

ANALISIS PROSES GELASI DALAM MEDIUM 2-ETHYL HEKSANOL DENGAN FTIR PADA PEMBUATAN KERNEL U_3O_8

Endang S. dan M. Setyadji

P3TM – BATAN

ABSTRAK

ANALISIS PROSES GELASI DALAM MEDIUM 2-ETHYL HEKSANOL DENGAN FTIR PADA PEMBUATAN KERNEL U_3O_8 ., Telah diidentifikasi puncak-puncak serapan gel dan kernel U_3O_8 untuk mengetahui mekanisme yang terjadi selama proses gelasi dalam medium 2-ethyl heksanol dengan Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Identifikasi puncak pada daerah 1030 – 1300 cm^{-1} serta serapan kompleks pada sekitar 2500 cm^{-1} menunjukkan masih adanya HMTA di dalam butiran gel. Identifikasi gugus (C=O) dalam aldehid pada daerah 1720-1740 tidak kuat (muncul) menunjukkan proses gelasi internal dalam medium 2-ethylheksanol HMTA tidak terurai membentuk NH_3 dan $HCOH$ tetapi terprotonasi membentuk $HMTAH^+$. Pada proses perendaman dan pencucian butiran gel dalam larutan NH_3 terjadi proses pertukaran kation antara $HMTAH^+$ dalam butiran gel dengan NH_4^+ dalam larutan. $HMTAH^+$ larut dalam larutan NH_3 , hal ini ditunjukkan oleh hilangnya puncak-puncak serapan pada daerah 1030–1300 cm^{-1} (getaran renggang simetris ikatan C – N dalam $HMTAH^+$) setelah perendaman. Dengan menggunakan proses internal gelasi tersebut diperoleh densitas kernel = 5.0667 g/ml.

ABSTRACT

ANALYSIS OF GELATION PROCESS IN MEDIUM OF 2-ETHYL HEKSANOL BY FTIR ON PREPARATION OF U_3O_8 KERNEL. Absorption of U_3O_8 kernel to know the mechanism of gelation process in the medium of 2 ethyl hexanol using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) have been identified. The identify of the peak area 1030 – 1300 cm^{-1} and also complex absorption at about 2500 cm^{-1} show be still HMTA in gel. Identify of C=O radical in aldehyde at the area 1720-1740 cm^{-1} so weak, the internal gelation process in 2-ethylhexanol HMTA medium is not decomposed to NH_3 and $HCOH$ but it reacts with proton to $HMTAH^+$. At immersing and washing processes the gel in NH_3 solution happened the ion exchange process between $HMTAH^+$ in gel by NH_4^+ in the solution. $HMTAH^+$ dissolved in the NH_3 solution, this was shown by loss of culminate the absorption at area 1030 – 1300 cm^{-1} (symmetrical estranged vibration of C-N bond in $HMTAH^+$) after aging. Entry of ion NH_4^+ into gel caused the process of uranium hydrolysis perfect. By using internal process of gelation resulted the kernel density 5.0667 g/ml.

Kata kunci: Acid Deficient Uranyl Nitrate (ADUN), hexamethylenetetramine(HMTA), sol, gel, kernel.

PENDAHULUAN

Permulaan tahun 1950 sol-gel proses dikembangkan untuk pembuatan bahan bakar reaktor nuklir bentuk bola dari Uranium (U), Thorium (Th) dan Plutonium (Pu) untuk jenis reaktor temperatur tinggi dan reaktor berpendingin gas. Oak Ridge National Laboratory (ORNL) telah mengembangkan proses internal gelasi menggunakan ADUN (Acid Deficient Uranyl Nitrate) sebagai umpan dicampur dengan urea dan hexamethylene tetramine (HMTA) pada temperatur 0oC yang akan terhidrolisis dan menghasilkan hidrous

uranium oksida. Dalam penelitian ini selain menggunakan dasar internal gelasi juga digunakan media gelasi 2 ethyl 1 hexanol (2-EH) yang mempunyai sifat dapat menyerap air dari tetesan sol, yang disebut sebagai proses dehydration gelation. Dehydration gelation didasarkan pada penyerapan air dari sol sehingga konsentrasinya semakin besar dan menjadi tidak stabil yang akhirnya mengendap.

Ada 2 fenomena mekanisme reaksi yang terjadi selama proses gelasi. Yang pertama (1,2), menyatakan bahwa pada saat terjadi kontak antara tetesan umpan dengan medium organik

panas, HMTA akan mengalami dekomposisi termal membentuk formaldehid (HCOH) dan NH_4OH yang akan menaikkan pH sol dan mengendapkan uranium. Phenomena yang ke 2 (2), proses gelasi internal HMTA tidak mengalami dekomposisi termal membentuk HCOH dan NH_4OH . Proses gelasi terjadi karena pada suhu tinggi HMTA ter protonasi membentuk HMTAH^+ yang bersifat basa lemah dan menaikkan pH umpan sehingga uranium mengendap.

Tujuan penelitian ini selain untuk mengetahui mekanisme terjadinya proses gelasi pada medium 2 ethyl 1 hexanol, reaksi selama perendaman dalam 2 ethyl 1 hexanol dan dalam NH_3 , terjadinya keretakan gel menggunakan FTIR. Sedang Analisis Termal Diferensial (DTA) untuk mempelajari pengaruh waktu perendaman dalam 2-etilheksanol serta waktu perendaman dalam larutan NH_3 2,5 % terhadap sifat-sifat termal, perilaku termal, proses pembentukan UO_3 serta proses dekomposisi gel UO_3 menjadi kernel U_3O_8 .

