

## KAJIAN EKSTRAKSI ZIRKONIUM DARI HAFNIUM DENGAN METODA MEMBRAN EMULSI

A.N. Bintarti, Dwi Biyantoro, Bambang EHB

Pusat Sains dan Teknologi Akselerator - BATAN Yogyakarta

Jl Babarsari Kotak Pos 6601 ykbb, Yogyakarta 55010

bintarti@gmail.com

### ABSTRAK

**KAJIAN EKSTRAKSI ZIRKONIUM DARI HAFNIUM DENGAN METODA MEMBRAN EMULSI.** Telah dilakukan kajian tentang pemisahan zirkonium (Zr) dari hafnium (Hf) dimana kedua unsur mempunyai sifat-sifat kimia yang sama, sehingga sulit dipisahkan. Dari ekstraksi cair-cair memakai solven tributil fosfat (TBP) dengan umpan yang mengandung  $ZrCl_4$  dan  $HfCl_4$  pada keasaman tinggi, maka Zr dan Hf akan terekstrak dengan prosentasi yang hampir sama dan pada saat re-ekstraksi, maka semua akan masuk ke fasa air. Apabila konsentrasi Zr maupun Hf dalam umpan rendah  $\pm 0,002$  M, sedangkan keasamannya tinggi  $\pm 4$  M HCl, sehingga tidak ada peristiwa hidrolisis maupun polimerisasi maka akan mengekstrak Hf  $\pm 85$  % dan Zr  $\pm 65$  %. Tetapi pada konsentrasi umpan Zr maupun Hf cukup tinggi  $\pm 0,05$  M, maka akan terjadi hidrolisis maupun polimerisasi. Untuk ekstraksi memakai solven metil iso butyl keton (MIBK) dengan umpan pada keasaman tinggi akan diperoleh factor pisah  $\approx 7$ . Dari kedua jenis solven tersebut maka Zr bisa dikatakan belum bisa benar-benar terpisah dari Hf, meski keduanya mempunyai sifat-sifat kimia yang sama tetapi ada sedikit beda sifat yaitu ikatan Zr lebih panjang dari Hf, sedangkan kestabilan Hf lebih besar dari pada Zr. Berdasarkan uraian tersebut di atas dipilih ekstraksi dengan metoda membran emulsi menggunakan solven TBP, pengencer kerosin, surfaktan Span-80 dan fasa air internal yang mengandung agen penstripping sehingga ekstraksi dan re-ekstraksi berjalan secara sinambung. Komposisi membrane terdiri dari 10% volume TBP; 2,5% volume Span-80; 37,5% kerosin dan 50% volume larutan  $Na_2CO_3$  pH 11 sebagai agen penstripping dan diharapkan dengan metode membran emulsi akan meningkatkan hasil pemisahan.

**Kata kunci:** Ekstraksi, membran emulsi, Zr, dan Hf

### ABSTRACT

**STUDY EXTRACTION OF ZIRCONIUM FROM HAFNIUM BY EMULSION MEMBRANE METHOD.** Study on separated zirconium (Zr) to hafnium (Hf) that second elements had the same chemical properties so very difficult to separate. From the usual extraction by tributyl phosphate (TBP) and the feed which contained  $ZrCl_4$  and  $HfCl_4$  at high acidity so Zr and Hf will be extracted in the same procentage and in re-extracted all of be elements with enter in aqueous. If the concentration of Zr and Hf in the feed were low  $\pm 0,002$  M, while the acidity was high  $\pm 4$  M HCl. So that there was no hydrolysis and polymerization so would extraction Hf  $\pm 85$  % and Zr  $\pm 65$  %. But at the concentration of Zr and Hf  $\pm 0,05$  M, were high enough so hydrolysis and polymerization would be done. For extracting by methyl iso buthyl ketone (MIBK) by the feed at high acidity were be obtained separated factor  $\approx 7$ . From the two hind different of solvent so Zr was separated from Hf not yet. Although the two solvents had the same chemical properties but there was a few different properties such as that the length of binding was longer than Hf the stability of energy was greater than Zr exactly. Based on the explanation above was selected the extraction by emulsion membrane method with TBP as solvent used, kerosene as thinner, surfactant Span-80 and internal phase was contained stripping agent so that extraction and re-extraction were continue. The membrane composition consisted of TBP 10 % volume. 2.5 % volume Span-80; 37.5 % kerosene and 50 % volume  $Na_2CO_3$  solution at pH 11 as stripping agent and extraction by membrane method would increase separation result.

