

PENGENDAPAN TITANIUM PADA LARUTAN PASIR BESI DALAM ASAM SULFAT

Precipitation of Titanium from Iron Sand in Sulfuric Acid Solution

LIENDA ALIWARGA, REYNARD dan AGNES V. VICTORIA

Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha No. 10, Bandung 40132
Telp. (022) 2500935
e-mail: lienda@che.itb.ac.id

ABSTRAK

Pemisahan titanium dari pasir besi akan menguntungkan karena titanium merupakan bahan dengan nilai ekonomi tinggi. Endapan titanium dapat diperoleh dari pasir besi melalui tahapan pelarutan, ekstraksi reaktif, dan pengendapan titanium. Pelarutan pasir besi asal Yogyakarta dengan asam sulfat 6 M selama 8 jam pada temperatur didih (110–115 °C), dengan perbandingan stoikiometri antara pasir besi dan asam sulfat sebanyak 1:4 dapat menghasilkan Fe(III) larut sebanyak 73,18%, Fe(II) 12%, dan Ti(IV) 28,86%. Pengurangan kadar besi dari larutan pasir besi dilakukan melalui ekstraksi menggunakan TBP (*Tri-Butyl Phosphate*) 33,4% dengan perbandingan volume fase akuatik terhadap fase organik sebesar 1:1 untuk tiga kali pengulangan ekstraksi. Pengendapan dilakukan melalui pengaturan pH larutan, dengan penambahan larutan NaOH 15 M ke dalam larutan pasir besi. Konsentrasi awal titanium yang diamati antara 28.0-112.5 % w/v dan rentang pH 0 – 4. Hasil percobaan menunjukkan bahwa titanium dan besi mengendap bersama-sama sebanyak 100% dan semakin besar konsentrasi awal titanium, pH pengendapan semakin kecil. Keberadaan besi dalam larutan pasir besi memengaruhi kemurnian titanium dioksida yang diperoleh sehingga perlu diupayakan agar larutan pasir besi telah bebas besi sebelum pengendapan dilakukan.

Kata kunci: titanium, pasir besi, ekstraksi, pengendapan

ABSTRACT

The separation of titanium from iron sand will be beneficial because titanium is a material with high economic value. Titanium deposits can be obtained from iron sand through leaching process, reactive extraction and titanium precipitation. Leaching iron sand from Yogyakarta in 6 M sulfuric acid for 8 hours at boiling point (110-115°C) with a stoichiometric ratio between iron sand and sulfuric acid as 1:4 resulted in the dissolution of Fe(III) as much as 73.18%; Fe (II) 12%; and Ti (IV) 28,86%. Reduction of iron contents in iron sand solution was performed through extraction using TBP (tri-butyl phosphate) 33.4% with equal ratio of aquatic phase volume to organic phase by three cycles of extraction. Precipitation was done by adjusting the pH of the solution, by adding 15 M NaOH solution into the iron sand solution. The initial concentration of titanium was observed between 28.0-112.5 % w/v and pH range of 0 – 4. The results showed that 100% titanium and iron were precipitated at the same time and the pH value of precipitation decreased as the initial concentration of titanium increased. The presence of iron in iron sand solution affected the purity of titanium dioxide produced, therefore further effort must be done in order to make sure the iron sand solution has become iron-free prior to precipitation process.

Keywords: titanium, iron sand, extraction, precipitation

PENDAHULUAN

Pasir besi merupakan cadangan potensial yang belum dimanfaatkan dengan baik sebagai sumber bahan baku industri besi baja maupun sebagai sumber titanium. Deposit pasir besi ini tersebar di seluruh Indonesia, dan terutama terdapat di sepanjang pantai selatan pulau Jawa. Jumlah cadangan yang cukup besar ini memiliki kandungan besi sekitar 38% dan mineral bawaan seperti titanium berkisar antara 10–20 % (Sufiandi, 2011). Selama ini, bahan mineral tersebut belum dimanfaatkan secara maksimal, meskipun terdapat berbagai sifat istimewa yang dapat dimanfaatkan, misalnya dalam bentuk titanium dioksida (TiO_2). Terkait hal tersebut, TiO_2 memiliki daya menutupi (*hiding power*) hampir enam kali lipat dari pigmen putih biasa (ZnO), ringan, kuat, tidak mudah terbakar, tidak menimbulkan efek beracun, memiliki biokompatibilitas yang tinggi, tahan terhadap suhu tinggi, korosi, serta garam anorganik (Ermawati, Naimah dan Ratnawati, 2011; Liang *dkk.*, 2017; Zou *dkk.*, 2017). Karena sifat-sifat tersebut, maka TiO_2 banyak digunakan di industri, kimia (katalis, kosmetik), otomotif (pelapis kaca anti-UV dan antidebu), medis (implant dan alat kedokteran), keramik, kertas, kemasan, hingga penerbangan (Wahyuningsih *dkk.*, 2014).