Selain itu hasil analisis ini diharapkan mampu menjelaskan penyebab terjadinya keretakan butiran-butiran gel pada proses pengeringan dan kalsinasi.

Untuk menerangkan 2 fenomena tersebut (2), digunakan $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$ untuk menganalisis larutan HMTA, diketahui bahwa HMTA tidak mengalami perubahan apapun dalam larutan dengan pH 8,9 pada suhu 75°C . Sedangkan dalam larutan dengan pH 3,2 pada suhu 85°C , HMTA secara perlahan-lahan akan terprotonasi membentuk HMTAH^+ sehingga pH larutan akan naik. Dalam larutan HMTA dengan pH antara 2 - 8,9 tidak ditemukan adanya bukti adanya dekomposisi termal HMTA menjadi HCOH dan NH_4OH meskipun larutan dipanaskan sampai temperatur tinggi. Ketika dilakukan analisis serupa pada suatu larutan umpan gelasi internal diperoleh hasil yang sama. Sehingga dapat dikatakan bahwa HMTA stabil pada kondisi proses gelasi internal tanpa mengalami dekomposisi. Hasil analisis larutan umpan sebelum dan pada saat proses gelasi internal menggunakan $^{17}\text{O-NMR}$ menunjukkan bahwa proses hidrolisis ion uranil mulai terjadi ketika proses denitrasi larutan uranil nitrat. Di dalam larutan ADUN (umpan) terdapat spesies-spesies ion uranil terhidrolisis baik dalam bentuk monomer ($[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$), dimer ($[\text{UO}_2(\text{OH})]_{22}^+$) maupun trimer ($[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$), tergantung pada perbandingan NO_3^-/U dalam larutan. Semakin rendah perbandingan NO_3^-/U dalam

larutan maka spesies ion uranil trimer ($[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$) semakin banyak terbentuk. Pada saat larutan ADUN ditambah HMTA dan urea, pada suhu rendah akan terjadi pembentukan ion kompleks uranil trimer dengan urea dan air terikat pada bidang ekuatorialnya, sedangkan tiga molekul HMTA akan terikat dengan ikatan hidrogen yang terjadi antara salah satu atom N dari HMTA dengan salah satu gugus $-\text{OH}$ pada ion kompleks uranil trimer. Hal inilah yang menyebabkan larutan umpan stabil pada suhu rendah tanpa mengalami pengendapan. Menurut (1,2), rumus molekul ion kompleks uranil trimer dan urea adalah $[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_x(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot x(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_3]^+$.

Pada saat penetesan umpan dalam medium organik panas, HMTA akan terprotonasi membentuk HMTAH^+ sehingga pH umpan akan naik. Kenaikkan pH menyebabkan proses hidrolisis ion uranil berlanjut, membentuk suatu polimer ion uranil hidroksida hidrat yang bermuatan negatif ($[(\text{UO}_2)_8\text{O}_4(\text{OH})_{10}]_2^-$). Kemudian HMTAH^+ akan menetralkan muatan negatif dari ion-ion polimer tersebut sehingga terjadi pengendapan gel. Dalam hal ini, HMTA juga berfungsi sebagai pengikat air dengan ikatan hidrogen melalui pasangan elektron bebas pada atom nitrogen yang tidak terprotonasi. Hasil analisis FTIR (2), butiran gel hasil gelasi internal menunjukkan bahwa HMTA masih terdapat dalam bentuk HMTAH^+ , sedangkan HCOH dan NH_4OH yang diperkirakan berasal dari dekomposisi termal HMTA tidak ditemukan di dalam butiran gel. Analisis menggunakan XRPD terhadap butiran gel menunjukkan butiran gel mempunyai suatu struktur berlapis yang terdiri dari lapisan-lapisan polimer ion uranil hidroksida yang bermuatan negatif dengan HMTAH^+ berada diantara lapisan-lapisan polimer tersebut menetralkan muatan negatif diperkirakan dengan rumus molekul: $(\text{HMTAH})_2[(\text{UO}_2)_8\text{O}_4(\text{OH})_{10}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

TATA KERJA

Alat dan Bahan

Alat

Alat-alat gelas; Neraca analitik; Kolom gelasi; Siring (alat penetes); Muffle furnace; FTIR merk Shimadzu type 8201PC, DTA – 50; Piknometer.

Bahan

Serbuk U_3O_8 hasil proses di P3TM BATAN; HNO_3 ; H_2SO_4 ; TiCl_3 10%; FeCl_3 ; Barium difenilsulfonat kristal; Asam sulfamat kristal;

Indikator PhenolPhtalein; Larutan Titrisol NaOH 0,1 N; Larutan Titrisol $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N; Air bebas mineral; Urea kristal; Heksametilentetramin ($C_6H_{12}N_4$) kristal; 2-Etilheksanol; es batu; Larutan NH_3 pekat; CCl_4 (semua bahan dari Merck).