**Kata kunci:** Extraction, emulsion, membrane, Zr, dan Hf

## PENDAHULUAN

Zirkonium (Zr) sebagai unsur yang mempunyai  $Z$ tampang serapan neutron sangat kecil dipakai sebagai bahan paduan uranium-zirkonium (U-Zr), bahan konstruksi utama kelongsong uranium, dengan sarat telah memenuhi derajad nuklir. Disamping itu logam Zr juga tahan terhadap suhu tinggi, tahan korosi, penghantar panas yang baik dan mempunyai sifat mekanik yang kuat.<sup>(1,2,3,4,5,7,8)</sup>

Di alam adanya Zr selalu bersama dengan hafnium (Hf) karena kedua unsur ini mempunyai sifat-sifat kimia sangat mirip, hanya Hf mempunyai penampang lintang serapan neutron yang cukup besar  $\pm 105$  barn, sedangkan Zr sangat kecil  $\pm 0,18$  barn, dengan demikian Hf bisa digunakan sebagai batang kendali pada reaktor.<sup>(9)</sup> Karena sifat yang mirip (Zr dan Hf) dan kegunaan Zr yang penting maka usaha-usaha untuk memisahkan keduanya terus diusahakan hingga Zr hanya mengandung Hf  $< 100$  ppm atau Hf/Zr  $< 0,01\%$ . Di dalam pasir zirkon atau mineral

zirkon sendiri pada umumnya mengandung 0,5 – 2,4 % Hf terhadap Zr.<sup>(4)</sup> Menurut HURE and SAINT JAMES<sup>(2)</sup>, untuk memisahkan Zr dari Hf antara lain dengan ekstraksi cair-cair memakai berbagai pelarut seperti tributyl fosfat (TBP) 60% dalam pengencer kerosin, memberikan koefisien distribusi (Kd)  $Zr \pm 1,5$  dan faktor pisah terhadap Hf 10. Dari data ini maka bisa dipelajari ekstraksi pelarut tributyl fosfat (TBP) memakai metode membran. Penelitian yang pernah dilakukan yaitu ekstraksi memakai umpan simulasi campuran zirkonium (Zr) dan hafnium (Hf) dengan mencoba beberapa macam pelarut seperti metil isobutil keton (MIBK), TBP, tri oktil fosfin oksid (TOPO), tri-n-oktil amin (TNOA) dan lain-lain. Di dalam proses ekstraksi akan terjadi senyawa-senyawa kompleks antara kation-kation logam dengan pelarut, yang bisa diterapkan terhadap zirkonium dan hafnium dalam campurannya. Kedua unsur mempunyai sifat sama sehingga kompleks yang terbentuk juga sama, sehingga sulit untuk dipisahkan dan meskipun demikian diketahui bahwa Hf mempunyai stabilitas yang lebih besar dibandingkan Zr sehingga perbedaan stabilitas ini digunakan sebagai dasar pemisahan.

Semua penelitian yang pernah dilakukan di PTAPB sejak tahun 1980 dengan umpan bahan simulasi dari Zr-Hf Merck dan BDH memakai berbagai macam solven seperti: TBP, TNOA, TOPO, dan MIBK, sedangkan media umpan adalah asam nitrat ( $HNO_3$ ), asam klorida (HCl) dan asam sulfat ( $H_2SO_4$ ). Hasil percobaan belum ada yang memberitahukan bahwa pemisahan Zr dari Hf sampai kandungan Hf dibawah 100 ppm yang berarti murni nuklir belum diperoleh. Pada tahun 2002 telah dicoba pemisahan Zr-Hf dari hasil pengolahan pasir zirkon memakai pelarut TBP dengan umpan zirkonium oksid klorid dalam  $HNO_3$  5 N dengan konsentrasi 30 gr Zr/L. Pada *stripping* yang menggunakan  $H_2SO_4$  0,4 M diperoleh efisiensi *stripping* 27,64%,<sup>(4)</sup> tetapi dalam penelitian berikutnya dengan memakai pelarut dan umpan yang sama dan pada *stripping* dengan  $H_2SO_4$  0,2 M diperoleh efisiensi 76,26%, sehingga mampu menurunkan Hf mula-mula 1249 ppm menjadi 366,9 ppm dalam bentuk  $Zr(OH)_4$ . Dengan hasil-hasil seperti tersebut maka memisahkan Zr sampai murni nuklir bisa dikatakan belum bisa berhasil. Dengan maksud meningkatkan hasil pemisahan Zr dari Hf, mau dicoba dipelajari teknologi ekstraksi dengan metoda membran emulsi.

Dalam teknologi membran emulsi atau membran cair, surfaktan adalah komponen yang paling penting. Surfaktan tidak hanya menentukan stabilitas emulsi, tetapi juga mempengaruhi banyak parameter lain seperti osmosis dan kelarutan air dan sering merupakan transfer resistensi massa tinggi. *Komersial surfaktan yang umum digunakan adalah senyawa yang memiliki kelompok hidrofilik dan lipofilik, dengan orientasi molekul terhadap fasa membran organik. Rasio dari kedua kelompok, yang*

disebut 43 keseimbangan-hidrofilik lipofilik (HLB) *menentukan jenis emulsi* diperoleh. Jika HLB kurang dari sekitar 10, 'air-minyak-air' emulsi diperoleh; surfaktan emulsi minyak yang lebih besar dengan nilai HLB mendukung minyak'-air-minyak'. Dua komersial surfaktan span 80 dan ECA 4.360 atau campuran keduanya.<sup>(10,11,13,14)</sup>

