

BAB II

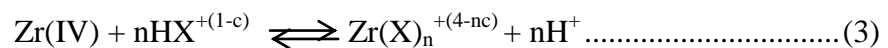
KERANGKA TEORI

A. Deskripsi Teori

1. Zirkonium Sulfat

Zirkonium (Zr) dalam daftar periodik mempunyai berat atom 91,22 dengan nomor atom 40. Konfigurasi elektron Zr adalah $5s^2 4d^2$. Hafnium (Hf) dalam daftar periodik mempunyai berat atom 178,49 dengan nomor atom 72. Konfigurasi elektron Hf adalah $6s^2 4f^{14} 5d^2$. Zr dan Hf mempunyai sifat kimia yang mirip karena mempunyai kulit elektron terluar yang sama. Kedua unsur tersebut selalu berada bersama-sama, sehingga menyebabkan keduanya sulit untuk dipisahkan (US Patent, 1997).

Zirkonium dan hafnium mempunyai kemampuan untuk membentuk kompleks dengan beberapa senyawa ion seperti ion hidroksida (OH⁻), ion klorida (Cl⁻), ion fluorida (F⁻) dan ion sulfat (SO₄²⁻). Secara khusus reaksi pembentukan senyawa kompleks untuk Zr adalah sebagai berikut (Larsen, 1951):



c adalah jumlah muatan dari X dengan X merupakan ion OH⁻, Cl⁻, F⁻ atau SO₄²⁻.

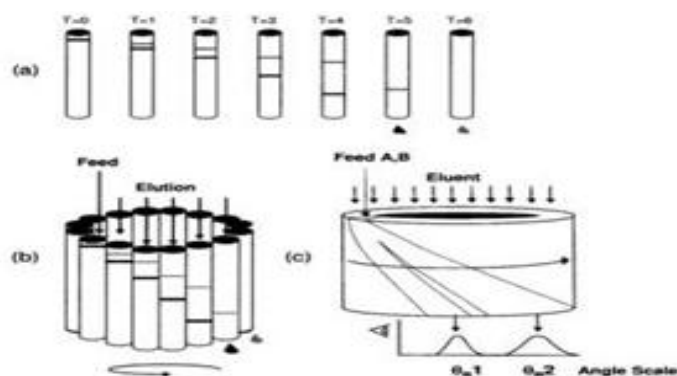
Adsorpsi Zr oleh penukar anion tergantung pada pembentukan anionik kompleks basa Lewis seperti bentuk SO₄²⁻ dari H₂SO₄ sebagai pengompleks. Bentuk kompleks anion [Zr(SO₄)₃]²⁻ atau kompleks bentuk lain dalam asam

sulfat sangat kuat bahkan pada konsentrasi rendah. Hal ini berbeda dengan Zr dalam bentuk klorida karena kompleks anion klorida dapat terbentuk pada keasaman tinggi sehingga mengurangi kelarutan Zr (US Patent, 1997).

2. *Continuous Annular Chromatography (CAC)*

Continuous Annular Chromatography (CAC) adalah pemisahan molekul berdasarkan pada perbedaan afinitas kearah adsorben yang dipengaruhi oleh eluat, kecepatan alir umpan, kecepatan putar dan faktor retensi sehingga komponen dapat ditampung dan dimurnikan pada posisi yang berbeda pada hasil keluaran kolom (Endang Susiantini, Indra Suryawan, 2011).

Kolom CAC yang digunakan dapat dibayangkan seperti pada Gambar 1 (a, b, c) yaitu terdiri atas 7 kolom yang diatur berjajar, umpan masuk pada kolom 1 yaitu pada waktu $t=0$, kolom berikutnya yaitu 2-5 masing-masing pada waktu $t= 1-5$ adalah terjadinya titik-titik pemisahan. Pada kolom 6 ($t=5$) telah mencapai titik untuk dielusi untuk senyawa pertama dan kolom ke 7 ($t=6$) adalah elusi senyawa yang ke dua (Endang Susiantini, 2012):



