

DISTRIBUSI HAFNIUM PADA MODEL KESETIMBANGAN CAIR – CAIR EKSTRAKSI PEMISAHAN ZIRKONIUM DAN HAFNIUM

Dedy Husnurrofiq^{1,2,*}, Wahyudi Budi Sediawan¹, dan Himawan Tri Bayu Murti Petrus¹

¹Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, UGM, Jl. Grafika No. 2 Kampus UGM, Yogyakarta, 55281

²Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir, BATAN, Kawasan PUSPIPTK – Gd. 20, Setu, Tangerang Selatan, Banten, 15314

*E-mail: dedyhusnurrofiq@mail.ugm.ac.id

ABSTRAK

Di alam zirkonium selalu terdapat bersama – sama dengan hafnium. Keduanya merupakan unsur golongan IVB yang mempunyai kemiripan sifat kimia tetapi berbeda tampang lintang serapan neutron, masing – masing sebesar 0,18 barn dan 108 barn. Tampang lintang serapan neutron besar yang dimiliki hafnium membuat logam ini berpotensi digunakan sebagai batang kendali pada reaktor nuklir. Pemisahan zirkonium dan hafnium sangat penting dilakukan karena untuk mencapai derajat nuklir zirkonium harus mempunyai kemurnian tinggi dengan kandungan hafnium tidak melebihi 100 ppm. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari fenomena kesetimbangan yang terjadi pada pemisahan zirkonium dan hafnium dari umpan larutan $ZrO(NO_3)_2$. Fenomena kesetimbangan dilakukan dengan penyusunan model yang dapat memperkirakan distribusi hafnium dalam fasa air dan fasa organik. Penelitian ini dilakukan dengan ekstraksi cair – cair single stage dengan umpan fasa air $ZrO(NO_3)_2$ dan solvent fasa organik Trybutyl phosphate (TBP) yang diencerkan kerosin. Proses ekstraksi dilakukan dengan perbandingan volum 1:1 dan kecepatan pengontakkan 200 rpm selama 90 menit menggunakan peralatan mechanical shaker. Konsentrasi hafnium di fasa air dianalisis menggunakan ICP-EOS sedangkan konsentrasi hafnium di fasa organik dihitung dengan neraca massa. Dari hasil penelitian dapat diambil kesimpulan bahwa distribusi hafnium pada proses ekstraksi zirkonium - hafnium menggunakan solvent TBP yang diencerkan dengan kerosin dapat dilakukan dengan pendekatan kesetimbangan kimia dengan konsep kesetimbangan fisis (quasi – physical approximation) dimana fasa organik terdapat kesetimbangan antara logam – logam bebas dengan logam yang telah terikat dalam kompleks tanpa perlu memperhatikan stoikiometri reaksi pembentukan kompleks tersebut. Model yang menggambarkan fenomena distribusi hafnium pada kesetimbangan fisis yaitu $\left(\frac{C_B^{org}}{C_B^{aq}}\right) = \left(0,090561 + \left(0,3033 \left(C_{E,tot}\right)^{1,904504} \left(C_B^{aq}\right)^{-1,14215}\right)\right)$. Model tersebut memiliki perhitungan sederhana, lebih presisi, dan berlaku untuk kisaran konsentrasi TBP yang cukup luas (0,5 M – 2 M). Kesalahan relatif rata-rata untuk distribusi hafnium sekitar 7,3 % dan efisiensi ekstraksi hafnium di fasa air paling rendah 9,9 %.

Kata kunci: Ekstraksi, kesetimbangan fisis, hafnium, zirkonium

1. PENDAHULUAN

Salah satu sumber daya alam (SDA) mineral Indonesia yang sangat strategis dan jumlahnya relatif banyak adalah pasir zirkonium ($ZrSiO_4$). Keberadaan pasir zirkonium di Indonesia telah dikenal sejak lama terutama di perairan Bangka-Belitung sebagai endapan *alluvial* bersama pasir timah dan mineral ikutan lainnya. Pasir zirkonium juga banyak dijumpai di Pulau Kalimantan, terutama di sepanjang aliran sungai mengikuti penyebaran endapan *alluvial* emas dan rawa-rawa. Endapan-endapan *placer* yang mengandung zirkonium di Pulau Kalimantan teridentifikasi berasal dari hasil pendulangan *aluvium* untuk mendapatkan emas dan intan. Aktivitas pendulangan hingga saat ini masih berlangsung di daerah-daerah tertentu dalam wilayah Kalimantan Barat dan Kalimantan Tengah (Djamiluddin, dkk, 2012).

