

## KAJIAN KIMIA URANIUM DAN UNSUR TRANSISI DALAM LARUTAN CAMPURAN ASAM NITRAT DAN ASAM SULFAT

Yusuf Nampira  
 Pusat Elemen Bakar Nuklir

### ABSTRAK

Kajian kimia uranium dan unsur transisi dalam larutan asam nitrat dan asam sulfat telah dilakukan. Limbah produksi generator Tc-99 dari uranium diiradiasi dengan neutron thermal mengandung uranium dan unsur unsur lain, limbah tersebut dalam lingkungan asam nitrat dan asam sulfat berkonsentrasi rendah. Uranium dalam media tersebut cenderung membentuk kompleks uranil sulfat yang bersifat asam, sedang unsur transisi dalam media tersebut membentuk sengawa kompleks kation. Berdasarkan perbedaan sifat ion kompleks yang terbentuk, maka uranium dalam media tersebut dapat diambil kembali menggunakan pereaksi basa.

### ABSTRACT

*The chemistry study of uranium and transition elements in mixture of nitric acid and sulfuric acid were done. The uranium and transition elements were contained in the waste of technetium-99 generator productions to be formed by irradiated uranium. This waste medium is low concentration of nitric acid and sulfuric acid. The tendency of uranium in this medium to form uranyl sulfate complex, the compound of uranyl sulfate belong to heteropoly compounds and is an acid. The transition elements in mixture of nitric acid and sulfuric acid solutions have tendency to form cation complex compound. According to difference of the chemical properties of uranium and transition elements, the base reagent can be used for recovery of uranium from this solution.*

### PENDAHULUAN

Sifat unsur transisi termasuk lantanida dan aktinida sangat tergantung pada larutan lingkungannya, karena unsur unsur tersebut cenderung untuk membentuk suatu persenyawaan kompleks dan juga mempunyai beberapa tingkat valensi.

Dengan mengetahui sifat kimia unsur unsur tersebut akan memudahkan dalam menentukan langkah atau metode yang diambil untuk memisahkan unsur yang diinginkan, dalam studi ini ditujukan untuk melakukan pengambilan kembali uranium dalam limbah produksi generator Tc-99 dari iradiasi uranium-235 yang berada dalam lingkungan suatu campuran asam nitrat dan asam sulfat.

### SIFAT KIMIA UNSUR UNSUR DALAM LIMBAH PRODUKSI GENERATOR TC-99

Perkiraan kandungan unsur logam dalam limbah produksi generator Tc-99 dari uranium diirradiasi menggunakan neutron thermal berdasarkan perhitungan nuklida hasil belah dan hasil reaksi tangkapan neutron menggunakan program origen 2. Adapun kandungan unsur unsur yang ada dalam uranium setelah diiradiasi dengan derajat bakar  $2,6892 \cdot 10^{-3}$  MWD/T ditunjukkan dalam Gambar 1. Berdasarkan perhitungan potensial ionisasi unsur unsur transisi

tersebut dalam lingkungan campuran asam sulfat dan asam nitrat, maka digolongkan sebagaimana ditunjukkan dalam Tabel 1.

