

## EKSTRAKSI Zr DAN Hf MENGGUNAKAN CAMPURAN EKTRAKTAN TBP DAN CYANEX 921

### EXTRACTION OF Zr AND Hf BY SOLVENT MIXTURE OF TBP AND CYANEX- 921

Susanna Tuning S., Tri Handini, Dwi Biyantoro, Samin

Pusat Sains dan Teknologi Akselerator, BATAN  
Jl. Babarsari Kotak Pos 6101 Ykbb, Yogyakarta 55281  
e-mail:susanna\_ts@yahoo.com.

Diterima 1 September 2015, diterima dalam bentuk perbaikan 13 Oktober 2015, disetujui 14 Desember 2015

#### ABSTRAK

**EKSTRAKSI Zr DAN Hf MENGGUNAKAN CAMPURAN EKTRAKTAN TBP DAN CYANEX 921.** Telah dilakukan ekstraksi larutan Zr yang mengandung Hf menggunakan campuran ekstraktan TBP dan Cyanex 921. Sebagai fasa air digunakan larutan campuran  $ZrO(NO_3)_2$  dan  $HfO(NO_3)_2$  yang mengandung Zr 26 gr/L dan Hf 0,5 gr/L dan penggaram  $NaNO_3$  3,5 M, sedangkan ekstraktan atau fasa organik adalah campuran 30% TBP dan Cyanex 921 dengan variasi konsentrasi yang diencerkan dengan kerosen. Parameter yang diteliti yaitu konsentrasi ekstraktan, kecepatan pengadukan, waktu pengadukan, dan perbandingan fasa air dan fasa organik. Untuk analisis Zr dan Hf digunakan metode X-Ray Fluorescence (XRF). Dari hasil optimasi proses ekstraksi Zr dan Hf dari larutan Zr-Hf dengan menggunakan campuran ekstraktan TBP dan Cyanex 921 diperoleh kesimpulan sebagai berikut: konsentrasi ekstraktan Cyanex 921 adalah 12,5%, waktu pengadukan selama 25 menit dengan kecepatan pengadukan 500 rpm, dan perbandingan fasa air dan fasa organik 1 : 1,5. Pada kondisi ini diperoleh faktor pisah (FP) Zr-Hf = 6,447, efisiensi ekstraksi Zr = 93,57% dan untuk Hf = 69,31% serta  $KdZr = 14,556$  dan  $KdHf = 2,258$ .

Kata kunci: ekstraksi, TBP, Cyanex 921, zirkonium, hafnium, kerosen, XRF.

#### ABSTRACT

**EXTRACTION OF Zr AND Hf BY SOLVENT MIXTURE OF TBP AND CYANEX- 921.** The extraction of Zr and Hf using solvent mixture of TBP and Cyanex-921 has been done. As the water phase used a mixed solution of  $ZrO(NO_3)_2$  and  $HfO(NO_3)_2$  containing Zr 26 g / L and Hf 0.5 g / L and 3.5 M  $NaNO_3$ , while the extractant or the organic phase used a mixture of 30% TBP and Cyanex-921 with a variation of the concentration is diluted with kerosene. The parameters studied were extractant concentration, stirring speed, stirring time, and the ratio of aqueous phase and an organic phase. For the analysis of Zr and Hf is used the X-Ray Fluorescence (XRF). From the results of the extraction process optimization Zr and Hf from Zr-Hf solution using a mixture of TBP and Cyanex 921 extractant obtained the following conclusions: the concentration of Cyanex 921 extractant was 12.5%, while stirring time for 25 minutes with a stirring speed of 500 rpm, and the ratio of the water phase and the organic phase was 1 : 1.5. In this condition acquired a separating factor (FP) Zr-Hf = 6.447, the extraction efficiency of Zr = 93.57% and Hf = 69.31%, while  $KdZr = 14.556$  and  $KdHf = 2.258$ , respectively.

Keywords: extraction, TBP, Cyanex 921, zirconium, hafnium, kerosene, XRF.

#### PENDAHULUAN

Pemurnian zirkonium (Zr) dari pengotor-pengotornya sangat diperlukan karena sebagai bahan struktur reaktor diperlukan Zr dengan kemurnian yang sangat tinggi (derajat nuklir). Salah satu pengotor yang harus dihilangkan adalah hafnium (Hf) yang mempunyai tampang serapan neutron tinggi (102 barn) yang dapat menyerap neutron yang seharusnya dipakai untuk mengadakan reaksi inti berantai (I). Sebagai bahan struktur reaktor, logam Zr mempunyai beberapa sifat unggul, yaitu tahan korosi terhadap air maupun uap air, tilik leleh tinggi, strukturnya kuat serta tampang serapan neutronnya rendah (0,2 barn) <sup>(2,3)</sup>.