Pasir zirkonium memiliki nilai yang sangat strategis karena terkait dengan industri nuklir maupun industri aplikatif lainnya (non nuklir). Pada industri nuklir, zirkonium juga dapat digunakan sebagai bahan baku pembentukan *zirconium-sponge* yang dapat digunakan sebagai bahan baku paduan logam *zirconium-alloy*. *Zirconium-alloy* merupakan material utama untuk kelongsong bahan bakar reaktor nuklir untuk PLTN jenis *Pressurized Water Reactor* (PWR) dan *Boiling Water Reactor* (BWR). *Zirconium-alloy* sangat tahan terhadap korosi dan radiasi serta memiliki kekuatan mekanik yang sangat baik. Pemanfaatan *zirconium-alloy* untuk bahan kelongsong mempunyai nilai strategis seiring dengan pertumbuhan PLTN di dunia. Zirkonium dalam bentuk *zirconium carbide* (ZrC) dapat digunakan sebagai partikel pelapis pengganti *silicon carbide* (SiC) pada elemen

bahan bakar nuklir Reaktor Suhu Tinggi (RST) tipe *High Temperature Gas Reactor* (HTGR) (Minato, *et al.*, 2017). Hal ini disebabkan ZrC memiliki sifat yang tahan terhadap korosi dari hasil reaksi fisi nuklir. Keunggulan lain ZrC adalah mempunyai titik lebur yang sangat tinggi yaitu 3450 °C, sedangkan SiC akan terdekomposisi pada temperatur diatas 1600 °C sehingga pengoperasian RST pada temperatur diatas 1600 °C akan menyebabkan terjadinya kebocoran kernel bahan bakar partikel terlapis pada RST.

Di alam zirkonium selalu terdapat bersama-sama dengan hafnium. Sumber utama zirkonium adalah pasir zirkonium dengan kadar hafnium 1 - 3%. Bahan baku mineral zirkonium dari lokasi yang berbeda cenderung mempunyai kandungan pengotor yang berlainan sehingga akan berbeda optimasi kondisi proses dan operasi pengolahannya. Beberapa data teknis dan kondisi operasi optimum pengolahan mineral zirkonium menjadi ZrO₂ derajat nuklir biasanya sulit diperoleh dari pustaka dan jurnal. Syarat utama ZrO₂ derajat nuklir adalah kandungan hafnium < 100 ppm, kemurnian zirkonium > 99,5 % dan kandungan *Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material* (TENORM) < 500 ppm (Yulianti, 1993).

Unsur hafnium merupakan salah satu unsur logam yang sangat tahan terhadap korosi. Unsur ini juga merupakan penyerap (*absorber*) neutron yang sangat baik sehingga digunakan dalam teknologi nuklir pada kapal selam. Hafnium dalam reaktor nuklir digunakan untuk menjaga agar reaksi fisi nuklir dapat terus terjadi dan sebagai pengendali agar reaksi fisi yang terjadi berada dalam kecepatan normal.

Sifat kimia yang identik menyebabkan zirkonium dan hafnium sangat sulit dipisahkan sehingga perlu dilakukan usaha untuk mendorong pengembangan teknologi pemisahan kedua unsur tersebut. Pemisahan zirkonium dan hafnium hingga derajat nuklir dapat dilakukan dengan metode *fractional separation*, pertukaran ion dalam kolom resin secara *batch*, *Continuous Annular Chromatography* (CAC), dan ekstraksi cair – cair. Metode yang dipergunakan secara luas adalah ekstraksi cair – cair karena mempunyai derajat selektifitas yang tinggi. Ekstraksi cair - cair adalah proses yang memungkinkan pemisahan dua atau lebih komponen tergantung pada perbedaan kelarutan masing – masing komponen dalam dua fasa cairan yang tidak saling larut (Lee *et al.*, 2009). Komponen terlarut (*solute*) pada sebagian besar kasus masuk ke ekstraktor terdapat dalam umpan fasa air. Umpan fasa air dan fasa organik diaduk, masing – masing *solute* terdistribusi diantara dua fasa, serta kemudian kedua fasa tersebut dipisahkan (Knapp *et al.*, 1956). Oleh karena itu ekstraksi cair – cair sangat handal untuk proses pemisahan yang menyangkut logam – logam dengan sifat sedemikian mirip.

Jenis ekstraktan atau *solvent* yang akan digunakan sangat menentukan keberhasilan ekstraksi pemisahan zirkonium-hafnium, karena setiap *solvent* memiliki sifat dan keefektifan yang berbeda-beda. Sifat – sifat *solvent* dalam proses ekstraksi ditunjukkan oleh harga koefisien distribusi dan konstanta ekstraksinya, sedangkan sifat kimia ditunjukkan oleh interaksinya dengan ion logam dalam larutan (Ngatijo,dkk., 2007). *Trybutyl phosphate* (TBP) yang diencerkan kerosin merupakan *solvent* yang efektif untuk memisahkan zirkonium – hafnium karena interaksinya dengan zirkonium/hafnium membentuk kompleks yang menyebabkan logam – logam tersebut secara selektif dapat terekstrak dari fasa air ke fasa organik. Diharapkan zirkonium akan banyak terekstrak dan hanya sebagian kecil hafnium yang terekstrak ke fasa organik.