Parameter yang mempengaruhi tingkat ekstraksi membran cair adalah ketebalan membran (Kim et al., 1997); temperatur dan konsentrasi fasa eksternal dan internal; volume rasio eksternal tahap untuk emulsi membran cair; fraksi volume fasa internal, surfaktan dan sebagai pembawa; dan kecepatan agitator. *Parameter lainnya adalah stabilitas membran.* Stabilitas emulsi adalah salah satu isu penting untuk proses ekstraksi menggunakan emulsi membran cair. Jika emulsi membran cair tidak stabil, emulsi gelembung-gelembung rusak, yang akan mengurangi efisiensi ekstraksi membran. faktor utama mempengaruhi stabilitas emulsi membran cair adalah kecepatan pengadukan, viskositas, pH larutan fasa eksternal, volume dan konsentrasi fasa internal dan komposisi fasa membran (Bechers, 1985). Penambahan surfaktan meningkat *stabilitas film dan ketebalan membran*, tetapi menurunkan tingkat proses difusi.<sup>(11)</sup>

Metoda ini menjelaskan bisa memisahkan senyawa-senyawa yang sukar dipisahkan sehingga diharapkan bisa memisahkan Zr dari Hf cukup baik.

## DASAR TEORI

Dalam proses ekstraksi cair-cair perlu dipilih solven yang selektif untuk suatu jenis unsur. Solven yang digunakan untuk ekstraksi akan mengalami peristiwa solvasi yaitu interaksi antara solven dengan zat yang dilarutkan atau solute. Hal ini tergantung dari kekuatan basa dari solven tersebut yaitu makin kuat kebasaaan solven, maka akan semakin kuat solvasi terhadap solute yang dinyatakan dengan suatu besaran yang disebut koefisien distribusi (Kd). Koefisien distribusi yaitu perbandingan antara konsentrasi solute yang terekstraksi terhadap konsentrasi solute di dalam fasa air setelah proses ekstraksi. Kebasaan solven fosfor organik antara lain TBP, TBPO atau TOPO dan  $D_2EHPA$  yang mempunyai kebasaaan lebih besar daripada keton atau eter. Senyawa yang mempunyai sifat solven fosfor organik adalah yang mempunyai gugus fosforil ( $P=O$ ). Kekuatan basa dari gugus fosforil sangat tergantung pada gugus yang terikat pada atom fosfornya. Solven merupakan donor elektron, sedangkan ion-ion dari solute adalah asektor electron. Tributyl fosfat (TBP) merupakan donor yang kuat sehingga dapat mengganti seluruh air yang terhidrat. Spesi dari solute yang dapat terekstraksi berupa molekul yang tidak bermuatan yaitu molekul yang dihasilkan dari pembentukan ikatan kompleks koordinasi atau kompleks asosiasi ion.

Kekuatan masing-masing ligan yang terdapat pada solven untuk membentuk senyawa kompleks tidak sama dan kecenderungan terbentuknya kompleks ini juga tergantung dari konfigurasi elektron kation logam (solut). Saat ligan mendekati kation logam untuk membentuk ion kompleks, maka ligan membentuk medan elektrostatis disekitar kation logam. Kekuatan medan akan tergantung pada jenis ligan dan kation logam. Ligan-ligan yang medannya kuat, pada umumnya dapat menyediakan energi yang memungkinkan elektron-elektron kation logam yang tidak berpasangan berubah susunan menjadi berpasangan dan untuk membuat elektron berpasangan dalam satu orbit, maka diperlukan energi sebab elektron-elektron pada dasarnya saling tolak menolak.

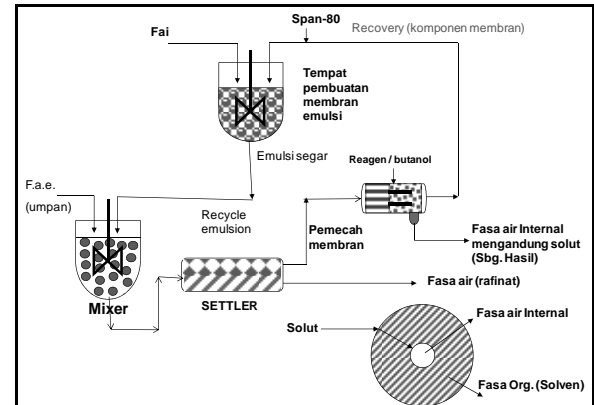
Dwi Biyanto, dkk. (2000), melakukan pemisahan uranium (U) dari unsur-unsur pengotor zirkonium (Zr) dan ruthenium (Ru) dengan cara membran emulsi memakai D<sub>2</sub>EHPA. Di-(2-etil heksil) fosfat digunakan dalam proses ekstraksi cair-cair karena kestabilan kimianya yang baik, kelarutannya rendah di dalam larutan asam, dan selektivitasnya tinggi untuk ion-ion logam. Dengan berkembangnya metoda emulsi membran cair atau Liquid Surfaktan Membrane (LSM), pemisahan suatu unsur dengan proses ekstraksi yang meliputi skrabing, dan stripping dapat dipendekkan hanya dengan satu sistem proses membran emulsi, sehingga akan menghemat waktu dan biaya. Dari percobaan yang dilakukan diperoleh hasil efisiensi ekstraksi uranium =96,09%, efisiensi stripping uranium =69,86%, efisiensi total uranium =67,48%<sup>(13)</sup>.

