

Keselektifan Zeolit Lampung terhadap Kation–Kation Matrik Hasil Fisi Uranium

Siti Amini, Dian Anggraini, Yusuf Nampira, Rosika, Noviarti, dan Arif Nugroho

Pusat Pengembangan Teknologi Bahan Bakar Nuklir dan Daur Ulang (P2TBDU)
Badan Tenaga Nuklir Nasional (BATAN), Telp. 021-7560526 Fax. –7560909,
E-mail: samini@rocketmail.com

ABSTRAK

Keselektifan Zeolit Lampung (ZKK) Terhadap Kation–Kation Matrik Hasil Fisi Uranium telah diteliti menggunakan kation-kation jenis hasil fisi bukan radioaktif dengan metoda penukaran kation sistim statis (batch-exchange). Berdasarkan penelitian terdahulu bahwa zeolit Lampung mampu efektif menyerap ion sesium dari limbah radioaktif, maka adanya kation-kation lain yang terdapat dalam hasil fisi uranium diasumsikan dapat sebagai kation tandingan yang akan mempengaruhi keselektifan zeolit terhadap penukaran ion-Cs atau daya penukar kation zeolit terhadap ion Cs akan berkurang. Kation-kation matrik itu terutama ialah K^+ , Na^+ dan Ca^{2+} yang terdapat dalam zeolit alam serta ion Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} dan Ce^{4+} yang merupakan beberapa ion hasil fisi yang terdapat dalam larutan elemen bakar nuklir. Counterpart kation-kation yang ada dalam zeolit, diuji daya penukarannya terhadap masing-masing ion Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} dan Ce^{4+} dan atau campuran dari ion-ion tersebut. Keselektifan zeolit terhadap daya penukaran ion-ion tersebut ditunjukkan oleh korelasi fraksi konsentrasi ion atau campuran ion tertentu yang terdapat dalam zeolit (Az) terhadap fraksi konsentrasi ion atau campuran ion tersebut dalam larutannya dalam keadaan proses kesetimbangan (As). Hasil percobaan menunjukkan bahwa Keselektifan zeolit lampung (tanpa pemurnian) terhadap ion $Cs^+ > Ba^{2+} = Sr^{2+} > Ce^{4+}$. Daya penukaran-kation zeolit terhadap ion Cs^+ menurun dengan adanya kombinasi ion Ba^{2+} , Sr^{2+} dan Ce^{4+} , begitu pula daya penukaran dari ion-ion tandingan tersebut.

Kata kunci: Keselektifan, penukar kation, kation hasil-fisi, zeolit Lampung.

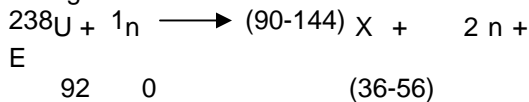
ABSTRACT

SELECTIVITY OF LAMPUNG ZEOLITE TOWARDS MATRICES CATIONS GENERATED FROM URANIUM FISSION. Selectivity of zeolite-lampung (ZKK) towards some matrices cations generated from uranium fission products has been investigated using some typical fission product-non-radioactive cations by cation-exchange batch-system process. The previous investigation showed that zeolite-lampung is effectively able to absorb cesium ion from radioactive waste, consequently the presence of others cations i.e. generated cations from the uranium fission products are assumed as the competitive cations which may affect the zeolite selectivity on to Cs-exchanges, on the otherhand the Cs-exchange capacity of zeolite would decrease. The main matrices cations which present in the natural zeolite are K^+ , Na^+ and Ca^{2+} and those are generated from fission products such as Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} and Ce^{4+} exist in the nuclear spent fuel solution. The ion exchanges of counterpart cations in zeolites with that each of Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} and Ce^{4+} ion or/and its mixtures have been examined. The selectivity of zeolite onto mentioned exchanged cations has been shown by the correlation of fraction of the cations concentration in the zeolite (Az) towards that in equilibrated solution (As). The results show that the raw zeolite-lampung selectivity is decrease in order to $Cs^+ > Ba^{2+} = Sr^{2+} > Ce^{4+}$. The exchanged capacity of zeolite into Cs^+ ion is decreased by the presence of combining ions of Ba^{2+} , Sr^{2+} and Ce^{4+} , and so are those competitive cations.