Cara Kerja

a. Pembuatan larutan ADUN

Masukkan sedikit demi sedikit serbuk U_3O_8 sebanyak ± 350 g kedalam HNO_3 pekat (14,442 M) sebanyak ± 150 ml dalam gelas beker 250 ml, dipanaskan pada suhu $60^\circ C$ sambil diaduk (dalam almari asam). Setelah pelarutan dianggap cukup, kemudian disaring. Konsentrasi uranium di analisis dengan metode titrasi redoks menggunakan standar larutan $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N, indikator larutan barium difenilsulfonat, katalisator larutan $FeCl_3$ serta reduktor $TiCl_3$. Analisis keasaman total (konsentrasi NO_3^- total dalam larutan) dengan metode titrasi menggunakan larutan standar NaOH 0,1 N dan indikator PP

b. Proses Gelasi Internal

Diambil larutan ADUN sebanyak 2,5 ml, masukkan ke dalam gelas beker 10 ml. Sementara itu ditimbang urea sesuai jumlah yang dibutuhkan, kemudian dicampur dengan larutan ADUN pada suhu kamar dan diaduk sampai homogen. Larutan umpam tersebut di dinginkan dengan es batu hingga suhu $0-5^\circ C$ dan ditambahkan sedikit demi sedikit HMTA sesuai jumlah yang dibutuhkan, diaduk sampai homogen. Larutan ini diteteskan menggunakan alat penetes (syringe) dengan diameter lubang $\pm 0,4$ mm ke dalam kolom gelasi yang berisi 2-etilheksanol dan dipanaskan pada suhu $50-70^\circ C$. Butiran gel yang diperoleh dikeluarkan dari kolom gelasi dan dipisahkan dari medium gelasi. Butiran gel UO_3 tersebut dibagi menjadi tujuh, masing-masing bagian direndam dalam 2-etilheksanol pada suhu $60^\circ C$ selama 0, 1, 2, 3, 4, 5 dan 7 jam. Butiran gel UO_3 dipisahkan dari 2-etilheksanol, kemudian dicuci dengan larutan NH_3 2,5 % sebanyak tiga kali masing-masing selama ± 10 menit. Setelah perendaman dalam 2 ethyl hexanol dilakukan perendaman dalam larutan NH_3 2,5 % selama 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, dan 7 jam. Butiran gel di keringkan pada suhu kamar diamati bentuk fisik serta keutuhannya

c. Proses pengeringan

Pengeringan dilakukan dalam 3 tahap yaitu pada suhu kamar selama ± 24 jam (ruangan terbuka), yang ke dua pada dalam oven pada suhu $80^\circ C$ selama ± 8 jam, yang ke tiga pada suhu $140^\circ C$ selama ± 6 jam.

d. Proses kalsinasi

Butiran-butiran gel diletakkan dalam cawan porselin, kemudian dimasukkan ke dalam muffle furnace. Dilakukan pemanasan pada suhu 80; 150; $^\circ C$ selama 0,5 jam dan 200; 250 $^\circ C$ selama 1 jam 300; 350 $^\circ C$ selama 0,5 jam; 400; 450; 500; 600; 700 $^\circ C$ selama 20 menit dan $800^\circ C$ selama 3 jam.

e. Analisis FTIR gel UO_3

Digunakan metode pelet KBr yaitu sampel butiran gel sebanyak 0,25 mg ditumbuk bersama 300 mg KBr, campuran dibuat pelet dan ditempatkan dalam alat FTIR. Dengan menggunakan komputer maka serapan gugus-gugus dalam butiran gel dapat dibaca.

d. Analisis gel dengan DTA

Sampel (berat tertentu) diletakkan dalam sel platina kemudian dimasukkan ke dalam alat DTA. Kemudian alat dipanaskan dengan laju pemanasan 10 $^\circ C$ /menit dalam lingkungan gas nitrogen yang dialirkan dengan laju 3 ml/menit. Hasil pengukuran alat dapat dilihat dalam bentuk grafik ΔT vs waktu.

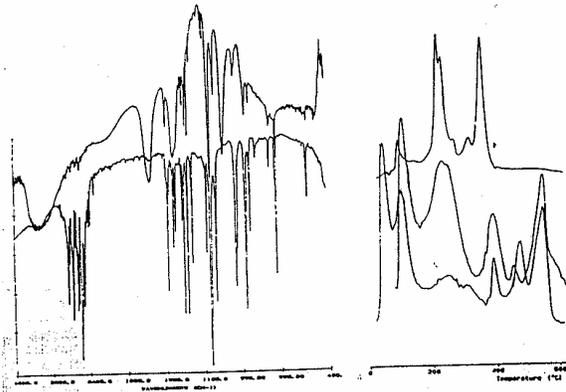
HASIL DAN PEMBAHASAN

Untuk mengetahui kedua fenomena tersebut dalam penelitian ini digunakan FTIR dan TGA sedangkan NMR (tidak punya) sehingga kami hanya membandingkannya dengan literature ⁽¹⁾. Untuk itu butiran gel direndam dalam 2 ethyl 1 hexanol kemudian dalam NH_3 2,5% dan diamati spektroskopinya dengan FTIR

a. Perendaman butiran gel dalam 2 ethyl 1 hexanol

Puncak puncak serapan pada daerah antara 1030 – 1300 cm^{-1} serta serapan kompleks pada daerah sekitar 2500 cm^{-1} menunjukkan masih adanya HMTA di dalam butiran gel. Hal ini sesuai dengan (1) yang telah membandingkan spektra FTIR senyawa HMTA-uranat sintetis dan spektra FTIR senyawa HMTA-HCl (Gambar 1 kiri) dengan spektra FTIR HMTAH⁺ dalam gel UO_3 dan spektra FTIR HMTAH⁺ dalam senyawa HMTA-uranat sintetis (Gambar 1 kanan). HMTA ($C_6H_{12}N_4$) merupakan suatu senyawa simetris akan memberikan puncak

