

**OPTIMASI PEMISAHAN TiO₂ DARI ILMENITE BANGKA DENGAN
PROSES LEACHING MENGGUNAKAN HCl**
**(OPTIMIZING OF TiO₂ SEPARATION FROM BANGKA ILMENITE BY
LEACHING PROCESS USING HCl)**

Sayekti Wahyuningsih^{a*}, Hari Hidayatullah^a, Edi Pramono^a, Sentot Budi Rahardjo^a,
Ari Handono Ramelan^b, Florentinus Firdiyono^c, Eko Sulistiyono^c

^aGroup Riset Material Anorganik, Jurusan kimia, FMIPA, Universitas Sebelas Maret.

^bGroup Riset Material Fisika dan Energi, Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Sebelas
Maret, Jl. Ir. Sutami 36A Ketingan Surakarta 57126.

^cPusat Penelitian Metalurgi, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia.

*email:sayektiw@gmail.com

Received 24 October 2013, Accepted 23 January 2014, Published 04 March 2014

ABSTRAK

Telah dilakukan pemisahan TiO₂ dari ilmenite Bangka dengan *leaching* menggunakan HCl. Sebelum proses *leaching*, ilmenite dipanggang pada suhu 900 °C untuk pre-oksidasi (*preliminary*-oksidasi). Proses *leaching* dilakukan dengan variasi konsentrasi HCl dan agen pereduksi Fe⁰. Sedangkan pengendapan kembali Ti⁴⁺ terlarut dilakukan dengan hidrolisis-kondensasi menggunakan pelarut 2-propanol-H₂O. Leaching hasil pre-oksidasi ilmenite pada suhu 900 °C menunjukkan perubahan fase *pseudobrookite* (Fe₂TiO₅) menjadi hematite (Fe₂O₃) dan rutil sintetik (TiO₂). Pembentukan rutil sintetik ditandai dengan hilangnya intensitas Fe₂TiO₅ pada 26,65° dan meningkatnya intensitas rutil sintetik pada 27,49°. Variasi konsentrasi HCl maupun variasi penggunaan pereduksi Fe⁰ yang digunakan pada proses *leaching* mempengaruhi pelarutan Fe dan Ti. Peningkatan konsentrasi HCl maupun rasio ilmenite : Fe⁰ meningkatkan pelarutan Fe maupun Ti. Pengendapan kembali filtrat hasil *leaching* dengan 2-propanol : H₂O = 8:2 (v/v) menghasilkan TiO₂ anatase karena proses hidrolisis dan kondensasi dari kompleks Ti-tetraaisopropoksida.

Kata kunci :HCl, ilmenite, *leaching*, pre-oksidasi,titanium dioksida.

ABSTRACT

Separation of titanium dioxide (TiO₂) from ilmenite Bangka has been done by leaching process using HCl. Before the leaching process, ilmenite was roasted at 900 °C for pre-oxidation (preliminary - oxidation). Leaching process carried out by variation of HCl concentration and Fe⁰ reducing agents. While the re-deposition of dissolved Ti⁴⁺ ion achieved by hydrolysis - condensation using 2- propanol - H₂O solvents. Leaching the pre-oxidized ilmenite shows the phase change of pseudobrookite (Fe₂TiO₅) into hematite (Fe₂O₃) and synthetic rutile (TiO₂). Formation of the synthetic rutile was characterized by the loss of intensity of Fe₂TiO₅ at 26.65 ° and the increasing intensity of rutile TiO₂ at

27.49 °. The dissolution rate of both titanium and iron was found to be increased, generally, by increasing acid concentration in case of HCl as well as by increasing ilmenite: Fe⁰ ratio. Precipitation of the dissolved titania with 2-propanol : H₂O of 8:2 (v/v) produced anatase TiO₂ due to the hydrolysis and condensation of Ti-tetraiso-propoxide complexes.

Keywords : HCl, ilmenite, leaching, pre-oxidation, titanium dioxide .

PENDAHULUAN

Titanium dioksida (TiO₂) merupakan semikonduktor anorganik yang telah banyak digunakan sebagai penunjang kebutuhan manusia diantaranya sebagai bahan baku cat, industri kertas dan plastik (Nayl *et al.*, 2009). TiO₂ juga berpotensi besar untuk aplikasi sensor gas, pembersihan lingkungan dan *photovoltaic cells* (Zhang *et al.*, 2009). Di alam TiO₂ ditemukan dalam mineral ilmenite (FeO.TiO₂ atau FeTiO₃), dengan kandungan 30–65 % bersama dengan mineral oksida lainnya seperti Fe₂O₃, MgO, Cr₂O₃, V₂O₃, CaO, SiO₂, Al₂O₃ dan unsur lainnya (Samal *et al.*, 2010). TiO₂ juga ditemukan pada mineral batuan rutil (TiO₂) dan *titanomagnetite* (Fe₂TiO₄-Fe₂O₄) (Mehdilo *and* Irannajad, 2011). Diantara mineral batuan tersebut, hanya ilmenite dan rutil saja yang potensial untuk dijadikan sumber bahan baku TiO₂. Indonesia memiliki mineral ilmenite yang melimpah dan banyak tersebar di sekitar pulau Bangka, tetapi belum diolah secara optimal. *Rutile* alam lebih jarang ditemukan dibandingkan ilmenite, sehingga mendorong usaha untuk mengubah ilmenite menjadi sumber bahan baku utama TiO₂.

Proses pengolahan ilmenite menjadi TiO₂ yang banyak digunakan adalah proses kroll dan proses sulfat (Chatterjee, 2007). Proses kroll membutuhkan bahan baku dengan kandungan TiO₂ yang tinggi yaitu lebih dari 90 % (rutil). Ilmenite dengan kandungan 55-70 % TiO₂ juga dapat digunakan sebagai bahan baku proses kroll, tetapi sebelumnya kandungan TiO₂ harus ditingkatkan menjadi rutil sintetis. Sedangkan pada proses sulfat, ilmenite dapat langsung digunakan sebagai bahan baku tanpa diubah menjadi rutil sintetis. Proses sulfat tergolong panjang, mahal dan limbah besi sulfat kurang bernilai ekonomis sehingga perlu diganti dengan pelarut asam lainnya. Salah satu pelarut asam yang dapat menggantikan asam sulfat yaitu asam klorida karena memiliki limbah berupa besi klorida yang lebih bernilai ekonomis (Mahmoud *et al.*, 2004).