## EKSTRAKSI DENGAN METODA MEMBRAN EMULSI

Dua cairan yang tidak saling campur satu dengan lainnya, maka yang satu terdistribusi ke dalam yang lain dan dipertahankan melayang sebagai butir-butir kecil. Kondisi ini tidak stabil dan untuk mengatasi ini diperlukan bantuan zat ketiga sebagai zat pemantab (emulgator) atau surfaktan. Zat ini akan membungkus butir-butir cairan terdispersi dengan suatu lapisan tipis. Di sini yang akan menjadi fasa kontinyu adalah cairan yang tegangan antar mukanya dengan surfaktan lebih kecil atau cairan yang di dalamnya zat pengemulsi lebih mudah larut.

Logam yang berada di dalam fasa air eksternal (umpan) terekstrak masuk ke dalam fasa organik, kemudian masuk ke fasa air internal yang mengandung agen *penstripping* (re-ekstraksi). Reaksi yang terjadi mula-mula logam ionik bereaksi dengan solven membentuk kompleks yang kemudian akan terdekomposisi masuk ke fasa air internal. Bisa dikatakan ekstraksi terjadi karena solute larut di dalam fasa-fasa yang tidak saling campur. Pembagian ini terjadi karena adanya interaksi kimia yang kuat antara zat terlarut dengan solven. Di sini akan terjadi ekstraksi pada antarfasa diantara fasa air

eksternal – fasa organik dan re-ekstraksi pada antar muka fasa organik – fasa air internal secara berkesinambungan. Proses ekstraksi dan re-ekstraksi secara berkesinambungan menghasilkan pemisahan secara cepat dan hanya membutuhkan sejumlah kecil pelarut (solven) dalam fasa organik. Prinsip ekstraksi menggunakan membran emulsi cair berdasarkan pada distribusi zat terlarut dalam tiga pelarut yaitu fasa air eksternal, fasa organik dan fasa air internal.<sup>(11)</sup>



Gambar 1. Proses ekstraksi memakai metode membrane emulsi

Zat pelarut S<sup>-</sup> dan ion logam M<sup>n+</sup>, maka ekstraksi akan berlangsung seperti pada ekstraksi cair-cair, M<sup>n+</sup> + nS<sup>-</sup> ⇌ MS<sub>n</sub> (1)

Pada temperatur tertentu, konstanta kesetimbangan K dari reaksi tersebut adalah

$$K = \frac{[MS_n]}{[M^{n+}][S^-]^n} \quad (2)$$

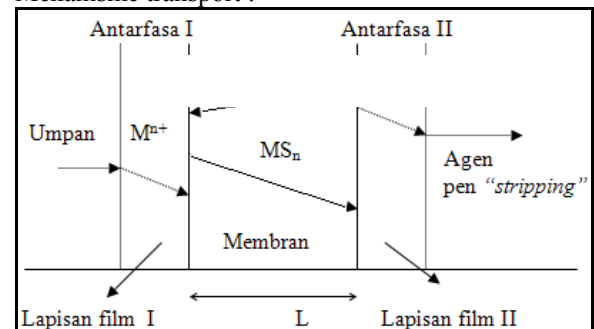
Koefisien distribusi

$$K_d = \frac{[MS_n]}{[M^{n+}]} \rightarrow K_d = K[S^-]^n \quad (3)$$

dengan, K = konstanta kesetimbangan

Jumlah pelarut relatif tetap yang jumlahnya diperoleh pada penelitian pembuatan membran emulsi, sehingga diperoleh komposisi pada kondisi yang relatif optimum yaitu menghasilkan membran cukup stabil.

Mekanisme transport :



Gambar 2. Skema transport ion logam M<sup>n+</sup>

Keterangan :

1. Kation-kation dalam umpan mendifusi melalui lapisan film menuju ke antarfasa I.
2. Kation diekstraksi oleh pelarut di antarfasa I membentuk kompleks.
3. Komplek-komplek logam yang terbentuk pada antarfasa menembus melalui fasa membran menuju ke antarfasa II.
4. Komplek terdekomposisi di antarfasa II, mendifusi melalui lapisan film II ke fasa air internal dan ini merupakan hasil yang diperoleh.