Titanium cukup berlimpah dalam massa kerak bumi dan terdistribusi dalam bentuk mineral anastase, brokit, ilmenit, perovskit, dan rutil. Ilmenit (FeTiO_3) dan rutil (TiO_2) merupakan sumber titanium yang paling ekonomis (Sekimoto *dkk.*, 2016; Hiraki *dkk.*, 2018). Meskipun demikian, ilmenit perlu diolah terlebih dahulu menjadi rutil sebelum dijadikan bahan baku utama titanium murni (Ermawati, Naimah dan Ratnawati, 2011; Mutombo, 2018).

Pasir besi juga dapat dimanfaatkan sebagai sumber titanium. Namun, kadar TiO_2 dalam pasir besi harus mencapai sekitar 80% agar dapat dijual ke pasaran (Ermawati, Naimah dan Ratnawati, 2011; Mutombo, 2018). Oleh karena itu, perlu dilakukan pemisahan titanium dari pasir besi serta komponen lainnya sehingga baik titanium maupun besi dapat dimanfaatkan. Beberapa metode yang telah digunakan untuk mengekstraksi titanium dari pasir besi antara lain pemisahan magnetik, pirometalurgi, dan hidrometalurgi. Pemisahan

titanium dapat dilakukan dengan cara magnetik dengan memanfaatkan sifat magnetik mineral-mineral yang terkandung dalam pasir besi (Lv *dkk.*, 2017). Sayangnya, titanium sulit dipisahkan secara fisis dari besi karena adanya ikatan *interlock* sehingga perlu dipisahkan dengan cara lain, misalnya secara pirometalurgi (Sufiandi, 2011) dan hidrometalurgi (Zou *dkk.*, 2017). Pirometalurgi adalah metode pembakaran pasir besi dengan bantuan karbon sebagai reduktor pada temperatur tinggi sehingga menghasilkan *slag* yang kaya akan TiO_2 sebagai hasil reduksi besi pada ilmenit. Metode ini memiliki kelemahan, yaitu karena tidak semua besi dapat terpisah dengan TiO_2 sehingga dibutuhkan kondisi pemanasan yang mampu melelehkan besi. Metode ketiga, yaitu hidrometalurgi dilakukan dengan melarutkan pasir besi menggunakan larutan asam (HCl , HNO_3 , atau H_2SO_4) yang dilanjutkan dengan pembentukan kompleks menggunakan pelarut organofosfor netral atau asam (Hao *dkk.*, 2012; Rizk, Aly dan Daoud, 2017). Melalui cara ini, tetap diperlukan pemrosesan lebih lanjut karena adanya besi yang ikut terlarut dalam larutan asam.

Dalam penelitian Allal *dkk.* (1997), ekstraksi titanium dilakukan dengan metode ekstraksi reaktif dan pengendapan. Pelarut yang dipilih adalah HCl karena titanium memiliki sifat mudah terhidrolisis oleh asam tersebut. Hasil yang diperoleh sudah cukup memuaskan, dengan perolehan titanium sebesar 95% menggunakan 1 mol/L campuran TBP (*Tri-Butyl Phosphate*) dan dekanol atau 99% menggunakan 0,5 mol/L TOPO (*tri-octyl phosphine oxide*). Tetapi, karena HCl sangat korosif maka pada penelitian ini diupayakan penggunaan pelarut yang memiliki sifat korosif yang lebih rendah, yaitu H_2SO_4 . Berdasarkan hal-hal tersebut, maka tujuan penelitian kali ini adalah untuk mengamati pengaruh pH dan konsentrasi awal titanium terhadap besarnya perolehan titanium melalui proses pengendapan titanium pada larutan pasir besi dalam H_2SO_4 . Pengaruh ini dinyatakan dalam hubungan matematis antara persentase titanium yang terendapkan dengan pH larutan.