serapan tunggal pada daerah antara 1250-1300 cm^{-1} yang berasal dari getaran renggang simetris ikatan C - N. Sedangkan NH_4^+ tidak mempunyai serapan pada daerah ini. Penambahan satu proton (H^+) pada salah satu atom N pada HMTA membentuk HMTAH^+ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{H}^+$) menyebabkan pemanjangan ikatan C - N. Hal ini mengakibatkan terjadinya pembelahan puncak serapan ikatan C - N pada daerah tersebut (1). Sementara Puncak serapan kompleks pada daerah sekitar 2500 cm^{-1} menunjukkan adanya spesies ammonium kuarterner di dalam butiran gel. Hal tersebut membuktikan bahwa pada proses gelasi internal dalam medium 2-etilheksanol, HMTA masih terdapat dalam butiran gel sebagai HMTAH^+ .

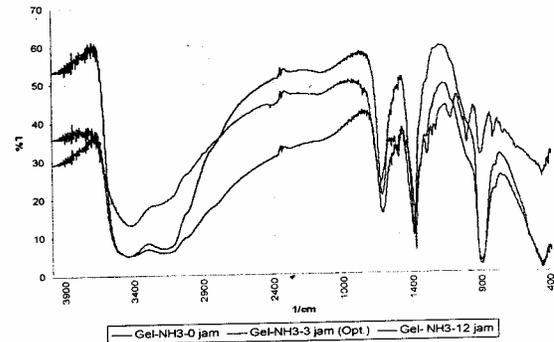


Gambar 1. Perbandingan spektra FTIR senyawa HMTA-uranat sintetis dan spektra FTIR senyawa HMTA-HCl (kiri) serta spektra FTIR HMTAH^+ dalam gel UO_3 dan spektra FTIR HMTAH^+ dalam senyawa HMTA-uranat sintetis (kanan)

HCOH merupakan suatu senyawa aldehyd yang mengandung gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$). Gugus karbonil dalam aldehyd akan memberikan puncak serapan yang sangat khas pada daerah antara 1720-1740 cm^{-1} . Puncak serapan tersebut sangat kuat dan tajam sehingga mudah diidentifikasi. Tetapi pada spektra FTIR butiran gel hasil variasi perendaman dalam 2-etilheksanol pada Gambar 3 puncak serapan gugus karbonil tersebut tidak tampak. Sehingga dapat disimpulkan bahwa pada proses gelasi internal dalam medium 2-etilheksanol,

HMTA tidak terurai membentuk NH_3 dan HCOH tetapi terprotonasi membentuk HMTAH^+ .

- b. Analisis spektra FTIR butiran gel yang diperoleh pada perendaman dalam NH_3 2,5 %. Perubahan gugus-gugus fungsional tersebut dapat di lihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Perubahan spektra FTIR butiran gel akibat variasi waktu perendaman dalam larutan NH_3 2,5%

Identifikasi puncak-puncak serapan pada spektra FTIR diatas sama dengan Identifikasi puncak-puncak serapan pada spektra FTIR butiran gel akibat variasi waktu perendaman dalam 2-etilheksanol. Berdasarkan perbandingan spektra FTIR butiran gel yang diperoleh dari variasi perendaman dalam larutan NH_3 2,5 % (perendaman 0 jam, 3 jam/kondisi optimum dan perendaman 12 jam) pada Gambar 9, terlihat bahwa terdapat beberapa perubahan dan pergeseran puncak serapan yang menunjukkan terjadinya reaksi kimia dalam butiran gel selama perendaman dalam larutan NH_3 2,5 %.

Perubahan dan pergeseran puncak serapan tersebut antara lain :

- Hilangnya puncak-puncak serapan pada daerah antara 1030–1300 cm^{-1} (getaran renggang simetris ikatan C - N dalam HMTAH^+) setelah perendaman butiran gel dalam larutan NH_3 2,5 % selama 3 jam dan 12 jam. Hal ini menunjukkan bahwa HMTAH^+ keluar dari dalam butiran gel dan larut dalam larutan NH_3 selama proses perendaman.
- Terjadi pergeseran puncak serapan pada daerah sekitar 2600-3300 cm^{-1} (getaran renggang ikatan N-H) dari 3238,3 cm^{-1}

(perendaman selama 0 Jam) menjadi $3136,2 \text{ cm}^{-1}$ (perendaman selama 3 jam dan 12 jam). Pergeseran puncak serapan ini mungkin disebabkan adanya substitusi ion HMTAH^+ dalam butiran gel oleh ion NH_4^+ dalam larutan perendam. Dugaan ini diperkuat dengan adanya perubahan intensitas serapan pada daerah tersebut yang menunjukkan adanya peningkatan ion NH_4^+ dalam butiran gel setelah direndam dalam larutan NH_3 2,5 % selama 3 dan 12 jam. Hal ini sesuai dengan (3) , yang menyatakan bahwa pada proses perendaman dan pencucian butiran gel dalam larutan NH_3 terjadi proses pertukaran kation antara HMTAH^+ dalam butiran gel dan NH_4^+ dalam larutan. Masuknya ion NH_4^+ ke dalam butiran gel menyebabkan proses hidrolisis uranium berlangsung lebih sempurna.