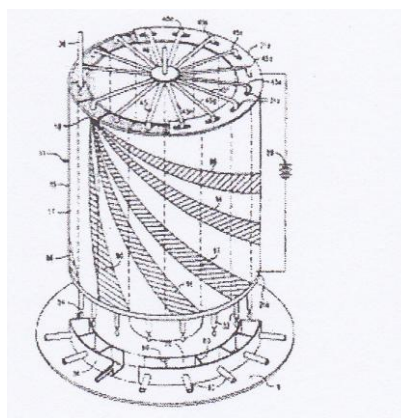
Gambar 1 (a, b, c). Skema Penyusunan Lubang Masukkan CAC

Deretan kolom pada Gambar (1a) disusun melingkar pada Gambar (1b) dan diputar perlahan-lahan dan secara kontinyu dielusi sehingga senyawa yang

kita inginkan dapat dipisahkan, pemisahan dengan cara demikian disebut *continuous cross-current chromatography*. Dengan demikian, dari Gambar (1a,b,c) kita hanya perlu satu umpan masuk dan satu kolom yang berputar (Endang Susiantini, 2012).

Umpan masuk pada satu tempat kemudian dielusikan maka terjadi pemisahan di sepanjang kolom (*cross-current movement of liquid and the solid phase*), setelah waktu tertentu maka keluarlah hasil pemisahan sebagai fraksi-fraksinya. Pemisahan ini tergantung pada waktu retensi, dalam hal ini bergantung pada jarak (sudut) yang dibentuk dari titik dimana umpan dimasukkan. Jika kita akan bekerja secara kontinyu pada kolom yang berputar dengan fase padat berada diantara dua tabung yang mempunyai diameter yang berbeda, pada Gambar (1c), pemisahan terjadi dari atas ke bawah (secara aksial) dan terjadi difusi ke arah radial (Endang Susiantini, 2012).

Cairan dari eluen dan umpan melewati kolom resin dan di bagian bawah terdapat 12 lubang keluaran hasil pemisahan. Skema pemisahan dengan alat CAC dapat dilihat pada Gambar 2 di bawah ini:



Gambar 2. Kolom Continuous Annular Chromatography (CAC)

Pita dispersi konsentrasi senyawa akan terbentuk di dalam anulus pada arah aksial dan arah sudut dari anulus akibat dari pergerakan cairan karena putaran maupun aliran arah aksial karena gravitasi serta akibat perbedaan afinitas senyawa pada fasa diam. Pada bagian keluaran di bagian dasar CAC pada sudut dan lokasi tertentu akan diperoleh hasil pemisahan berupa komponen senyawa yang lebih murni (Hilbrig dan Freitag, 2003).

3. Adsorpsi dan Desorpsi

Adsorpsi adalah suatu peristiwa penyerapan pada lapisan permukaan, dimana molekul dari suatu materi terkumpul pada bahan pengadsorpsi atau adsorben. Sedangkan desorpsi merupakan pelepasan kembali ion/molekul yang telah berikatan dengan gugus aktif pada adsorben. Dalam proses adsorpsi digunakan istilah seperti adsorbat dan adsorban. Adsorbat adalah substansi yang terjerap atau substansi yang akan dipisahkan dari pelarutnya. Sedangkan adsorben adalah merupakan suatu media penyerap (Indra Wibawa, 2008).

Ada beberapa faktor yang dapat mempengaruhi kemampuan adsorpsi suatu adsorben, diantaranya adalah sebagai berikut (Wawan Junaidi, 2009):

a. Luas permukaan adsorben

Semakin luas permukaan adsorben maka semakin banyak adsorbat yang diserap sehingga proses adsorpsi semakin efektif. Semakin kecil ukuran diameter partikel maka semakin luas permukaan adsorben.

b. Ukuran partikel

Semakin kecil ukuran partikel yang digunakan maka semakin besar kecepatan adsorpsinya.

c. Waktu kontak

Semakin lama waktu kontak dapat memungkinkan proses difusi dan penempelan molekul adsorbat berlangsung lebih baik.

d. Distribusi ukuran pori

Distribusi pori akan mempengaruhi distribusi ukuran molekul adsorbat yang masuk ke dalam partikel adsorben. Kebanyakan adsorben merupakan bahan yang sangat berpori dan adsorpsi berlangsung terutama pada dinding pori .