METODE

Penelitian pengendapan titanium dari pasir besi dilakukan menggunakan larutan pasir

besi dalam H₂SO₄ yang sudah dikurangi kadar besinya. Pengurangan kadar besi ini dilakukan dengan cara ekstraksi reaktif menggunakan pengekstrak TBP 100%. Percobaan pengendapan titanium dilakukan pada berbagai nilai pH dan konsentrasi awal titanium. Rentang pH yang diamati adalah antara 0 - 4, sedangkan konsentrasi awal titanium pada larutan pasir besi yang digunakan adalah antara 28.0-112.5 % w/v. Variabel tak bebas yang diamati adalah konsentrasi ion titanium dan ion besi dalam larutan pasir besi. Tahapan percobaan yang dilakukan dijabarkan sebagai berikut.

Pelarutan Pasir Besi dengan Pelarut H₂SO₄

Sebanyak 30 gram pasir besi dilarutkan dalam 300 ml H₂SO₄ 6M dengan perbandingan mol stoikiometri pasir besi : asam = 1 : 4. Sesuai dengan kondisi yang telah diteliti oleh peneliti sebelumnya, pelarutan dilakukan dalam labu bundar leher tiga 500 ml yang dilengkapi kondensor reflux dengan pemanasan pada temperatur 112 – 115°C selama 8 jam (Green dan Southard, 2018). Pengambilan sampel dilakukan setiap jam untuk menganalisis kadar Fe(II), Fe(III), Ti(IV) yang terlarut dalam asam. Analisis Fe(II) dilakukan secara volumetrik dengan titrasi redoks menggunakan KMnO₄ 0,002 N. Kadar Fe total dianalisis dengan metode *Atomic Absorption Spectrophotometry*. Alat yang digunakan adalah Shimadzu model AA-630-01. Selanjutnya, analisis titanium dilakukan dengan metode kolorimetri menggunakan Spectronic-20. Setelah proses pelarutan selesai, larutan dalam labu bundar disaring. Penyaringan dilakukan untuk memisahkan filtrat dengan residu/kotoran menggunakan corong *Buchner* pada temperatur kamar.

Oksidasi Fe(II) dalam Larutan Pasir Besi

Ion Fe²⁺ dioksidasi menjadi Fe³⁺ dengan menambahkan sejumlah tertentu padatan KClO₃ yang bergantung pada banyaknya Fe²⁺ yang terdapat dalam larutan. Pada percobaan ini, digunakan KClO₃ 10% berlebih. Untuk mengetahui banyaknya Fe yang teroksidasi, dilakukan analisis kandungan Fe²⁺ pada larutan sebelum dan sesudah oksidasi dengan

cara titrasi redoks menggunakan titran KMnO₄ 0,002 N.

Ekstraksi Besi dengan TBP

Ekstraksi besi oleh pelarut organik TBP 100% bertujuan untuk mengekstraksi besi dari larutan pasir besi. Sebelum diekstraksi, larutan pasir besi diencerkan dengan larutan H₂SO₄ 0,5 M hingga pH larutan menjadi 0 sesuai dengan kondisi yang telah diteliti sebelumnya (Green dan Southard, 2018). Ekstraksi dilakukan dalam corong pemisah dengan perbandingan volume fase akuatik : fase organik = 1:1. Kemudian, corong pemisah dikocok secara manual selama kurang lebih 5 menit dan larutan didiamkan selama satu jam sebelum fase akuatik dipisahkan dari fase organik. Hal ini akan menghasilkan larutan pasir besi yang kadar besinya telah berkurang. Kemudian, kadar Fe total dan Ti(IV) dari fase akuatiknya dianalisis. Setelah itu, ekstraksi pasir besi dalam percobaan ini diulangi sebanyak dua kali.

Pengendapan Titanium dari Larutan Pasir Besi

Proses pengendapan dilakukan terhadap larutan pasir besi pada fase akuatik hasil ekstraksi. Mula-mula, konsentrasi awal titanium di dalam larutan pasir besi diatur dengan mengencerkan larutan pasir besi hasil ekstraksi dengan H₂SO₄ 0,5 M sehingga diperoleh konsentrasi awal titanium sebesar 28,0; 56,0; 37,3; 112,0% w/v (5,85; 7,8; 11,7; 23,4 mmol/L). Lebih lanjut, ke dalam larutan pasir besi tersebut kemudian ditambahkan NaOH 15 M sehingga diperoleh larutan dengan harga pH tertentu. Setelah terbentuk semacam gel, larutan dipanaskan pada temperatur 90-100°C sehingga diperoleh endapan TiO₂.xH₂O. Kandungan besi dan titanium dalam larutan ini dianalisis menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometry*. Perhitungan persentase perolehan endapan titanium mengikuti persamaan 1.

