

**SINTESIS PROTOTIPE PRODUK ZIRKONIL KLORIDA  
LOKAL DERAJAT INDUSTRI**

**SKRIPSI**

**Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat mencapai  
gelar Sarjana Sains (S.Si.) Program Studi Ilmu Kimia pada  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam**

**Universitas Islam Indonesia**

**Yogyakarta**



**diajukan oleh:**

**MELINDA RISTIYANI**

**No. Mahasiswa : 17612093**

**PROGRAM STUDI KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA  
YOGYAKARTA**

**2021**

**SINTESIS PROTOTIPE PRODUK ZIRKONIL KLORIDA  
LOKAL DERAJAT INDUSTRI**

**SKRIPSI**

yang diajukan oleh:

**MELINDA RISTIYANI**

**No Mhs: 17612093**

Telah dipertahankan dihadapan Dewan Penguji Skripsi  
Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Islam Indonesia

Tanggal: 16 Maret 2022

Dewan Penguji:

Tandatangan

Prof. Dr.rer.nat. Ir. Agus Taftazani



Erlin Purwita Sari, S.Si., M.Sc.



Salmahaminati, S.Si., M.Sc., Ph.D.



Febi Indah Fajarwati, S.Si., M.Sc.



Mengetahui,  
Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Islam Indonesia



**Prof. Riyanto, S.Pd., M.Si., Ph.D.**

## PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Melinda Ristiyani

NIM : 17612093

Program Studi : Kimia

Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Dengan ini menyatakan bahwa Skripsi saya dengan judul **Sintesi Prototipe Produk Zirkonil Klorida Lokal Derajat Industri** dari bahan baku berupa pasir zirkon lokal bersifat asli dan tidak berisi material yang telah diterbitkan sebelumnya, kecuali referensi yang disebutkan di dalam Skripsi ini. Apabila terdapat kontribusi dari penulis lain, maka penulis tersebut secara eksplisit telah disebutkan di dalam Skripsi ini. Apabila di kemudian hari ditemukan ketidaksesuaian dengan pernyataan ini, maka saya bersedia dituntut dan diproses sesuai dengan ketentuan yang berlaku.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan sesungguhnya dan penuh tanggung jawab.

Yogyakarta, 31 Maret 2022

Yang menyatakan,



Melinda Ristiyani

NIM: 17612093

## HALAMAN PERSEMBAHAN

Assalamu'alaikum Warahmatullahi Wabarakatuh.

Pertama dan paling utama saya mengucapkan alhamdulillah atas kehadiran Allah SWT, yang selalu memberikan nikmat yang tak terhingga kepada saya hingga detik ini. Skripsi ini saya persembahkan kepada orang tua dan keluarga saya, sebagai tanda bahwa segala perjuangan orang tua dan keluarga saya tidaklah sia-sia hingga saya berada di titik ini. Skripsi ini juga merupakan bentuk dedikasi saya kepada almarhumah ibu saya yang belum sempat saya berikan sedikit kebahagiaan untuk melihat satu dari ketiga anaknya memiliki gelar akademis. Doa yang selalu mereka panjatkan kepada-Nya selalu menyertai segala perjalanan hidup saya selama ini. Terima kasih kepada BATAN Yogyakarta yang telah memberikan kesempatan untuk saya belajar bersama orang-orang hebat selama beberapa bulan di sana. Walaupun saat penelitian berlangsung banyak terkendala satu dan lain hal, saya tetap bersyukur karena dapat berpartisipasi dalam penelitian yang dilakukan bersama teman-teman saya yang lain. Ucapan terima kasih saja tidak akan cukup untuk diberikan kepada semua orang baik yang telah membantu saya pada saat masa perkuliahan hingga penulisan skripsi ini. *Last but not least, i wanna thank me. I wanna thank me for believing in me. I wanna thank me for doing all this hard work.*

Wassalamu'alaikum Warahmatullahi Wabarakatu.

## KATA PENGANTAR



Assalamu'alaikum Warahmatullahi Wabarakatuh.

Puji syukur atas kehadiran Allah SWT karena dengan rahmat, karunia, dan hidayah-Nya, sehingga penulis dapat melaksanakan dan menyelesaikan skripsi ini dengan baik untuk memenuhi salah satu syarat mencapai gelar Sarjana Sains (S.Si.) Program Studi Ilmu Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Islam Indonesia.

Selama proses penyusunan laporan ini, tidak terlepas dari bantuan, kerjasama, dan dorongan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, dengan penuh rasa hormat, penulis mengucapkan terima kasih yang tak terhingga kepada :

1. Allah SWT yang telah memberikan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dan penyusunan laporan dengan lancar.
2. Prof. Fathul Wahid, Ph.D., selaku Rektor Universitas Islam Indonesia.
3. Prof. Riyanto S.Pd., M.Si., Ph.D., selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia
4. Prof. Dr. Is Fatimah, S.Si., M.Si., selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia.
5. Dr. Dwiarto Rubiyanto, S.Si., M.Si., selaku Ketua Program Studi S1 Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia.
6. Dr. rer.nat. Ir. Agus Taftazani, selaku pembimbing 1 yang telah memberikan bimbingan dan arahan serta motivasi selama penyusunan proposal penelitian dan laporan skripsi.
7. Erlin Purwita Sari, S.Si., M.Sc., selaku pembimbing 2 yang telah banyak meluangkan waktu untuk membimbing dan mengarahkan penulis selama melakukan penelitian dan penulisan laporan skripsi.

8. Orang tua, kakak, adik, dan keluarga besar yang telah memberikan dukungan dan doa atas kelancaran dalam pembuatan laporan ini.
9. Wahyu Krisdayanti, Jannatul Firdaus, Amy Nur Safitri, dan Tasha Henrizky serta seluruh pihak yang telah membantu dalam proses penelitian dan pembuatan laporan skripsi.

Demikian laporan ini disusun, penulis menyadari bahwa pada penyusunan laporan ini masih banyak kekurangan dan jauh dari kata sempurna, hal ini disebabkan akan terbatasnya pengetahuan dan kemampuan penulis. Oleh karena itu, penulis sangat mengharapkan kritik dan saran yang bersifat membangun demi kebaikan dan kesempurnaan laporan untuk ke depannya. Semoga laporan skripsi ini bermanfaat dan dapat memberi tambahan ilmu khususnya bagi penulis, institusi pendidikan, dan masyarakat luas.

Wassalamu'alaikum Warahmatullahi Wabarakatu.

Yogyakarta,

2022

Penulis

# SINTESIS PROTOTIPE PRODUK ZIRKONIL KLORIDA LOKAL DERAJAT INDUSTRI

## INTISARI

Melinda Ristiyani

NIM 17612093

Sintesis zirkonil klorida (ZOC) telah dilakukan dengan bahan baku natrium zirkonat ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) dan HCl. Dalam dunia industri, ZOC dapat digunakan sebagai umpan untuk pembuatan garam zirkonium lainnya. Tujuan yang ingin dicapai dalam penelitian ini yaitu dapat melakukan sintesis dan karakterisasi ZOC menggunakan bahan baku pasir zirkon dari hasil *tailing* tambang PT Timah Bangka Belitung. Selanjutnya dapat mengetahui pengaruh variasi rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  terhadap volume HCl, konsentrasi HCl, waktu reaksi, dan temperatur. Penelitian ini diawali dengan *alkali fusion* yaitu peleburan NaOH dengan pasir zirkon menggunakan *furnace* yang dilanjutkan proses pelindian air dengan perbandingan massa padatan hasil leburan terhadap volume air yaitu 1:30, sehingga didapatkan  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Sintesis ZOC dilakukan dengan variasi rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  terhadap volume HCl, konsentrasi HCl, waktu reaksi, dan temperatur. Hasil sintesis ZOC kemudian dianalisis menggunakan instrumen *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), *X-Ray Diffraction* (XRD), dan *X-Ray Fluorescence* (XRF), yang mana didapatkan kristal  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (ZOC). Hasil sintesis paling optimum berada pada variasi rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  terhadap HCl yaitu 1:6, dengan penggunaan konsentrasi HCl 3 N dalam waktu reaksi 120 menit dan dilakukan pada temperatur 90 °C.

Kata kunci: zirkonil klorida, ZOC,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

# SINTESIS PROTOTIPE PRODUK ZIRKONIL KLORIDA LOKAL DERAJAT INDUSTRI

## ABSTRACT

Melinda Ristiyani

NIM 17612093

*The synthesis of zirconyl chloride (ZOC) has been carried out with sodium zirconate ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) as raw material and HCl. In industry, ZOC can be used as a feed of another zirconium salts. The aim of this research is to be able to synthesize and characterize ZOC using zircon sand from the tin mine tailings of PT Timah Bangka Belitung. Furthermore, to determine the effect of variation of the mass ratio of  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  to HCl, concentration of HCl, reaction time, and temperature. This research began with an alkali fusion that means melting process of NaOH and zircon sand in furnace, then the water leaching process was continued with ratio of solid mass to water volume at 1:30, the result was  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Synthesis of ZOC was carried out by variation the mass ratio of  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  to the volume of HCl, HCl concentrations, reaction time, and temperature. The results of ZOC was analyzed by Fourier Transform Infra Red (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), dan X-Ray Fluorescence (XRF), that product was obtained of crystal  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (ZOC). The most optimum synthesis results were in the variation of the mass ratio of  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  to HCl was 1:6, with concentration of HCl 3 N in a reaction time of 120 minutes, at temperature 90 °C.*

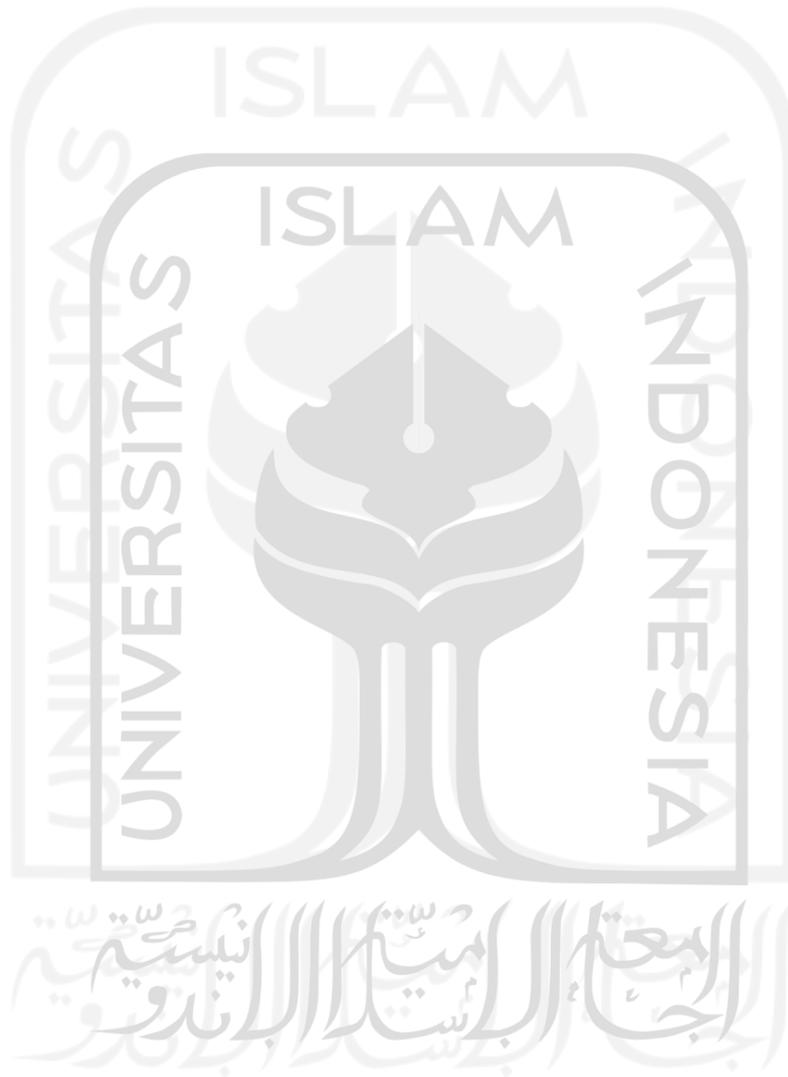
*Keywords: zirconyl chloride, ZOC,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$*

## DAFTAR ISI

SAMPUL.....	i
HALAMAN PENGESAHAN .....	ii
PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN.....	iii
HALAMAN PERSEMBAHAN.....	iv
KATA PENGANTAR .....	v
INTISARI.....	vii
<i>ABSTRACT</i> .....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL .....	xiii
BAB I.....	1
PENDAHULUAN .....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Manfaat Penelitian.....	5
BAB II.....	6
TINJAUAN PUSTAKA.....	6
BAB III.....	8
DASAR TEORI.....	8
3.1 Pasir Zirkon.....	8
3.2 Zirkonium (Zr).....	9
3.3 Zirkonil Klorida (ZOC).....	9
3.4 Proses Peleburan Pasir Zirkon.....	10
3.5 Proses Pelindian.....	11
3.6 Proses Evaporasi dan Kristalisasi .....	11
3.7 Proses Filtrasi .....	11
3.8 <i>Fourier Transform Infra Red (FTIR)</i> .....	12

3.9	<i>X-Ray Diffraction (XRD)</i> .....	13
3.10	<i>X-Ray Fluorecence (XRF)</i> .....	15
BAB IV .....		17
METODE PENELITIAN.....		17
4.1	Alat.....	17
4.2	Bahan .....	17
4.3	Cara Kerja .....	17
4.3.1	Pembuatan Zirkonil Klorida ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ).....	18
4.3.2	Variasi Rasio Massa Natrium Zirkonat terhadap Volume HCl.....	20
4.3.3	Variasi Konsentrasi HCl .....	21
4.3.4	Variasi Temperatur .....	21
4.3.5	Variasi Waktu Reaksi .....	21
4.4	Skema Penelitian .....	22
BAB V.....		23
HASIL DAN PEMBAHASAN .....		23
5.1	Preparasi Natrium Zirkonat.....	23
5.2	Sintesis Zirkonil Klorida (ZOC).....	26
5.2.1	Variasi Rasio Massa Natrium Zirkonat ( $Na_2ZrO_3$ ) terhadap Volume Asam Klorida (HCl) .....	26
5.2.2	Variasi Konsentrasi HCl .....	28
5.2.3	Variasi Temperatur .....	29
5.2.4	Variasi Waktu Reaksi .....	30
5.3	Karakterisasi ZOC .....	31
5.3.1	Karakterisasi Zirkonil Klorida Menggunakan <i>Fourier Transform Infra Red (FTIR)</i> .....	32
5.3.2	Karakterisasi Zirkonil Klorida dengan <i>X-Ray Diffraction (XRD)</i> .....	33
5.3.3	Karakterisasi Zirkonil Klorida dengan <i>X-Ray Fluorecence (XRF)</i> .....	35
BAB VI .....		38
KESIMPULAN .....		38
DAFTAR PUSTAKA .....		39
DAFTAR LAMPIRAN.....		42