Beberapa penelitian mengenai proses ekstraksi pemisahan zirkonium – hafnium lebih banyak ditekankan pada pencarian kondisi optimum dengan penggunaan *solvent* baru. Sejauh penelusuran terhadap literatur yang ada, penyusunan model kesetimbangan cair – cair belum banyak dilaporkan oleh studi – studi tentang ekstraksi pemisahan zirkonium dan hafnium, sehingga penelitian penyusunan model kesetimbangan perlu dilakukan untuk mendesain sistem proses dan menghemat eksperimen di laboratorium. Penelitian ini bertujuan untuk memprediksi fenomena kesetimbangan yang terjadi pada pemisahan hafnium dari umpan larutan ZrO(NO₃)₂. Fenomena kesetimbangan dilakukan dengan penyusunan model yang dapat memperkirakan distribusi hafnium dalam fasa air dan fasa organik pada kesetimbangan dengan data yang terbatas, dan dapat digunakan sebagai pendekatan untuk kesetimbangan lain yang mirip. Penyusunan model distribusi hafnium pada kesetimbangan menggunakan beberapa asumsi-asumi dan data – data kesetimbangan sehingga diperoleh beberapa model kesetimbangan. Model yang dipilih adalah model yang sederhana, tidak terlalu kompleks tetapi dapat mewakili dengan baik fenomena yang terjadi.

2. METODE

Pada penelitian ini digunakan pasir zirkonium alam dari Kalimantan tengah dengan kandungan zirkonium sekitar 60 %. Proses penyiapan umpan larutan ZrO(NO₃)₂ dilakukan dengan peleburan pasir zirkonium dengan NaOH berlebih dengan perbandingan mol 1:4. Kemudian hasil peleburan pasir zirkonium dilakukan pelindian air sampai mencapai pH 7 – 8. Hasil pelindian air dalam bentuk Zr(OH)₄ dikeringkan kemudian dilakukan analisis untuk mengetahui kadar zirkonium dan hafnium menggunakan peralatan XRF (*Epsilon 4 PANalytical*). Hasil analisis Zr(OH)₄ menunjukkan kandungan zirkonium sebesar 80 %; hafnium sebesar 2,3%; Si sebesar 2 %;dll. *Solvent* yang digunakan pada proses ekstraksi adalah *Trbutyl Phospate* (TBP) dari *Sigma Aldrich* dengan kandungan 99% yang dilarutkan dalam kerosin dari *Sigma Aldrich*. Peralatan yang digunakan adalah *furnace*

1000 °C, *hot plate*, *magnetic stirrer*, peralatan pelindian air kapasitas 90 L, timbangan analitik, peralatan gelas (labu *erlenmeyer*, gelas ukur, pipet volum, labu ukur, dan corong pemisah), *mechanical shaker* dan peralatan analisis yang digunakan adalah *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP – EOS) yang bisa mencapai deteksi 1 – 100 ppm.

Proses ekstraksi diawali dengan pembuatan larutan umpan $ZrO(NO_3)_2$ dengan melarutkan $Zr(OH)_4$ ke dalam larutan HNO_3 6 M pada suhu 80 °C diaduk selama 4 jam sampai $Zr(OH)_4$ terlarut semua. Pada penelitian ini umpan $ZrO(NO_3)_2$ divariasikan dengan konsentrasi zirkonium dalam $Zr(OH)_4$ antara lain: 10 gr/L, 20 gr/L, dan 30 gr/L sedangkan larutan *solvent* yang digunakan adalah TBP dengan konsentrasi 0,5 M, 1 M, 1,5 M, dan 2 M dengan diencerkan kerosin. Selanjutnya umpan $ZrO(NO_3)_2$ dan *solvent* TBP dengan perbandingan volume 1: 1 dimasukkan ke dalam *erlenmeyer* dengan volume masing – masing 10 ml. Kemudian *erlenmeyer* digoyangkan menggunakan peralatan *mechanical shaker* dengan kecepatan 200 rpm selama 90 menit. Fasa air dan organik hasil ekstraksi dipisahkan menggunakan corong pemisah kemudian diukur volumenya. Konsentrasi hafnium dalam fasa air dianalisis menggunakan peralatan *ICP-EOS analyzers* sedangkan konsentrasi konsentrasi hafnium dalam fasa organik dihitung dengan persamaan neraca massa. Berikut persamaan untuk menghitung konsentrasi hafnium di fasa organik.