Keywords: Selectivity, cations exchange, fission products cations, Lampung zeolite.

PENDAHULUAN

Elemen bakar nuklir, yaitu mengandung bahan fisil diantaranya adalah isotop U-235 yang mana setelah diiradiasi akan mengalami reaksi fisi dimana U-235 mengurai menjadi isotop-isotop yang lebih ringan seperti Sr-90, Cs-134, Cs-137, Ba-140, Ce-144 dan sebagainya, disertai pelepasan energi dan partikel n yang dapat menghasilkan reaksi fisi selanjutnya. Secara umum reaksi fisi itu dapat dituliskan sebagai berikut:



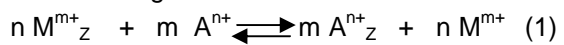
X adalah jenis isotop yang pada umumnya mempunyai nomor atom diantara 36 sampai dengan 56, dan nomor massa dari 90 sampai dengan 144. Isotop-isotop tersebut dapat memancarkan sinar α , atau β ataupun γ , serta dapat dikelompokkan sebagai isotop berumur pendek (dalam orde detik, menit, jam maupun hari), berumur sedang (dalam orde puluhan hari atau bulan) dan yang berumur panjang (dalam orde lebih besar daripada 1 tahun). Unsur-unsur yang diteliti pada percobaan ini diambil jenis unsur yang mempunyai isotop radioaktif pemancar- γ , dan berumur panjang, mengingat kepentingannya untuk mengungkung efek radiasi dari limbah larutan elemen bakar bekas (yang telah mengalami iradiasi tersebut). Unsur-unsur tersebut diantaranya adalah Cs, Sr, Ba dan Ce yang mempunyai isotop pemancar- γ dan berumur sedang/panjang, dengan hasil fisi yang relatif lebih tinggi daripada isotop-isotop hasil fisi lainnya.^[1] Pada Tabel-1 terlampir ditunjukkan data-data ion dan jenis isotop terkait dengan hasil fisi U-235.

Zeolit Lampung terdiri dari 72% campuran mordenit dan klinoptilolit, lainnya adalah kwarsa, serisit, lempung dan gelas vulkanik. Data ini didapat dari pemeriksaan awal dengan menggunakan polarisasi mikroskop optik. Penentuan komposisi jenis zeolit tidak diamati lebih lanjut pada percobaan ini. Namun yang diutamakan di sini adalah untuk mengetahui kemampuannya sebagai penukar kation.

Pada umumnya zeolit murni misalnya mordenit, mempunyai KTK 2,17 meq.g⁻¹

sedangkan KTK klinoptilolit adalah 2,92 meq.g⁻¹. Bilamana zeolit alam itu tidak murni, yaitu hanya mengandung 72%, maka daya tukar zeolite tersebut tentu saja menurun. Pada penelitian ini digunakan bahan alam tanpa pemurnian, dan dengan mengoreksi komposisi bahan-bahan pengotornya yang berjumlah 28% yang terdiri dari kwarsa, lempung, gips dsb, komposisi atau unit sel struktur zeolit dapat ditentukan.^[2]

Proses penukaran kation dalam zeolit, dapat mencapai keadaan setimbang pada kondisi kapasitas penukaran kation yang maksimum sesuai dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



n dan m masing-masing adalah muatan kation A dan kation M, dimana ion M adalah ion yang terdapat dalam zeolit Z. Pada kesetimbangan, konstanta kesetimbangan proses pertukaran kation adalah K, yaitu:

$$K = \frac{[\text{A}]^m_{\text{zeo}} \cdot [\text{M}]^n_{\text{larutan}}}{[\text{M}]^n_{\text{zeo}} \cdot [\text{A}]^m_{\text{larutan}}} \text{ atau } = \frac{A_z \cdot M_s}{M_z \cdot A_s}$$

jika n=m (2)

z dan s masing-masing menunjukkan fasa zeolit dan fasa *solution* (larutan). Dalam keadaan padat dan ideal, zeolit dihipotesakan tidak memiliki kecenderungan untuk mengikat kation A maupun kation M, sehingga aktifitas ion A (a_A) sama dengan aktifitas ion M (a_M) atau nilai a_A/a_M adalah 1, dan itu berarti bahwa zeolit tidak selektif.^[3] Keaktifan ion, dapat ditulis sebagai $a = \gamma \cdot C$, dimana γ adalah koefisien keaktifan ion, dan C adalah konsentrasi ion dalam molal (jumlah mole/1kg). Sedangkan keselektifan zeolit yaitu K_s dapat dirumuskan sebagai berikut.^[3,4]