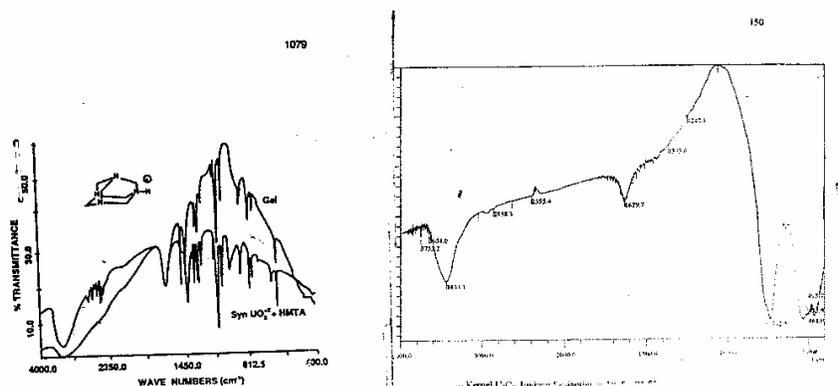
- Terjadi perubahan intensitas puncak-puncak serapan pada daerah $\pm 810 \text{ cm}^{-1}$ (getaran lengkung ikatan N-O dalam ion NO_3^-), daerah $\pm 1030 \text{ cm}^{-1}$ (getaran renggang simetris ikatan N-O dalam ion NO_3^-), daerah $\pm 1310 \text{ cm}^{-1}$ (getaran renggang asimetrik ikatan N-O dalam ion NO_3^-) dan daerah $\pm 1500 \text{ cm}^{-1}$

(getaran renggang ikatan N-O dalam ion NO_3^-). Hal ini menunjukkan bahwa sebagian ion NO_3^- dalam butiran gel terlarut ke dalam larutan NH_3 selama proses perendaman.

Berdasarkan uraian di atas dapat disimpulkan bahwa pada proses perendaman butiran gel dalam larutan NH_3 2,5 %, terjadi proses pertukaran kation antara HMTAH^+ dalam butiran gel dan NH_4^+ dalam larutan serta terjadi pelarutan sebagian ion NO_3^- dalam butiran oleh larutan NH_3 . HMTAH^+ dan NO_3^- dalam butiran gel diduga menjadi penyebab terjadinya keretakan butiran gel pada proses pengeringan. Sedangkan penyebab terjadinya keretakan butiran gel akibat perendaman dalam larutan NH_3 2,5 % yang terlalu lama belum dapat dijelaskan menggunakan analisis FTIR.

- c. Karakterisasi kernel U_3O_8 hasil proses kalsinasi pada suhu $800 \text{ }^\circ\text{C}$ menggunakan FTIR

Karakterisasi kernel tersebut dilakukan dengan cara membandingkan spektra FTIR kernel U_3O_8 yang diperoleh dari kondisi optimum proses dengan spektra FTIR U_3O_8 standar. Spektra FTIR kernel U_3O_8 tersebut dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Spektra FTIR kernel U_3O_8 (kiri) dan spektra FTIR U_3O_8 standar (kanan)

Berdasarkan perbandingan spektra FTIR tersebut, terlihat bahwa kedua spektra FTIR memiliki banyak kesamaan. Puncak-puncak serapan di bawah daerah 400 cm^{-1} tidak bisa diamati pada penelitian ini karena keterbatasan kemampuan alat yang digunakan. Perbandingan puncak-puncak serapan dari kedua spektra FTIR U_3O_8 tersebut ditampilkan pada Tabel 1

(lampiran).

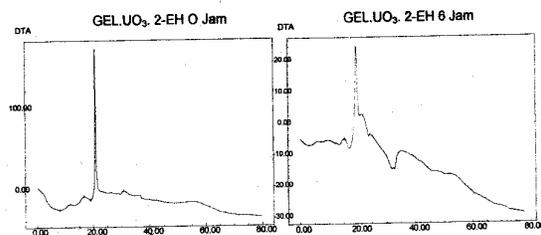
Berdasarkan perbandingan puncak-puncak serapan spektra FTIR pada Tabel 1, dapat disimpulkan bahwa kernel yang dihasilkan dari penelitian ini adalah kernel U_3O_8 .

Apabila spektra FTIR butiran kernel U_3O_8 hasil kalsinasi dibandingkan dengan spektra-spektra FTIR butiran-butiran gel sebelum kalsinasi, terlihat bahwa puncak-puncak

serapan pada daerah di atas 900 cm^{-1} yang disebabkan oleh adanya bahan-bahan volatil dalam butiran gel sudah tidak muncul lagi pada spektra FTIR butiran kernel U_3O_8 hasil kalsinasi. Hal ini menunjukkan bahwa proses kalsinasi berfungsi untuk menghilangkan semua bahan-bahan volatil yang tidak dibutuhkan dari dalam butiran gel dan mengubah butiran gel menjadi kernel U_3O_8 .

Analisis Termal Diferensial DTA

- a. Analisis Diferensial Termal butiran gel pada perendaman dalam 2-etilheksanol. Termogram tersebut dapat di lihat pada Gambar 4.