$$y = \frac{u \cdot V_u - x \cdot V_x}{V_y} \quad (1)$$

Dimana,

- y = konsentrasi hafnium dalam fasa organik (M)
- x = konsentrasi hafnium dalam fasa air (M)
- u = konsentrasi hafnium dalam umpan (M)
- V_u = volume larutan umpan (L)
- V_x = volume fasa air (L)
- V_y = volume fasa organik (L)

Secara umum asumsi yang digunakan untuk menyusun model distribusi hafnium pada kesetimbangan antara lain:

1. Fasa organik dan fasa air tidak saling larut, sehingga jumlah air dalam fasa organik diabaikan begitu juga jumlah fasa organik dalam air diabaikan.
2. Konsentrasi zirkonium dan hafnium di kedua fasa cukup rendah sehingga komposisi larutan tidak mempengaruhi koefisien aktivitas kedua spesies logam tersebut.
3. Tidak terbentuk lapisan ketiga di dalam sistem karena pelarut yang digunakan merupakan media solvasi yang baik.
4. Terdapat kemungkinan tidak semua TBP habis bereaksi membentuk kompleks logam-TBP

Variabel – variabel yang mudah terukur antara lain:

1. Konsentrasi hafnium di fasa air ($C_B^{(aq)}$)
2. Konsentrasi hafnium total di fasa organik ($C_{B,tot}^{org}$)
3. Konsentrasi TBP total ($C_{B,tot}$)

Pada penelitian ini larutan umpan dikondisikan sebagai larutan encer agar tidak ada interaksi antara zirkonium dan hafnium, sehingga kesetimbangan yang terjadi adalah kesetimbangan murni zirkonium dan hafnium. Model yang digunakan dinyatakan dalam analogi bentuk kesetimbangan fisis karena adanya kenyataan bahwa dalam fasa organik terjadi kesetimbangan antara logam – logam bebas dengan logam yang terikat dalam kompleks tanpa perlu memperhatikan stoikiometri reaksi pembentukan kompleks tersebut. Persamaan kesetimbangan fasa hafnium dinyatakan dalam bentuk persamaan (2)

$$K_{fB} = \frac{C_B^{(org)}}{C_B^{(aq)}} \quad (2)$$

Dimana,

- K_{fB} = konstanta kesetimbangan hafnium
- $C_B^{(org)}$ = konsentrasi hafnium bebas di fasa organik (M)

$C_B^{(aq)}$ = konsentrasi hafnium di fasa air (M)

Sedangkan persamaan kesetimbangan distribusi hafnium diturunkan berdasarkan asumsi – asumsi diatas (Wiratni, 2001 dan Pusporini, 2020).

$$\left(\frac{C_{B,tot}^{org}}{C_B^{(aq)}}\right) = \left(K_{fB} + K_{EB} (C_{E,tot})^\omega K_{fB}^\delta (C_B^{(aq)})^{(\delta-1)}\right) \quad (3)$$

Dimana,

$C_{B,tot}^{org}$ = konsentrasi hafnium total di fasa organik (M)

$C_{E,tot}$ = konsentrasi TBP total (M)

K_{EB} = konstanta yang menghubungkan hafnium yang terikat sebagai kompleks dalam fasa organik dan konsentrasi TBP total dalam fasa organik pada kesetimbangan

δ = parameter yang menunjukkan pengaruh konsentrasi hafnium bebas dalam fasa organik terhadap konsentrasi hafnium yang terikat sebagai kompleks dalam fasa organik

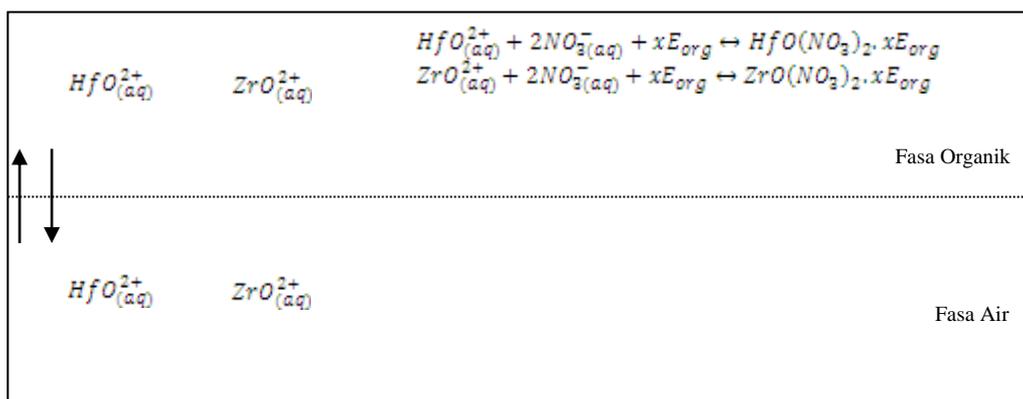
ω = parameter yang menunjukkan pengaruh konsentrasi TBP total dalam fasa organik terhadap konsentrasi hafnium yang terikat sebagai kompleks dalam fasa organik