Transfer massa kation-kation melalui membran cair merupakan proses difusi dapat diuraikan melalui hukum Fick's seperti : .<sup>(16)</sup>

$$-\frac{dN}{dt} = D A \frac{dC}{dZ} \quad (4)$$

$$-\frac{dN}{dt} = D A \frac{C(Z_0) - C(Z_1)}{Z_1 - Z_2} \quad (5)$$

Bisa dijelaskan transport komponen melalui membran cair dalam 3 tahapan yaitu difusi melalui batas lapisan tipis dengan tebal misal  $Z_k$

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{D_k}{Z_k} = A_k (C_k - C'_k) \quad (6)$$

Kemudian difusi melalui membrane dengan ketebalan missal  $Z_m$

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{D_m}{Z_m} = A_m (C'_k - C''_r) \quad (7)$$

Dan akhirnya difusi melalui batas lapis tipis dengan tebal missal  $Z_r$

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{D_r}{Z_r} = A_r (C''_r - C_r) \quad (8)$$

dengan :

$N$  = kecepatan transfer massa

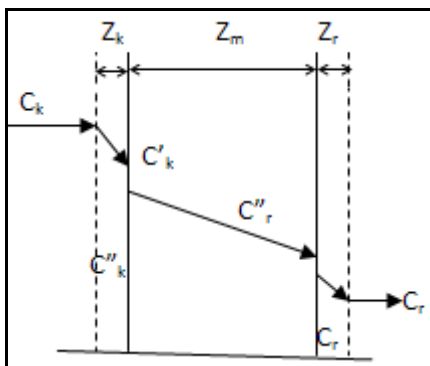
$D$  = difusivitas

$A$  = luas bidang transfer

$t$  = waktu

$C$  = konsentrasi

$Z$  = tebal lapisan film



Gambar 3. Profil konsentrasi komponen yang mendifusi membran

Kesetimbangan konsentrasi pada tetes membran antarmuka yaitu :

$$C''_k = H_k C'_k \quad (9)$$

$$C''_r = H_r C'_r \quad (10)$$

dengan :

$H$  = konstanta Henry

Diasumsikan tidak ada akumulasi Zr dalam film-film dan hubungan kesetimbangannya mengikuti Hukum Henry seperti tersebut di atas.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Sejak penemuan membran cair oleh Li pada tahun 1968, ekstraksi ion logam dengan menggunakan membran cair dapat mendatangkan keuntungan yang besar. Teknik ini mampu mengekstraksi ion logam dengan konsentrasi besar, namun dapat mempertahankan selektivitas dan kestabilan membran. Selama dua dekade terakhir, metode ini mampu menarik banyak penelitian di bidang hidrometalurgi seperti pemisahan ion logam baik dari limbah atau dari bijih (Reis dan Carvalho, 1993). Laporan terakhir mengenai membran cair telah berhasil digunakan untuk mengekstraksi tembaga dari limbah industri tambang (Wright et al., 1995). *Pemisahan logam menggunakan membran cair emulsi* dipelajari oleh beberapa peneliti (Nakashio, 1993). Aplikasi pertama membran cair emulsi (MCE) pada skala industri yaitu mengekstraksi seng dari limbah di sebuah pabrik tekstil di Austria (Draxler dan Marr, 1986), bahkan sejak tahun 80-an aplikasi membran cair khususnya di bidang hidrometalurgi, pemisahan tembaga (Volkel et al., 1980), uranium (Hayworth et al., 1983) dan seng yang diekstraksi pada tanaman telah dilakukan.<sup>(15)</sup>

Jenis surfaktan akan menentukan tipe emulsi yang diperoleh tipe air dalam minyak (A/M) atau minyak dalam air (M/A). Untuk memperoleh emulsi tipe A/M dapat digunakan surfaktan Span 80 yang mempunyai nilai HLB (hydrophile-lipophile – balance) sebesar 4,3. Span 80 sendiri merupakan surfaktan non ionik dari campuran bermacam-macam ester [Sorbitan mono di tri oleat (RCOOR)], komponen meta sorbitol (R'OH), asam oleat (R'COOH) dan air. Span 80 akan mengalami dekomposisi dalam fasa air internal yang akan memberikan kestabilan pada emulsi.

Jenis surfaktan yang digunakan pada proses membran cair emulsi memiliki pengaruh yang sangat kuat pada tingkat ekstraksi, surfaktan mempengaruhi stabilitas emulsi dan tingkat pengangkutan zat terlarut. Peningkatan konsentrasi surfaktan, akan meningkatkan stabilitas emulsi, namun dapat menurunkan tingkat ekstraksi.

Berbagai teknologi pemisahan Zr-Hf terus dilakukan seperti metode ekstraksi dan penukar ion. Metode pemisahan Zr-Hf penukar ion yang sedang berkembang adalah *continuous annular cromato-*

graph (CAC) metode ini memerlukan resin yang harganya cukup mahal dan memerlukan lintasan yang panjang.