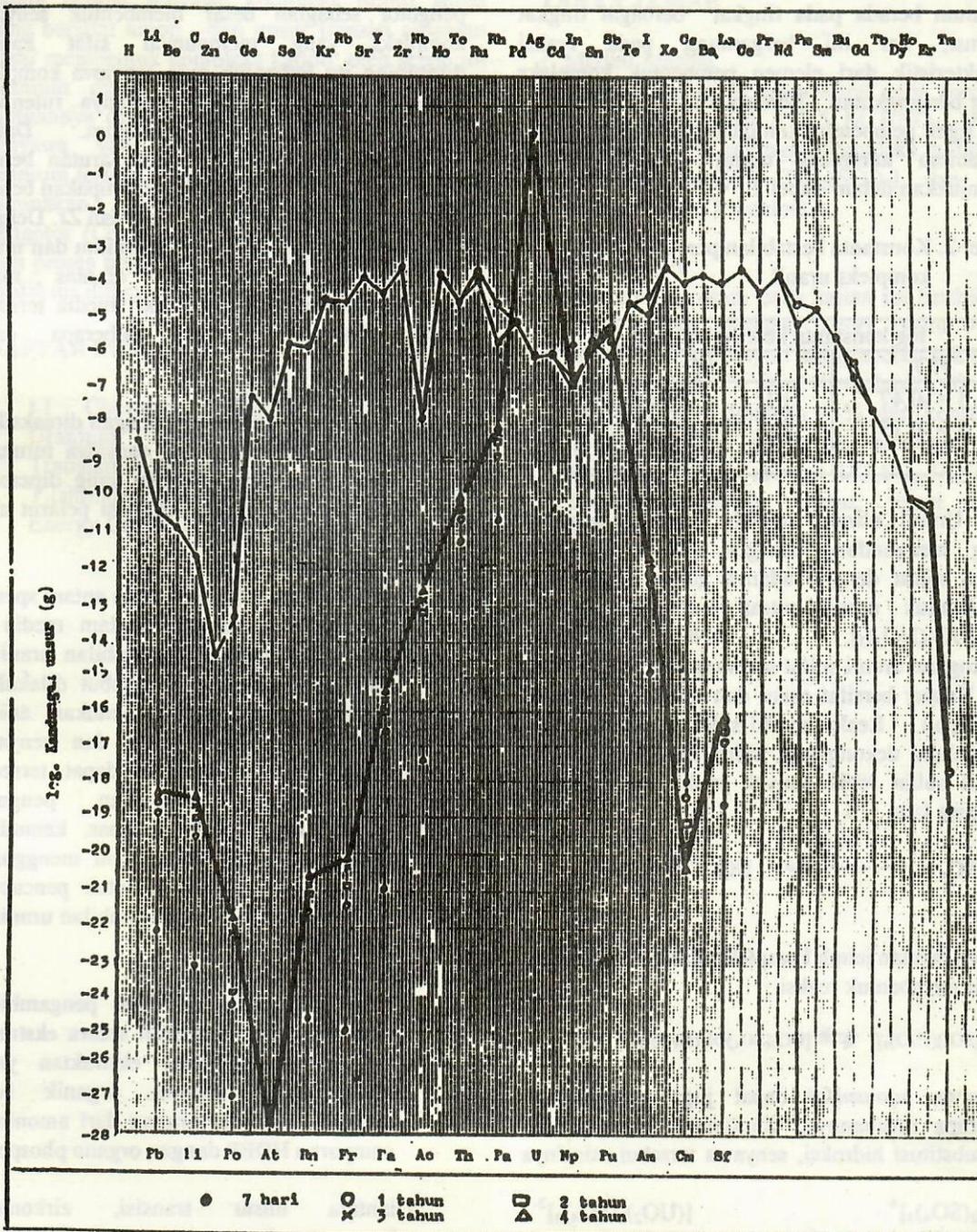
Tabel 1. Perkiraan spesies ion dan sifatnya dalam limbah produksi generator technisium-99

konfigurasi elektron terluar	spesies ion	jari jari ion	elektro negatif itas
$4s^2 4p^6$	$Y^{+3}$	0,92	1,11
	$Zr^{+4}$	0,79	1,22
	$Nb^{+5}$	0,69	1,23
$4s^2 4p^6 4d^1$	$Tc^{+5}$	0,57	1,36
$4s^2 4p^6 4d^5$	$Ru^{+3}$	-	1,42
$4s^2 4p^6 4d^6$	$Rh^{+3}$	-	1,33
$4s^2 4p^6 4d^8$	$Pd^{+2}$	-	1,42
$4f^0 5s^2 5p^6$	$La^{+3}$	1,14	1,08
$4f^1 5s^2 5p^6$	$Ce^{+3}$	1,07	1,08
$4f^2 5s^2 5p^6$	$Pr^{+3}$	1,06	1,07
$4f^3 5s^2 5p^6$	$Nd^{+3}$	1,02	1,07
$4f^4 5s^2 5p^6$	$Pm^{+3}$	1,02	1,07
$4f^5 5s^2 5p^6$	$Sm^{+3}$	1,00	1,07
$4f^6 5s^2 5p^6$	$Eu^{+3}$	0,98	1,01
$5f^0 6s^2 6p^6$	$U^{+6}$	0,80	1,22
	$Th^{+4}$	1,02	1,11