Model persamaan (3) kesetimbangan kimia dinyatakan dalam analogi kesetimbangan fisis. Hal yang ditinjau adalah kenyataan bahwa dalam fasa organik terdapat kesetimbangan antara logam – logam bebas dengan logam yang telah terikat dalam kompleks tanpa perlu memperhatikan stoikiometri reaksi pembentukan kompleks tersebut (Wiratni, 1999 dan Pusparini, 2015). Nilai K_{fB} diperoleh dari percobaan terpisah tanpa menggunakan TBP, sedangkan nilai K_{EB} , ω , dan δ diperoleh lebih akurat menggunakan minimasi *Sum of Squared Errors* (SSE).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Zirkonium dan hafnium memiliki sifat kimia yang hampir sama, untuk memisahkan kedua unsur tersebut diperlukan metode pemisahan dengan derajat selektivitas yang tinggi. Oleh karena itu ekstraksi cair – cair sangat handal untuk proses pemisahan yang menyangkut logam – logam dengan sifat kimia yang mirip. Pada penelitian ini dilakukan proses ekstraksi untuk memprediksi distribusi hafnium dalam fasa air dan fasa organik ketika terjadi kesetimbangan.

Mekanisme yang sesuai untuk ekstraksi zirkonium dan hafnium dalam larutan asam nitrat menggunakan TBP adalah solvasi. Reaksi solvasi zirkonium – hafnium direpresentasikan dari solvasi ekstaktan *organofosfor* netral mengekstrak ion logam (Nayl *et al.*, 2009). Zirkonium dan hafnium dalam asam nitrat berbentuk *zirconyl nitrate* ($ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$) dan *hafnyl nitrate* ($HfO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$). *Zirconyl nitrate* lebih cepat membentuk kompleks dengan TBP daripada *hafnyl nitrate* sehingga sifat demikian dimanfaatkan untuk ekstraksi pemisahan kedua logam tersebut (Yulianti., 1993). Sehingga disimpulkan bahwa TBP lebih selektif untuk menarik zirkonium ke fasa organik sedangkan hafnium akan tertinggal di fasa air. Gambaran fenomena kesetimbangan yang terjadi proses ekstraksi cair - cair terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema kesetimbangan ekstraksi zirkonium/hafnium dengan pelarut TBP

Pada Gambar 1 terlihat terjadinya fenomena kesetimbangan fasa dari spesies ZrO^{2+} dan HfO^{2+} . Pada saat terjadi kesetimbangan konsentrasi HfO^{2+} di fasa air menjadi tinggi sedangkan konsentrasi ZrO^{2+} di fasa air menjadi berkurang begitu pun sebaliknya kesetimbangan yang terjadi di fasa organik. Konsentrasi HfO^{2+} di fasa organik rendah sedangkan konsentrasi ZrO^{2+} tinggi. Terjadi dua kesetimbangan yaitu ketimbangan fisis dan kimia. Kesetimbangan fisis terjadi antara zirkonium dan hafnium di fasa air dan organik sedangkan kesetimbangan kimia terjadi di fasa organik antara zirkonium – hafnium bebas dengan zirkonium – hafnium yang telah membentuk kompleks dengan TBP

Penyelesaian model kesetimbangan fisis hafnium menggunakan persamaan (3). Nilai K_{FB} diperoleh dari percobaan terpisah ekstraksi $ZrO(NO_3)_2$ tanpa menggunakan TBP. Dari hasil perhitungan menggunakan persamaan (1) diperoleh nilai K_{FB} sebesar 0,090461. Sedangkan hasil minimasi SSE diperoleh nilai parameter antara lain: K_{EB} sebesar 0,021558, ω sebesar 1,904504 dan δ sebesar 0,14215. Dari keseluruhan nilai parameter tersebut diperoleh persamaan umum yang menggambarkan distribusi spesies hafnium dalam kesetimbangan ekstraksi sebagaimana ditunjukkan dengan persamaan (4) dibawah ini.

$$\left(\frac{C_{B,tot}^{org}}{C_B^{aq}}\right) = \left(0,090561 + \left(0,3033(C_{E,tot})^{1,904504} (C_B^{aq})^{-1,14215}\right)\right) \quad (4)$$

Parameter ω menunjukkan pengaruh konsentrasi TBP total dalam fasa organik terhadap konsentrasi hafnium yang terikat sebagai kompleks dalam fasa organik. Kesesuaian model 4 ditunjukkan dari nilai parameter ω pada setiap data konsentrasi TBP akan mempunyai nilai yang hampir sama. Nilai tersebut hanya berlaku untuk kisaran konsentrasi TBP yaitu 0,5 M – 2 M. Sedangkan parameter δ menunjukkan pengaruh konsentrasi hafnium bebas dalam fasa organik terhadap konsentrasi hafnium yang terikat sebagai kompleks dalam fasa organik.