$$\% \text{perolehan Ti} = \frac{[\text{Ti}]_0 - [\text{Ti}]}{[\text{Ti}]_0} \times 100\% \dots \dots \dots (1)$$

Dengan:

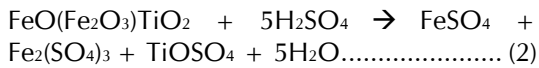
[Ti]₀ = konsentrasi awal titanium

[Ti] = konsentrasi titanium dalam endapan

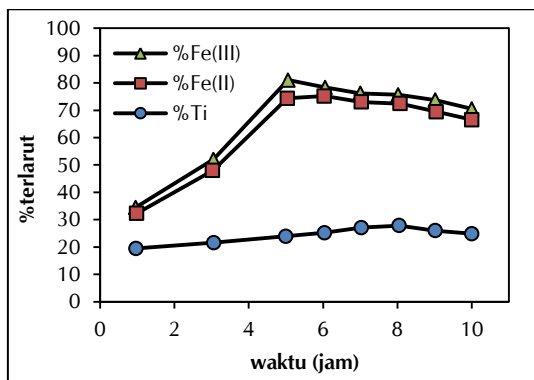
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pelarutan Pasir Besi dengan Pelarut H₂SO₄

Pelarutan pasir besi dilakukan dalam H₂SO₄ 6 M sebanyak empat kali volum stoikiometri pada titik didih larutannya (110 - 115°C) pada selang waktu tertentu. Proses pelarutan ilmenit dalam H₂SO₄ akan mengikuti persamaan 2.



Untuk mengetahui waktu pelarutan maksimum titanium dilakukan percobaan pendahuluan yaitu dengan melarutkan pasir besi sesuai kondisi di atas selama 10 jam. Hasil analisis pelarutan ini disajikan dalam Gambar 1 yang menunjukkan bahwa titanium mencapai kelarutan maksimum pada jam ke-8, sedangkan Fe(II) dan Fe(III) pada jam ke-6 dan ke-5.



Gambar 1. Kurva perolehan Fe²⁺, Fe³⁺, dan Ti⁴⁺ dari pasir besi pada pelarutan dengan H₂SO₄ 6 M selama 10 jam

Pada kurva perolehan titanium terlihat setelah melewati jam ke-8 titanium yang diperoleh mengalami penurunan. Penurunan persentase ini disebabkan adanya titanium terlarut, yaitu TiOSO₄, yang terhidrolisis menjadi asam metatitanik (H₂TiO₃) yang sukar larut dalam asam sebagai akibat dari pemanasan yang terus menerus. Kemungkinan lain yang dapat

memengaruhi penurunan persentase kelarutan yaitu titanium lebih cepat terhidrolisis daripada kecepatan pelarutannya. Menariknya, sifat titanium yang mudah terhidrolisis ini dapat dimanfaatkan untuk pemisahan titanium dari pasir besi.

Pada percobaan selanjutnya pemanasan dilakukan hanya selama 8 jam. Hasil percobaan pada waktu tersebut menunjukkan bahwa Fe³⁺ terlarut 76%, Fe²⁺ terlarut 73%, Ti⁴⁺ terlarut 28,86%, yang nilainya serupa dengan kondisi percobaan pada jam ke-8 untuk pemanasan selama 10 jam. Pada saat tersebut, pH larutan yang tercatat adalah 0 (atau -0,705 apabila dihitung dengan persamaan pH = -log [H⁺]). Hasil yang diperoleh dari percobaan ini berbeda dengan penelitian sebelumnya yang menggunakan pelarut HCl, yang mendapatkan persentase Fe³⁺ terlarut 88%, Fe²⁺ terlarut 83%, dan Ti⁴⁺ terlarut 45% (Nunung dan Yuniar, 1995). Komposisi dan karakteristik pasir besi serta keberadaan pengotor juga dapat berpengaruh terhadap kemampuan pelarutan. Misalnya, pada percobaan lain yang menggunakan H₂SO₄ yang ditunjukkan pada Tabel 1, kondisi yang sama dapat melarutkan lebih banyak ion Fe³⁺, Fe²⁺, dan Ti⁴⁺. Perolehan yang lebih tinggi ini diprediksi oleh karena adanya globula besi yang berukuran kecil (0,5-2 μm) yang bertanggung jawab dalam proses dekrepitasi. Globula besi dengan ukuran tersebut dapat diinduksi apabila karbon dengan kuantitas banyak ditambahkan pada ilmenit dengan panas berlebih melalui reaksi:

$$\text{Fe}^{2+} + 2\text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^0 + 2\text{Ti}^{4+} \dots\dots\dots (3)$$