Lampiran 1. Perhitungan variasi massa $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .....	42
Lampiran 2. Perhitungan pengenceran konsentrasi HCl.....	42
Lampiran 3. Perhitungan pengenceran variasi HCl.....	43
Lampiran 4. Foto kegiatan penelitian .....	44

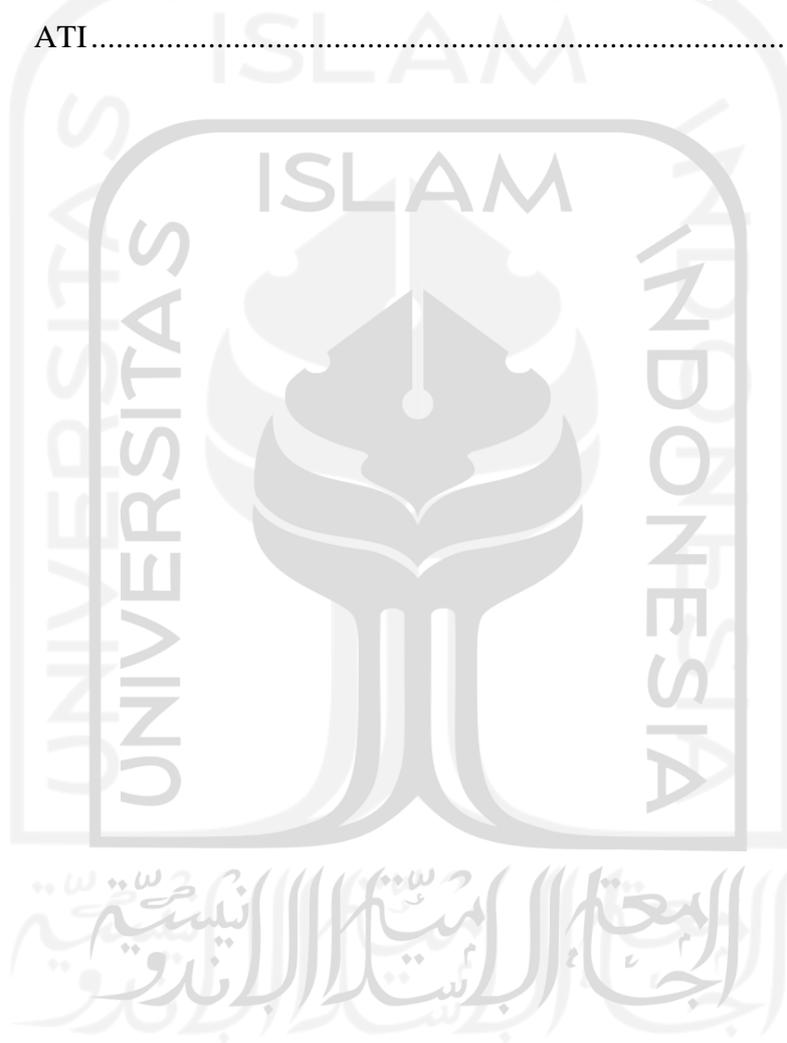


## DAFTAR GAMBAR

Gambar 3.1. Pasir Zirkon .....	7
Gambar 3.2. Zirkonil Klorida .....	9
Gambar 3.3. <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR).....	12
Gambar 3.4. <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	13
Gambar 3.5. <i>X-Ray Fluorecence</i> (XRF) .....	15
Gambar 4.1. Diagram alir pembuatan bahan baku pasir zirkon .....	17
Gambar 4.2. Diagram alir pembuatan bahan baku $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ .....	18
Gambar 5.1. Tungku peleburan atau <i>furnace</i> .....	23
Gambar 5.2. Tangki reaktor pelindian air .....	24
Gambar 5.3. Grafik hubungan antara rasio massa $Na_2ZrO_3$ dan volume HCl dengan konsentrasi Zr.....	27
Gambar 5.4. Grafik hubungan antara konsentrasi HCl optimum terhadap konsentrasi Zr dalam ZOC dengan instrumen XRF Ortec .....	28
Gambar 5.5. Hubungan antara variasi temperatur terhadap konsentrasi Zr dalam ZOC dengan XRF Ortec .....	29
Gambar 5.6. Hubungan antara waktu reaksi dengan konsentrasi Zr dalam ZOC dengan XRF Ortec.....	29
Gambar 5.7. Spektra FTIR dari ZOC hasil sintesis dan ZOC E-Merck komersil .	33
Gambar 5.8. Pola Difraksi ZOC hasil sintesis dan ZOC E-Merck komersil .....	33
Gambar 5.9. Data ICDD PDF Number 00-001-0024 .....	35

## DAFTAR TABEL

Tabel 5.1. Bahan dan kondisi proses sintesis ZOC variasi rasio massa $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ dan volume HCl.....	25
Tabel 5.2. Perbandingan hasil XRF sampel ZOC optimum dengan ZOC Standar ATI.....	35



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Pasir zirkon ( $ZrSiO_4$ ) telah lama dikenal keberadaannya di Indonesia, terutama di perairan Bangka Belitung sebagai alluvial bersama pasir timah dan mineral ikutan lainnya. Di Pulau Kalimantan pun terdapat pasir zirkon, terutama di aliran sungai yang mengikuti penyebaran endapan alluvial emas dan rawa-rawa (Suseno, 2015). Peraturan Menteri Energi dan Sumber Daya Mineral (ESDM) Nomor 25 Tahun 2018 Pasal 18 Ayat (6), mewajibkan bagi para pemegang izin usaha pertambangan (IUP) timah untuk melakukan pengolahan dan/atau pemurnian dari produk samping atau sisa pengolahan tambang mineral timah seperti konsentrat zirkon, ilmenit, rutil, monasit, dan senotim menjadi bahan kimia zirkon, spon zirkon, zirkonia, logam zirkon, dan hafnium. Keberadaan mineral zirkon ( $ZrSiO_4$ ) di alam kebanyakan berasosiasi dengan beberapa mineral berharga seperti monasit, senotim, dan ilmenit (Herry Poernomo *et al.*, 2016).

Mineral zirkon ( $ZrSiO_4$ ) yang keberadaannya berasal dari pertambangan pasir di Kalimantan, maupun *tailing* dari pertambangan timah di Bangka Belitung ini dapat dimanfaatkan dalam industri nuklir yaitu sebagai bahan pembuatan kelongsong bahan bakar reaktor nuklir (Nielsen, 2005). Hal ini dikarenakan zirkonium memiliki sifat yang tahan terhadap korosi, tahan terhadap kerusakan radiasi, tahan pada temperatur tinggi, memiliki kekerasan yang tinggi, dan memiliki penampang serapan neutron yang rendah yaitu sekitar 0,18 barn ( $1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$ ) (Benedict *et al.*, 1981). Pada industri non-nuklir, zirkonium digunakan sebagai bahan baku dalam proses industri keramik, peralatan kedokteran, pesawat terbang, dan lain sebagainya.

Mineral zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) yang berasal dari Pulau Bangka memiliki kadar unsur Zr sekitar 40% dengan beberapa pengotor seperti: (Hf = 1,39%, Si = 20,75%, dan Sn = 1,27%). Saat dipakai sebagai bahan dalam reaktor nuklir, bahan tersebut harus bersih dari pengotornya terutama unsur hafnium (Hf). Dimana batas maksimum unsur Hf yang dapat dipakai adalah 100 ppm, hal ini dikarenakan hafnium memiliki serapan neutron yang tinggi yaitu dapat mencapai 600 kali serapan neutron dari zirkonium (Biyantoro *et al.*, 2017).

Unsur zirkonium dan hafnium adalah unsur-unsur yang terletak di golongan IV pada tabel periodik unsur. Kedua unsur tersebut memiliki kesamaan sifat kimia, yang mana hal ini menyebabkan kesulitan pada proses pemisahannya. Pemisahan zirkonium dan hafnium dapat dilakukan dengan proses ekstraksi cair-cair dengan mengubah logam-logam tersebut menjadi senyawa kompleks yang dapat larut dalam fasa organik. Salah satu pelarut yang sering digunakan adalah tri butil fosfat (TBP) (Tuning *et al.*, 2016).

Zirkonil klorida (ZOC) dengan rumus molekul  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  merupakan suatu padatan berwarna putih dengan struktur tetragonal, memiliki berat jenis  $1,91 \text{ g cm}^{-3}$ , berat molekul  $322,25 \text{ g mol}^{-1}$ , titik lebur  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , dapat larut dalam air, larutan asam, alkohol, eter, dan tidak mudah terbakar. ZOC dapat diaplikasikan sebagai prekursor untuk pembuatan garam zirkonium lainnya, aplikasi dalam proses pewarnaan tekstil, proses pembuatan keramik, alat-alat elektronik, *antiperespirant*, pelapisan pigmen  $\text{TiO}_2$ , dan pembuatan lapisan *thin film*  $\text{ZrO}_2$  (Susilo, 2017).

ZOC dapat digunakan sebagai prekursor untuk membuat produk zirkonium yang lainnya. Dapat juga dikatakan bahwa ZOC merupakan produk antara pada pengolahan pasir zirkon. Dalam industri nuklir, ZOC dapat digunakan sebagai umpan untuk proses pembuatan *zirconium basic sulphate* (ZBS) dengan penambahan larutan asam sulfat ke dalam larutan ZOC. Dengan penambahan amonium hidroksida ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) dalam larutan ZOC, dapat diperoleh zirkonium hidroksida ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ). Pada proses pembuatan zirkonil nitrat ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ), digunakan bahan dasar ZOC serta

asam nitrat ( $\text{HNO}_3$ ). ZOC juga dapat digunakan sebagai bahan untuk proses pemisahan Zr-Hf dengan menggunakan metode ekstraksi cair-cair (Handini *et al.*, 2012; Setiawan & Suciati, 2017). ZOC dapat dibuat dalam bentuk prototipe, yaitu sebuah produk ZOC contoh yang akan dibandingkan dengan ZOC standar industri. Jika hasilnya sudah memenuhi standar industri, maka prototipe ini akan dapat dikembangkan di dalam skala industri untuk ke depannya.

Proses sintesis zirkonil klorida ini dilakukan dengan melebur mineral zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ), dan dilanjutkan pelindian menggunakan air sehingga didapatkan natrium zirkonat ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ). Natrium zirkonat yang telah didapatkan kemudian dilindi kembali menggunakan larutan asam klorida ( $\text{HCl}$ ) hingga didapatkan larutan ZOC. Dilanjutkan dengan proses pemekatan dan kristalisasi larutan ZOC, hingga diperolehnya padatan ZOC dan dipisahkan dengan cara penyaringan. Hasil sintesis berupa kristal ZOC, yang dikarakterisasi menggunakan instrumen seperti *X-Ray Fluorescence* (XRF), *X-Ray Diffraction* (XRD), dan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) (Supriadi *et al.*, 2015).

## 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas, dapat dirumuskan permasalahan penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana proses sintesis dan karakterisasi ZOC dengan bahan baku pasir zirkon dari hasil *tailing* tambang timah di Bangka Belitung?
2. Bagaimana pengaruh variasi rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  terhadap volume  $\text{HCl}$ , konsentrasi  $\text{HCl}$ , waktu reaksi, dan temperatur?

## 1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan permasalahan di atas, dapat diketahui tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

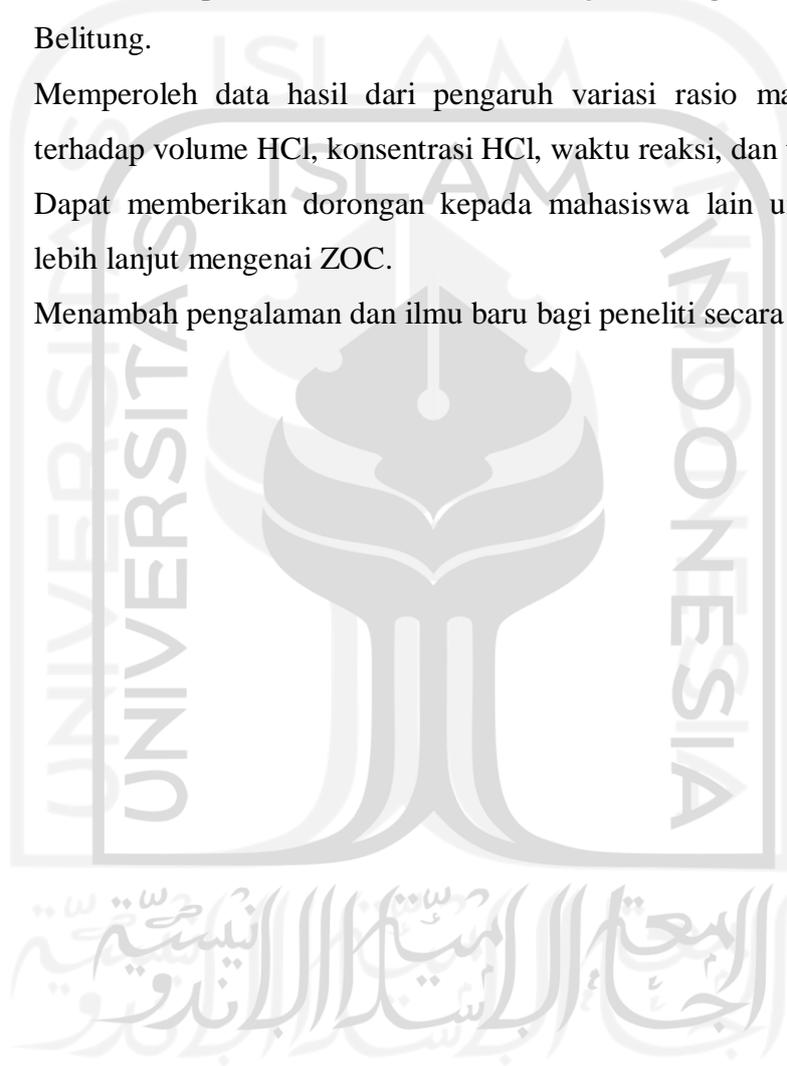
1. Melakukan sintesis dan karakterisasi ZOC dengan bahan baku pasir zirkon dari hasil *tailing* tambang timah di Bangka Belitung.
2. Mengetahui pengaruh variasi rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  terhadap volume HCl, konsentrasi HCl, waktu reaksi, dan temperatur.