4. Resin Penukar Anion Dowex 1-X8

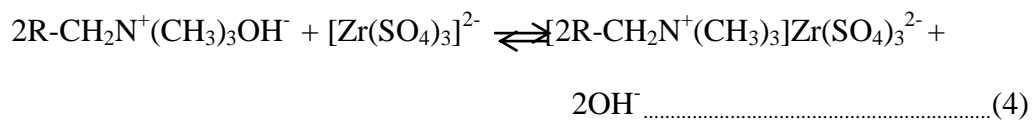
Resin penukar ion adalah suatu senyawa organik berstruktur tiga dimensi dengan ikatan silang dan mempunyai gugus-gugus fungsi yang dapat terionisasi. Resin penukar ion terdiri dari fase organik padat yang tidak larut dalam air yang padanya terikat ion-ion bermuatan yang dapat dipertukarkan dengan ion-ion lain.

Berdasarkan gugus fungsionalnya, resin penukar ion terbagi menjadi dua yaitu resin penukar kation dan resin penukar anion. Resin penukar kation, mengandung kation yang dapat dipertukarkan sedang resin penukar anion, mengandung anion yang dapat dipertukarkan.

Resin penukar anion misalnya adalah Dowex 1-X8. Resin ini adalah resin jenis basa kuat. Dowex 1-X8 memiliki gugus aktif berbasis *polystyrene* dengan matriks $R-CH_2N^+(CH_3)_3$ (resin *trimethyl alkyl* atau *benzyl ammonium* type 1) bermuatan Cl^- yang berbentuk *spheres* atau bola. Resin ini mempunyai *bulk density* 0,70 kg/L, temperatur operasi maksimum 60-80°C serta

jangkauan pH selama operasi 0-14 (Perry dan Green, 1999). Dowex 1-X8 berarti resin ini buatan pabrik kimia DOW CHEMICAL COMPANY dengan kode 1-X8 yang berarti resin penukar anion basa kuat dengan kandungan divilbenzena sebanyak 8%.

Resin penukar jenis basa kuat adalah resin yang gugus fungsi ioniknya berasal dari basa organik kuat, misalnya gugus basa ammonium kuartet yang berasal dari senyawa amin tersier ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}^-$). Gugus OH^- terionisasi sempurna walaupun tidak bebas untuk meninggalkan resin kecuali kalau diganti dengan anion dari larutan (Ismono, 1989). Reaksi antara kompleks Zr-sulfat dengan resin penukar anion adalah sebagai berikut:

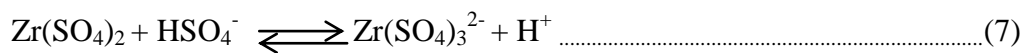
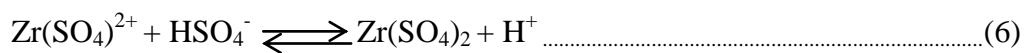
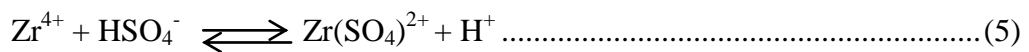


5. Asam Sulfat (H_2SO_4)

Asam sulfat merupakan asam mineral yang kuat serta dapat larut di dalam air pada semua konsentrasi. Asam sulfat (H_2SO_4) murni adalah suatu cairan yang tanpa warna, tidak berbau dan berminyak dengan berat jenis 1,84 kg/L dengan kemurnian 96-97%. Kegunaan H_2SO_4 sangat banyak misalnya dalam proses pembuatan dan kebanyakan reaksi kimia.

Reaksi hidrasi (pelarutan dalam air) dari H_2SO_4 adalah reaksi eksoterm yang kuat. Jika air ditambah ke dalam H_2SO_4 pekat maka akan terjadi pendidihan sehingga dalam pelarutan H_2SO_4 sebaiknya selalu tambah H_2SO_4 ke dalam air dan bukan sebaliknya. Hal ini disebabkan H_2SO_4 sangat reaktif.

Pembentukan kompleks Zr-sulfat dalam penelitian ini juga menggunakan H₂SO₄. Konstanta kestabilan reaksi Zr dengan H₂SO₄ bergantung pada keasamannya. Reaksi pembentukan Zr kompleks dengan H₂SO₄ seperti di bawah ini:



Kompleks yang stabil adalah kompleks yang sedikit kecenderungannya untuk mengurai kembali menjadi ion-ionnya. Apabila konsentrasi H₂SO₄ tinggi maka letak kesetimbangan reaksi (7) ada di sebelah kiri, jadi kompleks Zr sebagian besar berupa Zr(SO₄)₂ yang tidak bermuatan atau netral. Apabila konsentrasi H₂SO₄ rendah maka letak kesetimbangan reaksi (7) ada di sebelah kanan, jadi kompleks Zr sebagian besar berupa [Zr(SO₄)₃]²⁻ yang bermuatan negatif (Endang Susiantini, 2012).

