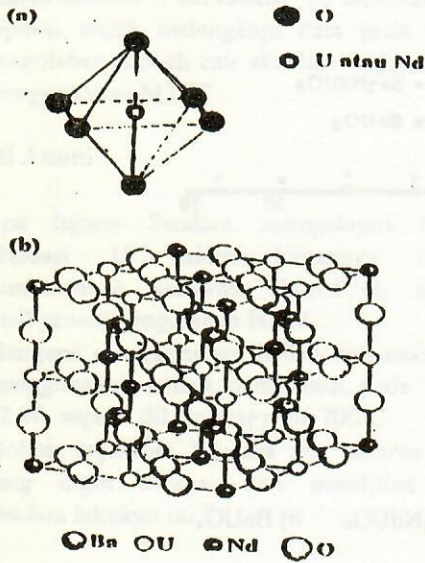
Gambar 1. Pola difraksi sinar-X dari a) Ba_2NdUO_6 b) $BaUO_4$



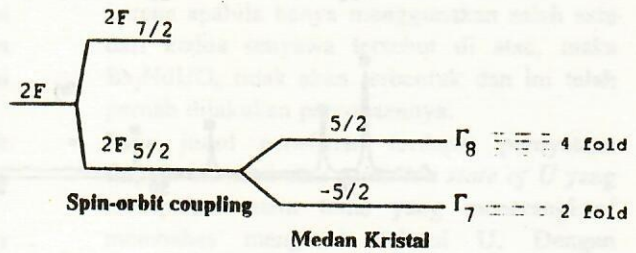
Gambar 2a. Suseptibilitas magnetik Ba_2NdUO_6 terhadap temperatur



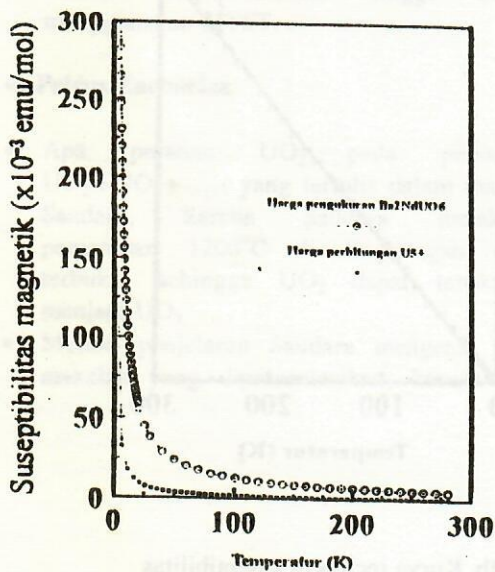
Gambar 2b. Kurva reciprocal suseptibilitas magnetik Ba_2NdUO_6 terhadap temperatur



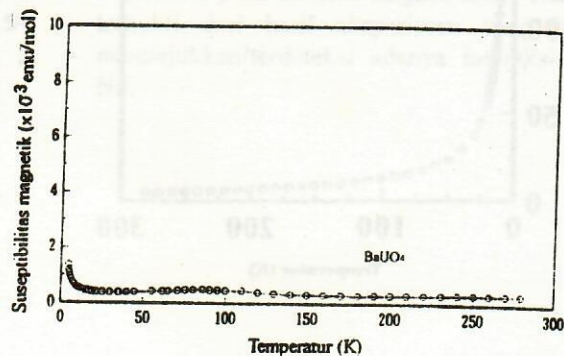
Gambar 3. (a) Simetri oktahedral dan (b) struktur kristal *ordered perovskite*⁵ dari Ba_2NdUO_6



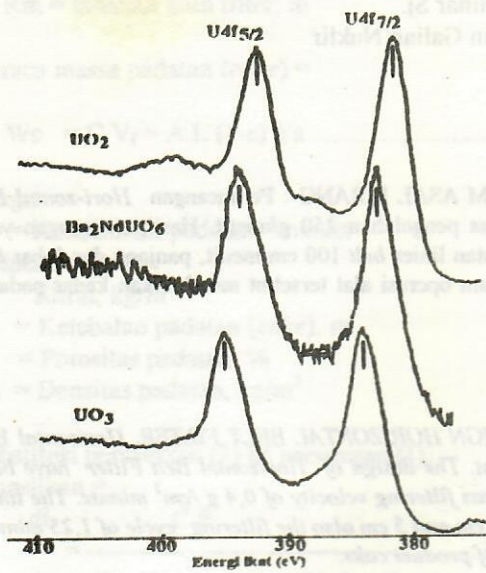
Gambar 4. Skema tingkat energi ion U^{5+} yang terpisah akibat *spin-orbit coupling* dan medan kristal



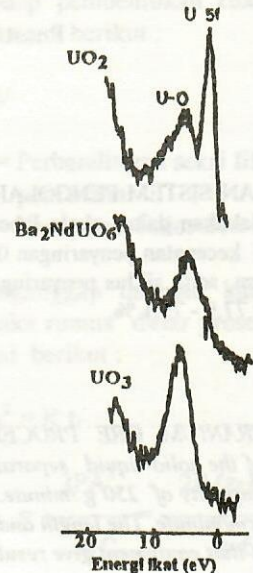
Gambar 5. Perbandingan susceptibilitas magnetik U^{5+} dan Ba_2NdUO_6 terhadap temperatur



Gambar 6. Kurva susceptibilitas magnetik $BaUO_4$ terhadap temperatur



Gambar 7a. Spektra $U4f_{5/2}$ dan $U4f_{7/2}$ pada UO_2 , Ba_2NdUO_6 dan UO_3



Gambar 7b. Spektra ikatan valensi antara U-O pada UO_2 , Ba_2NdUO_6 dan UO_3