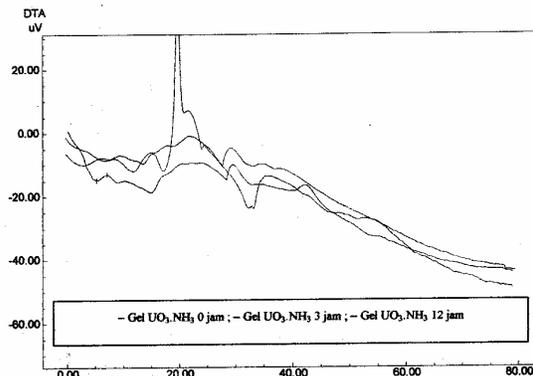


Gambar 4. Termogram butiran-butiran gel pada perendaman dalam 2-etilheksanol

Dari kedua termogram tersebut pada suhu di bawah 200°C terdapat dua puncak endotermis yang disebabkan oleh penguapan air (terjadi di bawah suhu 100°C) dan penguapan air kristal (terjadi di atas suhu 100°C). Termogram (Gel $\text{UO}_3\cdot 2\text{-EH}$ 0 jam), terlihat puncak endotermis yang melebar pada suhu $\pm 86^{\circ}\text{C}$. Intensitas dan lebar puncak tersebut menunjukkan banyaknya air yang terdapat di dalam butiran gel. Termogram (Gel $\text{UO}_3\cdot 2\text{-EH}$ 6 jam), puncak endotermis pertama muncul pada suhu $\pm 60^{\circ}\text{C}$ dengan lebar dan intensitas yang lebih kecil dibandingkan puncak endotermis pada termogram (Gel $\text{UO}_3\cdot 2\text{-EH}$ 0 jam). Hal ini menunjukkan berkurangnya kadar air dalam butiran gel akibat perendaman dalam 2-etilheksanol. Puncak endotermis yang kedua terjadi pada suhu $\pm 197^{\circ}\text{C}$ yang disebabkan oleh pelepasan air kristal. Proses endotermis yang terjadi pada suhu di bawah 100°C ini diperkirakan menjadi penyebab terjadinya keretakan butiran gel pada proses pengeringan dengan suhu $80\text{-}140^{\circ}\text{C}$. Puncak eksotermis yang sangat tajam dan kuat pada suhu $\pm 241^{\circ}\text{C}$ (Gel $\text{UO}_3\cdot 2\text{-EH}$ 0 jam) dan pada suhu $\pm 227^{\circ}\text{C}$ serta $\pm 240^{\circ}\text{C}$ (Gel

$\text{UO}_3\cdot 2\text{-EH}$ 6 jam), menurut (4), puncak eksotermis tersebut disebabkan oleh adanya proses pelepasan ammonia dari dalam butiran gel. Analisis FTIR butiran gel pada perendaman dalam 2-etilheksanol menunjukkan bahwa di dalam butiran gel masih terdapat HMTAH^+ yang tidak terurai menjadi NH_3 dan HCOH . Diperkirakan puncak eksotermis yang terjadi pada suhu antara $200\text{-}300^{\circ}\text{C}$ tersebut disebabkan oleh proses dekomposisi termal HMTAH^+ yang terdapat dalam butiran gel. Puncak yang sangat tajam dan kuat menunjukkan terjadinya proses yang sangat eksotermis dan diperkirakan menjadi penyebab terjadinya keretakan butiran gel pada proses kalsinasi.

- b. Analisis Diferensial Termal butiran gel butiran gel yang diperoleh pada perendaman dalam larutan NH_3 2,5 % Termogram butiran-butiran gel yang diperoleh pada perendaman dalam larutan NH_3 2,5jam, 3 jam / kondisi optimum dan 12 jam) ditampilkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Termogram butiran-butiran gel yang diperoleh pada perendaman dalam larutan NH_3 2,5 %

Berdasarkan termogram butiran-butiran gel pada Gambar 5, terlihat bahwa proses penguapan air dari dalam butiran gel terjadi dalam dua tahap (Gel $\text{UO}_3\cdot \text{NH}_3$ 0 jam dan Gel $\text{UO}_3\cdot \text{NH}_3$ 12 jam) dan satu tahap (Gel $\text{UO}_3\cdot \text{NH}_3$ 3 jam). Puncak endotermis yang terjadi pada suhu di bawah 100°C ($\pm 60^{\circ}\text{C}$ pada butiran gel $\text{UO}_3\cdot \text{NH}_3$ 0 jam dan $\pm 61^{\circ}\text{C}$ pada butiran gel $\text{UO}_3\cdot \text{NH}_3$ 12 jam) menunjukkan bahwa di dalam butiran gel terdapat air yang terikat secara fisik. Sedangkan puncak endotermis yang terjadi pada suhu di atas 100°C ($\pm 197^{\circ}\text{C}$ pada butiran gel $\text{UO}_3\cdot \text{NH}_3$ 0 jam, $\pm 146^{\circ}\text{C}$ pada