6. *X-Ray Fluorescence (XRF)*

Spektrometri *X-Ray Fluorescence* (XRF) adalah suatu metode analisis berdasarkan pengukuran tenaga dan intensitas sinar-X suatu unsur di dalam cuplikan hasil eksitasi sumber radioisotop. Spektrometer XRF didasarkan pada lepasnya elektron bagian dalam dari atom akibat dikenai sumber radiasi dan pengukuran intensitas pendar sinar-X karakteristik yang dipancarkan oleh atom unsur dalam sampel. Metode ini tidak merusak bahan yang dianalisis

baik dari segi fisik maupun kimiawi sehingga sampel dapat digunakan untuk analisis berikutnya.

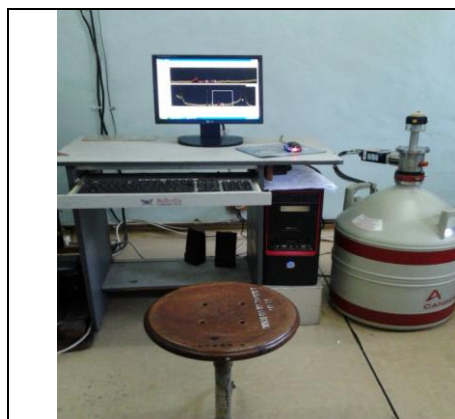
Mekanisme kerja XRF secara umum adalah sinar-X dari sumber pengekstasi akan mengenai cuplikan dan menyebabkan interaksi antara sinar-X yang karakteristik untuk setiap unsur. Sinar-X tersebut selanjutnya mengenai detector Si(Li) yang akan menimbulkan pulsa listrik yang lemah, pulsa tersebut kemudian diperkuat dengan *preamplifier* dan *amplifier* lalu disalurkan pada penganalisis saluran ganda atau *Multi Chanel Analyzer* (MCA). Tenaga sinar-X karakteristik yang muncul tersebut dapat dilihat dan disesuaikan dengan tabel tenaga sehingga dapat diketahui unsur yang ada di dalam cuplikan yang dianalisis (Iswani, 1983).

Spektrometer XRF tersusun dari tiga komponen utama yaitu sumber radioisotop, detektor dan unit pemrosesan data. Sumber radioisotop adalah isotop-isotop tertentu yang dapat digunakan untuk mengekstasi cuplikan sehingga menghasilkan sinar-X yang karakteristik. Radioisotop yang dapat digunakan adalah Fe, Co, Cd dan Am. Sumber radioisotop ini dibungkus sedemikian rupa dengan timbal agar penyebaran radiasinya terhadap lingkungan dapat dicegah.

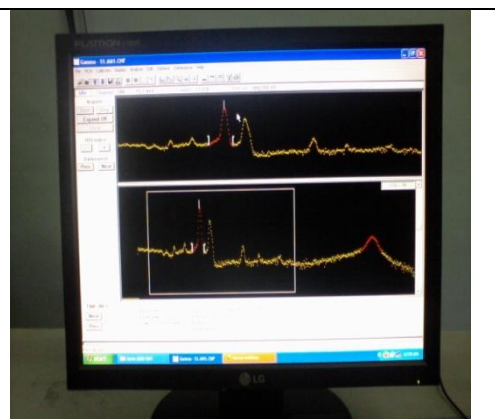
Spektrometer XRF yang menggunakan detektor Si(Li) biasanya dimasukkan dalam nitrogen cair . Hal ini dilakukan untuk mengatasi arus bocor bolak-balik yang disebabkan oleh efek termal, sehingga detektor Si(Li) harus dioperasikan pada suhu sangat rendah yaitu dengan menggunakan nitrogen cair (77°K) sebagai pendingin. Apabila tidak dilakukan pendinginan

maka arus akan bocor dan akan merusak daya pisah detektor. Selain itu pendingin dengan nitrogen cair juga diperlukan untuk menjaga agar ion-ion Li tidak merembes keluar dari kristal dan menyebabkan hilangnya daerah intrinsik (Iswani, 1983).