Untuk proses penukaran *uni-univalent*:

$$K = \frac{A_z M_s \gamma^2_{MCl}}{M_z A_s \gamma^2_{ACl}} \quad (3)$$

Untuk proses penukaran *uni-divalent*:

$$\text{atau } K = \frac{A_z M^2_{s,4} \gamma^4_{MCl_2N}}{M_z A_s \gamma^2_{ACl}} \quad (4)$$

N = total kenormalan larutan kation A dan M dalam keadaan kesetimbangan.

A_Z dan A_S = fraksi ekuivalen dari kation A di dalam zeolit dan di dalam larutan.

M_Z dan M_S = fraksi ekuivalen dari kation M di dalam zeolit dan di dalam larutan.

Pada campuran yang iso normal, $A_Z + M_Z = 1$ atau $A_S + M_S = 1$.^[3,4,5] Untuk mengetahui keselektifan zeolit nilai K_S pada $A_Z = 0,5$ atau $K_{0,5}$ digunakan sebagai tolok ukuran. Bila nilai $K_{0,5} \leq 1$, berarti zeolit itu tidak selektif terhadap ion tersebut. Diduga bahwa keselektifan zeolit terhadap kation Cs akan berkurang dengan adanya kation tandingan seperti Sr, Ba dan Ce.

METODA

Pengukuran keselektifan zeolit berdasarkan prinsip kesetimbangan pada proses penukaran-kation yang terdapat di dalam larutan dengan kation sejenis yang ada di dalam zeolit.

Bahan dan Alat :

Zeolit yang digunakan adalah ZKK atau zeolite lampung, sedangkan kation yang digunakan untuk menguji keselektifan zeolit tersebut adalah Cs, Sr, Ba yang diperoleh dari larutan garam khlorida standar 0,1 N dan Ce dari $Ce(NO_3)_4$ 0,05 N dan larutan kation matrik yang ada dalam zeolit yaitu K dan Na dalam bentuk larutan khlorida 0,1 N untuk mempertahankan komposisi larutan yang isonormal. Alat pengocok (*shaker*) elektrik digunakan untuk melakukan proses penukaran kation cara statis, sedangkan pemisahan larutan dari campuran zeolitnya menggunakan alat sentrifuse. Konsentrasi kation yang terdapat di dalam zeolit dan dalam larutannya masing-masing dianalisis/ditentukan dengan alat XRF dan ICPS.

Tata kerja:

Larutan isonormal 0,1 N dibuat dari masing-masing kation serta campurannya kecuali ion Ce menggunakan konsentrasi encer yaitu 0,05 N. Larutan disiapkan sesuai dengan rancangan percobaan sebagai berikut:

1. Campuran Na^+ dengan masing-masing ion Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} dan Ce^{4+} dengan berbagai perbandingan volume yaitu 0:10, 1:9, 3:7, 5:5, 7: 3, dan 9:1 ml.
2. Campuran K^+ dengan masing-masing ion Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} dan Ce^{4+} dengan

berbagai perbandingan volume yaitu 0:10, 1:9, 3:7, 5:5, 7: 3, dan 9:1 ml.

3. Campuran Na^+ dan K isonormal (0,1N) dengan masing-masing ion Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} isonormal (0,1 N) kecuali dengan Ce^{4+} isonormalnya 0,05N dengan berbagai perbandingan volume yaitu 0:10, 1:9, 3:7, 5:5, 7: 3, dan 9:1 ml.
4. Campuran Na^+ dan K isonormal (0,1N) dengan larutan campuran Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} isonormal (0,1 N) dengan perbandingan volume yaitu 0:10, 1:9, 3:7, 5:5, 7: 3, dan 9:1 ml.

Setiap 1 gram zeolit dicampurkan dengan masing-masing 10 ml larutan yang sudah disiapkan tersebut di atas, dan dilakukan proses penukaran secara statis (*batch-exchange*) selama 8 jam, menggunakan alat pemutar (*shaker*), kemudian disentrifuse dan endapan dipisahkan dari larutannya. Masing-masing endapan dan larutan dianalisis komposisi serta konsentrasinya. Endapan dikeringkan pada 353 K dan dianalisis dengan XRF, sedangkan supernatannya diencerkan secara tepat hingga konsentrasinya kira-kira mendekati orde ppm untuk dianalisis dengan alat ICP-AES.