Model kesetimbangan fisis memiliki kelemahan pada jumlah *adjustable parameter* yang cukup banyak, sehingga menyebabkan proses iterasi menjadi *divergen*. Selain itu, *adjustable parameter* menyebabkan perbedaan hasil akhir jika nilai tebakan awal berbeda akibatnya nilai SSE minimum pun berbeda. Salah satu cara untuk mengatasi kelemahan tersebut adalah dengan melakukan studi literatur terhadap nilai parameter-parameter yang sejenis dalam berbagai jenis ekstraksi. Nilai – nilai parameter yang diperoleh pada penelitian ini dibandingkan dengan penelitian terdahulu sebagai validasi. Nilai – nilai parameter tersebut terlihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai – nilai parameter pada model kesetimbangan non stoikiometri pada berbagai ekstraksi.

No	Proses Ekstraksi	Parameter		
		K_{EB}	δ	ω
1	Ekstraksi sistem asam sitrat - air - (TiOA dan Pelarut Organik) (Wiratni., 2001)	2,9150 - 10,9134	0,2031 - 0,9256	0,8244 - 1,3158
2	Ekstraksi sistem neodimium & itrium - HNO_3 - (D2EHPA dan kerosin) (Pusporini., 2020)	1,1357 - 2,0758	0,1094 - 1,1964	0,2116 - 2,8837

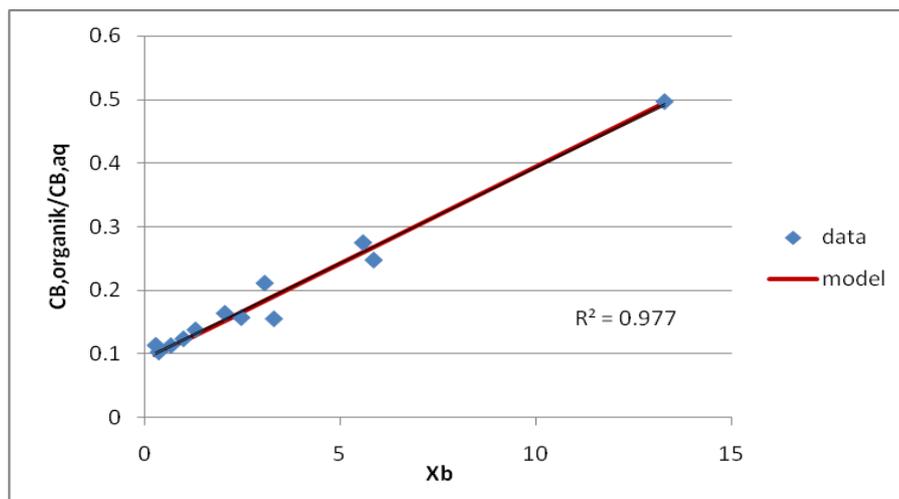
Dari Tabel 1 terlihat bahwa nilai – nilai parameter yang diperoleh memiliki kemiripan dengan hasil penelitian – penelitian sebelumnya. Perbandingan perhitungan model dengan data penelitian pada fasa air disajikan lebih lengkap pada Tabel 2.

Dari Tabel 2 terlihat bahwa efisiensi ekstraksi hafnium cenderung rendah, hal ini dikarenakan pada saat terjadi proses ekstraksi spesies zirkonium lebih terselektif oleh *solvent* TBP sehingga terdorong ke fasa organik akibatnya konsentrasi hafnium di fasa air menjadi tinggi. Jika dibandingkan konsentrasi hafnium pada umpan dengan konsentrasi hafnium hasil ekstraksi di fasa air maka efisiensi ekstraksi hafnium yang optimum untuk proses ekstraksi hafnium adalah efisiensi ekstraksi yang nilainya rendah. Dari tabel diatas diperoleh nilai efisiensi yang paling rendah sebesar 9,9 %.