Proses *leaching* merupakan proses ekstraksi padat/cair yang bertujuan untuk memisahkan suatu senyawa kimia yang diinginkan dari senyawa kimia lain atau pengotor dari padatan ke dalam cairan. Natziger *and* Gupta (1987) telah melakukan peningkatan ekstraksi dengan kombinasi proses oksidasi dan *leaching* dengan asam klorida untuk

menghasilkan TiO_2 . Proses oksidasi ini akan membentuk *pseudobrookite* yang bersifat kurang stabil dan mengalami kesetimbangan dengan fase TiO_2 dan fase Fe_2O_3 (hematite) yang juga meningkat seiring dengan peningkatan fase *pseudobrookite* (Zhang and Ostrovski, 2001). Proses yang hampir sama juga telah dilakukan Vasquez dan Molina (2008), yaitu *leaching* dan pre-oksidasi menggunakan asam klorida menghasilkan peningkatan pemisahan fase kaya Fe dan fase kaya Ti. Proses pelarutan ilmenite tidak dapat berjalan dengan sederhana, karena sebagian besar Fe^{2+} pada ilmenite berubah menjadi Fe^{3+} akibat dari proses oksidasi. Fe^{III} lebih sulit terlarut maka dibutuhkan proses reduksi untuk mengembalikan Fe^{3+} dari Fe_2O_3 menjadi Fe^{2+} yang lebih mudah larut.

Leaching ilmenite dengan asam klorida selama 5 jam tanpa penambahan agen pereduksi Fe^0 hanya mampu mengekstraksi sekitar 29 % besi dan 10 % titanium, sedangkan leaching dengan perlakuan sama dengan penambahan agen pereduksi Fe^0 dapat meningkatkan pelarutan besi mencapai 90 % (Mahmoud *et al.*, 2004). Yarkadas *et al.* (2009) menunjukkan bahwa leaching dengan asam klorida menggunakan agen pereduksi Fe^0 berhasil mengekstraksi 93 % besi dan menghasilkan TiO_2 dengan kandungan rutil lebih dari 90 %. Namun, penambahan Fe^0 dapat menyebabkan peningkatan pembentukan Fe_2O_3 apalagi pada kondisi kurang asam. Teknologi pemisahan Fe dan Ti pada filtrate hasil leaching dapat diupayakan dengan cara kompleksasi menggunakan pelarut 2-propanol yang diharapkan akan mempercepat pengendapan Ti dari percepatan hidrolisis dan kondensasi lanjut dari kompleks $\text{Ti}(\text{iPr})_4$. Pada penelitian ini dilakukan optimasi pemisahan TiO_2 dari ilmenite hasil preoksidasi. Pada proses *leaching* dengan asam klorida dilakukan variasi penggunaan HCl, Fe^0 , dan perbandingan pelarut 2-propanol : H_2O saat proses hidrolisis-kondensasi.

METODE PENELITIAN

Bahan dan peralatan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah ilmenite Bangka (FeTiO_3), Asam klorida 37 % (E.Merck), 2-propanol (E.Merck), Serbuk besi 10 μm (E. Merck), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dalam HNO_3 0,5 mol/L, 1000 ppm TiO_2 (E.Merck), Asam Fosfat 85 % (E.Merck), H_2O_2 50 % (E.Merck), dan Aquades. Karakterisasi material sebelum dan sesudah proses *leaching* dilakukan dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) (Bruker D8 Advance), *X-Ray Fluorescence* (XRF) (Bruker S2 Ranger), dan *Fourier Transform Infra-Red* (FT-IR) (Shimadzu IR_Prestige 21). Penentuan banyaknya Fe^{2+} dan

Ti⁴⁺ yang terlarut menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS) Hitachi dan *UV-Visible Spectrophotometer* Lambda 25 Perkin Elmer. Proses annealing dilakukan dengan Furnace termolyne 4800.

Prosedur penelitian

Pre-oksidasi dan karakterisasi awal mineral ilmenite bangka

Preparasi awal sebelum proses leaching, ilmenite digerus dan diayak menggunakan ayakan 180 mesh. Selanjutnya dikeringkan pada suhu 120 °C selama 2 jam. Ilmenite yang sudah kering dianalisis menggunakan XRF dan XRD. Pre-oksidasi dilakukan dengan mengambil ilmenite masing-masing sebanyak 5 gram dan dimasukkan ke dalam krus porselin 20 mL, kemudian dilakukan kalsinasi menggunakan furnace pada suhu 900 °C. Setelah itu, ilmenite dari setiap variasi suhu hasil kalsinasi dianalisis menggunakan XRD.

Proses leaching

Proses *leaching* dilakukan pada skala laboratorium, dimana hanya sebanyak 5 gram ilmenite hasil pre-oksidasi pada suhu 1100 °C yang diproses. Pada penelitian ini, dilakukan variasi pada ilmenite : Fe⁰ dan konsentrasi (molaritas) HCl. Fe⁰ yang ditambahkan yaitu 1; 1,25; 1,67; dan 2,5 gram. Sehingga diperoleh perbandingan ilmenite : Fe⁰ = 5:1, 4:1, 3:1, dan 2:1 (b/b). Konsentrasi HCl yang dipakai untuk proses leaching adalah 4 M, 6 M dan 8 M. HCl pada konsentrasi masing-masing 4 M, 6 M dan 8 M dipanaskan pada suhu ±105 °C sampai HCl mendidih, kemudian sebanyak 5 gram ilmenite dimasukkan dan dipanaskan selama 20 menit. Setelah itu, sebanyak 1 gram Fe⁰ ditambahkan dan leaching dilanjutkan selama 2 jam. Filtrat yang dihasilkan kemudian dianalisis menggunakan AAS dan UV-Vis untuk mengetahui besi dan titanium yang terlarut, sedangkan endapan yang diperoleh dikeringkan pada suhu 120 °C dan dianalisis menggunakan XRD. Perlakuan yang sama juga dilakukan pada proses *leaching* dengan perbandingan ilmenite : Fe = 4:1, 3:1, dan 2:1 (b/b).