Zirkonium dan hafnium adalah unsur - unsur yang terletak di golongan IV dari tabel periodik. Unsur - unsur ini mempunyai sifat-sifat kimia yang mirip sehingga kemampuan untuk membentuk senyawa atau ion kompleks juga hampir sama. Hal ini yang menyebabkan kesulitan di dalam pemisahannya. Meskipun demikian ada sedikit perbedaan yaitu mengenai "*ionic volume*" yang berperan di dalam kestabilan dari bentuk kompleksnya. Zirkonium mempunyai volume atom yang lebih besar ( $Zr = 13,97$  Angstrom kubik,  $Hf = 13,42$  Angstrom kubik) tetapi Hf mempunyai volume ion yang lebih besar (jari-jari  $Zr^{+4} = 0,74$  Angstrom dan jari-jari  $Hf^{+4} = 0,75$  Angstrom). Kecenderungan Zr untuk bergabung dengan ion-ion lain lebih besar dari Hf sehingga senyawa kompleks Zr lebih stabil dari senyawa kompleks Hf <sup>(1)</sup>.

Untuk pemisahan Zr dari Hf dipakai berbagai cara yang masing-masing cara menggunakan alat, pelarut dan sistem yang berlainan. Beberapa metode yang digunakan untuk pemisahan Zr dan Hf, antara lain adalah kristalisasi fraksional <sup>(4)</sup>, ekstraksi pelarut <sup>(5-9)</sup>, pertukaran ion <sup>(10-13)</sup>, distilasi ekstraktif dalam garam cair <sup>(14)</sup>, kromatografi <sup>(15)</sup> dan sublimasi <sup>(16-18)</sup>. Ekstraksi cair-cair dengan memakai pelarut dapat digunakan metil iso butil keton (MIBK) maupun tri butyl fosfat (TBP). Ekstraksi dengan TBP murni sering dilakukan, kecuali itu juga dipakai pengencer misalnya kerosin, n-heptan, x-ylene dan di butil ether.

Pemisahan zirkonium dan hafnium pada proses ekstraksi cair-cair dapat dilakukan dengan mengubah logam-logam tersebut menjadi senyawa kompleks yang dapat larut dalam fasa organik. Fasa organik ini mempunyai gugus ligan yang dapat bereaksi selektif terhadap salah satu atau beberapa unsur logam yang ada dalam fasa air. Terpisahnya unsur-unsur logam ini karena perbedaan reaktifitas dan difusifitas masing-masing unsur logam terhadap fasa organik.

Menurut hukum distribusi Nernst, bila dalam dua pelarut yang tidak saling bercampur dimasukkan solut yang dapat larut dalam kedua pelarut tersebut, maka akan terjadi pembagian kelarutan. Kedua pelarut tersebut umumnya pelarut organik dan air. Dalam campuran, solut akan terdistribusi dengan sendirinya ke dalam dua pelarut tersebut, setelah diaduk, kemudian dibiarkan maka akan terjadi 2 fasa yang terpisah. Perbandingan konsentrasi solut di dalam kedua pelarut tersebut tetap dan merupakan suatu tetapan pada suhu tetap. Tetapan tersebut dikenal dengan tetapan distribusi atau koefisien distribusi.

Koefisien distribusi ( $K_d$ ) dinyatakan dengan rumus sebagai berikut <sup>(19)</sup>:

$$K_d = C_2/C_1 \text{ atau } K_d = C_o/C_a$$

dengan:

$C_1$  atau  $C_a$  adalah konsentrasi solut dalam pelarut pertama atau pelarut air.

$C_2$  atau  $C_o$  adalah konsentrasi solut dalam pelarut kedua atau pelarut organik.

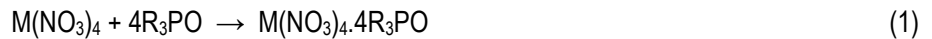
Sesuai dengan kesepakatan, konsentrasi solut dalam pelarut organik dituliskan di atas. Dari rumus di atas apabila harga  $K_d$  besar, solut secara kuantitatif akan cenderung terdistribusi lebih banyak dalam pelarut organik dan demikian juga sebaliknya. Hukum distribusi Nernst ini banyak dipakai dalam proses ekstraksi, analisis dan penentuan tetapan kesetimbangan.

Pada penelitian ini akan dilakukan ekstraksi Zr-Hf dengan campuran ekstraktan TBP dan Cyanex 921, dimana penelitian ini masih baru dan belum pernah dilakukan orang. Penelitian yang mirip adalah pemisahan Zr-Hf dengan campuran ekstraktan TBP dan Cyanex 923 oleh M. Taghizadeh dkk. (2011) <sup>(3)</sup>. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dalam suasana  $HNO_3$  3,5 M, larutan umpan 26,5 g/l Zr, menggunakan campuran TBP : Cyanex 923 adalah 60% : 40%, diperoleh efisiensi ekstraksi adalah 53% untuk Zr dan < 1% untuk Hf dengan faktor pisah yang sangat tinggi yaitu 186. Apabila menggunakan TBP saja dalam suasana  $HNO_3$  7 M, larutan umpan 20 g/l Zr, menggunakan campuran TBP : Cyanex 923 adalah 60% : 40%, diperoleh efisiensi ekstraksi adalah 67% untuk Zr dan 14% untuk Hf dengan faktor pisah = 12. Berdasarkan hasil penelitian ini, maka akan dicoba penelitian yang mirip yaitu ekstraksi Zr-Hf dengan campuran ekstraktan TBP dan Cyanex 921.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari ekstraksi Zr-Hf dengan menggunakan campuran ekstraktan TBP dan Cyanex 921, mempelajari pengaruh parameter proses ekstraksi, dan mengetahui efisiensi ekstraksi Zr dan Hf, faktor pemisahan Zr-Hf serta harga  $K_d$  untuk Zr dan Hf pada variasi kondisi proses ekstraksi.