#### 1.4 Manfaat Penelitian

Berdasarkan uraian tujuan penelitian di atas, dapat diketahui manfaat yang diperoleh dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Dapat mengetahui proses sintesis dan hasil karakterisasi ZOC dengan bahan baku pasir zirkon dari hasil *tailing* tambang timah di Bangka Belitung.
2. Memperoleh data hasil dari pengaruh variasi rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  terhadap volume HCl, konsentrasi HCl, waktu reaksi, dan temperatur.
3. Dapat memberikan dorongan kepada mahasiswa lain untuk meneliti lebih lanjut mengenai ZOC.
4. Menambah pengalaman dan ilmu baru bagi peneliti secara langsung.



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Indonesia merupakan salah satu penghasil pasir zirkon dengan kontribusi sebesar 4% di dunia, yang mana pasir zirkon belum dimanfaatkan secara maksimal (Suseno, 2015). Pulau Kalimantan dan Bangka Belitung merupakan deposit pasir zirkon yang berpotensi untuk dilakukannya proses eksplorasi dan produksi. Pasir zirkon di Kalimantan Tengah biasanya dihasilkan dari sisa penambang emas ataupun hasil dari penambang pasir zirkon, dimana cadangan pasir zirkon di daerah tersebut sekitar 5.410.484.720 ton (Sudarto *et al.*, 2008). Sedangkan data di kepulauan Bangka Belitung, tepatnya di Bangka Tengah memiliki kandungan pasir zirkon sebesar 34.686 ton (Muksin *et al.*, 2014).

Menurut (Setyadi & Endang, 2014), zirkonium merupakan bahan yang sangat strategis digunakan dalam industri nuklir maupun non-nuklir. Pada industri nuklir, zirkonium dalam bentuk logam padatan (*zircaloy*) dapat digunakan sebagai kelongsong bahan bakar Pembangkit Listrik Tenaga Nuklir (PLTN). Untuk mendapatkan zirkonium berderajat nuklir, harus dilakukan pemurnian zirkonium (Zr) dari kandungan hafnium (Hf)-nya. Syarat kandungan hafnium di dalam zirkonium adalah  $Hf < 100$  ppm, hal ini dikarenakan hafnium memiliki serapan neutron yang tinggi yaitu dapat mencapai 600 kali serapan neutron dari zirkonium.

Kemudian menurut (Purwani & Muzakky, 2019), ekstraksi untuk memurnikan Zirkon (Zr) dari kandungan Hafnium (Hf) kondisi terbaiknya pada solvent ekstraksi adalah dalam keadaan sistem asam nitrat, hal ini dikarenakan adanya perpindahan massa  $Zr^{4+}$  dalam fase organik yang dipengaruhi oleh adanya beberapa senyawa lain seperti  $ZrOH^{3+}$  dan  $Zr_3(OH)_8^{4+}$  dalam kondisi asam nitrat.

Penelitian yang telah dilakukan oleh (Supriadi *et al.*, 2015), menyatakan bahwa proses pembuatan ZOC dilakukan dengan beberapa tahapan yaitu peleburan pasir zirkon dengan NaOH, kemudian proses pelindian air, pelindian dengan pelarut HCl, hingga proses pemekatan dan kristalisasi larutan.

Liu *et al.*, 2014 dalam penelitiannya tentang sintesis ZOC menerangkan bahwa dalam proses pelindian air (*water leaching*) pertama dan kedua,  $\text{Na}^{2+}$  dari  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  akan hilang dari *interlayer* dan pada *host layer* akan hilang pada pelindihan ketiga. Hasil pelindian air yaitu senyawa  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  yang akan direaksikan dengan HCl dengan perbedaan nilai pH yang digunakan. Variasi pH yang digunakan adalah pH 1, 3, dan 7, yang menghasilkan produk  $\text{ZrOCl}_2$  dan  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  setelah direaksikan dengan HCl. Kemudian pH = 3 dipilih sebagai pH yang sesuai dalam penelitian ini dikarenakan saat proses transisi  $\text{Na}^+$  perlu dihilangkan dan pembentukan  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  diminimalkan untuk mengurangi waktu penyaringan dan menjaga sampel tetap stabil.

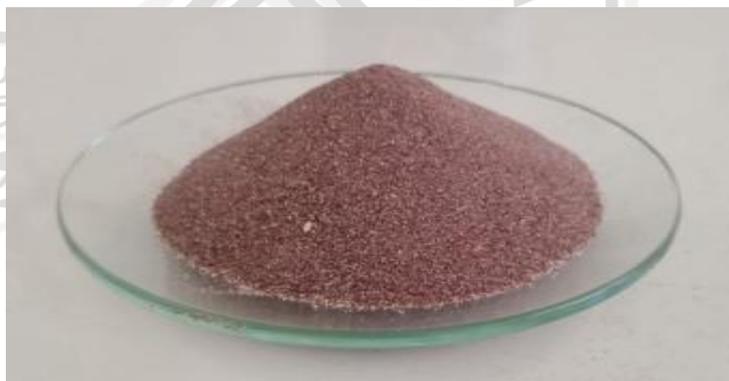
Penelitian yang dilakukan oleh Sari *et al.*, 2021 mengenai sintesis ZOC menggunakan bahan baku mineral berharga dari hasil *tailing* tambang emas. Proses yang mengawali sintesis ZOC yaitu proses fusi alkali menggunakan NaOH dan dilanjutkan dengan pelindihan air hingga didapatkan umpan untuk sintesis. Sintesis ZOC dilakukan Hasil leburan dengan perbandingan massa padatan terhadap HCl yaitu 1:20, konsentrasi HCl 4 N, dan temperatur 60 °C selama 1,5 jam. Lalu larutan hasil reaksi dikristalisasi untuk mendapatkan padatan ZOC tanpa melalui proses sentrifugasi. Digunakan spektrometer FTIR, XRD, dan XRF untuk menginterpretasi senyawa produk. Hasil sintesis yang teridentifikasi yaitu  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (ZOC) dengan kandungan  $\text{ThO}_2$  dan  $\text{U}_3\text{O}_8$  0%, dapat dikatakan bahwa produk tersebut bebas TENORM (*Technologically Enhanced Naturally Occuring Radioactive Materials*). Dengan % pemulihan Zr adalah sebesar 85,94%.

## BAB III DASAR TEORI

### 3.1 Pasir Zirkon

Pasir zirkon merupakan suatu bahan yang memiliki peran yang sangat strategis, dimana dapat ditemukan dalam bentuk mineral akibat adanya pembekuan magma yang kaya akan silika seperti, granit, *pegmatite*, dan *nephile syenite*. Juga di dalam pasir zirkon ditemukan berbagai mineral berat lainnya seperti ilmenit, rutil, monasit, *lecuxene*, dan garnet yang kandungan utamanya yaitu besi dan titanium. Biasanya zirkon merupakan hasil samping dari pertambangan dan pemrosesan mineral berat, sehingga tidak terdapat pertambangan yang dilakukan khusus untuk mendapatkan zirkon (Kwela, 2006).

Pasir zirkon mempunyai beberapa sifat fisika seperti tahan korosi, stabil pada temperatur tinggi, tidak larut dalam air namun dapat larut dalam asam, serta dapat mengendap dalam basa. Zirkon memiliki kekerasan 6,5-7,5 MPa, berat jenis 4,-5,8 g cm<sup>-3</sup>, indeks refraksi 1,92-2,19, dan titik lebur 2500 °C (Setiawan, 2007).



**Gambar 3.1.** Pasir Zirkon

Pengolahan pasir zirkon diawali dengan proses fisis antara lain sortir hasil pertambangan mineral zirkon, *upgrading*, benefisasi, dan dilanjutkan dengan pemurnian secara kimiawi. Pemurnian kimiawi diawali dari proses peleburan pasir zirkon yang dilanjutkan pelindian menggunakan air, diteruskan pelindian menggunakan asam, filtrasi, dan pengeringan.

### 3.2 Zirkonium (Zr)

Zirkonium merupakan material yang banyak digunakan dalam pembuatan kelongsong bahan bakar reaktor nuklir, terutama dalam bentuk *zircaloy* (Nielsen, 2005). Hal ini dikarenakan zirkonium memiliki penampang serapan neutron yang rendah, sekitar 0,18 barn ( $1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$ ), dengan sifat kekerasan yang tinggi, dan tahan terhadap kerusakan radiasi sehingga dapat berpotensi menggantikan fungsi silikon dalam SiC (Setyadji & Sulistyono, 2013)

Zirkonium memiliki nomor atom 40, nomor massa 91,224 dan densitas  $(6,490 \pm 0,001) \text{ g cm}^{-3}$ . Zirkonium merupakan logam kuat, dapat ditempa, berwarna putih keabu-abuan dan berkilau. Dalam bentuk bubuk, zirkonium merupakan material yang mudah terbakar. Namun dapat bertahan terhadap korosi kecuali oleh asam klorida dan asam sulfat. Zirkonium akan meleleh pada temperatur  $(1855 \pm 15) \text{ }^\circ\text{C}$  dan mendidih pada temperatur  $3577 \text{ }^\circ\text{C}$  (Rapperpart, 1955).

### 3.3 Zirkonil Klorida (ZOC)

Zirkonil klorida (ZOC) dengan rumus molekul  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  memiliki berat molekul  $322,251 \text{ g mol}^{-1}$ , dapat mendidih pada temperatur  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ , meleleh pada temperatur  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , dan densitas sebesar  $1,91 \text{ g cm}^{-3}$ . Produk ZOC dalam bentuk padatan berwarna putih disajikan pada Gambar 3.2. ZOC ini dapat digunakan dalam berbagai industri, seperti pencelupan tekstil, industri minyak, *antiperspirant*, pelapisan pigmen  $\text{TiO}_2$ , pelarut basa,

dan pengering cat. ZOC juga dapat diaplikasikan dalam pembuatan keramik, alat elektronik, dan teknologi nano material (Yuliati *et al.*, 2012).



**Gambar 3.2.** Zirkonil Klorida

### 3.4 Proses Peleburan Pasir Zirkon

Zirkon merupakan salah satu senyawa yang paling stabil baik secara kimia maupun fisika. Oleh karena itu proses dekomposisi zirkon menjadi  $ZrO_2$  dan  $SiO_2$  pada tekanan atmosfer 1 atm berada pada suhu di atas  $1690^\circ C$ , sehingga perlu penggunaan katalis untuk menurunkan suhu dekomposisi tersebut (Abdelkader *et al.*, 2008). Peleburan pasir zirkon menggunakan basa atau yang disebut dengan *alkali fusion* ini dinilai efektif dalam ekstraksi komponen bernilai dari mineral yang berikatan dengan silikat dan dapat menurunkan suhu dekomposisi zirkon. Hal itu disebabkan saat proses *alkali fusion* berlangsung, ikatan kuat dalam komponen  $SiO_2$  di dalam mineral zirkon akan terlepas. Pemisahan fisika ataupun dilarutkan ke dalam pelarut yang umum tidak dapat memisahkan ikatan kuat tersebut. Dengan bantuan basa dan penggunaan suhu yang tinggi, nantinya ikatan  $SiO_2$  dapat terlepas dari mineral zirkon dan berikatan dengan basa. Sehingga akan diperoleh suatu senyawa yang lebih mudah untuk dilarutkan setelah terlepasnya ikatan tersebut (Sulistiyono & Sajuti, 1996).

### 3.5 Proses Pelindian

Pelindian atau *leaching* adalah suatu proses pemisahan zat terlarut dari padatannya dengan menggunakan pelarut tertentu. Menurut (Sajima, 2018) terdapat beberapa faktor yang dapat mempengaruhi proses pelindian, seperti:

1. Ukuran partikel, semakin besar ukuran partikel maka semakin lama kontak dengan cairan yang akan mendifusinya.
2. Pengadukan, semakin cepat proses pengadukan maka akan semakin meningkatkan kecepatan pelarutan.
3. Temperatur, jika temperatur dinaikkan maka laju reaksi akan bertambah cepat.

### 3.6 Proses Evaporasi dan Kristalisasi

Evaporasi terjadi ketika suatu larutan dipanaskan dan kadar air dalam larutan tersebut mengalami penurunan. Hal ini dikarenakan air akan mengalami penguapan sehingga menghasilkan larutan yang jenuh. Saat larutan jenuh tersebut didinginkan maka akan menjadi padatan kristal, yang mana proses ini dinamakan dengan kristalisasi. Salah satu teknik kristalisasi yaitu padat-cair yang penting karena dapat menghasilkan produk dengan kemurnian tinggi (Giulietti *et al.*, 2010).

### 3.7 Proses Filtrasi

Filtrasi merupakan suatu proses pemisahan campuran antara padatan dan cairan dengan melewatkannya melalui medium penyaring. Dalam dunia industri banyak digunakan proses filtrasi seperti pada pemurnian air minum, pemisahan kristal-kristal garam dari cairan induknya, dan pembuatan kertas (Oxtoby, 2016).

Terdapat berbagai macam metode filtrasi yaitu metode filtrasi dengan gravitasi, dengan penyaringan Buchner, dan filtrasi vakum. Metode filtrasi menggunakan penyaring Buchner ini dapat digunakan untuk mempercepat

proses penyaringan dan filtrat yang dihasilkan lebih jernih. Pada metode penyaringan dengan Buchner ini digunakan corong Buchner, kertas saring, dan pompa vakum (Prastyo & Rahayoe, 2018).

### 3.8 *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

*Fourier Transform Infra Red (FTIR)* merupakan teknik yang digunakan untuk mendapatkan spektrum dari absorbansi emisi fotokonduktivitas atau *Raman Scattering*, dari sampel padat, cair, maupun gas. Karakterisasi dengan menggunakan FTIR bertujuan untuk mengetahui jenis-jenis vibrasi antar atom, menganalisis senyawa organik dan anorganik, serta analisa kualitatif dan kuantitatif dengan melihat hasil transmitansi senyawa pada bilangan gelombang tertentu (Hindrayawati dan Mujiyati, 2010). Pengukuran pada FTIR ini dilakukan pada daerah cahaya inframerah tengah yaitu pada panjang gelombang 2,5-50  $\mu\text{m}$  atau pada bilangan gelombang 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  (Dachriyanus, 2004).