Pemisahan TiO₂ dari filtrat hasil leaching

Sebanyak 0,25 mL filtrat hasil *leaching* ilmenite ditambahkan pada campuran 2-propanol dan H₂O dengan perbandingan 2-propanol : H₂O (v/v) = 9:1 (v/v), 8:2 (v/v), 7:3 (v/v), 6:4 (v/v) dan 5:5 (v/v). Setelah itu, didiamkan sampai terbentuk endapan dan didekantasi. Endapan yang dihasilkan kemudian dikalsinasi pada suhu 400 °C dan dianalisis dengan FT-IR dan XRD sedangkan filtrat dianalisis menggunakan UV-Vis.

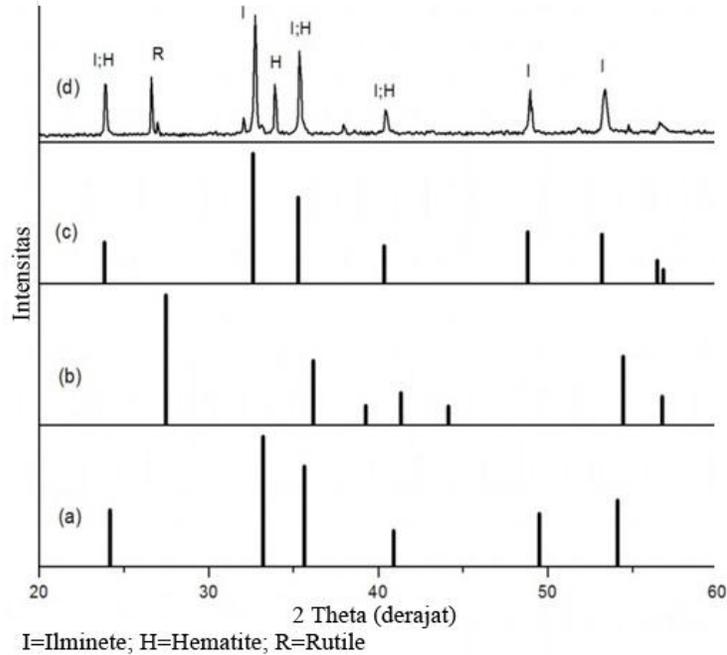
PEMBAHASAN

Karakteristik ilmenite (FeTiO₃)

Karakterisasi ilmenite Bangka telah dilakukan seperti data yang telah dipaparkan pada makalah Wahyuningsih *et al.* (2013). Secara fisik ilmenite Bangka berupa serbuk berwarna hitam. Komposisi mineral yang terkandung dalam ilmenite Bangka berdasarkan hasil analisis XRF menunjukkan komposisi Fe₂O₃ : TiO₂ = 53,70 : 33,76. Ilmenite Bangka mengandung dua mineral utama yaitu besi (Fe₂O₃) 53,70 % dan titanium (TiO₂) 33,76 % (Wahyuningsih *et al.*, 2013). Kandungan mineral lainnya adalah SnO₂ (3 %), SiO₂ (2,42 %) dan mineral ikutan lainnya yaitu MgO, Al₂O₃, MnO, NiO, Cr₂O₃, V₂O₅, SO₃, ZrO₂, P₂O₅, CaO, ZnO.

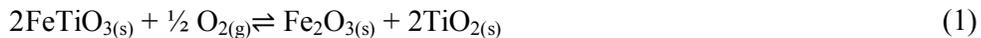
Identifikasi mineral-mineral yang terkandung dalam ilmenite Bangka dilakukan melalui analisis dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dengan radiasi Cu K α (λ = 1,5406 Å). Analisis data XRD dilakukan dengan membandingkan nilai 2θ ilmenite Bangka dengan JCPDS (*Joint Commite Powder Diffraction Standard*) ilmenite, hematite dan rutile. Standar *ilmenite* berdasarkan JCPDS No.75-0519, standar hematite berdasarkan JCPDS No.89-0599 dan standar rutile berdasarkan JCPDS No.87-0710. Difraktogram ilmenite Bangka ditunjukkan pada Gambar 1.

Puncak utama ilmenite Bangka terdapat pada 23,95° (d= 3,71 Å); 26,62° (d= 3,34 Å); 32,73° (d= 2,73 Å); 33,88° (d= 2,64 Å); 35,40° (d= 2,53 Å) dan 37,94° (d= 2,36 Å). Puncak pada 23,85° (d₁₁₀= 3,72 Å); 32,62° (d₁₁₂= 2,74 Å); 35,28° (d₁₁₀= 2,54 Å); 40,36° (d₁₂₀= 2,23 Å); 48,81° (d₂₂₀= 1.86 Å) dan 53,19° (d₂₃₁ = 1,72 Å) menunjukkan puncak karakteristik dari ilmenite sesuai dengan standar JCPDS No.75-0519. Gambar 1 menunjukkan bahwa terdapat puncak-puncak yang bukan merupakan puncak karakteristik ilmenite yaitu hematite dan rutile. Ilmenite asal Australia memiliki kemiripan dengan ilmenite asal Bangka ini. Das *et al.* (2012) menunjukkan bahwa ilmenite asal Australia juga mengandung TiO₂ rutile. Rutile dan hematite dalam mineral ilmenite merupakan bagian dari struktur ilmenite, dengan karakteristik difraktogram yang berbeda dengan difraktogram TiO₂ (JCPDS No.87-0710).



Gambar 1. Perbandingan pola difraksi sinar X: (a) JCPDS hematite (89-0599), (b) JCPDS TiO₂ rutile (87-0710), (c) JCPDS ilmenite (75-0519), (d) Ilmenite Bangka.