Didik Setiyo Widodo, dkk (2002) melakukan pemisahan logam perak dari limbahnya dengan pengemban sinergi (campuran D<sub>2</sub>EHPA dan TBP perbandingan 1:4) dengan pelarut kerosen, dan pengemban tunggal D<sub>2</sub>EHPA dengan metode membran cair emulsi (ELM). Hasil penelitian ini adalah emulsi dengan pengemban D<sub>2</sub>EHPA dan campuran (pengemban sinergi) cukup stabil sedangkan TBP tidak dapat membentuk emulsi dengan zat pengemulsi span 80 dan pelrut kerosen. Hal ini disebabkan oleh polaritas TBP yang lebih besar daripada D<sub>2</sub>EHPA sehingga dibutuhkan zat aditif lainnya (paraffin cair) untuk menurunkan polaritasnya. Pengemban sinergi ternyata mampu menaikkan transpor logam.<sup>(17)</sup>

Teknologi pemisahan dengan menggunakan membran diantaranya dapat digunakan untuk meningkatkan efisiensi pengurangan limbah dan memisahkan impurities dalam mineral.<sup>(17)</sup> Membran cair emulsi terdiri dari fasa eksternal (mengandung senyawa yang dipisahkan), fasa internal (fasa penerima species yang dipisahkan) dan membran, dimana membran itu sendiri mengandung surfaktan sebagai penstabil emulsi dan carrier sebagai zat pembawa. Jenis membran yang digunakan adalah kerosin, surfaktan SPAN 80 (Sorbitan Monoleat) dan carrier-TBP (Tributhyl Phospat).

Teknologi pemisahan dengan menggunakan membran diantaranya dapat digunakan untuk meningkatkan efisiensi pengurangan limbah dan memisahkan impurities dalam mineral.<sup>(18,19)</sup>

Jenis membran yang digunakan adalah kerosin, surfaktan SPAN 80 (Sorbitan Monoleat) dan carrier-TBP (Tributhyl Phospat).<sup>(18,19)</sup>

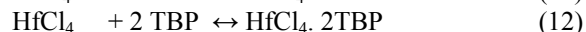
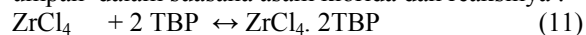
Saat ini untuk skala industri, pemurnian penisilin G dari asam fenilasetat yang bersifat toksik masih menggunakan teknik ekstraksi pelarut. Teknik ini relatif sederhana tetapi tidak ekonomis karena proses ekstraksi dan re-ekstraksi tidak dapat dikerjakan secara simultan dan kehilangan ekstraktan selama ekstraksi tidak dapat dihindarkan sehingga berpotensi sebagai polutan berbahaya dan kehilangan penisilin G akibat dekomposisi mencapai 10-15% (Hano et al., 1990).

Dengan demikian tujuan komersial, pemisahan penisilin G dan asam fenilasetat dengan teknik ekstraksi pelarut hingga saat ini dinilai memiliki banyak keterbatasan dan tidak ekonomis (Likidis and Schugerl, 1987) akibat mudahnya senyawa tersebut terdekomposisi pada pH rendah (Reschke and Schugerl, 1984). Hal ini yang menyebabkan harga penisilin G masih relatif mahal. Dengan metode membran emulsi kehilangan ekstraktan dan produk penisilin selama proses dapat dikurangi sehingga proses lebih ekonomis dan produk yang dihasilkan dapat bersaing dipasaran.<sup>(19)</sup>

Telah dilakukan ekstraksi cair-cair dan dipelajari kestabilan kompleks Zr-Hf dengan ligan dari solven yang digunakan yaitu MIBK, TBP dan TOPO. Digunakan umpan dalam suasana HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan HNO<sub>3</sub> dengan simulasi solute dari Zr dan Hf. Dalam pemakaian solven MIBK, maka kedua unsur bersama-sama terekstraksi sebab keduanya mempunyai sifat kimia yang mirip dan meskipun demikian relatif sebagian Zr berada di dalam fasa air dan Hf berada di dalam fasa organik, sehingga didapat faktor pisah Zr-Hf = 7. Sebaliknya jika memakai solven TBP, maka ada petunjuk bahwa Zr relatif berada di fasa organik dan Hf berada di fasa air. Hal ini disebabkan karena kecenderungan terbentuknya kompleks disamping tergantung dari kekutan yang dipunyai masing-masing ligan juga ditentukan dari konfigurasi elektron kation logam. Ligan saat mendekati kation logam waktu pembentukan kompleks akan menimbulkan medan elektostatika disekitar kation logam yang besarnya tergantung dari jenis ligan dan kation logam. Ligan yang medannya kuat dapat menyediakan energi yang cukup untuk membuat elektron-elektron kation logam yang tidak berpasangan berubah susunan menjadi berpasangan dan kemungkinan hal ini yang menyebabkan sedikit perbedaan ekstraksi Zr dan Hf memakai kedua macam solven.

Disamping itu diketahui bahwa Hf mempunyai stabilitas energi lebih besar. Zirkonium dan hafnium di dalam fasa air akan terkompetisi untuk membentuk kompleks yang stabil dan kompleks yang lebih stabil yang akan pertama terekstrak ke dalam fasa organik.