Prinsip kerja FTIR yaitu dimana sumber sinar inframerah akan melewati celah untuk ke sampel, celah tersebut berfungsi untuk mengontrol jumlah energi yang disampaikan kepada sampel. Kemudian beberapa sinar inframerah akan diserap oleh sampel dan yang lainnya ditransmisikan melalui permukaan sampel, sehingga sinar inframerah lolos ke detektor dan sinyal yang terukur kemudian dikirim ke komputer (pengolah data). Lalu akan dihasilkan sebuah grafik antara transmitansi (%) vs bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Thermo, 2001). Persen transmitansi sendiri merupakan banyaknya frekuensi yang tidak terserap oleh senyawa, yang mana jika persen transmitansi 100 berarti tidak ada frekuensi IR yang diserap oleh senyawa tersebut. Namun hal itu tidak pernah terjadi, pasti selalu ada sedikit dari frekuensi yang diserap dan memberikan suatu transmitansi. Serapan yang tinggi menginformasikan mengenai ikatan dalam senyawa pada sampel. Gambar instrumen FTIR dapat dilihat pada Gambar 3.3.



**Gambar 3.3.** *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

### **3.9 X-Ray Diffraction (XRD)**

*X-Ray Diffraction (XRD)* merupakan salah satu metode karakterisasi material yang sering digunakan hingga sekarang. Teknik ini digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material dengan cara menentukan parameter struktur kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel (Ratnasari, 2009).

Prinsip kerja XRD yaitu jika seberkas sinar-X ditembakkan pada sampel padatan kristalin, maka bidang kristal ini akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak kisi dalam kristal (yang memenuhi Hukum Bragg). Kemudian sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor, detektor kemudian mencatat puncak intensitas yang bersesuaian dengan orde pembiasan (orde- $n$ ) yang digunakan. Lalu akan ditampilkan dalam bentuk grafik yang disebut grafik difraktogram yang merupakan grafik antara intensitas ( $cps$ ) dengan  $2\theta$  (Ratnasari, 2009). Gambar instrumen XRD dapat dilihat pada Gambar 3.4.



**Gambar 3.4.** *X-Ray Diffraction (XRD)*

Hukum Bragg adalah rumusan matematis dari proses difraksi yang terjadi sebagai akibat interaksi antara sinar-X yang dipantulkan oleh material. Pemantulan tersebut terjadi tanpa adanya kehilangan energi hingga terjadinya pantulan elastis. Bragg menjelaskan bahwa bidang yang berisi atom-atom di dalam suatu kristal akan memantulkan radiasi dengan cara yang sama seperti pemantulan cahaya di bidang cermin. Rumus hukum Bragg (Setiabudi *et al.*, 2012):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Keterangan:

$n$  = Orde Reaksi

$\lambda$  = Panjang Sinar – X

$d$  = Jarak kisi

$\theta$  = Sudut difraksi

Komponen utama yang terdapat dalam XRD yaitu tabung elektron, monokromator, filter, *sample holder*, detektor, dan *software* analisa. Tabung elektron digunakan sebagai tempat pembentukan elektron untuk menumbuk plat logam sehingga menghasilkan sinar-X. Kemudian monokromator yaitu komponen yang berfungsi mengubah berkas

polikromatik menjadi berkas monokromatik. Untuk menyaring sebagian berkas cahaya yang tidak dibutuhkan dan dapat mengganggu proses analisis data maka diperlukan komponen filter. Selanjutnya tempat peletakan sampel disebut dengan *sample holder*, dimana sampel dapat diletakkan dalam berbagai orientasi untuk mendapatkan sudut difraksi. Berkas cahaya yang telah terdifraksi pada sudut-sudut tertentu dengan intensitasnya masing-masing akan terdeteksi oleh detektor dan terekam pada pita. Rekaman pada pita kemudian diterjemahkan oleh *software* jenis pertama menjadi nilai sudut  $2\theta$  dan diubah menjadi pola difraktogram sesuai intensitas yang terdeteksi pada detektor. Sedangkan *software* jenis kedua yaitu menginterpretasikan sudut  $2\theta$  hingga diketahui Indeks Miller dan nilai parameter kisi serta jarak antar kisi (*d-spacing*) hingga diketahui struktur kristal sampel (Setiabudi *et al.*, 2012).

### 3.10 *X-Ray Fluorescence (XRF)*

*X-Ray Fluorescence (XRF)* merupakan suatu metode analisis berdasarkan pengukuran tenaga dan intensitas sinar-X suatu unsur di dalam cuplikan hasil eksitasi sumber radioisotop dan dapat digunakan dalam pengukuran sampel secara kualitatif maupun kuantitatif. Analisis secara kualitatif yaitu menganalisa unsur-unsur berdasarkan energi sinar-X yang dipancarkan masing-masing unsur spesifik dan membentuk material. Sedangkan analisis kuantitatif yaitu menentukan konsentrasi unsur berdasarkan intensitas sinar-X yang dipancarkan kembali setelah material ditembaki sinar-X berenergi tinggi. Metode ini tidak merusak sampel yang dianalisis, baik dalam segi fisika maupun kimiawi. Sehingga sampel dapat digunakan untuk analisis selanjutnya (Taftazani, 2013).

Analisis menggunakan XRF dilakukan berdasarkan identifikasi dan pencacahan karakteristik sinar-X yang terjadi efekfotolistrik. Efekfotolistrik terjadi akibat elektron dalam atom sampel terkena berkas berenergi tinggi (radiasi gamma, sinar-X) dari pada energi ikat elektron dalam orbit K, L,

dan M atom sampel, maka elektron atom sampel akan keluar dari orbitnya. Oleh karena itu akan mengalami kekosongan elektron, yang mana dapat diisi oleh elektron dari orbital lebih luar dan diikuti pelepasan energi berupa sinar-X. Sinar-X yang dihasilkan ini akan ditangkap oleh detektor semi konduktor silikon litium (SiLi) dan dianalisis kandungan unsur dalam sampel tersebut. Instrumen XRF dapat dilihat pada Gambar 3.5.



**Gambar 3.5.** *X-Ray Fluorecence (XRF)*

## **BAB IV**

### **METODE PENELITIAN**

#### **4.1 Alat**

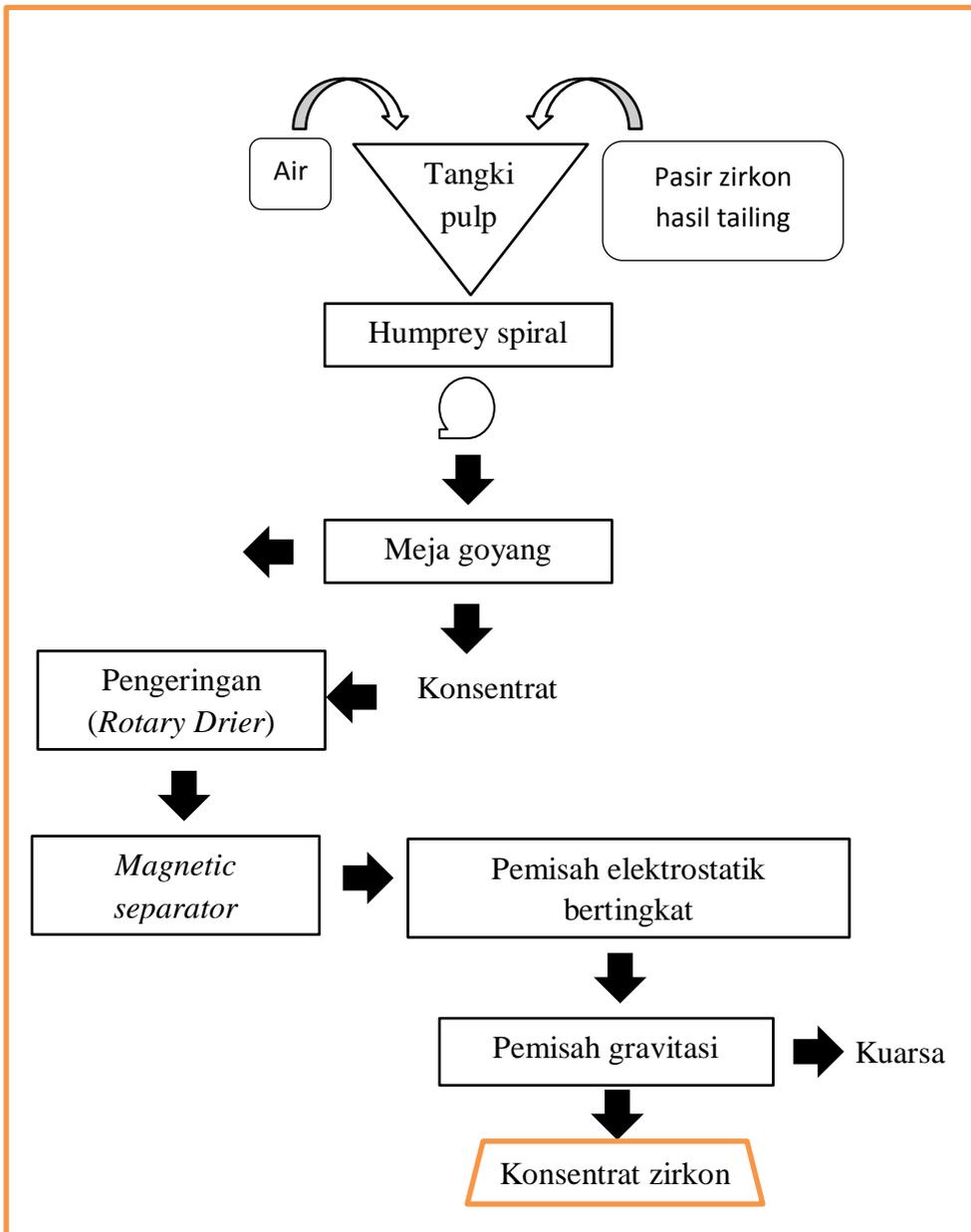
Alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu seperangkat alat gelas, mangkok, *furnace*, reaktor pelindian air, evaporator, *hot plate*, motor pengaduk, pengaduk gelas, lemari asam, kertas saring, penyaring Buchner, *Fourier Transpor Infrared* (FTIR) merk Alpha II Bruker, *X-Ray Diffraction* (XRD) (merk Malvern PANalitycal, Aeris Research DY 884), dan Spektrometer *X-Ray Fluorescence* (XRF) (merk Malvern PANalitycal, Epsilon 4 dan Ortec).

#### **4.2 Bahan**

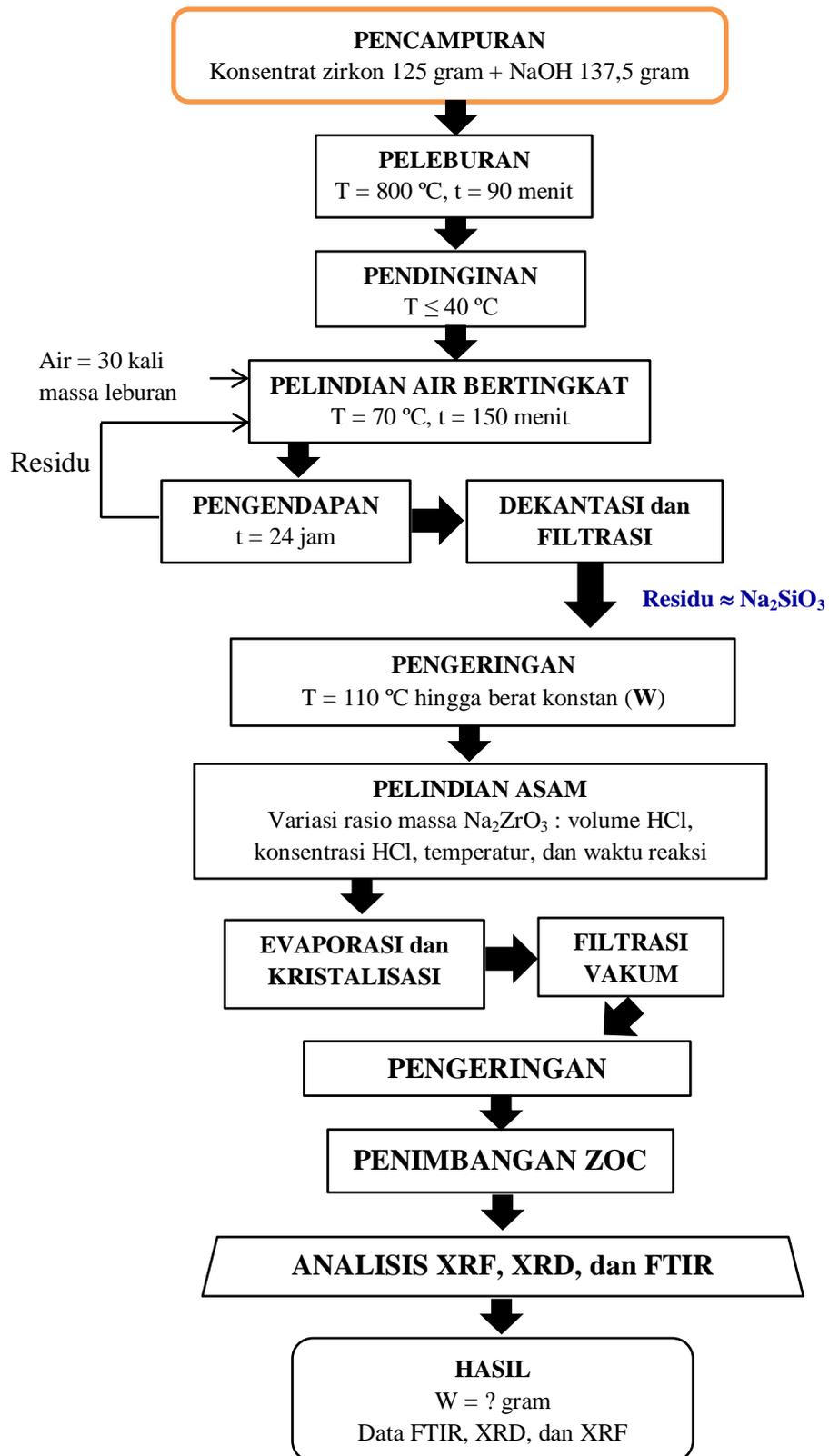
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu pasir zirkon ( $ZrSiO_4$ ) dari PT Timah Bangka Belitung, NaOH padat teknis, HCl teknis, dan air bebas mineral (ABM).