Pre-oksidasi ilmenite dilakukan untuk mendestabilisasi fase ilmenite menghasilkan fase hematite (Fe₂O₃) dan fase rutile (TiO₂). Kecepatan proses difusi ke permukaan yang berbeda antara besi dan titanium di dalam struktur ilmenite diduga dapat memicu pemisahan hematite dan titanium dioksida dengan proses thermal. Besi memiliki kecepatan difusi lebih tinggi dibandingkan titanium karena afinitas besi terhadap O₂ lebih besar (Vasquez *and* Molina, 2008). Hal ini disebabkan karena potensial oksidasi Fe^{II} → Fe^{III} lebih tinggi dibandingkan potensial oksidasi Ti^{IV} → Ti^{IV}. Besi pada ilmenite (FeOTiO₂) mayoritas ada sebagai Fe^{II} sehingga mudah teroksidasi membentuk Fe^{III}. Saat besi mencapai permukaan maka akan terbentuk fase hematite (Fe₂O₃). Dengan cara ini ilmenite dapat berubah menjadi fase TiO₂ dan Fe₂O₃. Perubahan fase ilmenite menjadi fase rutile (TiO₂) dan hematite (Fe₂O₃) ditunjukkan pada reaksi berikut:



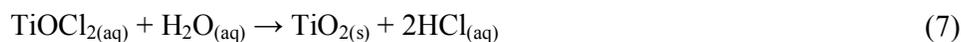
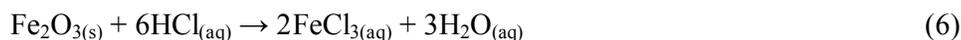
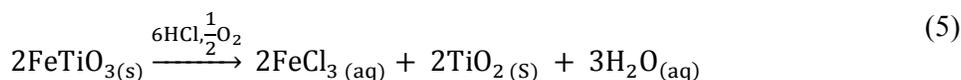
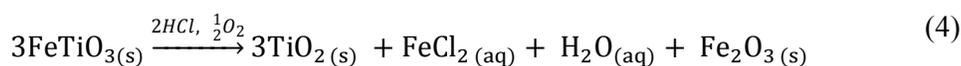
Perubahan ilmenite setelah proses preoksidasi terjadi setelah mencapai kondisi solid solution pada suhu ≥ 600 °C. Pre-oksidasi ilmenite pada suhu ≥ 900 °C dapat meningkatkan proses pembentukan *pseudobrookite* (Fe₂TiO₅) yang dikenal sebagai produk antara untuk pembentukan TiO₂ *anatase* (Gambar 2). Pre-oksidasi pada suhu 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C dan 800 °C menunjukkan produk oksidasi masih mengandung fase

ilmenite, hematite (Wahyuningsih *et al.*, 2013). Pada suhu oksidasi lebih tinggi yaitu 900 °C, 1000 °C dan 1100 °C telah terbentuk fase *pseudobrookite* yang meningkat kestabilannya dengan naiknya suhu pre-oksidasi. *Pseudobrookite* terbentuk dari reaksi penggabungan kembali TiO₂ rutil dan Fe₂O₃ hasil oksidasi FeO dari struktur ilmenite. *Pseudobrookite* yang bersifat kurang stabil mengalami kesetimbangan dengan TiO₂ dan fase Fe₂O₃ yang juga meningkat seiring dengan peningkatan fase *pseudobrookite* (persamaan 2). Material padatan setelah pre-oksidasi perlu dipisahkan menjadi fase kaya titanium (TiO₂) dan fase kaya besi (Fe₂O₃) dengan proses *leaching* menggunakan pelarut HCl.



Proses *leaching* ilmenite Bangka

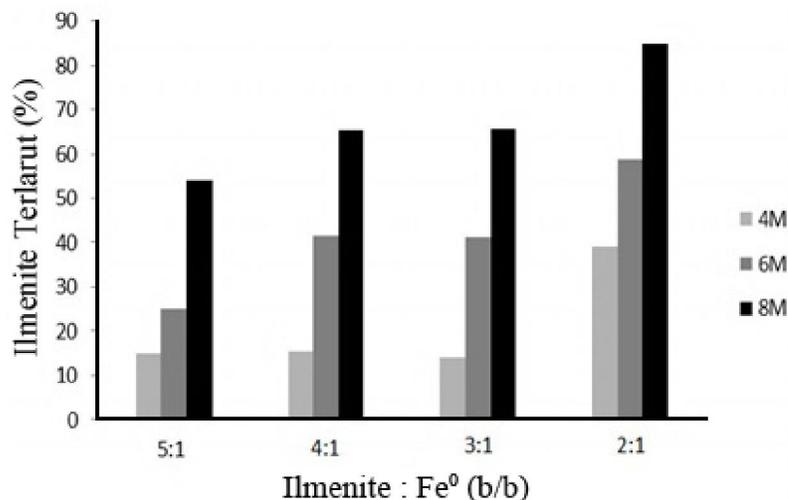
Proses *leaching* ilmenite Bangka dilakukan dengan metode *hydrometallurgy* yaitu pelarutan dengan asam klorida pada konsentrasi konsentrasi 4 M, 6 M dan 8 M. Penambahan serbuk Fe⁰ mengacu pada penelitian Vasquez dan Molina (2008), namun dilakukan pada rentang konsentrasi berbeda. Penambahan serbuk besi (Fe⁰) diperlukan untuk meningkatkan reduksi Fe³⁺ menjadi Fe²⁺ pada hematite. Pada penelitian ini, dilakukan variasi ilmenite Bangka dan serbuk besi (Fe⁰) pada perbandingan ilmenite : Fe⁰ = 5:1, 4:1, 3:1 dan 2:1 (b/b). Pada proses *leaching* dengan HCl, sebagian ilmenite akan terlarut menjadi FeCl₂ dan TiOCl₂ sedangkan yang tidak terlarut menunjukkan padatan kaya Ti yaitu ilmenite yang telah mengalami pengurangan kandungan Fe ditunjukkan difraktogram (Gambar 2). Fase larutan dari hasil *leaching* selanjutnya melalui reaksi pengendapan akan diperoleh TiO₂ dengan rangkaian reaksi seperti tercantum pada persamaan (3) – (7).