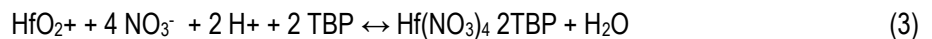
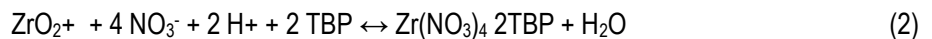
Cyanex 921 adalah tri-n-oktilfosfina oksida yang memiliki sifat fisis seperti kristal lilin, meleleh pada suhu 51 °C, dengan titik didih pada tekanan 1 atm sebesar 200 °C, dapat larut pada hampir semua senyawa hidrokarbon. Kelarutan tertinggi terjadi dalam sikloheksana pada suhu 25 °C yaitu 0,9222 mol/L. Cyanex 921

tidak larut dalam air. Kelarutan Cyanex 921 bertambah sebanding dengan naiknya suhu <sup>(1)</sup>. Reaksi kimia yang terjadi antara zirkonium/hafnium dengan Cyanex 921 adalah sebagai berikut <sup>(1)</sup>:



Pengencer kerosen dipilih karena dapat meningkatkan efisiensi pemisahan Zr dan memperbesar kemampuan ekstraktan dalam membentuk kompleks dengan Zr.

Reaksi ekstraksi pemisahan Zr-Hf ditulis sbb <sup>(9)</sup>:



## METODOLOGI

### Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah  $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ ,  $HfOCl_2 \cdot 8 H_2O$ ,  $HNO_3$  3 N dan penggaram  $NaNO_3$  3,5 M. Ekstraktan yang digunakan dalam penelitian adalah TBP dan Cyanex 921 yang diencerkan dengan kerosen.

### Alat

Alat yang digunakan adalah seperangkat alat spektrometer pendar sinar-X (Ortec 7010), pengaduk dan pemanas magnetik (Ika ® Werke), neraca analitik (Sartorius 2464), alat-alat gelas kimia, vial, dan spex film.

### Cara kerja

1. Dibuat larutan umpan sebanyak 500 ml dengan cara menimbang 45,925 g  $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$  dan 0,574 g  $HfOCl_2 \cdot 8 H_2O$ , dilarutkan dengan  $HNO_3$  3 N sehingga diperoleh larutan umpan dengan kadar Zr 26 gr/L dan Hf 0,5 gr/L. Sebagai penggaram dipakai larutan  $NaNO_3$  3,5 M.
2. Proses ekstraksi dilakukan dengan cara mengambil 10 mL larutan umpan Zr-Hf, ditambah dengan campuran ekstraktan TBP : Cyanex 921 = 30% : 5% dan kerosen 65%, perbandingan fasa air dengan fasa organik FA : FO = 1 : 1, kecepatan pengadukan 400 rpm dan waktu pengadukan 5 menit. Fasa air dipisahkan dari fasa organik untuk dianalisis kadar Zr dan Hf dengan alat XRF. Ekstraksi dilanjutkan dengan beberapa parameter, yaitu variasi konsentrasi Cyanex 921 dalam fasa organik, variasi kecepatan pengadukan, waktu pengadukan/ekstraksi, dan perbandingan FA : FO. Di sini konsentrasi TBP dibuat tetap 30%, sedangkan konsentrasi Cyanex 921 dan kerosene tidak tetap.
3. Untuk mempelajari variasi konsentrasi (%) Cyanex 921, dibuat larutan campuran ekstraktan 30% TBP dan Cyanex 921 dengan variasi konsentrasi 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15 dan 17,5%, dengan pengencer kerosen, masing-masing sebanyak 10 mL. Masing-masing ditambah dengan 10 mL larutan umpan, dicampur dan diaduk selama 5 menit pada kecepatan pengadukan 400 rpm dengan perbandingan FA : FO = 1 : 1. Campuran kemudian dipisahkan dengan corong pisah. Fasa air dianalisis. Konsentrasi ekstraktan yang memberikan nilai faktor pisah tertinggi digunakan untuk proses ekstraksi selanjutnya.
4. Pada variasi kecepatan pengadukan, diambil larutan umpan 10 mL masing-masing dimasukkan ke dalam 10 mL larutan campuran ekstraktan 30% TBP dan konsentrasi Cyanex 921 hasil optimasi sebelumnya, kemudian diaduk dan dipisahkan. campuran umpan dan ekstraktan dilakukan dengan variasi kecepatan pengadukan dari: 200, 300, 400, 500, 600, 700 dan 800 rpm. Dari hasil analisis yang dapat memberikan faktor pisah Zr dan Hf tertinggi digunakan untuk proses ekstraksi berikutnya.
5. Untuk variasi waktu ekstraksi dilakukan dengan cara pengadukan umpan dan ekstraktan selama 5, 10, 15, 20, 25, 30 dan 35 menit. Diambil larutan umpan 10 mL masing-masing dimasukkan ke dalam larutan campuran ekstraktan 30% TBP dan konsentrasi Cyanex 921 hasil optimasi sebelumnya, dan pada kecepatan pengadukan yang optimum, kemudian diaduk dan dipisahkan. Dari hasil analisis yang dapat memberikan nilai faktor pemisahan Zr dan Hf tertinggi digunakan untuk proses selanjutnya.
6. Pada variasi perbandingan FO : FA dilakukan dengan cara pengadukan umpan dan ekstraktan mulai dari FO : FA = 1 : 0,5, 1 : 1, 1 : 1,5, 1 : 2,0 dan 1 : 2,5. Diambil larutan umpan masing-masing sebanyak 10 mL, dimasukkan ke dalam larutan campuran ekstraktan 30% TBP dan konsentrasi Cyanex 921 hasil optimasi