Konsentrasi unsur di dalam zeolit dan dalam larutannya setelah mencapai kesetimbangan, dapat diketahui. Fraksi ekuivalen kation dalam zeolit di plot terhadap nilai fraksi kation tersebut di dalam larutan. K_S atau koefisien keselektifan dapat diketahui, dan K_S pada $A_Z=0,5$ dapat dihitung.

HASIL DAN BAHASAN

Hasil analisis zeolit awal dengan karakteristik daya penukaran kationnya ditunjukkan pada Tabel 2. Daya tukar efektif (%) dihitung dari Kapasitas Tukar Kation (KTK) yang terukur dibandingkan dengan KTK teoritis ($=2,29 \text{ meq.g}^{-1}$). Komposisi per unit sel Zeolit Lampung ($=Z$) adalah $Na_6K_2[Al_8Si_{40}O_{96}] \cdot 24H_2O$ dengan nilai KTK terhadap Amonium (bentuk asetat, sesuai dengan cara standar untuk penentuan KTK)^[6] adalah $1,36 \pm 0,06 \text{ meq.g}^{-1}$. Dalam kaitannya dengan pengungkungan radiasi dari limbah larutan radioaktif, ion Cs memegang peranan penting karena mempunyai waktu paruh yang panjang dan juga pemancar radiasi- γ (dari anak luruhnya, ^{137}Ba). Peneliti lain memperoleh nilai Cs-

Tabel 1. Data ukuran ion dan jenis isotop hasil fisi ^{235}U

Jenis isotop	Hasil fisi, % yield	Sifat Radioaktif dan Waktu Paruh	Ukuran ion, pm ^[8]
^{134}Cs ; ^{137}Cs	6.8% ; 6.3%	Pemancar- γ 2.1 thn ; 30.2 thn	167
^{90}Sr	5.93%	Pemancar- γ 29 tahun	112
^{133}Ba ; ^{140}Ba	6.36%	Pemancar- γ 10.5 ; 12.8 hari	134
^{144}Ce	4.5%	Pemancar- γ 285 hari	94

Tabel 2. Komposisi dan kapasitas tukar-kation zeolit

Zeolit Lampung	Komposisi/Unit Sel	KTK(meq.g ⁻¹)	Tukar Effektiv (%)	Cs-uptake (meq.g ⁻¹)
= Z	$\text{Na}_6\text{K}_2[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] 24\text{H}_2\text{O}$	1.36± 0.06	59.40	1.21± 0.04
Na-Z	$\text{Na}_{7.5}\text{K}_{0.5}[\text{Al}_8\text{Si}_{38}\text{O}_{92}] 23\text{H}_2\text{O}$	1.69± 0.05	73.80	1.80± 0.06
NH_4 -Z	$(\text{NH}_4)_{7.5}\text{K}_{0.5}[\text{Al}_8\text{Si}_{38}\text{O}_{92}] 23 \text{H}_2\text{O}$	2.01± 0.10	87.77	1.71± 0.08

Tabel 3. Nilai Koefisien Keselektifan ($K_{0.5}$) Zeolit Lampung

Sistim Pertukaran dengan kation M	Cs	Sr	Ba	Ce
Na/M	1.44	1.22	1.22	1.1
K/M	1.20	1.04	1.10	1.0
Na/M-campur: Cs+Sr+Ba+Ce	1.40	1.04	1.12	1.0
(K+Na)/M-campur	1.22	1.08	1.10	1.0