Fe³⁺ pada hematite akan terlarut dalam HCl konsentrasi tinggi menghasilkan FeCl₃, yang selanjutnya akan tereduksi oleh Fe⁰ menghasilkan FeCl₂ ditunjukkan dari warna

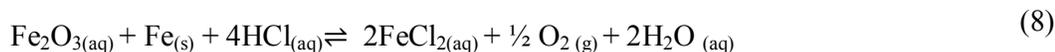
larutan kuning-jingga. Klarifikasi keberadaan Fe^{2+} secara kuantitatif ditunjukkan pada hasil penelitian Gambar 4. Serbuk besi (Fe^0) juga bereaksi dengan asam klorida membentuk FeCl_2 dan gas hidrogen yang teramati selama proses *leaching*.

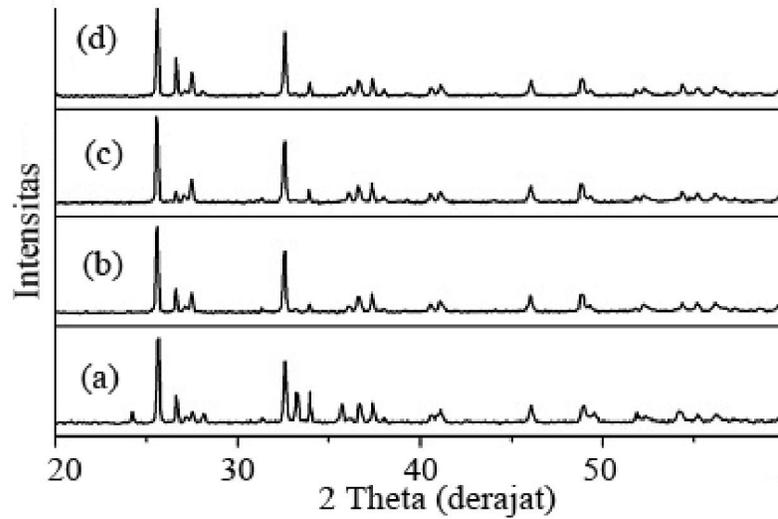
Proses pelarutan ilmenite Bangka dengan penambahan Fe^0 menunjukkan bahwa pelarutan ilmenite meningkat dengan meningkatnya penambahan Fe^0 . Pada Gambar 2 juga menunjukkan pengaruh konsentrasi HCl pada proses pelarutan ilmenite semakin meningkat dengan meningkatnya konsentrasi HCl yang digunakan.



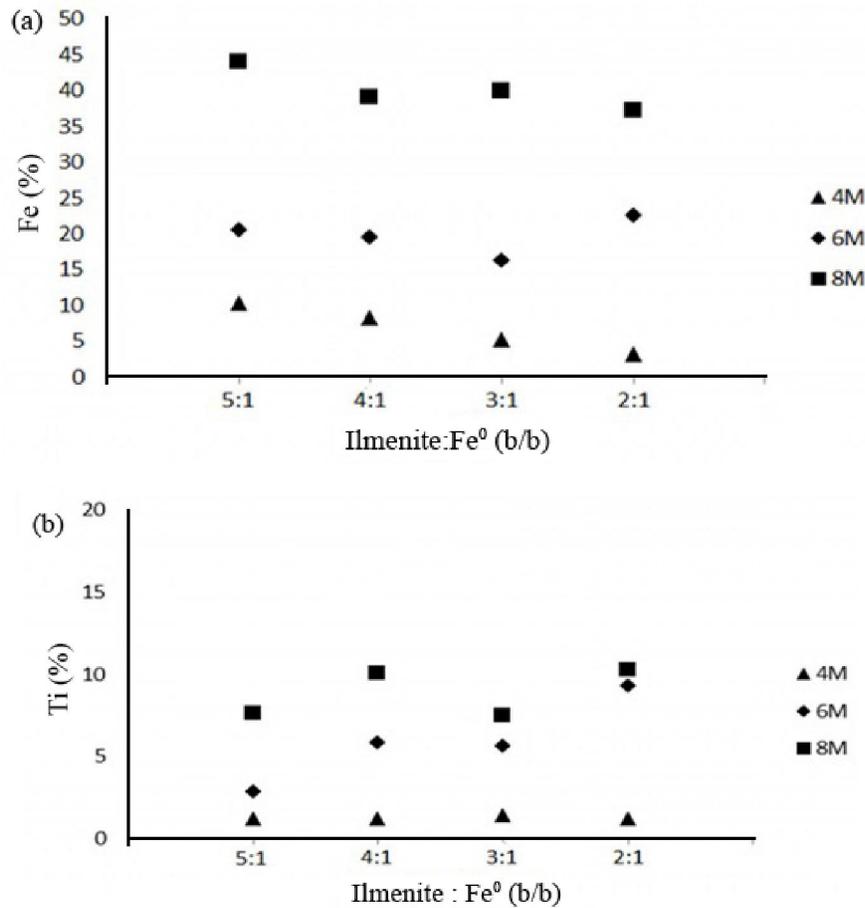
Gambar 2. Presentase Ilmenite terlarut dari filtrate hasil *leaching* menggunakan HCl pada konsentrasi \square HCl 4M, \blacksquare HCl 6M dan \blacksquare HCl 8M.

Padatan hasil *leaching* dianalisis dengan menggunakan XRD ditunjukkan pada Gambar 3. Penambahan Fe^0 untuk mereduksi Fe^{3+} mampu meningkatkan pelarutan ilmenite, tetapi penggunaan Fe^0 yang berlebihan meningkatkan reaksi balik ke arah pembentukan Fe_2O_3 , seperti pada persamaan 8, sehingga pemakaian Fe^0 pada proses *leaching* dibatasi.