sebelumnya, dan pada kecepatan dan waktu pengadukan yang optimum, kemudian diaduk dan dipisahkan. Dari hasil analisis yang dapat memberikan faktor pisah Zr dan Hf tertinggi digunakan untuk proses ekstraksi berikutnya.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

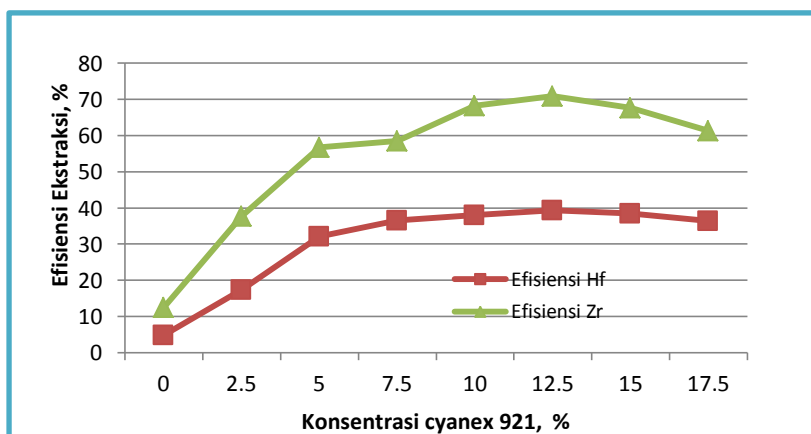
### Variasi Konsentrasi Cyanex 921

Konsentrasi ekstrak Cyanex 921 sangat berpengaruh dalam proses ekstraksi pemisahan Zr-Hf. Harga koefisien distribusi ( $K_d$ ), efisiensi ekstraksi (%  $E$ ) dan faktor pisah ( $FP$ ) yang diperoleh dari variasi konsentrasi Cyanex 921 disajikan dalam Tabel 1 dan Gambar 1. Pada Tabel 1 dan Gambar 1 ditunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi Cyanex 921 maka nilai  $K_d$  cenderung naik, hal ini disebabkan karena semakin tinggi konsentrasi ekstrak maka semakin banyak terbentuk senyawa kompleks dengan logam. Dengan demikian faktor pisah Zr-Hf juga semakin besar dengan meningkatnya konsentrasi ekstrak yang digunakan. Sama seperti penelitian yang telah dilakukan oleh M. Taghizadeh dkk.<sup>(3)</sup> yang menggunakan campuran ekstrak TBP dan Cyanex 923, diperoleh hasil bahwa faktor pemisahan Zr-Hf meningkat dengan meningkatnya konsentrasi ekstrak (Cyanex 923).

**Tabel 1.** Variasi konsentrasi (%) Cyanex-921 (Perbandingan FA : FO = 1 : 1, waktu pengadukan = 5 menit, kecepatan pengadukan = 400 rpm).

No.	Konsentrasi Cyanex-921, %	Koefisien distribusi ( $K_d$ )		Faktor pisah ( $FP$ )
		Hf	Zr	Zr/Hf
1.	0,0	0,050	0,143	2,860
2.	2,5	0,211	0,636	2,872
3.	5,0	0,474	1,408	2,970
4.	7,5	0,577	1,918	3,324
5.	10,0	0,612	2,150	3,512
6.	12,5	0,648	2,432	3,753
7.	15,0	0,611	2,364	3,618
8.	17,5	0,535	2,242	3,284

Pada variasi konsentrasi Cyanex 921, diperoleh bahwa hasil faktor pisah ( $FP$ ) Zr/Hf yang paling tinggi (3,753) yaitu pada penambahan 12,5% Cyanex 921.