#### **4.3 Cara Kerja**

#### 4.3.1 Pembuatan Zirkonil Klorida ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )



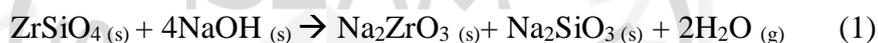
**Gambar 4.1.** Diagram alir pembuatan bahan baku konsentrat zirkon (proses benefisiasi) (Suseno, *et al.*, 2013)



**Gambar 4.2.** Diagram alir pembuatan bahan baku  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

#### 4.3.1.1 Peleburan

Di dalam mineral zirkon ( $ZrSiO_4$ ) terdapat ikatan antara Zr dan Si yang mana jika dilakukan pemanasan pada temperatur yang tinggi, ikatan tersebut akan pecah. Dalam penelitian ini digunakan reaktan NaOH dengan perbandingan massa  $ZrSiO_4$  sebanyak 125 gram dengan 137,5 gram NaOH pada temperatur sekitar 800 °C selama 90 menit, reaksi yang terjadi sebagai berikut (Liu *et al.*, 2014; H Poernomo *et al.*, 2020):



#### 4.3.1.2 Pelindian Air

Hasil dari proses peleburan dilindi secara bertingkat dengan air pada perbandingan volume air lindi terhadap massa leburan sekitar 30 : 1, temperatur 70 °C selama 150 menit untuk melarutkan beberapa pengotor dalam  $ZrSiO_4$  yang bereaksi dengan NaOH. Sedangkan 1 mol  $ZrSiO_4$  bereaksi dengan  $\geq 4$  mol NaOH membentuk  $Na_2ZrO_3$  yang tidak larut dalam air.

#### 4.3.1.3 Pelindian dengan Asam Klorida (HCl)

Saat  $Na_2ZrO_3$  dilindi dengan HCl, maka akan membentuk  $ZrOCl_2$  dengan reaksi sebagai berikut (Poernomo *et al.*, 2020):



#### 4.3.2 Variasi Rasio Massa Natrium Zirkonat terhadap Volume HCl

Natrium zirkonat ( $Na_2ZrO_3$ ) yang telah didapatkan kemudian dilindi menggunakan asam klorida (HCl), kedua bahan tersebut direaksikan dalam gelas beaker dengan motor pengaduk. Dimana digunakan perbandingan massa  $Na_2ZrO_3$  dengan volume HCl yaitu 1:6; 1:8; 1:10; 1:15; dan 1:20. Proses pelindian asam ini dilakukan pada temperatur ruang, dalam waktu 120 menit dan kecepatan pengadukan 70

rpm. Reaksi yang terjadi saat proses pelindian yaitu (Poernomo *et al.*, 2020):



Setelah didapatkan endapan zirkonil klorida ( $\text{ZrOCl}_2$ ) atau ZOC, maka selanjutnya akan dilakukan evaporasi dan kristalisasi. Hingga diperoleh kristal ZOC yang selanjutnya difiltrasi dan dilanjutkan pengeringan. Hasilnya lalu ditimbang dan dianalisis menggunakan instrumen FTIR, XRD, dan XRF. Sehingga didapatkan rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  dan volume HCl yang optimum.

#### 4.3.3 Variasi Konsentrasi HCl

Hasil perbandingan rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  dan volume HCl pada 4.3.2. digunakan pada proses ini, dengan menggunakan variasi konsentrasi HCl yaitu 3, 4, 5, dan 6 N. Alur dari penelitian ini sama dengan 4.3.1. dan 4.3.2. sehingga didapatkan konsentrasi HCl yang optimum dalam pelindian asam pada sintesis ZOC.

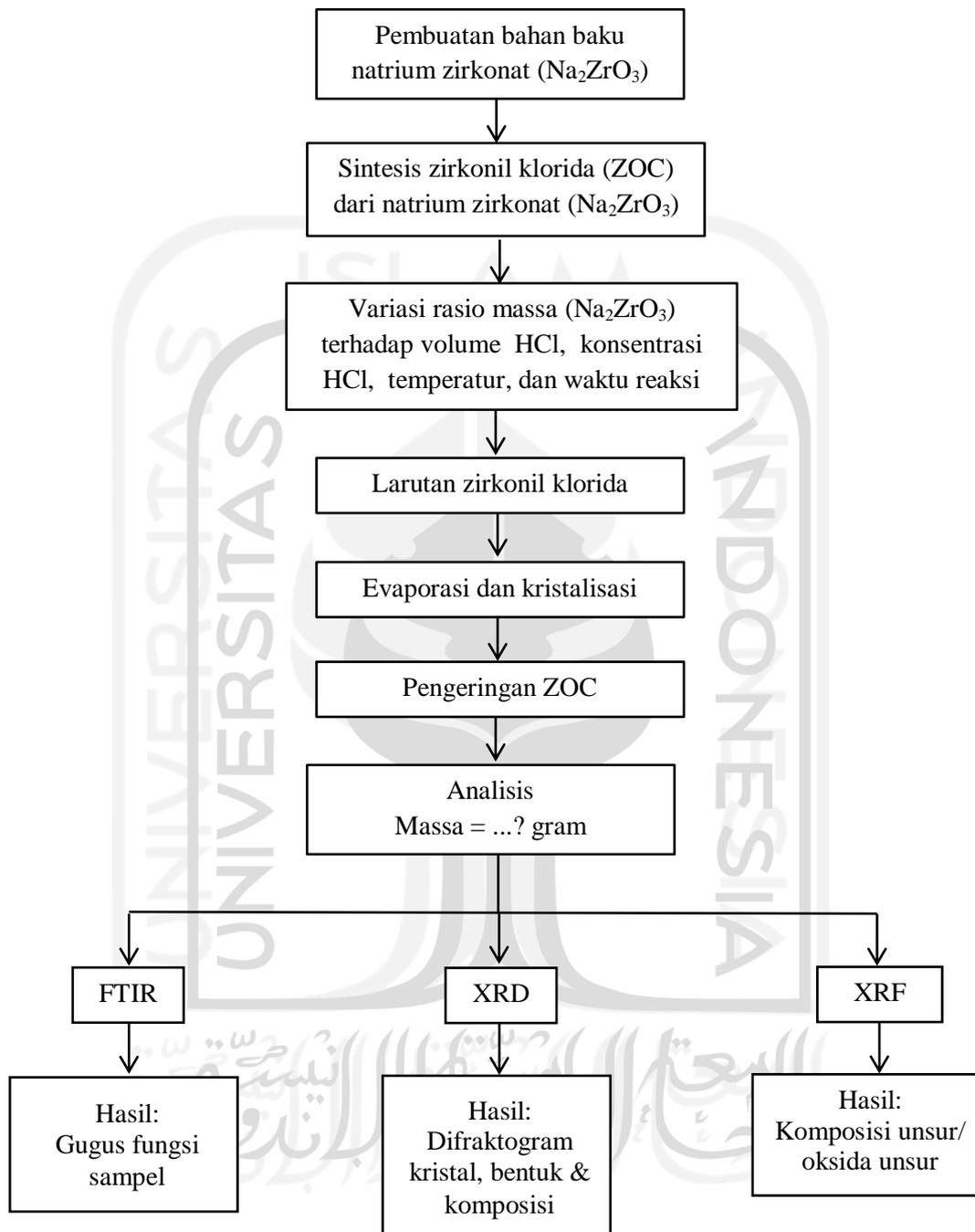
#### 4.3.4 Variasi Temperatur

Digunakan hasil rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  dan volume HCl pada 4.3.2. dengan konsentrasi HCl pada 4.3.3. dengan variasi temperatur yaitu pada 30, 40, 50, 60, dan 90 °C. Sehingga akan didapatkan temperatur optimum setelah dianalisis dengan instrumen.

#### 4.3.5 Variasi Waktu Reaksi

Penelitian yang dilakukan serupa dengan 4.3.1. dengan waktu reaksi 2, 10, 30, 60, 90, dan 120 menit dengan perbandingan massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  dan volume HCl di sekitar reaksi stoikiometrisnya dan konsentrasi HCl yang optimum dari hasil penelitian 4.3.2., 4.3.3., dan 4.3.4. sehingga didapatkan waktu reaksi yang optimum dalam proses pelindian.

#### 4.4 Skema Penelitian



## BAB V

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 5.1 Preparasi Natrium Zirkonat

Sintesis zirkonil klorida atau zirkonium oksida dikloridaoktahidrat ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) pada penelitian ini menggunakan bahan dasar pasir zirkon ( $ZrSiO_4$ ) yang diperoleh dari PT Timah di Bangka Belitung yang sebelumnya telah dibenefisiasi menjadi konsentrat zirkon. Proses benefisiasi ini dilakukan di Puslitbang Teknologi Mineral dan Batu Bara (tekMIRA). Benefisiasi sendiri merupakan suatu proses pemisahan mineral zirkon dengan mineral lainnya seperti ilmenit, rutil, senotim, *quartz*, dan pirit. Proses ini diawali dengan pencampuran pasir zirkon hasil tailing dengan air ke dalam *humprey spiral*, yang kemudian pasir zirkon akan dipisahkan dengan pengotornya menggunakan meja goyang. Air yang tipis akan dialirkan pada meja goyang yang telah dilengkapi dengan penghalang. Terjadi pemisahan antara konsentrat zirkon dengan hasil tailing lainnya, yang kemudian akan dilakukan pengeringan untuk mengeringkan konsentrat zirkon. Konsentrat zirkon kemudian dipisahkan kembali menggunakan *magnetic separator* berdasarkan sifat kemagnetannya. Lalu digunakan mesin *high tension separato* untuk memisahkan mineral-mineral yang bersifat konduktor seperti kuarsa dan ilmenit. Dikarenakan bijih zirkon masih bercampur dengan kuarsa, maka dilakukan pemisahan gravitasi hingga diperoleh konsentrat zirkon dengan kadar yang lebih tinggi (Suseno, *et al.*, 2013).

Proses yang pertama kali dilakukan dalam sintesis ZOC yaitu *alkali fusion* atau peleburan konsentrat zirkon menggunakan basa. Proses *alkali fusion* ini dinilai efektif dalam ekstraksi komponen bernilai dari mineral yang berikatan dengan silikat. Hal itu disebabkan saat proses *alkali fusion* berlangsung, ikatan kuat dalam komponen  $SiO_2$  di dalam mineral zirkon akan terlepas. Pemisahan fisika ataupun dilarutkan ke dalam pelarut yang

umum tidak dapat memisahkan ikatan kuat tersebut. Dengan bantuan basa dan penggunaan suhu yang tinggi, nantinya ikatan  $\text{SiO}_2$  dapat terlepas dari mineral zirkon dan berikatan dengan basa. Sehingga akan diperolehnya suatu senyawa yang lebih mudah untuk dilarutkan setelah terlepasnya ikatan tersebut (Sulistiyono dan Sajuti, 1996).

Pada penelitian ini digunakan konsentrat zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) sebanyak 125 gram dan direaksikan dengan 137,5 gram natrium hidroksida ( $\text{NaOH}$ ) ke dalam mangkok, dengan susunan masing-masing 5 lapisan. Peleburan ini dilakukan selama 90 menit pada temperatur  $800\text{ }^\circ\text{C}$  di dalam tungku pemanas atau *furnace* yang ditunjukkan pada Gambar 5.1. Hasil peleburan akan didapatkan senyawa yang lebih mudah larut, sesuai dengan reaksi berikut (Liu *et al.*, 2014; H Poernomo *et al.*, 2020):



**Gambar 5.1.** Tungku peleburan atau *furnace*

Hasil leburan akan dilindi (*leaching*) menggunakan air secara bertingkat di dalam tangki reaktor yang ditunjukkan dalam Gambar 5.2., pada perbandingan massa hasil leburan dengan volume air lindi sekitar 1:30, yaitu sebanyak 3 kg hasil leburan : 90 liter air. Pelindian air ini dilakukan pada temperatur  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , dengan waktu pengadukan selama 150 menit, dan

diendapkan selama 24 jam. Pelindian air digunakan untuk memisahkan  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  dengan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , residu  $\text{NaOH}$ , dan pengotor lainnya. Pelindian air dilakukan minimal tiga kali, menurut Sudjoko & Triyono, (2008) dalam penelitiannya menyatakan bahwa pelindian air pada tingkat ketiga didapatkan kadar Zr yang lebih banyak dibanding pelindian tingkat pertama. Hal itu disebabkan banyaknya pengotor yang atau senyawa lain yang larut ke dalam air seperti  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Sedangkan  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  tidak larut dalam air, sehingga akan terjadinya pemisahan silikat pada saat pelindian air.



**Gambar 5.2.** Tangki reaktor pelindian air

Hasil pelindian air yang telah diendapkan semalaman kemudian didekantasi dan difiltrasi untuk memisahkan padatan natrium zirkonat yang telah dihilangkan pengotornya dengan air pelindian. Lalu natrium zirkonat dikeringkan menggunakan oven pada temperatur  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  hingga kering. Pengeringan ini bertujuan untuk menghilangkan kandungan air di dalamnya. Natrium zirkonat yang telah kering kemudian ditimbang dan diperoleh

massanya sebesar 1412,3 gram. Sehingga % rendemen yang diperoleh yaitu 47,08%.

## 5.2 Sintesis Zirkonil Klorida (ZOC)

Natrium zirkonat yang telah dikeringkan kemudian direaksikan dengan asam klorida (HCl) untuk mendapatkan senyawa zirkonil klorida (ZOC) dengan kadar silika yang lebih sedikit. Terdapat beberapa variasi yang dilakukan pada penelitian ini, yaitu variasi rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  terhadap volume HCl, konsentrasi HCl, waktu reaksi, dan temperatur. Reaksi yang terjadi dalam sintesis ini yaitu (Poernomo *et al.*, 2020):



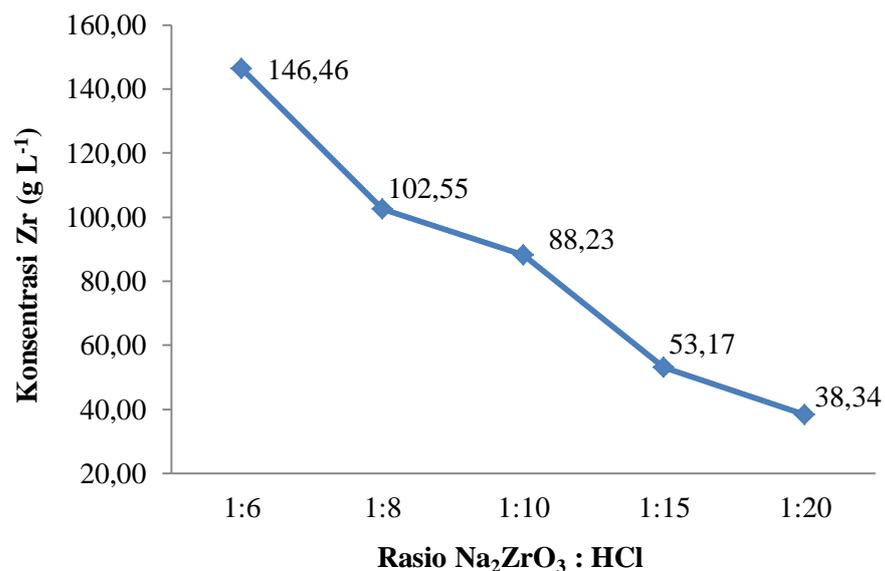
### 5.2.1 Variasi Rasio Massa Natrium Zirkonat ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) terhadap Volume Asam Klorida (HCl)

Natrium zirkonat ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) dimasukkan ke dalam gelas beaker dan ditambahkan larutan HCl 4 N dengan perbandingan rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  terhadap volume HCl yaitu 1:6, 1:8, 1:10, 1:15, dan 1:20. Saat proses sintesis berlangsung dilakukan pada temperatur ruang yaitu sekitar 31 °C dalam waktu 120 menit dengan kecepatan pengadukan sekitar 70 rpm menggunakan *magnetic stirrer*. Dimana variasi massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  terhadap volume HCl dapat dilihat pada Tabel 5.1.