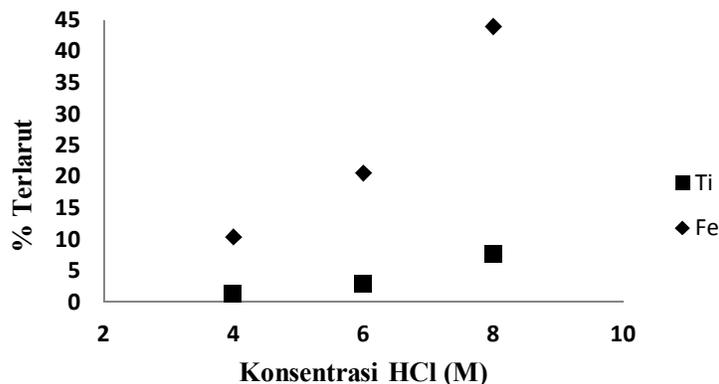
Gambar 3. Perbandingan difraktogram sinar X padatan hasil *leaching* dengan HCl 6 M, perbandingan Ilmenite : Fe⁰; (a) 5:1(b) 4:1, (c) 3:1 dan (d) 2:1. Ilmenite di pre-oksidasi pada suhu 900 °C.



Gambar 4. Persentase (a) Fe terlarut (%) dan (b) Ti terlarut (%) hasil *leaching* ilmenite Bangka.

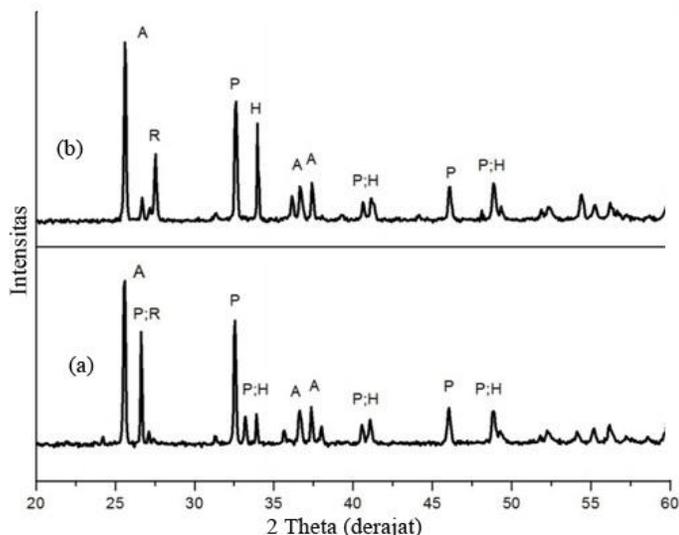
Proses *leaching* ilmenite Bangka dilakukan pada variasi ilmenite : $Fe^0 = 5:1, 4:1, 3:1$ dan $2:1$ (b/b). Persentase Fe dan Ti pada variasi ilmenite : Fe^0 (b/b) dan konsentrasi HCl ditunjukkan pada Gambar 4. Gambar 4(a) menunjukkan bahwa penggunaan Fe^0 dengan rasio ilmenite : $Fe^0 = 5:1, 4:1, 3:1$ dan $2:1$ (b/b) tidak menunjukkan peningkatan pelarutan Fe maupun Ti terlarut yang signifikan. Pelarutan Fe maupun Ti lebih dipengaruhi konsentrasi HCl dimana semakin tinggi konsentrasi HCl yang digunakan, pelarutan Fe maupun Ti semakin tinggi (Gambar 4).

Berdasarkan data analisis AAS dan UV-Vis pada perbandingan ilmenite : $Fe^0 = 5:1$ (b/b) dengan HCl 4, 6, dan 8 M diperoleh persentase Fe dan Ti terlarut seperti pada Gambar 5. Semakin tinggi konsentrasi HCl yang digunakan saat proses *leaching* persentase Fe dan Ti terlarut yang dihasilkan juga semakin tinggi. Penggunaan HCl 8 M meningkatkan pelarutan Fe lebih signifikan, tetapi pelarutan Ti juga meningkat. Sehingga untuk mendapatkan produk yang kaya TiO_2 pada fase padatan keadaan ini kurang menguntungkan karena Ti yang terlarut juga tinggi, sehingga mengurangi TiO_2 sintetik yang terbentuk.



Gambar 5. Presentase Fe dan Ti terlarut (%) hasil *leaching* ilmenite pada perbandingan ilmenite : $Fe^0 = 5:1$ (b/b).

Analisis padatan hasil *leaching* pada kondisi ilmenite : $Fe^0 = 5:1$, konsentrasi HCl 8 M ditunjukkan pada Gambar 6. Penggunaan ilmenite : $Fe^0 = 5:1$ dengan konsentrasi HCl 8 M pada proses *leaching* dapat memecah fase *pseudobrookite* menjadi TiO_2 (rutile sintetik) dan hematite.

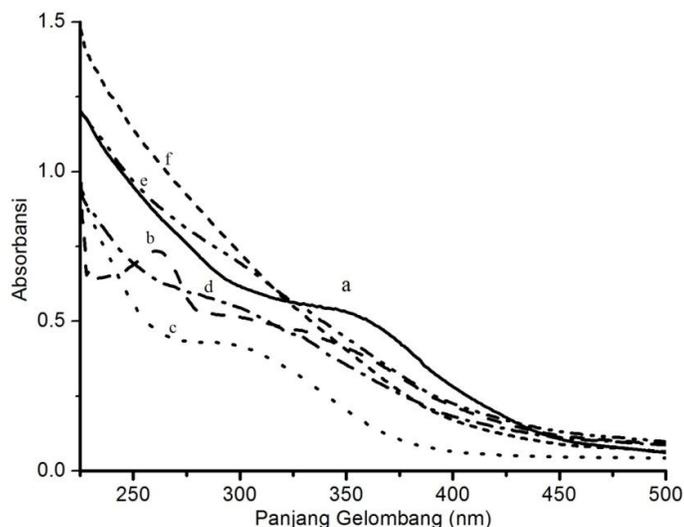


Gambar 6. Difraktogram sinar X (a) ilmenite Hasil Pre-oksidasi 1100 °C, (b) Endapan kaya titania hasil *leaching* ilmenite hasil pre-oksidasi 1100 °C. Leaching dilakukan pada kondisi 8 M HCl, perbandingan ilmenite : $Fe^0 = 5:1$.