Tampak bahwa dengan menggunakan pelarut HCl, persentase kelarutan dari Fe(III), Fe(II) dan Ti(IV) lebih tinggi dibandingkan dengan pelarut H₂SO₄. Hal ini disebabkan karena pelarut HCl lebih reaktif dibandingkan H₂SO₄. Berbeda dengan pemisahan filtrat dari residunya ketika menggunakan pelarut H₂SO₄, penyaringan (pemisahan) menggunakan HCl tidak menimbulkan masalah karena FeCl₂ yang terbentuk memiliki agregat yang lebih kecil daripada FeSO₄.

Tabel 1. Perbandingan komposisi pasir besi dan perolehan pelarutan dalam H₂SO₄

Komposisi Pasir Besi (%)			Logam Terlarut (%)			Referensi
Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Ti ⁴⁺	
59,70	27,05	8,90	99,70	95,40	62,10	(Dwijanto dan Suswita 1992)
56,29	24,23	7,21	85,90	65,13	52,26	(Percobaan ini)

Akan tetapi, HCl memiliki kelemahan, yaitu bahwa larutan HCl mempunyai konsentrasi asam yang relatif rendah dibandingkan H₂SO₄. Sebagai contoh, HCl pekat 37% mempunyai konsentrasi 11-12 N, sedangkan H₂SO₄ pekat 98% memiliki konsentrasi 36 N. Akibatnya, volume larutan HCl yang dibutuhkan menjadi lebih besar dan diperlukan energi pelarutan yang lebih besar. Terlebih lagi, bila konsentrasi asam berkurang akan terjadi hidrolisis prematur yang berakibat pada kehilangan TiO₂. Selain itu HCl memiliki sifat korosif yang lebih tinggi daripada H₂SO₄ (Green dan Southard, 2018).

Oksidasi Besi oleh KClO₃ 1 M

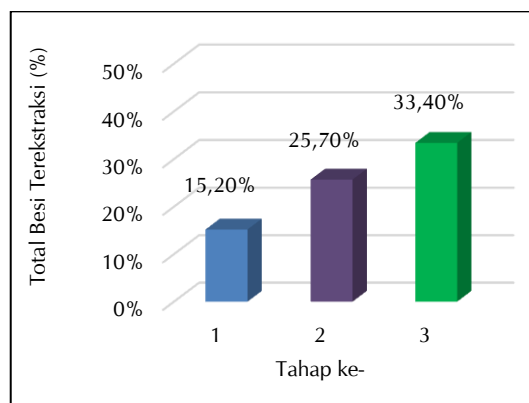
Pada proses oksidasi besi yang mengubah Fe²⁺ pada larutan menjadi Fe³⁺ dengan menggunakan KClO₃ 10% sebagai oksidator berlebih dimaksudkan agar KClO₃ dapat mengoksidasi seluruh Fe²⁺ menjadi Fe³⁺. Dalam percobaan ini, sebesar 100% Fe²⁺ teroksidasi menjadi Fe³⁺, dan nilai pH larutan pasir besi setelah dioksidasi mengalami peningkatan, yaitu menjadi - 0,45 (apabila dihitung dengan persamaan pH = -log [H⁺]).

Ekstraksi Besi oleh TBP (*Tri-Butyl Phosphate*)

Logam besi merupakan komponen terbesar dalam pasir besi. Besi yang masih berada di dalam larutan pasir besi dapat memengaruhi kemurnian titanium yang diperoleh pada pengendapan titanium dalam larutan pasir besi karena besi dan titanium dapat mengendap bersama-sama. Oleh karena itu, besi perlu dipisahkan dari larutan pasir besi. Pengurangan kadar besi dalam larutan dilakukan dengan cara ekstraksi menggunakan pengekstrak organik *Tri-Butyl Phosphate* (TBP). Ekstraksi Fe oleh TBP 100% dilakukan secara berulang sebanyak tiga kali dengan hasil seperti ditunjukkan pada Gambar 2.