Tabel 2. Perbandingan $(C_{B,org,tot}/C_{B,Aq})_{data}$ dan $(C_{B,org,tot}/C_{B,Aq})_{model}$

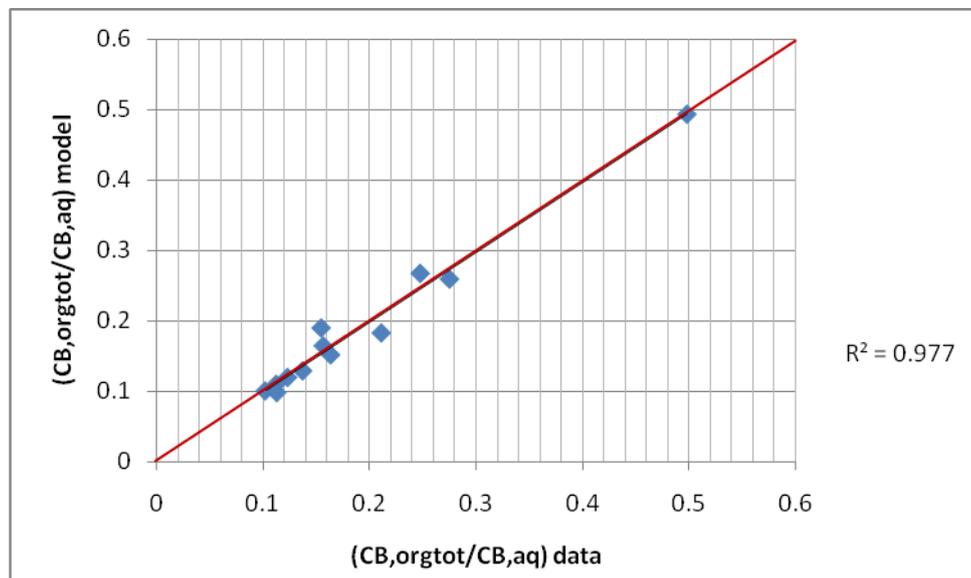
$C_{B,aq}$ (M)	$C_{E,total}$ (M)	$\left(\frac{C_{B,tot}^{org}}{C_B^{aq}}\right)_{data}$	$\left(\frac{C_{B,tot}^{org}}{C_B^{aq}}\right)_{Model}$	x_B	Efisiensi recovery (%)	Galat Relatif (%)
0,457	0,5	0,1125	0,1103	0,6525	11,218	1,9869
0,809	0,5	0,1023	0,1008	0,3401	9,911	1,4738
1,008	0,5	0,1132	0,0985	0,2645	11,111	12,9165
0,455	1	0,1567	0,1650	2,4558	15,548	5,2840
0,804	1	0,1374	0,1294	1,2830	13,348	5,7847
1,023	1	0,1233	0,1201	0,9743	11,706	2,6541
0,419	1,5	0,2475	0,2680	5,8501	23,246	8,2670
0,740	1,5	0,2111	0,1832	3,0551	19,416	13,2084
1,056	1,5	0,1636	0,1522	2,0349	16,654	6,9531
0,329	2	0,4974	0,4941	13,3050	36,053	0,6736
0,705	2	0,2749	0,2597	5,5776	24,811	5,5450
1,119	2	0,1548	0,1904	3,2931	17,819	22,9675
Galat Relatif rata - rata						7,3096

Persamaan umum dari hasil iterasi yang menggambarkan distribusi spesies hafnium dalam kesetimbangan ekstraksi sebagaimana ditunjukkan pada persamaan (4) disusun ulang agar dapat dianalogikan sebagai persamaan garis linear $y_B = c + d \cdot x_B$ dimana $y_B = (C_{B,org,tot}/C_{B,Aq})$ sedangkan $x_B = \left(0,3033(C_{E,tot})^{1,904504} (C_B^{aq})^{-1,142}\right)$. Perbandingan antara data percobaan dan model persamaan (4) yang telah dijadikan persamaan garis linear terlihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Grafik Perbandingan $(C_{B,org,tot}/C_{B,Aq})_{data}$ dan $(C_{B,org,tot}/C_{B,Aq})_{model}$ terhadap nilai $x_B = \left(0,3033(C_{E,tot})^{1,904504} (C_B^{aq})^{-1,142}\right)$

Kemudian kesesuaian antara model dengan data percobaan secara grafis terlihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Grafik penyimpangan $(C_{B,org,tot}/C_{B,Aq})_{data}$ terhadap $(C_{B,org,tot}/C_{B,Aq})_{model}$ pada model kesetimbangan fisis.

Persamaan model kesetimbangan fisis cukup berhasil mendekati kesetimbangan pada proses ekstraksi hafnium menggunakan *solvent* TBP. Hal ini terlihat dari nilai kesalahan relatif rata – rata model dibandingkan dengan data penelitian dinilai masih dapat diterima yaitu sebesar 7,3 %. Selain itu model kesetimbangan ini dapat diterapkan pada penggunaan *solvent* TBP dengan kisaran konsentrasi yang lebih luas.