**Gambar 1.** Pengaruh konsentrasi Cyanex 921 terhadap efisiensi ekstraksi Zr/Hf.

Dari Tabel 1, variasi konsentrasi Cyanex 921, diperoleh hasil bahwa faktor pisah (*FP*) Zr/Hf yang paling tinggi (3,753) yaitu pada penambahan 12,5% Cyanex 921. Pada kondisi ini diperoleh harga koefisien distribusi ( $K_d$ ) Zr = 2,432 dan Hf = 0,648. Pada proses ekstraksi Zr - Hf memakai campuran ekstraktan Cyanex 921 dan TBP, dipilih yang dapat memberikan faktor pisah terbesar yaitu ekstraksi umpan suasana nitrat. Semakin tinggi konsentrasi ekstraktan maka akan semakin baik mengekstraksi unsur-unsur dalam umpan, hal ini ditandai dengan naiknya harga  $K_d$ . Tetapi setelah mencapai konsentrasi tertentu nilai  $K_d$  akan semakin menurun karena pada konsentrasi ekstraktan yang semakin besar perpindahan solut dari fasa air ke fasa organik akan semakin sulit<sup>(20)</sup>.

### Variasi Kecepatan Pengadukan

Faktor kecepatan pengadukan dalam proses ekstraksi akan menyebabkan distribusi solut dari fasa air ke fasa organik semakin besar pula, tetapi kecepatan pengadukan yang terlalu cepat akan menyebabkan kontak antara fasa air dan fasa organik tidak optimum.

Hasil koefisien distribusi ( $K_d$ ), faktor pisah (*FP*), dan efisiensi ekstraksi (% *E*) disajikan pada Tabel 2 dan Gambar 2. Pada Tabel 2 dan Gambar 2 menunjukkan adanya kenaikan nilai  $K_d$  dan efisiensi ekstraksi Zr dan Hf seiring dengan kenaikan kecepatan pengadukan. Kondisi optimum yang dipilih berdasarkan nilai faktor pisah (*FP*) antara Zr dan Hf yang terbesar.

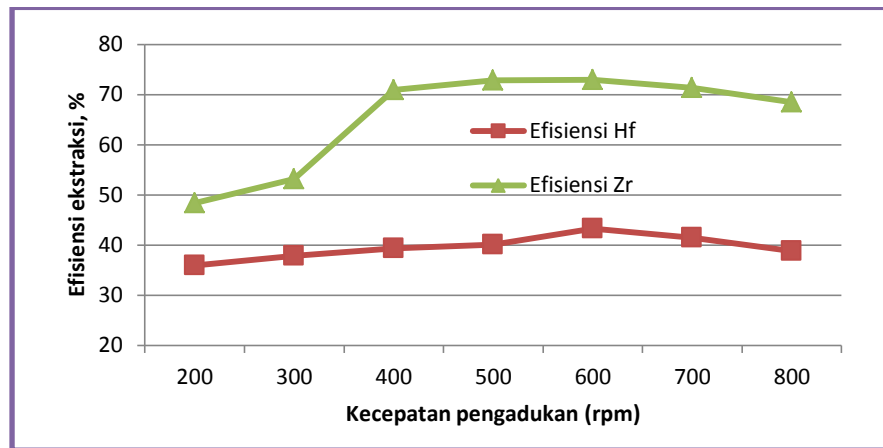
**Tabel 2.** Variasi kecepatan pengadukan (Perbandingan FA : FO = 1:1, waktu pengadukan = 5 menit, konsentrasi Cyanex 921 = 12,5 %)

No.	Kecepatan pengadukan, rpm	Koefisien distribusi ( $K_d$ )		Faktor pisah ( <i>FP</i> )
		Hf	Zr	Zr/Hf
1.	200	0,561	0,938	0,672
2.	300	0,610	1,132	1,856
3.	400	0,648	2,432	3,753
4.	500	0,670	2,685	4,007
5.	600	0,761	2,694	3,540
6.	700	0,713	2,470	2,089
7.	800	0,531	2,160	1,321

Pada variasi kecepatan pengadukan, diperoleh bahwa hasil faktor pisah (*FP*) Zr/Hf yang paling tinggi sebesar 4,007 diperoleh pada kecepatan pengadukan = 500 rpm.

Untuk umpan dalam media asam nitrat pada kecepatan pengadukan 500 rpm diperoleh nilai faktor pisah Zr-Hf yang optimum adalah 4,007, efisiensi Zr = 72,86%, dan efisiensi Hf = 40,11%. Parameter kecepatan pengaduk perlu dikerjakan karena untuk mengetahui kecepatan yang optimum. Terjadinya perpindahan massa dari fasa air ke fasa organik disebabkan oleh adanya reaksi kimia dan difusi<sup>(1)</sup>.

Dilihat dari sisi reaksi kimia, semakin cepat pengadukan, maka reaksi kimia akan semakin sempurna karena luas tumbukan juga semakin bertambah besar. Apabila ditinjau dari sisi difusi, laju difusi dipengaruhi oleh jarak atau lebar yang ditempuh oleh unsur atau senyawa yang akan mendifusi dari fasa air ke fasa organik. Semakin lebar jarak yang ditempuh maka difusi akan semakin lambat, sehingga untuk memperpendek jarak, maka dilakukan pengadukan yang semakin cepat. Nilai  $K_d$  akan naik dengan kenaikan kecepatan pengadukan karena intensitas terjadinya tumbukan antara reaktan semakin banyak dan semakin cepat.