Unsur transisi mudah membentuk kompleks dengan anion dilingkungannya. Seperti yttrium dalam larutan sulfat membentuk kompleks mono

sulfat  $[Y\text{SO}_4]^+$ . Sedangkan sulfat mempunyai afinitas yang kuat terhadap zirkonium seperti pada kristalisasi garam normal  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ , dari larutan asam sulfat dengan membentuk sejumlah besar kompleks anion sulfato dan basa sulfat. Dalam larutan sulfat, zirkonium akan memberikan berbagai persenyawaan kompleks

$(\text{SO}_4:\text{Zr} = 1:1, 2:1, 3:1)$ . Sedangkan  $\text{Ru}^{3+}$  dengan sulfat membentuk kompleks sulfat seperti umumnya senyawa kompleks unsur transisi dengan sulfat  $[\text{RuSO}_4]^+$ , dengan adanya garam sulfat akan terbentuk reaksi sebagai berikut :



Gambar 1. Kandungan unsur dalam target 1,6 gram, diiradiasi dengan neutron termal hingga mencapai derajat bakar  $2,6892 \cdot 10^{-3}$  MWD/T.

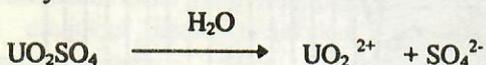
Menurut Silen dan Marten 1964,1971 menunjukkan bahwa  $[\text{RSO}_4]^+$  sebagai spesies utama dalam larutan yang mengandung ion lantanida ( $\text{R}^{+3}$ ) dan ion sulfat ( $\text{SO}_4^-$ ), tetapi pada konsentrasi ion sulfat tinggi kemungkinannya akan terbentuk juga spesies disulfat (Hale dan Spedding 1972).

Uranium mudah membentuk senyawa kompleks. Dalam reaksi pembentukan kompleks uranium berada pada tingkat berbagai tingkat valensi, hal ini bergantung pada reaksi karakteristik dari elemen pembentuk kompleks yang bersangkutan. Berdasarkan sifat koordinasi dan ligan pembentuk kompleks memberikan deret kestabilan kompleks uranil sebagai yang ditunjukkan dalam Tabel 2.

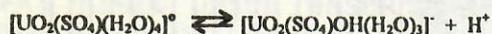
Tabel 2. Konstanta kestabilan persenyawaan kompleks uranil

log konstanta kesetimbangan	
$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^-$
$\beta = -0,47$	$\beta_1^\circ = 3,36 \pm 0,20$
$\beta = -0,15$	$\beta_2^\circ = 4,01 \pm 0,20$
	$\beta_3^\circ = 3,40 \pm 0,30$

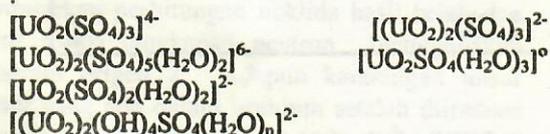
Uranil nitrat mudah mengikat senyawa yang mengandung oksigen (donor elektron), uranil nitrat dengan adanya garam nitrat akan membentuk uranil nitrat anion misalnya ;  $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]$ . Sedangkan uranil sulfat menurut penelitian Meyer dan Kasper bersifat asam dan termasuk senyawa heteropoli. Reaksi uranil sulfat dalam air akan mengalami dekomposisi hidrolitik, dalam hal ini uranil sulfat lebih banyak terdissosiasi dengan senyawa lain.



Dalam larutan jenuh kompleks uranil dengan ion sulfat membentuk reaksi :



Senyawa *aqousulfat* dapat juga mengandung beberapa turunannya, diantaranya mengandung pensubstitusi hidroksi, senyawa tersebut misalnya :



Sebagian besar dari senyawa uranil sulfat bereaksi dengan amonium atau senyawa turunannya

## BAHASAN

Berdasarkan harga kestabilan persenyawaan uranium (Tabel 1) terlihat bahwa uranium dalam larutan campuran asam nitrat dan asam sulfat cenderung membentuk senyawa uranil sulfat. Senyawa tersebut bersifat sebagai senyawa heteropoli dan bersifat asam. Unsur unsur transisi dan unsur unsur lantanida sebagai pengotor sebagian besar membentuk senyawa kompleks yang mempunyai sifat kation, disamping itu terbentuk pula senyawa kompleks anion dari beberapa unsur diantaranya rutenium, cerium, yterbium serta zirkonium. Dalam konsentrasi asam rendah dalam larutan bentuk kompleks kation unsur tersebut merupakan bentuk dominan dari kompleks Ru, Ce, Y dan Zr. Dengan melihat perbedaan sifat antara uranium dan unsur unsur transisi sebagai pengotor di atas, maka untuk pengambilan uranium dari media tersebut dapat dilakukan melalui beberapa cara, diantaranya:

### a. Cara pengendapan :

Uranium dalam media dengan direaksikan dengan amonium atau senyawa turunannya, kemudian endapan yang diperoleh dimurnikan melalui ekstraksi pelarut atau kolom penukar ion.

### b. Kolom penukar ion

Berdasarkan sifat perbedaan antara spesies uranium dan pengotor dalam media di atas, maka untuk pengambilan uranium dari media campuran tersebut dilakukan dengan menggunakan penukar anion, sehingga uranium sulfat dan senyawa kompleks anion lainnya dapat terserap dalam kolom, sedangkan pengotor bersifat kation akan terlepas, kemudian dilakukan pencucian kolom menggunakan eluen yang sesuai untuk pencucian pengotor ikutan dan pengambilan uranium dari kolom.

### c. Ekstraksi pelarut

Dari perbedaan di atas pengambilan uranium dapat dilakukan secara ekstraksi pelarut menggunakan ekstrak yang mengandung senyawa organik basa (senyawa organik turunan dari amonium, campuran HDEP dengan organo fospor).

Diantara unsur transisi, zirkonium merupakan unsur dimana ion sulfat mempunyai afinitas yang besar. Kenaikan konsentarsi sulfat dalam media akan mengakibatkan kenaikan kebolehdjian ter-bentuknya spesies kompleks anion dari unsur unsur pengotor (Zr, Ru, Ce) dan terbentuknya kompleks anion uranil sulfat yang

mempunyai valensi lebih tinggi dari satu. Oleh sebab itu untuk mendapatkan faktor pemisahan uranium dan unsur transisi besar diperlukan media dengan keasaman yang rendah.

### SIMPULAN

Dari beberapa keadaan diatas maka dapat disimpulkan bahwa uranium dalam media larutan campuran asam sulfat asam nitrat sebagian besar dalam bentuk senyawa kompleks uranyl sulfat yang bersifat anion, dan unsur transisi sebagian besar membentuk kompleks kation oleh sebab itu uranium dapat diambil kembali dari lingkungannya dengan menggunakan senyawa basa, senyawa yang digunakan pada pemisahan uranium tersebut disesuaikan dengan metode yang digunakan. Untuk meminimumkan unsur pengotor (Ce, Ru dan Zr) dalam uranium pada satu proses pengambilan, konsentrasi asam dalam media air dijaga rendah (sekitar 1M).

### DAFTAR PUSTAKA

1. I.I Chernajev, "Complex Compound of Uranium" Israel Program for Scientific Translation, Yerusalem
2. T.Ishimori, E.Nakamura, Japan Atomic Energy Comm. JAERI 1047,1963

3. James E. Huheey, "Principles of Structure and Reactivity Inorganic Chemistry", 3rd adition, Harper International
4. Ronald Rich, "Periodic Correlation", W.A. Benjamin Inc. 1985
5. Gersini, "Stationary Phases in Extraction Chromatography", Journal of Chromatography Library, vol 2, Elsevier Publishing Co. Hungary

### TANYA JAWAB

#### 1. Mudiar Masdja

- Berapa N atau M asam nitrat pada percobaan ini? Pada kondisi > 2,5 M HNO<sub>3</sub>, U akan bervalensi +6, sehingga kompleks sulfat akan terbentuk menjadi [UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], dan bukan UO<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (hablur).

#### Yusuf Nampira

- Konsentrasi asam pada kajian ini berdasarkan pada proses produksi Tc-99, yaitu > 3M, kemudian baru terjadi pengenceran sekitar 0,3 M, sehingga U akan bervalensi +6. Pada konsentrasi U dibawah 4 % dan konsentrasi sulfat rendah, kompleks uranium yang terbentuk adalah sebagai UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O, dan bukan merupakan hablur, tetapi berupa larutan.