Untuk ekstraksi memakai TBP, maka Zr masuk ke dalam fasa organik bila dalam suasana asam yang tinggi dengan maksud untuk mencegah hidrosisi dan polimerisasi dan di dapat faktor pisah ≈1. Untuk umpan dalam suasana asam klorida dan reaksinya :

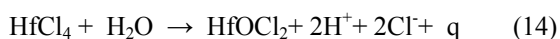
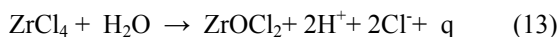


Seperti diketahui bahwa kebasaaan solven fosfor organik pada TBP lebih besar dari pada kebasaaan keton atau eter. Senyawa yang mempunyai sifat solven fosfor organik adalah yang mempunyai gugus fosforil (P=O) dan solven ini akan mengalami peristiwa solvasi yaitu interaksi antara pelarut dan zat yang dilarutkan dan dalam hal ini yang sangat berpengaruh adalah kekuatan basa solven tersebut. Kekuatan basa dari gugus P=O sangat tergantung pada gugus yang terikat pada atom fosfornya. Pada pemakaian TBP sebagai solven Zr terekstrak masuk ke fasa organik hanya jika dalam konsentrasi asam yang tinggi dengan tujuan mencegah hidrolisis dan polimerisasi, sehingga diperoleh faktor pisah ≈10. Pada pemakaian solven metal isobutyl keton (MIBK) dengan umpan yang mengandung Zr dan Hf rendah ± 0,002 M dan keasaman tinggi ± 4M HCl, tidak ada hidrolisis dan polimerisasi sehingga akan mampu mengekstrak Hf hingga 85 % dan pada keadaan yang sama Zr terekstrak ± 65%. Jika di dalam umpan

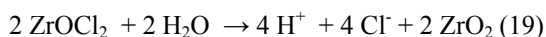
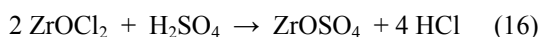
konsentrasi Zr dan Hf cukup tinggi  $\pm 0,05$  M, maka kemungkinan akan terjadi hidrolisis dan polimerisasi, meskipun pada keasaman yang tinggi baik Zr maupun Hf akan terekstrak dengan prosentase sama.

Dari uraian diatas, maka ekstraksi memakai solven TBP dan MIBK belum bisa memberikan hasil Zr dalam kondisi murni nuklir, dan dari kedua jenis solven itu maka meskipun MIBK relatif baik untuk mengekstraksi Zr/Hf tetapi juga ada sisi yang tidak menguntungkan sebab harga lebih mahal jika dibandingkan TBP juga dapat bercampur dengan air, limbah MIBK lebih berbahaya berupa ammonium sianat, sangat beracun, sangat mudah menguap dan mudah meledak sehingga dipilih proses ekstraksi memakai solven TBP dengan tujuan untuk meningkatkan hasil ekstraksi dengan metoda membran emulsi.

Ekstraksi dengan metode membran emulsi yaitu hanya mengubah solven menjadi bentuk membran emulsi dengan bantuan zat ketiga atau zat pematik yang disebut surfaktan melalui pengadukan cepat. Untuk umpannya ada dua macam yaitu dalam media klorida dan media asam sulfat. Dalam media asam klorida dengan  $ZrCl_4$  dan  $HfCl_4$ , maka pada suhu kamar akan terhidrolisa menjadi zirkonium oksiklorid  $ZrOCl_2$  dan  $HfOCl_2$ . Larutan yang mengandung senyawa ini akan terdisosiasi menjadi kation-kation  $ZrO^{+2}$  dan  $HfO^{+2}$  dan anion anion  $ZrOCl_4^{-2}$  dan  $HfOCl_4^{-2}$ . Apabila umpan berasal dari  $ZrOCl_2$  dari hidrolisis  $ZrCl_4$ , maka kemungkinan reaksi yang terjadi :



Umpan dalam suasana asam sulfat maka  $ZrOCl_2$  dan  $HfOCl_2$  diendapkan dengan asam sulfat 6 M untuk membentuk endapan  $Zr(OSO_4)_2 \cdot 4H_2O$  dan  $Hf(OSO_4)_2 \cdot 4H_2O$  yang kemudian dilarutkan ke dalam asam sulfat 2 M untuk menjadi anion  $Zr(OSO_4)_3^{-2}$  dan  $Hf(OSO_4)_3^{-2}$ . Proses pengendapan juga dimaksudkan menghilangkan pengotor-pengotor lain yang tidak dapat mengendap dalam  $H_2SO_4$ . Reaksi pengendapan.<sup>(21)</sup>



Begitu pula untuk Hf persamaan-persamaan reaksinya adalah sama seperti Zr. Dari proses ekstraksi bisa disimpulkan bahwa ada kecenderungan bahwa stabilitas energi dari Hf lebih besar dari Zr sehingga koefisien partisi Hf lebih besar dari pada Zr dan inilah yang dipakai sebagai dasar terpisahnya Hf dari Zr atau sebaliknya.