**Tabel 5.1.** Bahan dan kondisi proses sintesis ZOC variasi rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  dan volume HCl

Variasi rasio $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ : HCl	Bahan Sintesis ZOC		Kondisi Proses	
	$\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ (g)	HCl (mL)	Temperatur (°C)	Waktu (menit)
1:6	8,30	50	31	120
1:8	6,25	50	31	120
1:10	5,00	50	31	120
1:15	3,30	50	31	120
1:20	2,50	50	31	120

Larutan ZOC kemudian dianalisis menggunakan instrumen XRF Ortec untuk mengetahui konsentrasi Zr tertinggi dari variasi massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  terhadap volume HCl. Hasil yang didapatkan ditunjukkan pada Gambar 5.3.

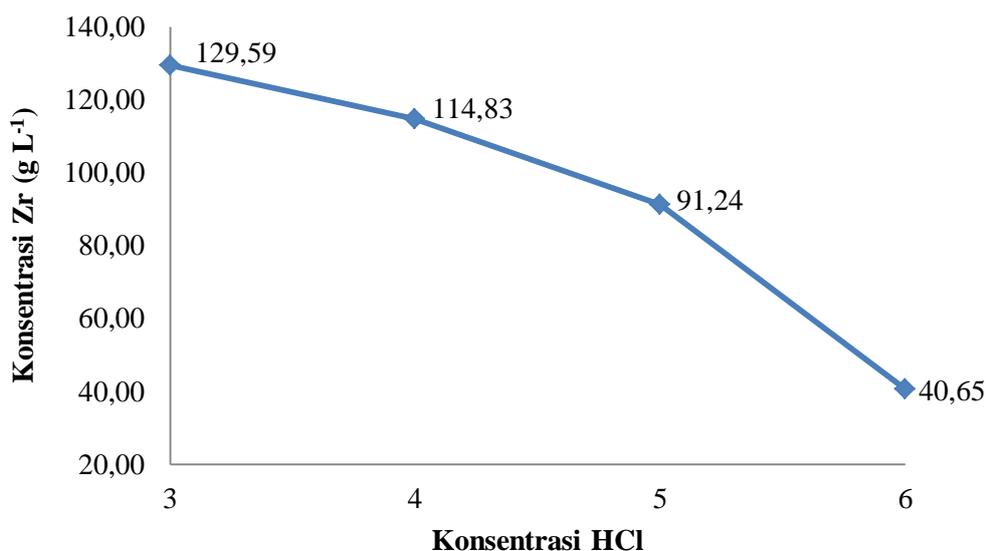


**Gambar 5.3.** Grafik hubungan antara rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  dan volume HCl dengan konsentrasi Zr

Dari Gambar 5.3. dapat diketahui bahwa variasi rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  terhadap volume HCl yang paling optimum untuk sintesis ZOC berada pada rasio 1:6 dengan konsentrasi Zr sebesar  $146,46 \text{ g L}^{-1}$ . Penelitian ini menunjukkan jika semakin besar rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  terhadap volume HCl maka konsentrasi Zr yang berada dalam larutan ZOC semakin menurun. Hasil ini dapat dikarenakan pengaruh dari massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  pada rasio 1:6 yang digunakan jumlahnya paling banyak dibanding rasio yang lainnya. Seiring bertambahnya jumlah  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  maka sebanding dengan penambahan jumlah partikel serta luas permukaan dari reaktan, yang mana tempat untuk terjadinya reaksi akan bertambah (Reyra *et al.*, 2017). Sehingga massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  sangat mempengaruhi konsentrasi Zr di dalam larutan ZOC tersebut.

### 5.2.2 Variasi Konsentrasi HCl

Setelah didapatkan hasil dari variasi rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  dan volume HCl yang paling optimum berada di rasio 1:6, kemudian dilanjutkan dengan sintesis zirkonil klorida variasi konsentrasi HCl. Dengan cara kerja yang sama seperti variasi sebelumnya, yaitu mereaksikan natrium zirkonat ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) dengan beberapa konsentrasi HCl yaitu 3, 4, 5, dan 6 N dalam gelas beaker. Lalu diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan konstan sekitar 70 rpm pada temperatur 29 °C selama 120 menit. Selanjutnya dianalisis menggunakan XRF Ortec, dengan hasil disajikan pada Gambar 5.4.



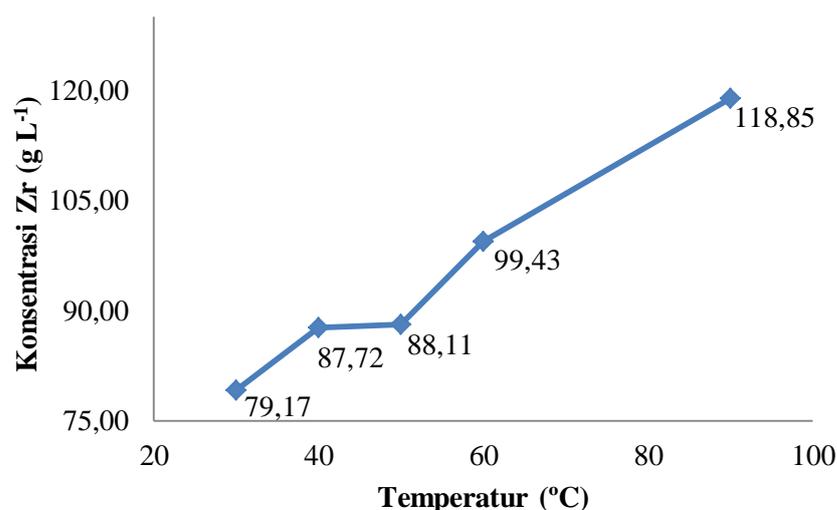
**Gambar 5.4.** Grafik hubungan antara konsentrasi HCl optimum terhadap konsentrasi Zr dalam ZOC dengan instrumen XRF Ortec

Seiring ditambahnya konsentrasi HCl, maka permukaan partikel akan diselimuti oleh  $\text{ZrOCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dan mengakibatkan kontak antarmuka HCl dengan partikel padat di dalam larutan akan semakin sulit terjadi. Sehingga menyebabkan laju reaksi yang semakin melambat bahkan dapat berhenti. Hal inilah yang menyebabkan konsentrasi zirkonium di dalam

larutan menurun (Susilo, 2017). Teori ini dibuktikan oleh hasil penelitian yang telah dilakukan yaitu semakin bertambahnya konsentrasi HCl maka konsentrasi Zr di dalam larutan ZOC akan semakin berkurang, karena penggunaan HCl berlebih dapat melarutkan Zr dalam bentuk  $ZrOCl_2$ . Hal ini berdampak pada peningkatan konsentrasi pengotor di dalam larutan ZOC tersebut. Penggunaan konsentrasi HCl yang lebih kecil menyebabkan konsentrasi Zr akan semakin bertambah akibat kontak antarmolekul semakin besar. Grafik pada Gambar 5.4. menunjukkan konsentrasi Zr dalam larutan ZOC tersebut paling tinggi berada di konsentrasi HCl 3 N sebesar  $129,59 \text{ g L}^{-1}$ .

### 5.2.3 Variasi Temperatur

Temperatur yang digunakan pada analisis ini yaitu pada 30, 40, 50, 60, dan 90 °C. Natrium zirkonat direaksikan dengan HCl 3 N pada rasio 1:6 di dalam gelas beaker. Kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan sekitar 70 rpm pada variasi temperatur tersebut selama 120 menit. Selanjutnya sampel ZOC dianalisis menggunakan XRF Ortec dan hasilnya disajikan pada Gambar 5.5.

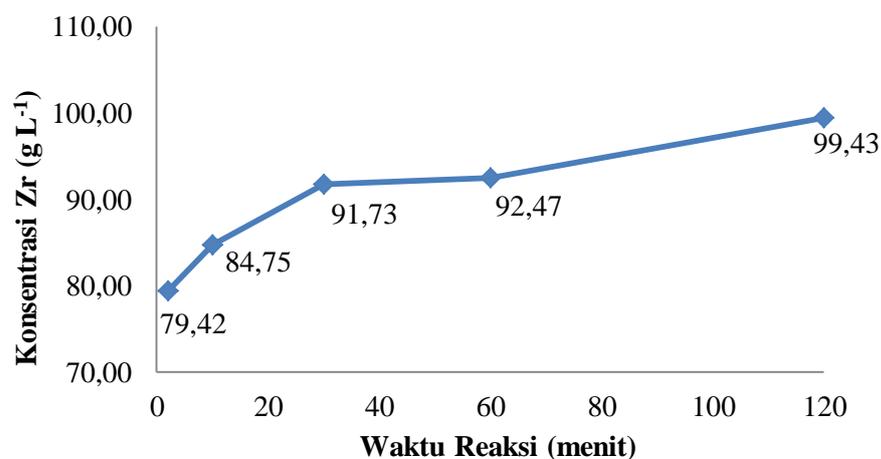


**Gambar 5.5.** Hubungan antara variasi temperatur terhadap konsentrasi Zr dalam ZOC dengan XRF Ortec

Dari Gambar 5.5. dapat diketahui bahwa kadar Zr tertinggi berada di sampel ZOC temperatur 90 °C yaitu 118,85 g L<sup>-1</sup>. Dapat dikatakan bahwa semakin tinggi temperatur yang digunakan, maka akan semakin besar pula kadar Zr yang berada di dalam sampel ZOC. Karena kation Zr<sup>4+</sup> dan anion Cl<sup>-</sup> di dalam reaktan akan semakin sering bertumbukan dan frekuensi tumbukan efektif yang mampu menghasilkan reaksi juga semakin besar. Lalu dengan meningkatnya temperatur reaksi, maka laju reaksi pun akan mengalami peningkatan. Hal ini terjadi karena semakin tinggi temperatur reaksi, semakin besar pula energi yang tersedia untuk melakukan kontak pada molekul-molekul reaktan. Dengan adanya kontak antarmolekul ini membuat reaksi pemutusan ikatan berlangsung lebih cepat (Sucipto *et al.*, 2019).

#### 5.2.4 Variasi Waktu Reaksi

Analisis terakhir yaitu hubungan antara waktu reaksi dengan kadar Zr di dalam ZOC. Digunakan rasio natrium zirkonat dan HCl 3 N sebesar 1:6 pada temperatur 90 °C dengan variasi waktu reaksi sebanyak 2, 10, 30, 60, dan 120 menit. Hasil analisis variasi waktu reaksi menggunakan instrumen XRF Ortec disajikan pada Gambar 5.6.



**Gambar 5.6.** Hubungan antara waktu reaksi dengan konsentrasi Zr dalam ZOC dengan XRF Ortec

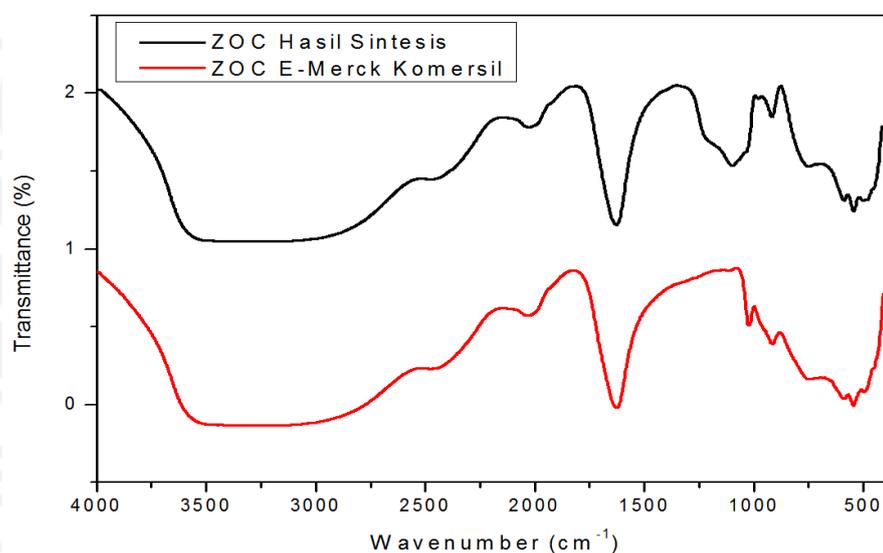
Hasil optimum yang didapatkan yaitu berada pada waktu reaksi 120 menit dengan konsentrasi Zr sebesar  $99,43 \text{ g L}^{-1}$ . Waktu reaksi berbanding lurus dengan kadar Zr dalam sampel ZOC. Semakin lama waktu reaksi yang digunakan, maka konversi akan bertambah hingga tercapainya kesetimbangan reaksi. Karena waktu kontak antar molekul akan semakin lama pula. Sehingga dapat disimpulkan bahwa hasil optimasi yang paling optimum berada pada rasio massa natrium zirkonat dengan volume HCl sebesar 1:6, konsentrasi HCl 3 N, temperatur  $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$  dan waktu reaksi 120 menit.

### 5.3 Karakterisasi ZOC

Setelah didatakannya data optimasi dari beberapa variasi sintesis ZOC, maka selanjutnya akan dilakukan pembuatan produk ZOC padatan dari data tersebut. Dimana hasil optimasi yang paling optimum berada pada rasio massa natrium zirkonat dengan volume HCl sebesar 1:6, konsentrasi HCl 3 N, temperatur  $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$  dan waktu reaksi 120 menit. Larutan ZOC yang terbentuk kemudian dievaporasi hingga volume larutan berkurang setengahnya. Evaporasi dilakukan untuk mengurangi kandungan  $\text{H}_2\text{O}$  di dalam larutan ZOC, air akan mengalami penguapan sehingga menghasilkan larutan yang jenuh. Saat larutan jenuh didinginkan selama 24 jam, maka akan menjadi padatan kristal  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (ZOC). Kristal ZOC yang diperoleh kemudian difiltrasi menggunakan penyaring Buchner untuk memisahkan filtrat dan kristalnya. Lalu kristal ZOC dikeringkan hingga kering, setelah itu dilakukan penimbangan untuk mengetahui massa dari produk ZOC. Massa ZOC yang diperoleh sebesar 48,621 gram dengan % yield dari  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  menjadi ZOC yaitu 58,58%.