Kesulitan utama ketika akan memodelkan proses kesetimbangan disebabkan oleh kesulitan dalam menentukan jenis dan jumlah kompleks yang terbentuk sehingga stoikiometri reaksi pembentukan kompleks tidak dapat diketahui secara pasti. Pada penelitian ini model yang disusun untuk kesetimbangan kimia dapat didekati dengan kesetimbangan fisis baik untuk spesies zirkonium maupun hafnium sehingga model kesetimbangan stoikiometri tidak diperlukan lagi (Wiratni., 2001).

Syarat suatu model penelitian dapat dimanfaatkan secara luas adalah apabila validasi model dengan data eksperimen memiliki nilai kesalahan relatif rata – rata yang rendah. Selain itu harus memiliki kecenderungan yang sama pada berbagai kondisi operasi. Berdasarkan hal tersebut maka dapat disimpulkan bahwa model kesetimbangan fisis layak untuk dimanfaatkan secara luas.

4. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat diambil kesimpulan bahwa distribusi hafnium pada proses ekstraksi zirkonium dan hafnium menggunakan *solvent* TBP yang diencerkan dengan kerosin dapat dilakukan dengan pendekatan kesetimbangan kimia dengan konsep kesetimbangan fisis (*quasi – physical approximation*) dimana dalam fasa organik terdapat kesetimbangan antara logam – logam bebas dengan logam yang telah terikat dalam kompleks tanpa perlu memperhatikan stoikiometri reaksi pembentukan kompleks tersebut Model tersebut memiliki perhitungan sangat sederhana, lebih presisi dengan kesalahan relatif rata-rata distribusi hafnium pada kesetimbangan sekitar 7,3 %, dan berlaku untuk kisaran konsentrasi TBP yang cukup luas (0,5 M – 2 M). Sedangkan nilai efisiensi ekstraksi hafnium di fasa air paling rendah 9,9 %

PUSTAKA

- Djamiluddin, Meinarni, T. dan Alfajrin, A., 2012. *Potensi dan prospek peningkatan nilai tambah mineral logam di Indonesia (Suatu kajian terhadap upaya konservasi mineral)*, Program Studi Teknik Pertambangan Fakultas Teknik Universitas Hasanuddin, *Prosiding 2012*, Hasil Penelitian Fakultas Teknik, Halaman Tg3 – 1 S/D Tg3 – 14, Makassar
- Knapp,L.L., Smutz, M., and Spedding, F.H., (1956), *Solvent Extraction Equilibria for Rare Earth Nitrate – Trybutyl Phosphate Systems*, United States Atomic Energy Commission.

- Minato, K., Ogawa, T., Sawa, K., (2017). *Irradiation Experiment on ZirkoniumiumC – Coated Fuel Particles For High Temperature Gas Cooled Reactors*. Nuclear Technology. American Nuclear Society
- Lee, M. S., Banda, R., Min, S. H., (2015). *Technical Note separation of Hf(IV) – Zr(IV) in H₂SO₄ solutions using solvent extraction with D2EHPA or Cyanex 272 at Different Reagent and Metal Ion Concentrations*. Hidrometallurgy 152. Page:84 – 90
- Nayl, A. A., El-Nadi, Y. A., Daoud, J. A., (2009). *Extraction and Separation of Zirkoniumium(IV) and Hafnium(IV) from Nitrate Medium by Some CYANEX Extractans*. Separation Science and Technology Vol. 44. Page:2956 – 2970.
- Ngatijo dan Pranjono, (2007). *Pengaruh Konsentrasi Ekstraktan TBP, D2EHPA, TOA Terhadap Efisiensi Ekstraksi Uranium Dalam Limbah Cair*. Urania Vol. 13 No.1 Januari 2007: 1-45 Hal: 18 – 28.
- Pusparini, W. R., (2015). *Model Keseimbangan Cair – Cair Pada Ekstraksi Pemisahan Zirkoniumium – Hafnium Dari Larutan Asam Nitrat Dengan TBP + Kerosin*. Tesis. Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik, UGM, Yogyakarta
- Puspolini, N.D., (2020). *Ekstraksi Pemisahan Neodimium – Itrium: Studi keseimbangan Cair – Cair*. Tesis, Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik, UGM, Yogyakarta.
- Wiratni, 2001, “*Model Termodinamika Keseimbangan Cair – Cair Sistem Asam Sitrat – Air – (TIOA dan Pelarut Organik)*,” Tesis, Program Studi Teknik Kimia, Jurusan ilmu – ilmu teknik, UGM, Yogyakarta
- Yulianti, T. I., dan Sulisty, B., (1993). *Ekstraksi dan Rekestasi Zirkoniumium(Hafnium)OCl₂.8H₂O Hasil Pelindian HCl Menggunakan Pesawat pengaduk Pengecap*. Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah PPNY – BATAN Yogyakarta 27 – 29 April 1993: 188-193.