Gambar 2. Pengaruh kecepatan pengadukan (rpm) terhadap efisiensi ekstraksi Zr/Hf.

### Variasi Waktu Pengadukan

Waktu pengadukan atau waktu kontak antara umpan (fasa air) dengan fasa organik (Campuran Cyanex 921 dan TBP dalam kerosen) akan mempengaruhi distribusi Zr dan Hf ke dalam fasa organik. Semakin lama waktu kontak antara fasa air dengan fasa organik selama proses ekstraksi maka semakin banyak pula unsur Zr dan Hf yang terikat oleh Cyanex 921 dan TBP. Seperti penelitian yang telah dilakukan oleh Purwani dkk.<sup>(20)</sup> yang menyatakan bahwa waktu pengadukan sangat berpengaruh dalam reaksi kimia pada proses ekstraksi, semakin lama waktu pengadukan akan mengakibatkan semakin banyak solut yang terekstrak ke fasa organik, tetapi setelah mencapai kesetimbangan jumlah solut yang terekstrak akan konstan dan waktu tidak akan berpengaruh lagi. Diperlukan waktu pengadukan yang cukup untuk terjadinya reaksi dan terbentuknya hasil reaksi, sehingga reaksi dan hasil reaksi yang diperoleh maksimal. Hubungan antara koefisien distribusi ( $K_d$ ), faktor pisah ( $FP$ ), dan efisiensi ekstraksi (%  $E$ ) dengan waktu pengadukan disajikan pada Tabel 3 dan Gambar 3.

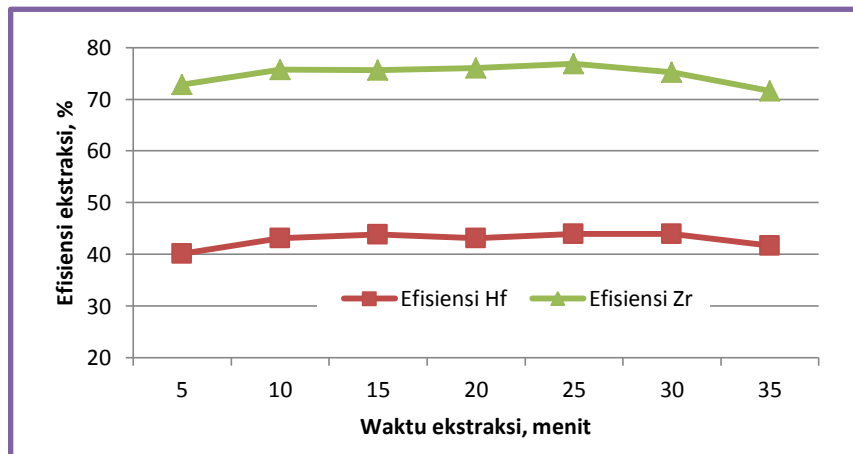
Tabel 3. Variasi waktu pengadukan (Perbandingan FA : FO = 1 : 1, kecepatan pengadukan = 500 rpm, dan konsentrasi Cyanex 921 = 12,5 %).

No.	Waktu pengadukan, menit	Koefisien distribusi ( $K_d$ )		Faktor pisah ( $FP$ )
		Hf	Zr	Zr/Hf
1.	5	0,670	2,685	4,007
2.	10	0,757	3,120	4,122
3.	15	0,757	3,103	4,193
4.	20	0,782	3,174	4,115
5.	25	0,786	3,323	4,228
6.	30	0,741	3,216	3,974
7.	35	0,718	2,759	3,848

Pada variasi waktu ekstraksi, diperoleh bahwa hasil faktor pisah ( $FP$ ) Zr/Hf yang paling tinggi adalah 4,228, yaitu pada waktu ekstraksi = 25 menit.

Perpindahan massa Zr dan Hf dari fasa air ke dalam fasa organik dipengaruhi oleh nilai konstanta difusinya, sehingga perlu dipelajari pengaruh waktu pengadukan<sup>(1)</sup>. Dari Tabel 3. dan Gambar 3. dapat disimpulkan bahwa pada waktu pengadukan setelah 25 menit,  $K_d$  dan efisiensi ekstraksi (%  $E$ ) tidak bertambah atau sudah mengalami kesetimbangan. Waktu ini yang dipakai sebagai dasar untuk optimasi parameter yang lain, karena sudah dianggap sebagai waktu kesetimbangan. Setelah tercapai keadaan setimbang, jumlah unsur

yang terekstrak ke fasa organik sudah tidak lagi dipengaruhi oleh waktu pengadukan. Pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa nilai efisiensi ekstraksi Zr cenderung naik dengan bertambahnya waktu pengadukan. Dengan bertambahnya waktu kontak reaksi akan semakin sempurna sehingga perpindahan massa dari fasa air ke fasa organik semakin banyak. Penetapan kondisi optimum adalah berdasarkan faktor pisah antara Zr dan Hf. Hasil terbaik diperoleh pada waktu pengadukan selama 25 menit karena dapat memberikan nilai faktor pemisahan Zr-Hf paling besar yaitu 4,228 dalam suasana asam nitrat.