butiran gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 3 jam dan $\pm 157^\circ\text{C}$ pada butiran gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 12 jam) menunjukkan bahwa di dalam butiran gel terdapat air kristal. Proses penguapan air yang hanya terjadi dalam satu tahap (pada suhu $\pm 146^\circ\text{C}$), menunjukkan bahwa di dalam butiran gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ hampir semua air berada dalam bentuk air kristal. Puncak eksotermis pertama yang terjadi pada suhu antara $220\text{-}250^\circ\text{C}$ merupakan karakteristik proses pelepasan ammonia dari dalam butiran gel. Pada termogram butiran gel yang tidak direndam dalam larutan NH_3 (gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 0 jam), terlihat adanya puncak eksotermis yang sangat tajam dan kuat pada suhu $\pm 227^\circ\text{C}$ dan suhu $\pm 240^\circ\text{C}$. Sedangkan pada termogram butiran gel yang direndam dalam larutan NH_3 2,5 % selama 3 jam (gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 3 jam) dan 12 jam (gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 12 jam), terlihat bahwa puncak eksotermis yang muncul berbentuk melebar dan tidak terlalu kuat intensitasnya. Puncak-puncak tersebut terjadi pada suhu $\pm 242^\circ\text{C}$ (gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 3 jam) dan pada suhu $\pm 231^\circ\text{C}$ (gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 12 jam). Berdasarkan analisis FTIR butiran-butiran gel hasil perendaman dalam larutan NH_3 2,5 % yang menunjukkan bahwa pada proses perendaman butiran gel dalam larutan NH_3 terjadi pertukaran ion antara HMTAH^+ dalam butiran dan NH_4^+ dalam larutan, diperkirakan bahwa puncak eksotermis yang sangat kuat dan tajam pada termogram butiran gel yang tidak direndam dalam larutan NH_3 2,5 % (gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 0 jam) berasal dari proses dekomposisi termal HMTAH^+ dalam butiran gel. Sedangkan puncak-puncak eksotermis yang terjadi pada suhu $\pm 242^\circ\text{C}$ (gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 3 jam) dan pada suhu $\pm 231^\circ\text{C}$ (gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 12 jam) berasal dari proses pelepasan ammonia dari dalam butiran gel. Hal ini memperkuat dugaan bahwa proses dekomposisi termal HMTAH^+ dalam butiran gel yang tidak direndam dalam larutan NH_3 2,5 % adalah penyebab utama terjadinya keretakan butiran gel pada proses kalsinasi.

Proses oksidasi ammonia pada termogram butiran gel hasil perendaman dalam larutan NH_3 2,5 % selama 3 jam dan 12 jam terjadi pada suhu $\pm 288^\circ\text{C}$ (gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 3 jam) dan pada suhu $\pm 284^\circ\text{C}$ (gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 12 jam). Sedangkan pada termogram butiran gel yang tidak direndam dalam larutan NH_3 2,5 %, puncak eksotermis yang berasal dari proses oksidasi ammonia tidak bisa ditentukan. Hal

ini disebabkan oleh adanya suatu puncak endotermis tak dikenal yang terjadi pada suhu $\pm 332^\circ\text{C}$.

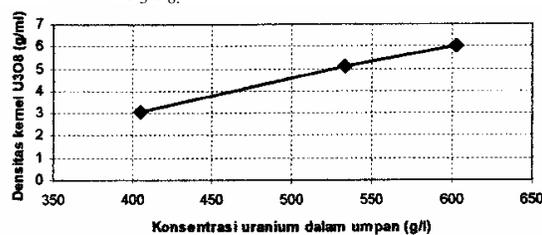
Proses rekristalisasi UO_3 pada ketiga termogram butiran gel hasil variasi perendaman dalam larutan NH_3 2,5 % terjadi pada suhu $\pm 370^\circ\text{C}$ (gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 0 jam), pada suhu di atas 340°C (gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 3 jam) dan pada suhu $\pm 424^\circ\text{C}$ (gel $\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 12 jam). Sedangkan pada ketiga termogram terlihat adanya puncak endotermis yang landai dan sangat lebar dimulai pada suhu $\pm 600^\circ\text{C}$ yang berasal dari proses dekomposisi termal UO_3 menjadi U_3O_8 . Puncak endotermis pada ketiga termogram tersebut belum mencapai titik minimum, sehingga diperkirakan proses pembentukan U_3O_8 dalam butiran gel belum sempurna.

Proses analisis termal diferensial (DTA) butiran-butiran gel pada penelitian ini belum dapat memberikan informasi yang cukup mengenai pengaruh variasi waktu perendaman dalam 2-etilheksanol serta variasi waktu perendaman dalam larutan NH_3 2,5 % terhadap sifat-sifat termal, perilaku termal, proses pembentukan UO_3 serta proses dekomposisi gel UO_3 menjadi kernel U_3O_8 .

Hal ini disebabkan oleh kurang jelasnya bentuk termogram yang diperoleh. Bentuk termogram yang kurang jelas tersebut dapat disebabkan oleh terbatasnya kemampuan alat atau kondisi proses analisis (bentuk fisik sampel, besarnya laju pemanasan dan bahan pembanding yang digunakan) yang kurang optimum.

- c. Analisis densitas pada berbagai konsentrasi Uranium dalam umpan

Analisis densitas dilakukan menggunakan CCl_4 didapat di lihat pada Gambar 6 yang menyatakan hubungan antara konsentrasi uranium (dalam umpan) dengan densitas kernel U_3O_8 .



Gambar 6. Grafik antara konsentrasi uranium dalam umpan gelas dengan densitas kernel U_3O_8

Berdasarkan grafik tersebut densitas kernel U_3O_8 , densitas tertinggi (5,0665 g/ml) diperoleh dari larutan umpan dengan konsentrasi uranium 533,12 g/l.