Recovery filtrat hasil leaching

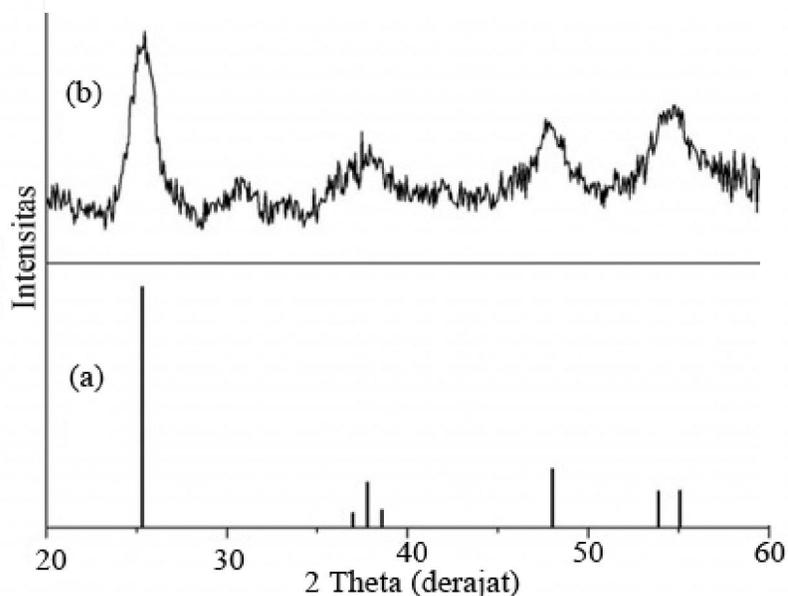
Recovery atau proses pengendapan kembali filtrat hasil *leaching* yang mengandung sebagian Ti terlarut dari ilmenite dilakukan dengan menambahkan 2-propanol dan H_2O pada perbandingan tertentu untuk pemisahan Fe dan Ti terlarut (Gambar 7). Pada penelitian ini digunakan pelarut 2-propanol dan air karena Ti dapat membentuk kompleks dengan 2-propanol menghasilkan $Ti(OiPr)_4$. Pembentukan kompleks titanium tetraisopropoksida akan meningkatkan pemisahan Ti terlarut dengan Fe terlarut. Selanjutnya kompleks tersebut akan terhidrolisis dengan keberadaan sejumlah volume H_2O . Pembentukan kompleks titania diketahui dari spektrum absorpsi UV Vis yang meningkat signifikan pada penggunaan 2-propanol kadar tinggi (Gambar 7).

Larutan $FeCl_2$ dalam pelarut 2-propanol- H_2O memiliki serapan dengan $\lambda_{max} = 360$ nm. Dengan penambahan rasio 2-propanol- H_2O lebih tinggi menunjukkan peningkatan pembentukan kompleks $Ti(iPr)_4$ ($iPr = 2$ -propanol) ditandai munculnya serapan dengan $\lambda_{max} \pm 300$ nm dan $\lambda_{max} \pm 256$ nm. Pembentukan kompleks $Ti(iPr)_4$ menggeser λ_{max} ke arah panjang gelombang kecil.

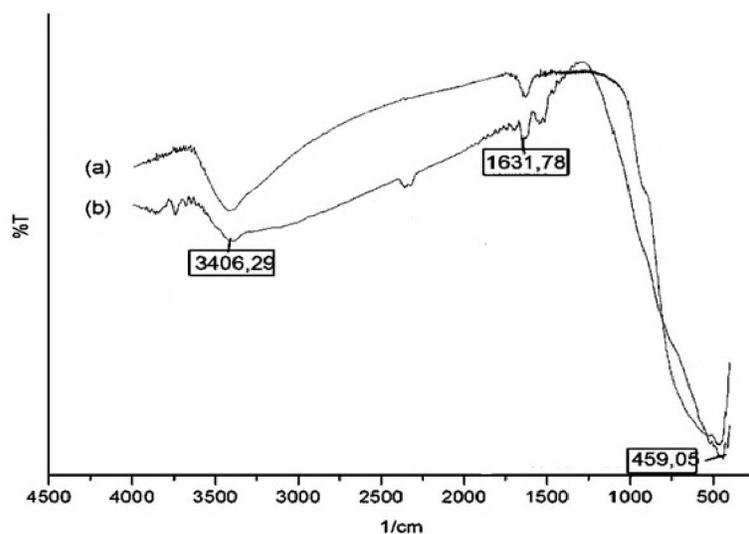


Gambar 7. Spektra UV-Vis filtrat hasil *leaching* pada variasi perbandingan 2-propanol: H₂O (v/v), (a) FeCl₂ (b) 9:1 (v/v) (c) 8:2 (v/v) (d) 7:3 (v/v) (e) 6:4 (v/v) dan (f) 5:5 (v/v). Filtrat hasil leaching dari kondisi 8M HCl, perbandingan ilmenite : Fe⁰ = 5:1.

Keadaan hidrolisis Ti terlarut (Ti(iPr)_x(OH)_{4-x})_{aq} tidak dapat dipisahkan dengan proses kondensasi; tahap selanjutnya adalah kondensasi dari Ti(iPr)_x(OH)_{4-x} menghasilkan polimerik titania. Polimerik titania adalah sol gel titania, selanjutnya dengan penguapan pelarut menghasilkan xerogel TiO₂. Penambahan 2-propanol pada filtrat hasil *leaching* pada rasio perbandingan 2-propanol:H₂O= 9:1 (v/v), 8:2 (v/v), 7:3 (v/v), 6:4 (v/v) dan 5:5 (v/v) telah menunjukkan kondensasi titanium isopropoksida membentuk *xerogel* TiO₂ berwarna putih. Kompleks Ti(iPr)₄ yang masih tersisa masih perlu optimalisasi pengendapan dengan cara penguapan pelarut. Xerogel TiO₂ hasil kondensasi dari filtrat hasil leaching pada rasio perbandingan 2-propanol : H₂O = 8:2 (v/v) dilakukan proses *annealing* pada suhu 450°C selama 2 jam. Padatan hasil *recovery* setelah proses *annealing* pada suhu 450°C menunjukkan nanokristalin TiO₂ *anatase* sesuai dengan standar JCPDS No.78-2486 (2θ = 25,30° (d₁₀₁ = 3,51 Å), 36,95° (d₁₀₃ = 2,43 Å), 37,79° (d₀₀₄ = 2,37 Å), 38,56° (d₁₁₂ = 2,33 Å), 48,04° (d₂₀₀ = 1,89 Å), 53,88° (d₁₀₅ = 1,70 Å) dan 55,06° (d₂₁₁ = 1,66 Å)(Gambar 8).