Gambar 3. Pengaruh waktu pengadukan terhadap efisiensi ekstraksi Zr/Hf.

Pengadukan setelah di atas 25 menit terjadi sedikit penurunan faktor pisahnya, hal ini kemungkinan disebabkan karena kemampuan ekstraktan sudah terlewati titik jenuhnya sehingga hasil pemisahannya juga fluktuatif. Selain dipengaruhi oleh lamanya waktu pengadukan juga dipengaruhi oleh jari-jari ion logam dan selektivitas ekstraktan Cyanex 921-TBP. Jika ditinjau dari jari-jari atom Zirkonium adalah 0,74 Å sedangkan Hafnium sebesar 0,75 Å, sehingga memungkinkan Zr lebih mudah masuk dan terikat ke dalam ekstraktan dibandingkan dengan Hf.

### Variasi Perbandingan Fasa Air Dengan Fasa Organik

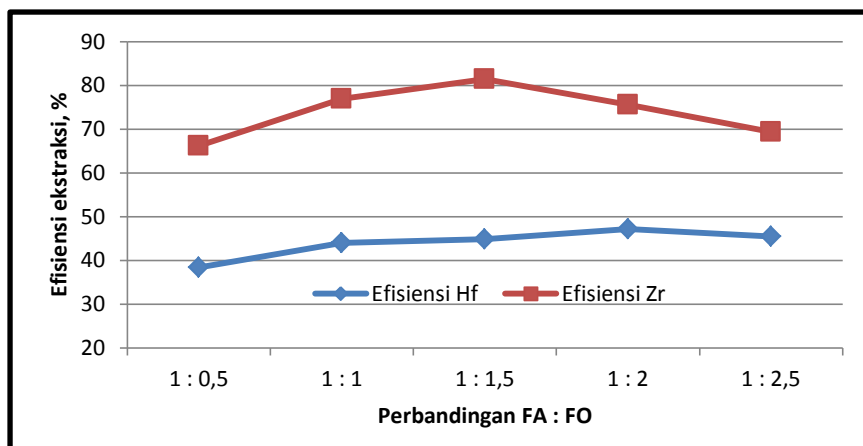
Proses ekstraksi juga dipengaruhi oleh perbandingan volume diluen (fasa air) dengan ekstraktan (fasa organik). Harga koefisien distribusi ( $K_d$ ), faktor pisah ( $FP$ ), dan efisiensi ekstraksi (%  $E$ ) dengan perbandingan fasa air dengan fasa organik disajikan pada Tabel 4 dan Gambar 4. Semakin banyak volume fasa organik akan semakin banyak Zr-Hf yang terikat, tetapi pemakaian fasa organik diusahakan sedikit mungkin supaya bisa menghemat pemakaian ekstraktan / menghemat biaya.

Pada Tabel 4 dan Gambar 4 ditunjukkan adanya kenaikan nilai  $K_d$  dan efisiensi ekstraksi Zr dan Hf bersamaan dengan kenaikan perbandingan fasa air dengan fasa organik terhadap efisiensi ekstraksi Zr/Hf. Selisih kenaikan sebanding dengan perbandingan fasa organik dan fasa air. Hal ini menunjukkan apabila volume fasa organik semakin banyak maka jumlah Zr/Hf yang terikat oleh fasa organik semakin banyak pula, dan sebaliknya apabila volume fasa organik semakin sedikit maka jumlah Zr/Hf yang terikat oleh fasa organik semakin sedikit pula.

Pada variasi perbandingan fasa air dengan fasa organik (FA : FO), diperoleh bahwa hasil faktor pisah ( $FP$ ) Zr/Hf yang paling tinggi sebesar 5,379, yaitu pada perbandingan FA:FO = 1 : 1,5. Kondisi optimum yang dipilih berdasarkan nilai faktor pisah ( $FP$ ) antara Zr dan Hf yang terbesar. Untuk umpan dalam media asam nitrat pada kecepatan pengadukan 500 rpm diperoleh nilai faktor pisah Zr-Hf yang optimum adalah 5,379, efisiensi Zr = 81,37%, dan efisiensi Hf = 44,82%.

**Tabel 4.** Variasi perbandingan fasa air dengan fasa organik. (Waktu pengadukan = 25 menit, konsentrasi Cyanex 921 = 12,5%, dan kecepatan pengadukan = 500 rpm).