Dari gambar tersebut tampak bahwa dengan tiga kali pengulangan ekstraksi, akumulasi besi yang berhasil terekstrak adalah 74,3% dengan konsentrasi Fe dalam larutan 692,25 mmol/L. Sebagai catatan, nilai ini adalah akumulasi besi yang dapat diekstrak tiap siklus terhadap kadar besi awal yang belum diekstrak. Pada percobaan sebelumnya oleh Dwijanto dan Suswita (1992), ekstraksi dengan menggunakan H₂SO₄ 0,5 M dan pada konsentrasi Fe mula-

mula sebesar 45,5 mmol/L, perolehan besi terekstrak dapat mencapai 38,5% melalui hanya satu kali ekstraksi. Sesuai dengan penelitian sebelumnya yang telah menunjukkan konsentrasi H₂SO₄ optimum, ekstraksi ini dilakukan pada konsentrasi H₂SO₄ 0,5 M. Konsentrasi optimum ini sangat penting karena pada konsentrasi H₂SO₄ yang tinggi, asam sulfat cenderung menjadi bisulfat. Dengan demikian ion Fe akan membentuk kompleks dengan bisulfat. Senyawa kompleks ini sulit terekstraksi karena stabilitasnya lebih tinggi daripada senyawa kompleks yang terbentuk antara Fe dengan TBP. Di sisi lain, pada konsentrasi H₂SO₄ yang rendah, ion Fe cenderung terhidrolisis dan membentuk hidrat yang tidak dapat diekstraksi oleh TBP. Pada konsentrasi 0,5 M, asam sulfat belum berubah menjadi bisulfat dan ion Fe belum terhidrolisis. Tetapi pada saat percobaan terjadi pergeseran pH karena keterbatasan alat ukur pH-meter, sehingga konsentrasi H₂SO₄ menjadi sekitar 1,1 M. Oleh karena itu, beberapa percobaan hanya dapat mengekstrak besi sekitar 30-40% untuk setiap kali ekstraksi.

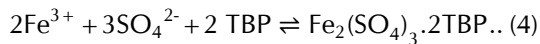


Gambar 2. Persentase hasil ekstraksi besi oleh TBP

Selain itu, jika konsentrasi ion logam di dalam sistem bertambah dan semua kondisi lain tetap, akan terjadi penurunan perbandingan konsentrasi logam di fase organik terhadap konsentrasi logam di fase akuatik (didefinisikan sebagai nilai E) karena konsentrasi logam dalam pelarut hampir selalu tetap tetapi di fase akuatik-nya bertambah.

Proses ekstraksi logam oleh TBP berlangsung karena adanya pembentukan senyawa kompleks yang dapat larut dalam fase organik. Proses ini melibatkan ion logam, H₂SO₄ sebagai

medium pelarut, dan TBP sebagai pengekstrak. Berdasarkan persamaan 4, perkiraan dari reaksi tersebut adalah sebagai berikut:



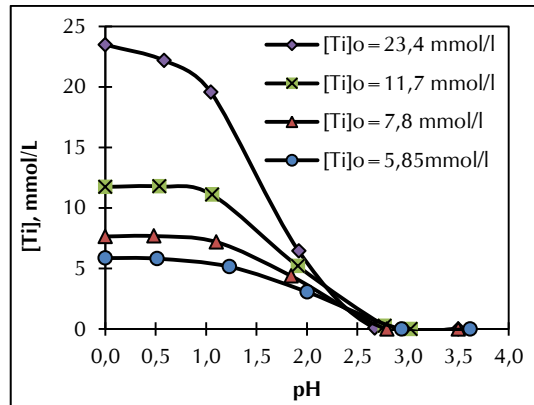
Dari hasil percobaan yang telah dijelaskan di atas, hasil besi terekstrak yang diperoleh apabila pasir besi tersebut dilarutkan dalam HCl jauh lebih banyak, yaitu sampai dengan 100% (Nunung dan Yuniar, 1995). Celah ini diakibatkan oleh adanya perbedaan valensi (kebasaaan) dan asam H₂SO₄ adalah asam berbasaa dua yang dapat berubah menjadi ion bisulfat. Secara teoritis, ekstraksi logam meningkat dengan penambahan konsentrasi asam. Tetapi, di atas nilai tertentu ekstraksi akan menurun (Dwijanto dan Suswita, 1992).