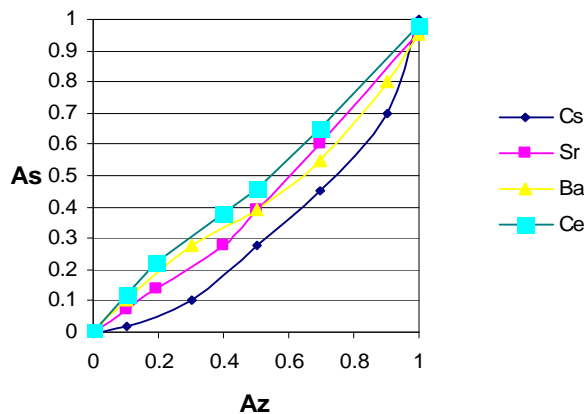
uptake oleh zeolit Lampung adalah 1,1 meq.g⁻¹.^[7] Pada penelitian ini diperoleh nilai Cs-uptake adalah 1,21 meq.g⁻¹. Perbedaan hasil analisis yang sekitar 10% itu masih dalam batas kewajaran. Namun demikian kiranya penting dilakukan uji profisiensi khususnya untuk mineral zeolit.

Kurva keselektifan zeolit lampung terhadap kation-kation tertentu ditunjukkan pada Gambar 1 sampai dengan Gambar 4. Pertukaran kation mono-kation yaitu Na/Cs, Na/Sr, Na/Ba dan Na/Ce dapat dilihat pada Gambar 1. Nilai koefisien keselektifan zeolit pada $A_z = 0,5$ untuk masing-masing kation ditunjukkan pada Tabel 3. Pertukaran kation K/Cs, K/Sr, K/Ba dan K/Ce ditunjukkan pada Gambar 2, sedangkan Gambar 3 menunjukkan keselektifan zeolit dalam pertukaran ion Na dengan campuran ion Cs, Sr, Ba dan Ce, dimana keselektifan zeolit terhadap masing-masing ion tersebut ditandingkan.

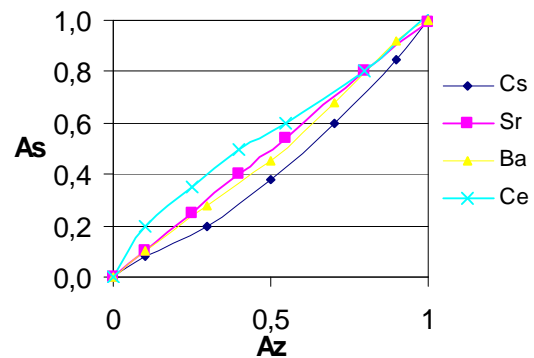
Baik kation matrik na maupun K dalam zeolite, menunjukkan pertukaran yang cukup selektif terhadap kation M (Cs, Sr, Ba dan Ce).

Keselektifan zeolit terhadap ion Cs lebih tinggi daripada terhadap ion Ba ataupun Sr dan Ce. Namun zeolit dalam bentuk Na, lebih sempurna melakukan proses pertukaran ion-ion tersebut. Hal ini dibuktikan dengan tidak adanya lagi kation Na dalam zeolit setelah proses pertukaran berlangsung. Hal itu juga dapat dilihat dari nilai $K_{0.5}$ pada sistim pertukaran ion K-Z/M yang relatif lebih rendah daripada nilai $K_{0.5}$ pada sistim pertukaran ion Na-Z/M (lihat Tabel 3).

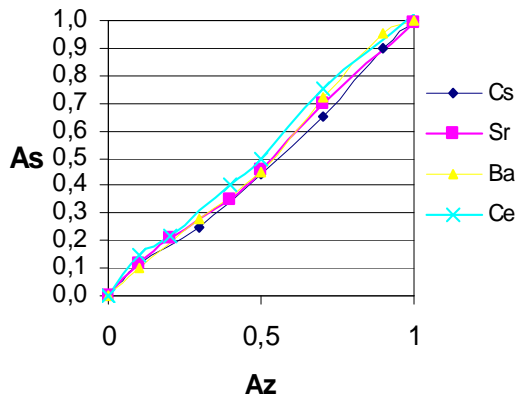
Gambar 4 menunjukkan keselektifan zeolit dalam pertukaran-biner kation yaitu (Na+K)/M, dimana M adalah campuran kation Cs, Sr, Ba dan Ce. Masing-masing kation dalam zeolit diamati fraksi ekuivalennya. Ternyata ada penurunan yang diakibatkan oleh adanya pertandingan proses pertukaran kation. Namun penurunan tersebut tidak signifikan pada pertukaran dengan kation Cs, kecuali pada ion Ba, Sr dan Ce. Jadi dugaan bahwa adanya kation tandingan dapat menurunkan keselektifan zeolit terhadap penyerapan kation Cs tidak terbukti. Melainkan, dapat dikatakan bahwa sistim pertukaran kation pada zeolit tersebut adalah spesifik untuk jenis-jenis kation tertentu.