No.	Perbandingan FA:FO	Koefisien distribusi ( $K_d$ )		Faktor pisah ( $FP$ )
		Hf	Zr	Zr/Hf
1.	1 : 0,5	0,621	1,951	3,142
2.	1 : 1	0,786	3,323	4,228
3.	1 : 1,5	0,812	4,368	5,379
4.	1 : 2	0,890	3,085	3,466
5.	1 : 2,5	0,764	2,891	2,856



**Gambar 4.** Pengaruh perbandingan fasa air dengan fasa organik terhadap efisiensi ekstraksi Zr/Hf.

## KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa ekstraksi Zr dan Hf menggunakan campuran ekstraktan TBP dan Cyanex 921 dipengaruhi oleh konsentrasi Cyanex 921, waktu kontak/pengadukan, kecepatan pengadukan dan perbandingan volume fasa air (larutan umpan) dan fasa organik (ekstraktan). Parameter proses ekstraksi optimum pada penambahan 12,5% Cyanex 921, waktu pengadukan 25 menit dengan kecepatan pengadukan 500 rpm dan perbandingan fasa organik dengan fasa air 1,5 : 1. Pada kondisi ini diperoleh faktor pisah ( $FP$ ) Zr-Hf = 6,447, efisiensi ekstraksi Zr 93,57% dan Hf 69,31% serta  $K_d$  Zr 14,556 dan  $K_d$  Hf 2,258.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Pada kesempatan ini penulis ingin mengucapkan banyak terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu, terutama Bapak Mulyono, Bapak Iswanto dan Bapak Sukirno serta rekan-rekan yang lain yang telah banyak memberikan bantuan sehingga selesainya penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

1. DWI BIYANTORO, M.V. PURWANI, *J. Tek. Bhn. Nukl.* Vol. 9 No. 1 (2013), 35-45.
2. XU ZHI-GAO, WANG LI-JUN, WU YAN-KE, CHI RU-AN, ZHANG LI, WU MING, *Met. Soc. China* 22, (2012), 1760-1765.
3. M. TAGHIZADEH, M. GHANADI, E. ZOLFONOUN, *Journal of Nuclear Materials* 412, (2011), 334-337.
4. D. J. BRANKEN, G. LACHMAN, H.M. KRIEG, O.S.L. BRUINSMA, *Ind. Amp Eng. Chem. Res.* 49, (2010), 797-808.



5. RAJU BANDA, HWA YOUNG LEE AND MAN SEUNG LEE, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 28, (2012), 9652–9660.
6. RAJU BANDA, SOO HWAN MIN AND MAN SEUNG LEE, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Volume 89, Issue 11, (2014), 1712–1719.
7. RAJU BANDA AND MAN SEUNG LEE, *Solvent Extraction for the Separation of Zr and Hf from Aqueous Solutions, Separation & Purification Reviews*, Volume 44, Issue 3, (2015), 199-215.
8. LING YUN WANG, HWA YOUNG LEE AND MAN SEUNG LEE, *Materials Transactions*, Vol. 54, No. 8, (2013), 1460-1466.
9. KRIS TRI BASUKI, DWI BIYANTORO, *J. Tek. Bhn. Nukl.* Vol. 7 No. 1, (2011), 1-73.
10. UCHIKOSHI, M., MIMURA, K., ISSHIKI, M., *Anion-exchange separation of zirconium from hafnium using a multi-column method. TMS Annual Meeting*, (2012), 303-314.
11. ENDANG SUSIANTINI, MOCH. SETYADJI, *Jurnal IPTEK Nuklir Ganendra*, Volume 17, Nomor 1, (2014), 1-8.
12. AGATA JAKÓBIK-KOLON, MAREK SMOLIK, HANNA JAROSZEK, *Hydrometallurgy* 140, (2013), 77–81.
13. ENDANG SUSIANTINI, MOCH. SETYADJI, *Jurnal Teknologi Bahan Nuklir*, Vol 8, No 2, (2012).
14. MOCH. SETYADJI, ENDANG SUSIANTINI, *Jurnal Pengembangan Energi Nuklir*, Volume 16, Nomor 1, (2014), 23.
15. L. DELONS, S. LAGARDE, A. FAVRE-REGUILLON, S. PELLET-ROSTAING, M. LEMAIRE, L. PORIEL, *Process for the separation and purification of hafnium and zirconium*, US Patent number: 770, 896, (2010), 204.
16. O. S. MONNAHELA, W. G. AUGUSTYN, J. T. NEL, C. J. PRETORIUS, J. B. WAGENER, *The Vacuum Sublimation Separation of Zirconium and Hafnium Tetrafluoride, PMDN Conference*, Cape Town, (2013).
17. J. H. SHIN, M. S. CHOI, D. J. MIN, J. H. PARK, *Mater. Chem. Phys.* 143, (2014), 1075-1086.
18. C.J. PRETORIUS, A.D. PIENAAR, P.L. CROUSE, AND H.F. NIEMAND, *Sublimation Kinetics of Zirconium Tetrafluoride, Advanced Materials Research*, Vol. 1019, (2014), 398-405.
19. Anonim, *Chemistry Made Simple, Nernst Distribution Law, Metallurgy*, (2009).
20. MV PURWANI, PRAYITNO, *Jurnal Iptek Nuklir Ganendra* Vol. 17 No. 1, (2014), 17-26.