### 5.3.1 Karakterisasi Zirkonil Klorida Menggunakan Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Suatu material yang dikarakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) bertujuan untuk mengetahui jenis-jenis vibrasi antar atom dan mengetahui gugus fungsi dari senyawa zirkonil klorida (ZOC) yang dianalisis. Hasil spektra FTIR yang didapatkan dari sintesis ZOC penelitian dan ZOC E-Merck ditunjukkan pada Gambar 5.7.



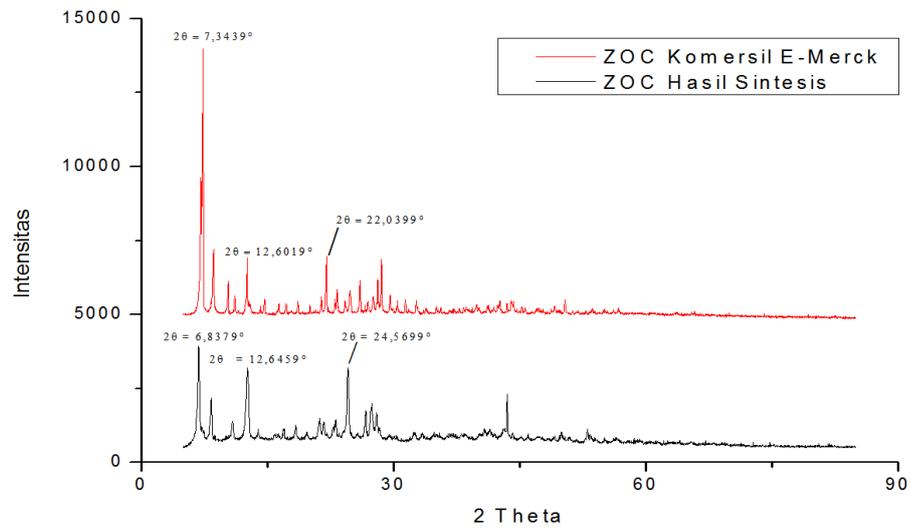
Gambar 5.7. Spektra FTIR dari ZOC hasil sintesis dan ZOC E-Merck komersil

Pada Gambar 5.7. terlihat bahwa hasil spektra yang didapatkan antara ZOC hasil sintesis dengan ZOC E-Merck komersil memiliki spektra yang mirip. Terdapat bilangan gelombang yang kuat pada  $3356,60\text{ cm}^{-1}$  untuk ZOC hasil sintesis dan  $3277,10\text{ cm}^{-1}$  untuk ZOC komersil, yang mana pada daerah serapan  $3550\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$  dapat diinterpretasikan adanya vibrasi ulur O-H yang mana berasal dari adsorpsi gugus hidroksil (-OH) yang terikat pada molekul air ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (Setiati, dkk., 2016). Karena adanya gugus hidroksil yang teridentifikasi,

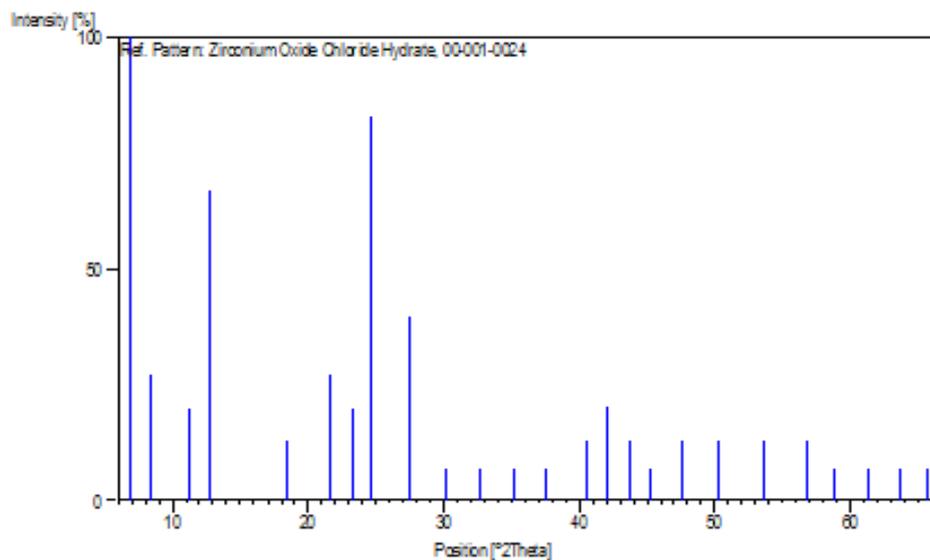
maka muncul spektra di daerah bilangan gelombang  $1627,7 \text{ cm}^{-1}$  untuk ZOC hasil sintesis dan  $1626,64 \text{ cm}^{-1}$  untuk ZOC komersil, yang mana terdapat vibrasi tekuk H-O-H yang terikat dengan material (Ardizzone *et al.*, 2004). Adanya spektra yang lebar serta tajam ini berarti masih terdapatnya kandungan air di dalam senyawa ZOC yang dianalisis, hal ini dapat dikarenakan pada saat proses pengeringan, sampel ZOC kurang kering dan dapat diakibatkan terlalu lamanya sampel disimpan sebelum dilakukannya analisis. Lalu pada daerah  $896-915 \text{ cm}^{-1}$ , biasanya merupakan daerah vibrasi Zr=O yang terdeteksi pada bilangan gelombang  $926,29 \text{ cm}^{-1}$  yang juga mengalami sedikit pergeseran, hal ini dapat dikarenakan adanya pengaruh keberadaan Cl. Pada ZOC komersil berada di bilangan gelombang  $915,70 \text{ cm}^{-1}$  (Majid *et al.*, 2019). Kemudian pada daerah  $750-500 \text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi ulur ikatan Zr-O-Zr atau Zr=O simetri dan asimetri, dimana bilangan gelombangnya terdeteksi pada daerah  $588,83$  dan  $544,47 \text{ cm}^{-1}$  (Kuwahara *et al.*, 2014).

### 5.3.2 Karakterisasi Zirkonil Klorida dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Zirkonil klorida (ZOC) optimum yang didapatkan kemudian dianalisis untuk mengetahui struktur kristalnya menggunakan instrumen XRD. *X-Ray Diffraction* (XRD) digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam suatu material dengan menentukan struktur kisi sehingga didapatkan difraktogram atau pola difraksi. Pola difraksi dari ZOC hasil penelitian serta ZOC komersil E-Merck ditunjukkan pada Gambar 5.8. dan pola difraksi ZOC dari data ICDD PDF Number 00-001-0024 tertera pada Gambar 5.9.



**Gambar 5.8.** Pola Difraksi ZOC hasil sintesis dan ZOC E-Merck komersil



**Gambar 5.9.** Data ICDD PDF Number 00-001-0024

Karakterisasi hasil analisis XRD dilakukan dengan mencocokkan pola difraksi dari data PDF Number 00-001-0024, yang merupakan database ICDD (*International Center of Diffraction Data*) untuk senyawa *zirconium oxide chloride hydrate* dan dengan ZOC E-Merck komersil.

Sehingga dari data pola difraksi yang ditunjukkan Gambar 5.8. terdapat beberapa puncak yang terlihat, hal itu menandakan bahawa zirkonil oksiklorid oktahidrat ini merupakan suatu kristal. Puncak ZOC tertinggi yang pertama terlihat pada  $2\theta = 6,8379^\circ$  intensitas 3943,634 dan sudut hkl (1 1 0) serta nilai FWHM sebesar 0,2815. Selanjutnya puncak kedua berada pada  $2\theta = 12,6459^\circ$  dengan intensitas 3189,5956 dan sudut hkl (1 0 1) serta nilai FWHM sebesar 0,3905. Kemudian puncak ketiga berada pada  $2\theta = 24,5699^\circ$  dengan intensitas 3195,424 dan sudut hkl (4 3 0) serta nilai FWHM sebesar 0,6843. Dari puncak-puncak difraksi tersebut polanya mirip dengan pola difraksi menurut data ICDD yang ditunjukkan pada Gambar 5.9. dengan puncak  $2\theta$  berada pada  $6,9^\circ$ ,  $12,819^\circ$ , dan  $24,507^\circ$ . Sedangkan pola difraksi dari ZOC E-merck komersil terdapat pergeseran nilai  $2\theta$  yaitu pada  $7,3439^\circ$ ;  $12,6019^\circ$ ; dan  $22,0399^\circ$ . Menurut hukum Bragg, saat jari-jari atom atau ion yang membentuk satu sel satuan akan mempengaruhi besaran sel satuan a, b, dan c. Semakin besar jari-jari atom maka besaran sel satuan semakin besar, sehingga menyebabkan nilai  $\theta$  akan semakin kecil (Suharta, 2013).

### 5.3.3 Karakterisasi Zirkonil Klorida dengan X-Ray Fluorecence (XRF)

Telah diperoleh hasil optimum dari sintesis ZOC, maka selanjutnya akan dilakukan karakterisasi menggunakan instrumen XRF Epsilon 4 pada sampel ZOC kristal hasil sintesis untuk mengetahui kadar unsur dan oksida unsur yang terkandung di dalamnya. Hasilnya telah disajikan pada tabel 5.2. berikut ini:

**Tabel 5.2.** Perbandingan hasil XRF sampel ZOC optimum dengan ZOC Standar ATI

Sampel	Oksida Unsur						
	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)
ZOC Standar ATI	≥35	≤0,01	≤0,02	≤0,005	≤0,002	≤0,01	≤0,04
ZOC Hasil Sintesis	30,05	0,00	0,00	0,011	0,0009	0,316	0,00

Berdasarkan Tabel 5.2. mengenai ZOC hasil sintesis yang dikomparasikan dengan standar ZOC dari *Allegheny Technologies Incorporated* (ATI), terlihat bahwa kadar oksida ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, dan Na<sub>2</sub>O sudah memenuhi spesifikasi yang ada. Namun untuk beberapa oksida lainnya seperti Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan CaO melebihi batas yang telah ditentukan. Hal ini dapat dikarenakan *raw material* yang digunakan berasal dari alam, yaitu merupakan hasil *tailing* pertambangan timah. Oleh karena itu komposisi senyawa maupun unsur di dalam *raw material* tersebut sangat beragam dan begitu pula dengan pengotornya. Lokasi pengambilan *raw material* juga berhubungan dengan komposisi senyawa dan unsur di dalamnya. Lalu adanya kesalahan dari beberapa faktor seperti saat proses sintesis berlangsung terdapat pengotor yang tidak sengaja masuk ke dalam larutan sintesis dan saat proses pengeringan padatan ZOC. Sampel ZOC saat dianalisis belum benar-benar kering pun dapat menjadi penyebab hasil analisis kurang maksimal. Oleh karena itu, beberapa sampel ZOC memiliki spesifikasi yang sedikit berbeda dari ZOC komersil akibat perbedaan instrumen XRF yang digunakan, kondisi laboratorium, kondisi laboran, dan perbedaan musim juga mempengaruhi proses analisis berlangsung.

Mineral zirkonium umumnya mengandung bahan radioaktif yang terkandung di dalam material alam, atau yang sering disebut dengan *naturally occurring radioactive materials* (NORM). Unsur radioaktif yang berada dalam NORM yaitu seperti  $^{238}\text{U}$  dan anak luruhnya,  $^{232}\text{Th}$  dan anak luruhnya, serta  $^{40}\text{K}$ . Saat mineral zirkon diolah menjadi produk zirkon akan terjadi distribusi dan perubahan kadar NORM dalam produk zirkon dan limbah yang ditimbulkan. Distribusi dan perubahan kadar NORM disebut juga *technologically enhanced naturally occurring radioactive materials* (TENORM) (Poernomo *et al.*, 2014) Hasil analisis dengan XRF Epsilon 4 ini kadar oksida unsur uranium ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) dan thorium ( $\text{ThO}_2$ ) adalah 0% di dalam sampel ZOC hasil penelitian ini, oleh karena itu ZOC hasil sintesis dapat disebut bebas TENORM. Batas maksimum kandungan TENORM dalam produk zirkonium komersial adalah 500 ppm (Cornelly, 2014).

## BAB VI

### KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian sintesis prototipe produk zirkonil klorida (ZOC) lokal derajat industri yang telah dilakukan, dapat disimpulkan:

1. Sintesis ZOC dari pasir zirkon hasil tailing tambang timah di Bangka Belitung sudah berhasil dilakukan. Senyawa  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  berhasil diidentifikasi melalui analisis dan karakterisasi menggunakan instrumen FTIR, XRD, dan XRF dan telah dikomparasikan dengan ZOC E-Merck komersil, dan *database*.
2. Pengaruh rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  terhadap volume HCl yakni semakin tinggi rasio massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  yang digunakan, akan semakin rendah kadar Zr di dalamnya. Rasio yang paling optimum berada pada rasio 1:6 dengan kadar Zr sebesar  $146,46 \text{ g L}^{-1}$ . Semakin tinggi konsentrasi HCl yang digunakan, maka akan semakin sedikit kadar Zr yang teridentifikasi. Sebanyak  $129,59 \text{ g L}^{-1}$  merupakan kadar Zr tertinggi pada konsentrasi HCl 3 N. Selanjutnya pada variasi temperatur, didapatkan kadar Zr tertinggi sebesar  $118,85 \text{ g L}^{-1}$  pada temperatur  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , karena kation dan anion di dalam reaktan akan semakin sering bertumbukan dan frekuensi tumbukan efektif yang mampu menghasilkan reaksi juga semakin besar. Pada variasi terakhir yaitu variasi waktu reaksi, didapatkan waktu reaksi yang paling optimum pada waktu 120 menit dengan kadar Zr sebesar  $99,43 \text{ g L}^{-1}$ . Hal ini dapat dikarenakan waktu kontak antarmolekul akan semakin lama, yang menyebabkan terjadinya.