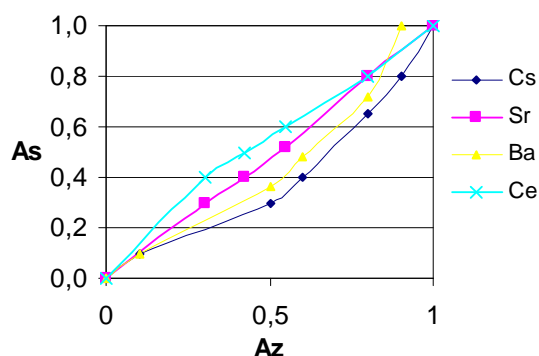
Gambar 1. Kurva keselektifan zeolit lampung terhadap ion Cs, Sr, Ba dan Ce dalam sistim pertukaran dengan ion Na



Gambar 4. Kurva keselektifan zeolit lampung terhadap campuran ion Cs, Sr, Ba dan Ce dalam sistim pertukaran dengan campuran ion Na dan K.



Gambar 2. Kurva keselektifan zeolit lampung terhadap ion Cs, Sr, Ba dan Ce dalam sistim pertukaran dengan ion K.



Gambar 3. Kurva keselektifan zeolit lampung terhadap campuran ion Cs, Sr, Ba dan Ce dalam sistim pertukaran dengan ion Na

KESIMPULAN

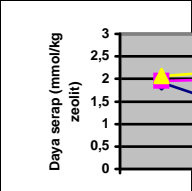
Zeolit Lampung merupakan penyerap yang cukup baik untuk ion Cs. Keselektifannya terhadap $Cs > Ba = Sr > Ce$. Dalam campuran ion-ion matrik hasil fisi, keselektifan zeolit terhadap kation tersebut menurun, namun penurunan keselektifan tersebut tidak signifikan untuk ion Cs, kecuali pada proses penukaran dengan ion Ba, Sr dan Ce. Zeolit dalam bentuk Na-Z lebih sempurna digunakan untuk penukar-kation baik Cs, Ba, Sr maupun Ce dibandingkan dalam bentuk K-Zeolit. Proses penukaran kation di dalam zeolit adalah spesifik.

UCAPAN TERIMAKASIH

Kami sampaikan terima kasih khususnya kepada semua pihak yang telah memberikan fasilitas terutama kepada Ka. BTDUPI, seluruh rekan-rekan di bidang/bagian P2TBDU-BATAN yang memberikan fasilitas pengerjaan penelitian dan PT. Minatama yang telah mensuplai zeolit, juga kepada rekan-rekan yang telah bekerjasama dalam menganalisis dengan alat ICPS dan XRF.

DAFTAR PUSTAKA

1. IAEA, Determination of Research Reactor Fuel Burnup, IAEA-TECDOC-633, (1992) 55-68.
2. S. Amini, Upaya Peningkatan Manfaat Zeolit Sebagai Penukar Ion, Seminar Zeolit-II, Ikatan Zeolit Indonesia –



- Cabang Jawa Barat, Bandung, 21 Agustus 2001.
3. R. Harjula, *Ion Exchange and Hydrolysis Reactions in Zeolites*, Academic Dissertation, University of Helsinki, Finland, Report Series in Radiochemistry 8/1993.
 4. Rees L.V.C., in *The Properties and Application of zeolites*, TOWNSEND. R.P. (Ed.), The Chem. Soc. Pub., London, No. 33 (1980)218-243.
 5. Fletcher. P., Townsend. R. P., *J. chem.. Soc. Farad. Trans. II*, 77 (1981) 2077.
 6. Bain, D.C., Smith, B.F.L., in *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*, M.J. WILSON (Ed.), Backie & Son Ltd., Glassgow, UK (1987) 258-262.
 7. Setiawan, *Penyerapan Radionuklida Cesium-134 oleh Beberapa Jenis Mineral Zeolit Alam*, Seminar IZI-2, Bandung 21 Agustus (2001).
 8. J. Emsley, *The Elements*, 2nd-ed, Clarendon Press, Oxford (1991)251pp