Pemisahan Titanium dari Pasir Besi dengan Cara Pengendapan

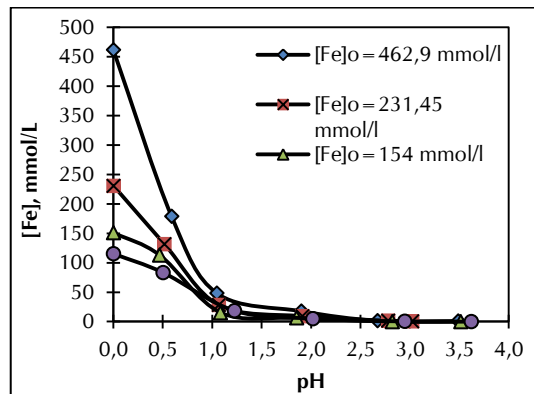
Larutan titanium mempunyai sifat mudah terendapkan. Pada pemisahan titanium dalam larutan pasir besi, sifat tersebut dimanfaatkan. Pada percobaan sebelumnya, terlihat bahwa kemudahan titanium terendapkan bergantung pada konsentrasi asam dari pelarut (Dwijanto dan Suswita, 1992). Pada larutan dengan keasaman yang rendah (pH tinggi), titanium akan semakin mudah terendapkan. Pengendapan titanium dalam larutan pasir besi dilakukan dengan menaikkan pH larutan dan pemanasan sehingga terbentuk endapan yang mengandung titanium. Pengaturan pH larutan dilakukan dengan penambahan basa NaOH 15 M ke dalam larutan. Pemanasan dilakukan pada kondisi tertentu untuk mendapatkan endapan. Selain titanium yang terendapkan, ternyata pada kondisi dengan rentang pH yang tidak terlalu jauh, besi yang masih terdapat dalam larutan pasir besi tersebut ikut mengendap. Hal itu memengaruhi kemurnian endapan titanium yang diperoleh.

Gambar 3 dan 4 menunjukkan konsentrasi titanium dan besi dalam larutan pasir besi dari percobaan terhadap berbagai pH pengendapan.

Konsentrasi awal titanium yang dipergunakan adalah 23,4 mmol/L. Konsentrasi ini diperoleh dari hasil pelarutan yang kemudian mengalami pengenceran pada saat pengaturan pH. Selanjutnya, untuk konsentrasi yang lebih kecil diperoleh dari pengenceran kembali.



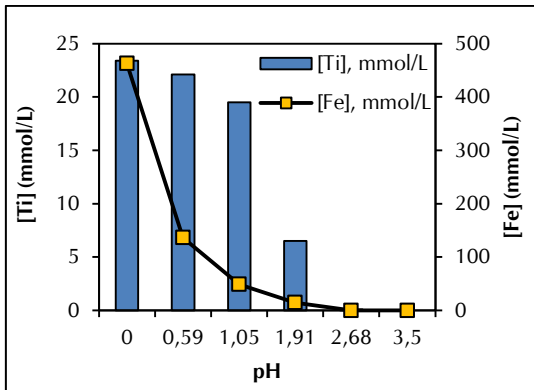
Gambar 3. Konsentrasi titanium dalam larutan pasir besi pada berbagai pH



Gambar 4. Konsentrasi besi dalam larutan pasir besi pada berbagai pH

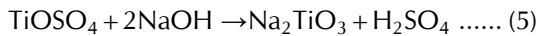
Pada Gambar 3 dan 4, terlihat bahwa besi dan titanium terendapkan pada pH yang hampir bersamaan, sehingga akan sulit untuk mendapatkan titanium yang murni apabila larutan pasir besi yang diendapkan tidak bebas besi seperti pada penelitian lain (Nunung dan Yuniar, 1995).

Gambar 5 menunjukkan konsentrasi titanium dan besi terhadap berbagai pH pada percobaan sebelum pengenceran dilakukan ([Ti]₀ = 23,4 mmol/L). Dari gambar tersebut, terlihat bahwa pada pH sekitar 2,68, titanium dapat diperoleh tanpa tercampur dengan besi. Walaupun secara teoritis titanium dapat dipisahkan, pada kenyataannya sulit dilakukan karena konsentrasinya pada sekitar pH tersebut sangat rendah.



Gambar 5. Konsentrasi Ti dan Fe pada berbagai pH pengendapan ([Ti]₀ = 23,4 mmol/L)

Keberadaan $TiOSO_4$ dalam larutan akan menimbulkan reaksi dengan $NaOH$ menghasilkan natrium titanat (Na_2TiO_3), yang larut pada larutan akuatik, mengikuti persamaan sebagai berikut (Barksdale, 1966):



Dengan pemanasan, natrium titanat mengendap menjadi $TiO_2 \cdot xH_2O$.