## DAFTAR PUSTAKA

- Abdelkader, A. M., Daher, A., & El-Kashef, E. (2008). Novel Decomposition Method for Zircon. *Journal of Alloys and Compounds*, 460(1–2), 577–580. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.032>
- Ardizzzone, S., Bianchi, C. L., Cappelletti, G., & Porta, F. (2004). Liquid-Phase Catalytic Activity of Sulfated Zirconia from Sol-Gel Precursors: The Role of The Surface Features. *Journal of Catalysis*, 227(2), 470–478. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.07.030>
- Benedict, M., Pigford, Thomas, H., & Levi, Hans, W. (1981). *Nuclear Chemical Engineering*. McGraw-Hill Book Company.
- Biyantoro, D., Sukarna, I. M., & Suyanto, A. (2017). Pemisahan Zirkonium (Zr) dan Hafnium (Hf) Memakai Campuran Solven TBP-D2EHPA dan Amberlite XAD-16. *GANENDRA Majalah IPTEK Nuklir*, 20(1), 9–21. <https://doi.org/10.17146/gnd.2017.20.1.3044>
- Cornelly, D. (2014). Options for Removing Uranium & Thorium from Zircon Mineral Sands. *Mineral Engineering Technical Services Pty Ltd.*, 10, 203–219.
- Dachriyanus. (2004). *Analisis Struktur Senyawa Organik Secara Spektroskopi*. Lembaga Pengembangan Teknologi Informasi dan Komunikasi (LPTIK) Universitas Andalas.
- Giulietti, M., Crestani, C., Silva, A. T. C. R., Bernardo, A., & Costa, C. B. B. (2010). Integration of The Process of Fructose Crystallization by Addition of Anti-Solvent. *Department of Chemical Engineering, Federal University of Sao Carlos, Brazil*, 1–4.
- Handini, T., Suprihati, & Sukmajaya, S. (2012). Pembuatan Zirkonil Nitrat dari Zirkon Oksiklorid untuk Umpan Ekstraksi Zr-Hf dengan Mixer-Settler (MS). *Prsosiding Seminar Penelitian Dan Pengelolaan Perangkat Nuklir*, 1(September), 102–106. PSTA BATAN. Yogyakarta.
- Kuwahara, Y., Kaburagi, W., Nemoto, K., & Fujitani, T. (2014). Esterification of Levulinic Acid with Ethanol Over Sulfated Si-Doped ZrO<sub>2</sub> Solid Acid Catalyst: Study Of The Structure-Activity Relationships. *Applied Catalysis A: General*, 476, 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.032>
- Kwela, Z. (2006). *Alkali Fusion Processes for Recovery of Zirconia and Zirconium From Zircon Sand*. University of Pretoria.
- Liu, R., Qu, J., Song, J., Qi, T., & Du, A. (2014). Analysis of Water Leaching and Transition Processes in Zirconium Oxychloride Octahydrate Production. *Ceramics International*, 40(1 PART B), 1431–1438. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.026>
- Majid, A., Batool, A., Khan, S. U. D., & Haider, S. (2019). First-Principles Study of Vibrational Properties of TiSiO<sub>4</sub> Clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*, 119(14), 1–10. <https://doi.org/10.1002/qua.25924>
- Muksin, I., Karangan, C., Setiawan, W., & Agung, Lia, N. (2014). Prospeksi Zirkon, Pasir Kuarsa dan Kaolin di Kabupaten Bangka Tengah, Provinsi Kepulauan Bangka Belitung. *Kelompok Penyelidikan Mineral, Pusat Sumber Daya Geologi*.

- Nielsen, R. (2005). "Zirconium and Zirconium Compounds" in *Ullmann's Encyclopedian of Industrial Chemistry*. Weinhem.
- Oxtoby. (2016). *Solid/Liquid Separation: Equipment Selection and Process Design*. Elsevier.
- Poernomo, H, Sajima, & Pusporini, N. D. (2020). Synthesis of Zirconium Oxychloride and Zirconia Low TENORM by Zircon Sand from Landak West Kalimantan. *Journal of Physics: Conference Series*, 1436(1), 1–12. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1436/1/012106>
- Poernomo, Herry, Biyantoro, D., & Purwani, M. V. (2016). Kajian Konsep Teknologi Pengolahan Pasir Zirkon Lokal yang Mengandung Monasit, Senotim dan Ilmenit. *Eksplorium*, 37(2), 73–88. <https://doi.org/10.17146/eksplorium.2016.37.2.3054>
- Poernomo, Herry, Kismolo, E., & Supriyatni, E. (2014). Konsep Pengolahan Limbah TENORM pada Proses Pembuatan Zirkonium Oksiklorid dari Pasir Zirkon. *Prosiding Seminar Nasional Teknologi Energi Nuklir*, 9, 379–390.
- Prastyo, & Rahayoe, Sri, A. (2018). Penyaringan Metode Buchner sebagai Alternatif Pengganti Penyaringan Sederhana pada Percobaan Adsorpsi dalam Pratikum Kimia Fisika. *Indonesian Journal of Laboratory*, 1(1), 23–27. <https://doi.org/10.22146/ijl.v1i1.40966>
- Purwani, M., & Muzakky. (2019). Optimization and Kinetics of Zirconium Oxychloride (ZOC) Dissolution Using HNO<sub>3</sub>. *Indonesian Journal of Chemistry*, 19(4), 928–935. <https://doi.org/10.22146/ijc.38288>
- Rapperpart, E. J. (1955). Determination Process in Zirconium. *Acta Metallurgi*, 3, 162–163.
- Ratnasari, D. (2009). *X-Ray Diffraction (XRD)*. *Tugas Kimia Fisika*. H. 2-3.
- Reyra, Anilza, S., Daud, S., & Yenti, Silvia, R. (2017). Pengaruh Massa dan Ukuran Partikel Adsorben Daun Nanas Terhadap Efisiensi Penyisihan Fe Pada Air Gambut. *Jurnal Online Mahasiswa FTEKNIK*, 4, 1–9. Universitas Riau.
- Sajima. (2018). *Pelindian Natrium Zirkonat Menggunakan Asam Klorida Secara Catu*. 39(1), 67–74. <https://doi.org/10.17146/eksplorium.2018.39.1.4369>
- Sari, E. P., Prabasiwi, D. S., & Poernomo, H. (2021). Indonesian Journal of Chemical Science Extraction of Zr in Gold Mine Tailings to Produce TENORM ( Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials ) Free Zirconium Oxychloride Octahidrate ( ZOC ). *Indonesian Journal of Chemical Science*, 10(2), 75–81.
- Setiabudi, A., Hardian, R., & Muzakir, A. (2012). Karakterisasi Material. In *UPI Press*. UPI Press.
- Setiawan, A. (2007). *Ekstraksi dan Karakterisasi Pasir Zirkon ke Zirkonia dengan Proses Alkali Fusion*. Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- Setiawan, D., & Suciati, F. (2017). Sintesis dan Karakterisasi Zirkonium Dioksida untuk Digunakan sebagai Matrik Kolom Generator Radioisotop <sup>113</sup>Sn-<sup>113</sup>Mn. *Jurnal Iptek Nuklir Ganendra*, 20, 41–48.
- Setyadji, M., & Endang, S. (2014). Pemodelan Pemisahan Zirkonium dan Hafnium Menggunakan Kromatografi Anular. *Jurnal Pengembangan Energi Nuklir*, 16, 23–32.

- Setyadji, M., & Sulistyono, B. (2013). Migrasi Zirkonium pada Proses Desorpsi dalam Tumpukan Diam Resin Anion DOWEX-1X8. *Jurnal Teknologi Bahan Nuklir*, 9, 1–54.
- Sucipto, L., Rustyawan, W., Alighiri, D., & Wahyuni, S. (2019). Pengaruh Temperatur dan Rasio H<sub>2</sub>/Hidrokarbo Menggunakan Katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada Hydrotreating Combined Gas Oil. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 8(3), 185–190.
- Sudarto, Kallista, D., & Hermawan, D. (2008). Kajian Teknis Aspek Pengawasan Bahan Nuklir dalam Pasir Zirkon. *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi, Pusat Pengkajian Sistem Teknologi dan Pengawasan Instalasi Bahan Nuklir*, 30–38.
- Sudjoko, D., & Triyono. (2008). Peningkatan Kualitas Zirkonia Hasil Olah Pasir Zirkon. *Ganendra*, XI(1).
- Suharta, Wayan, G. (2013). Sintesis, Struktur Kristal dan Sifat Magnetik Superkonduktor REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  (RE = Nd, Eu, Gd). *Disertasi*. Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.
- Sulistiyono, E., & Sajuti, D. (1996). Pemurnian Zirkon untuk Bahan Dasar Refraktori Berbasis Zirkonia. *Prosiding Pertemuan Ilmiah Sains Materi 1996*, 41–49.
- Supriadi, H., Sari, Erlin, P., & Poernomo, H. (2015). Penggunaan Refluks pada Pelindian Asam untuk Meningkatkan Sintesis ZOC. *Prosiding Seminar Nasional XXIV “Kimia Dalam Industri Dan Lingkungan,”* 23–28.
- Suseno, T. (2015). Analisis Prospek Pasir Zirkon Indonesia di Pasar Dunia. *Jurnal Teknologi Mineral Dan Batubara*, 11, 61–77.
- Suseno, T., Suherman, I., Prakosa, A., Rochani, S., Permana, D., Saleh, N., Kusnawan, Jafril, Muchtar, & Sabur, U. 2013. *Kajian Prospek Pengembangan Usaha Peningkatan Nilai Tambah Zirkon*. Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral dan Batu Bara.
- Susilo, R. (2017). Sintesis dan Karakterisasi Zirconyl Oxychloride (ZOC) Produk Fusi Kaustik Konsentrat Zirkon Lokal. *Skripsi*. Insitut Teknologi Bandung, Bandung.
- Taftazani, A. (2013). *Kimia Instrumen Analisis 2*. BATAN.
- Thermo, N. (2001). *Introduction to FTIR Spectrometry*. Thermo Nicolet Inc : Madison.
- Tuning, S., Handini, T., Biyantoro, D., & Samin. (2016). Ekstraksi Zr Dan Hf Menggunakan Campuran Ekstraktan TBP dan Cyanex 921. *Jurnal Iptek Nuklir Ganendra*, 19(1), 27–35.
- Yuliati, Tundjung I., Sudaryadi, & Sajima. (2012). Kalsinasi ZOC Hasil Olahan Pasir Zr dari Kabupaten Landak. *Prosiding Seminar Penelitian Dan Pengelolaan Perangkat Nuklir*. PSTA BATAN. Yogyakarta.

## DAFTAR LAMPIRAN

### Lampiran 1. Perhitungan variasi massa $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$

Diketahui:

- Volume HCl = 50 mL
- Rasio HCl = 1:6, 1:8, 1:10, 1:15, dan 1:20

Ditanya: Massa  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  pada masing-masing rasio?

Jawab:

- Rasio 1:6

$$\text{Massa Na}_2\text{ZrO}_3 = \frac{\text{Volume HCl}}{\text{Rasio HCl}} = \frac{50 \text{ mL}}{6} = 8,3 \text{ g}$$

- Rasio 1:8

$$\text{Massa Na}_2\text{ZrO}_3 = \frac{\text{Volume HCl}}{\text{Rasio HCl}} = \frac{50 \text{ mL}}{8} = 6,25 \text{ g}$$

- Rasio 1:10

$$\text{Massa Na}_2\text{ZrO}_3 = \frac{\text{Volume HCl}}{\text{Rasio HCl}} = \frac{50 \text{ mL}}{10} = 5 \text{ g}$$

- Rasio 1:15

$$\text{Massa Na}_2\text{ZrO}_3 = \frac{\text{Volume HCl}}{\text{Rasio HCl}} = \frac{50 \text{ mL}}{15} = 3,3 \text{ g}$$

- Rasio 1:20

$$\text{Massa Na}_2\text{ZrO}_3 = \frac{\text{Volume HCl}}{\text{Rasio HCl}} = \frac{50 \text{ mL}}{20} = 2,5 \text{ g}$$

### Lampiran 2. Perhitungan pengenceran konsentrasi HCl

Diketahui:

- Densitas HCl ( $\rho$ ) = 1,18 g/mL
- % HCl = 37%
- Mr HCl = 36,5 g/mol

Ditanya: Konsentrasi HCl?

Jawab:

$$M = \frac{10 \times \rho \times \%}{Mr}$$

$$M = \frac{10 \times 1,18 \text{ g/mL} \times 37\%}{36,5 \text{ g/mol}}$$

$$M = 11,9616 \text{ M}$$

$$N = M \times \text{Valensi HCl}$$

$$N = 11,9616 \text{ M} \times 1$$

$$N = 11,9616 \text{ N}$$

### Lampiran 3. Perhitungan pengenceran variasi HCl

- Konsentrasi 3 N

$$V1 \times N1 = V2 \times N2$$

$$V1 \times 11,9616 \text{ N} = 100 \text{ mL} \times 3 \text{ N}$$

$$V1 = 25,08 \text{ mL}$$

- Konsentrasi 4 N

$$V1 \times N1 = V2 \times N2$$

$$V1 \times 11,9616 \text{ N} = 500 \text{ mL} \times 4 \text{ N}$$

$$V1 = 167,20 \text{ mL}$$

- Konsentrasi 5 N

$$V1 \times N1 = V2 \times N2$$

$$V1 \times 11,9616 \text{ N} = 100 \text{ mL} \times 5 \text{ N}$$

$$V1 = 50,16 \text{ mL}$$

- Konsentrasi 6 N

$$V1 \times N1 = V2 \times N2$$

$$V1 \times 11,9616 \text{ N} = 500 \text{ mL} \times 6 \text{ N}$$

$$V1 = 250,80 \text{ mL}$$

#### Lampiran 4. Foto kegiatan penelitian



pelapisan NaOH dengan pasir zirkon sebelum dilebur



Hasil peleburan pasir zirkon dan NaOH



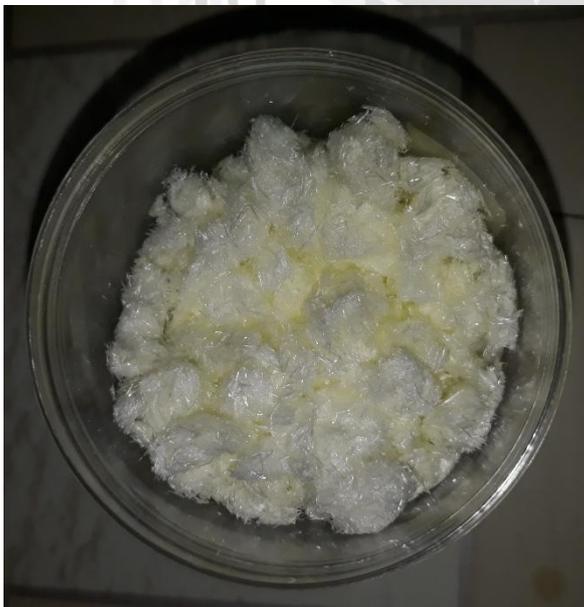
Reaktor untuk proses pelindian air



Padatan  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$



Proses sintesis ZOC



Kristal ZOC