Unit pemrosesan data pada XRF terdiri dari preamplifier, linier amplifier, counter, timer serta MCA. Alat-alat ini dibutuhkan dalam mengolah pulsa output suatu detektor. Preamplifier berfungsi dalam pembentukan ritme pulsa dengan rise time pendek. Linier Amplifier berfungsi untuk memperkuat dan membentuk pulsa yang keluar dari detektor. Timer berfungsi untuk membatasi waktu cacah serta MCA berfungsi untuk mengklasifikasikan pulsa yang masuk ke dalam saluran-saluran (Wisnu, 1988). Gambar instrument XRF yang berada di PTAPB-BATAN dapat dilihat pada Gambar 3a dan Gambar 3b berikut ini:



Gambar 3a. X-Ray Flourecence (XRF)



Gambar 3b. Peak Zr pada monitor

Teknik analisis dengan XRF lebih banyak digunakan karena metode ini cepat, lebih teliti, tidak merusak bahan, dapat digunakan pada cuplikan berbentuk padat, bubuk, cair maupun pasta (Sukirno,dkk, 2003). Metode

analisis yang digunakan dengan XRF ini adalah metode kalibrasi standar yang pada prinsipnya garis spektra unsur di dalam cuplikan diinterpolasikan ke dalam kurva kalibrasi standar yang dibuat antara intensitas garis spektra unsur yang sama terhadap konsentrasi (standar) (Iswani, 1988). Persamaan garis kurva standar yang digunakan adalah:

$$Y = aX + b \dots\dots\dots(8)$$

Keterangan:

$$Y = \frac{\text{Cacah area unsur}}{\text{Cacah Compton}}$$

X = Konsentrasi unsur

Cacah compton dalam analisis XRF akan menghasilkan luas puncak compton. Luas puncak compton ini merupakan puncak yang dihasilkan dari pantulan sumber radioisotop. Tenaga yang dihasilkan biasanya sesuai unsur yang nomor atomnya lebih kecil dari sumber tersebut. Cacah unsur akan menghasilkan luas puncak unsur yaitu puncak yang dihasilkan dari pantulan sinar yang tenaganya spesifik untuk setiap unsur.

7. Potensiometer

Potensiometri adalah cabang ilmu kimia yang mempelajari pengukuran potensial dari elektroda. Pengukuran potensial dari elektroda banyak dipergunakan untuk pengukuran pH larutan, mengukur potensial dan menentukan titik akhir titrasi. Alat yang digunakan untuk mengukur potensial elektroda disebut potensiometer. Alat potensiometer yang digunakan seperti terlihat pada Gambar 4 di bawah ini:



Gambar 4. Rangkaian Alat Potensiometer

Senyawa atau ion tertentu pada suhu tertentu dalam suatu larutan mampu melepaskan ataupun mengikat elektron dengan besaran potensial tertentu karena kemampuan untuk mengikat elektron berbeda. Sehingga bila dua logam dimasukkan ke dalam air dan masing-masing melepaskan elektron maka akan terjadi perbedaan potensial. Beda potensial ini dapat diukur dengan galvanometer.

Potensiometer dapat digunakan untuk pengukuran pH suatu larutan, untuk titrasi potensiometri. Dalam penentuan konsentrasi H_2SO_4 maka digunakan analisis potensiometri asam-basa. Analisis ini menggunakan potensiometer yang dilengkapi dengan elektroda pH gelas. Hasil analisis ini berupa besarnya volume titran, energi potensial serta pH. Energi potensial yang terukur secara otomatis terlihat pada potensiometer, namun dasar perhitungan ini adalah persamaan Nernst di bawah ini:

$$U = U_0 + \frac{2,303 \times R \times T}{z \times F} \times \log a_M \dots\dots\dots (9)$$

Keterangan:

- U = potensial yang terukur
- U_0 = potensial yang tergantung pada elektroda
- R = konstanta tetapan gas $8.31439 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T = suhu (K)

z = muatan ion utama

F = konstanta Faraday 96493.1 Cmol⁻¹

log a_M = keaktifan ion yang diukur

Potensiometer yang digunakan secara otomatis akan menunjukkan grafik hubungan antara harga potensial yang terukur dan volume titran yang ditambahkan. Dari grafik tersebut akan muncul harga *End Point* (EP) dimana terjadi lonjakan potensial yang besar. Berdasarkan EP akan diketahui besarnya volume titran yang digunakan sehingga konsentrasi H₂SO₄ dapat dicari dengan persamaan sebagai berikut:

$$V_1 \times N_1 = V_2 \times N_2 \dots\dots\dots (10)$$

Keterangan:

V₁ : volume titran yang ditambahkan

N₁ : konsentrasi titran yang digunakan

V₂ : volume sampel

N₂ : konsentrasi sampel

B. Penelitian yang Relevan

Menurut Gde Pandhe Wisnu Suyantara (2012) yang meneliti migrasi zirkonium dan hafnium pada tumpukan resin anion dalam rangka simulasi pemisahannya dengan kromatografi anular menunjukkan bahwa pemisahan Zr dan Hf dengan resin anion melibatkan proses pertukaran ion yang dipengaruhi oleh kecepatan aliran aksial, kecepatan putaran dan tinggi resin. Pemisahan Zr dan Hf dapat terjadi karena adanya proses adsorpsi dan desorpsi yang berulang.

Persamaan penelitian ini dengan penelitian Gde Pandhe Wisnu Suyantara (2012) adalah mengetahui kadar Zr hasil pemisahan dengan resin penukar anion Dowex 1-X8 yang dianalisis menggunakan XRF. Sedangkan perbedaannya adalah alat pemisahan yang digunakan dalam penelitian ini menggunakan alat *Continuous Annular Chromatography* (CAC) sedangkan dalam penelitian Gde Pandhe Wisnu Suyantara menggunakan kolom tegak. Penelitian ini didasarkan pada hasil simulasi dari penelitian Gde Pandhe Wisnu Suyantara untuk mengetahui pola adsorpsi dan desorpsi dalam pemisahan Zr-Hf menggunakan CAC.

C. Kerangka Berfikir

Zirkonium dan hafnium selalu berada bersama-sama mempunyai sifat kimia yang sama karena mempunyai kulit elektron terluar yang sama sehingga menyebabkan keduanya sulit untuk dipisahkan. Namun zirkonium dan hafnium mempunyai sifat fisis yang berbeda yaitu pada tampang lintang inti. Tampang lintang Zr adalah 0,18 barn sedangkan tampang lintang Hf 600 kali dari Zr dalam mengabsorpsi neutron termal. Telah banyak metode pemisahan yang dilakukan diantaranya adalah dengan *Continuous Annular Chromatography* (CAC).

Pemisahan dengan Zr-Hf dengan CAC didasarkan pada pola adsorpsi dan desorpsi Zr dalam resin Dowex 1-X8. Adsorpsi Zr dengan CAC dipengaruhi oleh kecepatan putar CAC, konsentrasi H_2SO_4 . Adsorpsi ini menggunakan umpan Zr-sulfat yang bermuatan negatif sehingga untuk menyerap Zr tersebut digunakan resin anion yaitu Dowex 1-X8.

Adsorpsi Zr pada resin Dowex 1-X8 menggunakan fasa gerak H₂SO₄ dengan konsentrasi 1, 2, 3 dan 4M. Kecepatan putar yang digunakan di bawah 100 rpm yaitu 40, 75 dan 100 rpm, karena menurut Gde Pandhe Wisnu Suyantara (2012) apabila kecepatan putar semakin besar maka pola adsorpsi akan berhimpit antara Zr dan Hf. Variasi konsentrasi dan kecepatan putar ini digunakan untuk mengetahui pola adsorpsi Zr pada resin anion sehingga diperoleh kondisi yang optimum untuk dilakukan proses pemisahan Zr-Hf. Hal ini disebabkan dalam pemisahan Zr-Hf merupakan proses adsorpsi dan desorpsi Zr terhadap resin secara berulang-ulang.

D. Hipotesis

Penelitian yang dilakukan dengan menggunakan variasi kecepatan putar alat dan konsentrasi eluen ini diperkirakan dapat menentukan pola adsorpsi Zr pada resin penukar anion.