KESIMPULAN

Proses gelasi internal dalam medium 2-etilheksanol, HMTA tidak terurai membentuk NH_3 dan $HCOH$ tetapi terprotonasi membentuk $HMTAH^+$. Proses perendaman dan pencucian butiran gel dalam larutan NH_3 terjadi proses pertukaran kation antara $HMTAH^+$ dalam butiran gel dan NH_4^+ dalam larutan. Masuknya ion NH_4^+ ke dalam butiran gel menyebabkan proses hidrolisis uranium berlangsung lebih sempurna. Analisis termal diferensial (DTA): keretakan butiran gel pada proses pemanasan dan kalsinasi disebabkan oleh adanya reaksi endotermis dalam butiran pada suhu di bawah $100^{\circ}C$ dan adanya suatu reaksi yang sangat eksotermis pada suhu antara $220-240^{\circ}C$. Diperoleh densitas kernel = 5.0667 g/ml.

UCAPAN TERIMA KASIH

Dengan terselesainya penelitian ini kami ucapkan kepada Herry Prihastono Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Yogyakarta yang telah membantu bekerja dengan tekun, rajin dan teliti.

DAFTAR PUSTAKA.

1. CHARLES, K.M , BRUCE K, AT.AL, RONALD GARBER, A, THOMPSON, C.M, BUCHANAN R.B; "Magnetic Resonance As A Structural Probe of a uranium Of A Uranium (VI) Sol-Gel Process", Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.180 Columbia. 1990.
2. THOMPSON, MAJOR C.; "Spectroscopic Probes of Structure of Hydrous Uranium Oxide Precursors to UO_2 Ceramic Fuel " , Better Ceramic Thought Chemistry, Material Researt Society .
3. VAIDYA, V.N, ". Sol-gel Process for ceramic Nuclear Fuel", WWW. Barc.ernet.in.
4. ABDEL HALIM, A.S.; Y.K. dan EL-ADHAM, K.A, " Fabrication of UO_2

Microspheres by Hydrolysis 5. Lloyd, M.H.; Bischoff,K.; Nissen,H.U. Wessicken,R, " Crystal Habbit and Phase Attribution of U(IV) Oxide in A Gelation Process ", Journal of Inorganic nuclear chemistry , 1976.5. San Fransisco,1990.Anonim -, " Sol-gel process for ceramic Nuclear Fuel", Proceeding of Panel Series, IAEA. Viena.

5. MC BRIDE. J.P , "Laboratori Studies of Sol-Gel Processes at the Oak Ridge National Laboratory", ORNL-T-M-1980.

LAMPIRAN 1

Identifikasi puncak-puncak serapan pada spektra FTIR diatas adalah sebagai berikut :

- Puncak serapan tajam pada daerah ± 920 cm^{-1} berasal dari getaran renggang asimetrik ikatan O – U pada gugus uranil
- Puncak serapan tajam pada daerah antara $1600 - 1620$ cm^{-1} berasal dari getaran lengkung molekul air
- Puncak serapan melebar dan kuat pada daerah antara $3000 - 3600$ cm^{-1} berasal dari getaran renggang molekul air dan gugus hidroksil (OH)
- Puncak serapan tajam pada daerah ± 810 cm^{-1} berasal dari getaran lengkung ikatan N-O dalam ion NO_3^- .
- Puncak serapan tajam pada daerah ± 1030 cm^{-1} berasal dari getaran renggang simetris ikatan N-O dalam ion NO_3^- .
- Puncak serapan tajam pada daerah ± 1310 cm^{-1} merupakan getaran renggang asimetrik ikatan N-O dalam ion NO_3^- .
- Puncak serapan tajam pada daerah ± 1500 cm^{-1} merupakan getaran renggang ikatan N-O dalam ion NO_3^- .
- Puncak serapan tajam pada daerah antara $1030 - 1300$ cm^{-1} berasal dari getaran renggang simetris ikatan C – N dalam $HMTAH^+$
- Puncak-puncak serapan yang kompleks dan lemah pada daerah sekitar 2500 cm^{-1} menunjukkan adanya spesies ammonium kuarternar
- Puncak serapan melebar dan kuat pada daerah antara $2600 - 3300$ cm^{-1} berasal dari getaran renggang ikatan N – H.

LAMPIRAN 2

Tabel 1. Perbandingan puncak-puncak serapan Spektra FTIR kernel U_3O_8 dan spektra FTIR U_3O_8 standar

No.	Daerah serapan (cm^{-1})		Asal serapan
	Penelitian ini	Allen, dkk. (1976: 280)	
1.	Tidak teramati	220 lemah	Getaran lengkung U-O
2.	Tidak teramati	224 lemah	Getaran lengkung U-O
3.	Tidak teramati	279 medium	Getaran lengkung rantai -O-U-O-
4.	435,9 kuat	420 kuat	Getaran renggang U-O
5.	461 bahu	487 lemah	Kombinasi
6.	495,7 kuat	529 kuat	Getaran renggang U-O
7.	742,5 kuat	745 kuat	Getaran renggang rantai -O-U-O-
8.	780 bahu	777 bahu	Kombinasi

TANYA JAWAB*Damunir*

- Pada pita serapan FTIR pada kernel U_3O_8 terdapat 1 puncak maksimum, padahal lebih dari 1. Tolong terangkan!, kenapa bisa demikian ?

Endang S.

- Menurut saya pita serapan kernel U_3O_8 standar dan hasil percobaan sudah hampir sama, namun masih ada 1 puncak lagi yang muncul, mungkin pencucian dan suhu kalsinasi yang masih harus dioptimasi pada suhu yang lebih tinggi, sehingga puncak tersebut tidak muncul lagi. Barangkali pada suhu yang lebih tinggi puncak tersebut bisa hilang yang dikarenakan masih ada bahan organik yang belum bersih.