Gambar 8. Perbandingan pola difraksi XRD filtrat hasil *leaching* setelah penambahan 2-propanol, (a) standar JCPDS TiO_2 anatase No.78-2486, (b) filtrat hasil *leaching* setelah penambahan 2-propanol dan H_2O pada perbandingan 2-propanol : $\text{H}_2\text{O} = 8:2$ (v/v).



Gambar 9. Spektra FT-IR (a) TiO_2 Anatase murni dan (b) TiO_2 yang terbentuk setelah penambahan 2-propanol dan H_2O pada perbandingan 2-propanol : $\text{H}_2\text{O} = 8:2$ (v/v).

Gambar 9 merupakan spektra FT-IR TiO_2 anatase. Klarifikasi dengan FTIR juga menunjukkan serapan sangat kuat pada $459,05 \text{ cm}^{-1}$ sebagai vibrasi ulur Ti-O-Ti yang karakteristik untuk sampel TiO_2 (Liu *et al.*, 2009). Serapan pada bilangan gelombang $1631,78 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi -OH dan pada bilangan gelombang $3406,29 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur OH yang kemungkinan besar diperoleh dari gugus titanyl (Ti-OH) pada permukaan TiO_2 .

KESIMPULAN

Pemisahan TiO₂ dari ilmenite Bangka dapat dilakukan melalui proses *leaching* menggunakan HCl. Pre-oksidasi ilmenite Bangka dapat memecah ilmenite menjadi Fe₂O₃ dan TiO₂ serta membentuk *pseudobrookite* (Fe₂TiO₅). Proses *leaching* ilmenite Bangka dipengaruhi oleh konsentrasi HCl yang digunakan. Semakin tinggi konsentrasi HCl yang digunakan, semakin tinggi persentase Fe dan Ti terlarut. Pelarutan ilmenite 86 % dicapai pada kondisi leaching dengan 8 M HCl dengan perbandingan ilmenite : Fe⁰ = 5:1. Penambahan serbuk besi (Fe⁰) pada proses *leaching* ilmenite Bangka tidak meningkatkan pelarutan Fe dan Ti secara signifikan, namun secara sinergis membantu peningkatan pelarutan pada proses leaching dengan reduksi Fe³⁺ menjadi Fe²⁺. Leaching ilmenite hasil preoksidasi mampu menghasilkan padatan kaya titania yaitu TiO₂ rutil yang masih mengandung *pseudobrookite* (Fe₂TiO₅) dan hematite (Fe₂O₃). Pengendapan kembali filtrat hasil leaching dengan hidrolisis dan kondensasi menggunakan pelarut 2-propanol : H₂O = 8:2 menghasilkan TiO₂ fase *anatase* dengan rendemen 32,72 %.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih kami sampaikan kepada program InSINas Riset Terapan Kemenristek yang telah mendanai penelitian ini melalui Kontrak Penelitian No. 59/SEK/INSINAS/PPK/I/2013. Ucapan terimakasih juga kami berikan kepada PT.Timah yang telah mendukung penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Chatterjee, K. K., 2007, *Uses of Metall and Metallic Minerals*, New Delhi New Age International (P) Ltd, Publishers.
- Mahmoud, M. H. H., Afifi, A. A. I., and Ibrahim, I. A., 2004, Reductive Leaching of Ilmenite Ore in Hydrochloric Acid for Preparation of Synthetic Rutile, *Hydrometallurgy*, vol. 73, pp. 99-109.
- Mehdilo, A., and Irannajad, M., 2011, Iron Removing from Titanium Slag for Synthetic Rutile, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 48, no. 2, pp. 441 – 455.
- Nayl A. A., Awward N. S., and Aly H. F., 2009, Kinetics of Acid Leaching of Ilmenite Decomposed by KOH Part 2. Leaching by H₂SO₄ and C₂H₂O₄, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, pp. 793–799.
- Natziger, R. H., and Elger, G. W., 1987, Preparation of Titanium Feedstock from Minnesota Ilmenite by Smelting and Sulfation Leaching, *U.S. Bureau of Mines. Report of Invest*, 9065.

- Samal, S., Mohapatra, B. K., and Mukherjee, P. S., 2010, The Effect of Heat Treatment on Titania Slag, *Journal of Mineras and Materials Characterization and Engineering*, vol. 9, pp. 795-809.
- Vasquez, R., and Molina, A., 2008, Leaching of Ilmenite and Pre-Oxidized Ilmenite in Hydrochloric Acid to Obtain High Grade Titanium Dioxide, *Metal*, Vol.5, 13–15.
- Yarkadas, G., Toplan, H. O., and Yildiz, K., 2009, Effect of Mechanical Activation and Iron Powder Addition on Acidic Leaching of Pseudorutile, *SAU. Fen Bilimleri Dergisi*, vol. 13, pp. 18-21.
- Zhang, G., and Ostrovski, O., 2001, Reduction of Ilmenite Concentrates by Methane Containing Gas, Part II: Effects of Preoxidation and Sintering, *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 40, pp. 489-497.
- Zhang, Y., Tao, Q., and Zhang Y., 2009, A novel preparation of titanium dioxide from titanium slag, *Hydrometallurgy*, vol. 96, pp. 52–56.