## KESIMPULAN

Dari kajian ekstraksi zirkonium dari hafnium dengan metode membran emulsi dipilih menggunakan solven TBP dan span-80 sebagai zat pematik (emulgator), fasa umpan dan fasa air internal yang mengandung agen *penstripping* sehingga ekstraksi dan re-ekstraksi berjalan secara serentak. Jika dibandingkan dengan cara ekstraksi biasa yaitu ekstraksi cair-cair maka terjadi penghematan dari segi waktu dan biaya.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Gunanjar dan Fonali Lahagu., "Ekstraksi Zr-Hf dengan pelarut MIBK dan Oktanol-2", Prosiding PPI-PDIPTN, Yogyakarta, (1987).
2. Subagiono. R, Gunanjar., "Ekstraksi Zr-Hf dengan TBP-Kerosin menggunakan pelsawat pengaduk pengenal", Prosiding PPI-PDIPTN Yogyakarta, (1987).
3. Gunanjar dan Wisyahudin Faisal., "Ekstraksi Zr-Hf menggunakan TOA" ., Prosiding PPI-PDIPTN Yogyakarta, (1996).
4. Hartati Pristi, Dwi Retnani Sujoko, Sunarjo, Budi Sulisty., " Pengaruh Pengadukan dan keasaman pada Stripping dari system Ekstraksi-Stripping Zirkon Oksid Klorid"., Prosiding PPI-PDIPTN Yogyakarta, (2002).
5. Anwar Muzeffar, N.A. Shughtai, BNH, Zaidi., " Production of Hafnium Free Zirconium Tetra chloride"., Nuclear Material Division, Pakistan Institute of Nuclear Science and Technology., Nilore Ravalpindi, November, (1977).
6. Krishna Gopi, Reddy Sudarshan, Raghunanth, P, Bhanuuprakash K., " A Computational Study of Ligand interactions with Hafnium and Zirconium Metal Complexes in the liquid extraction process"., Inorganic Chemistry, India, (2003).
7. Harst, J. Fred., " Separation of Hafnium From Zirconium in Sulfuric Acid Solution Using Pressurized Ion Exchange"., CONP - 810203 - 3.
8. Dwi Biyantoro dan Muhadi, Kajian Pemisahan Zr-Hf Dengan Proses Ekstraksi Cair-Cair, Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah IPTEK Nuklir, PTAPB-BATAN, Yogyakarta , (2010).
9. Pressi, Astuti, "Studi Pemisahan Pb(II) Secara Ekstraksi Emulsi Membran Cair, Thesis (S1), UNY, Yogyakarta, (2007).
10. <http://www.ojimori.com/2011/01/29/parameter-proses-ekstraksi/>
11. Abau Nemeh and Van Pathegen., Membrane Recyclingin The Liquid Surfactant membrane Process., Ind Eng Chem Res pp 32. 143 . 47 (1993).

12. Melzner Cs., " Selective Extraction of Metals by The Liquid Membrane Technique Instit fur Technische des Universitat Hannover, Collinsnasse 3, D- 3000 Hannover 1 ( 1984 ).
13. Dwi Biyantoro, R. Subagiono, Kris Tri Basuki, Rosyidin, Pemisahan U dari Unsur-Unsur Pengotor Zr dan Ru Dengan Cara Membran Emulsi Memakai D<sub>2</sub>EHPA, Prosiding Presentasi Ilmiah Daur Bahan Bakar Nuklir V, P2TBDU dan P2BGN -BATAN Jakarta, (2000).
14. Norman N, LI, Recent Development in Separation Science, Volume VI, CRC Press, Inc., Florida, (1981).
15. Widodo, Didik Setiyo, Djunaidi, dan M. Cholid, Teknik Membran Cair Emulsi (ELM) Untuk Pemisahan Selektif Logam Perak (I) Dari Limbahnya (Limbah Cucu/Cetak Foto, Laboratorium dan Elektroplating) Dengan Pengembangan Sinergi, Documentation. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, UNDIP, Semarang, (2002).
16. Iman Santoso, Buchori, Muhamad Bachri Amran, Aminudin Suleman, Ekstraksi dan Pemisahan Penisilin G dari Fenilasetat Dengan Teknik Membran Cair Emulsi, ITB, Bandung, (2007).
17. Endang Susiantini, Damunir., " Kajian pemisahan Zirconium Hafnium dengan Ekstraksi dan Annular Khromatografi", Prosiding PPI PDIPTN Juli, 2009.

---

## TANYA JAWAB

### Supriyanto C.

- Metode membran emulsi merupakan salah satu alternatif pada pemisahan Zr-Hf. Dalam kesimpulan belum muncul berapa % Zr dan Hf yang dapat terpisah dengan metode tersebut?

### A. Ninik Bintarti

- *Ini baru kajian belum dilakukan penelitian di laboratorium, sehingga belum bisa dimunculkan berapa % Zr dan Hf yang dapat terpisah. Meski demikian, pemisahan Zr yang sulit dipisahkan dari Hf dapat dipisahkan melalui ekstraksi dengan metode membran emulsi yang memberikan beberapa kelebihan dari segi waktu, karena ekstraksi + stripping berjalan sinambung, pemakaian solven yang jauh lebih sedikit hingga  $\pm 1/6$ -nya jadi lebih hemat. Alat lebih sederhana juga unsur Hf mempunyai jari-jari atom sedikit lebih panjang dibandingkan Zr sehingga kecepatan difusi lebih lambat dan hal ini mungkin yang mendasari pemisahan Zr dan Hf lewat lapisan film dalam membran emulsi.*