Pengaruh Konsentrasi Awal Titanium terhadap pH Pengendapan

Konsentrasi awal titanium memengaruhi harga pH pengendapan. Hal ini terlihat pada

Gambar 3 yang menunjukkan bahwa pada $[Ti]_0 = 23,4$ mmol/L, kandungan titanium dalam larutan mengalami penurunan pada pH sekitar 0,5, sedangkan pada $[Ti]_0 = 11,7$ mmol/L penurunan terjadi pada pH sekitar 1,0, dan seterusnya. Berdasarkan hasil di atas dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi konsentrasi awal titanium, maka pH pengendapan semakin rendah. Hasil ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yang diduga karena terlibatnya reaksi (Barksdale 1966):

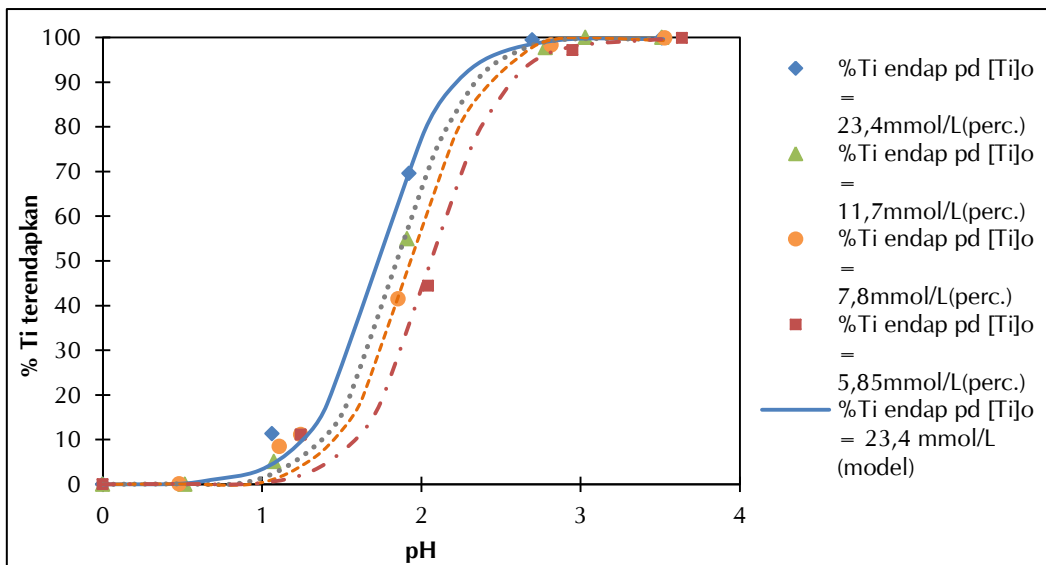


Pada penelitian lain oleh penulis, diperoleh hasil bahwa titanium relatif cepat terhidrolisis kembali membentuk endapan $TiO_2 \cdot xH_2O$ pada konsentrasi di atas 5 mmol/L. Dalam percobaan dalam larutan H_2SO_4 , hidrolisis titanium terjadi pada pH di atas 1,0.

Reaksi Pembentukan Endapan

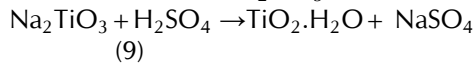
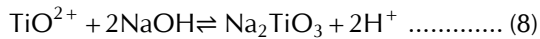
Keempat garis yang menghubungkan persentase Ti terendapkan pada setiap pH (Gambar 6) memenuhi persamaan sebagai berikut:

$$\%Ti \text{ terendapkan} = \frac{100}{1 + 10^{(a-2pH)}} \dots\dots\dots (7)$$



Gambar 6. Hubungan antara % Ti terendapkan terhadap pH dengan penambahan $NaOH$ pada berbagai konsentrasi awal Ti

Dari persamaan tersebut, diduga reaksi pengendapan yang terjadi adalah:



Persamaan 7 diperoleh melalui anggapan persamaan 8 adalah reaksi kesetimbangan dengan harga konstanta kesetimbangan k_1 .

$$k_1 = \frac{[\text{Na}_2\text{TiO}_3][\text{H}^+]^2}{[\text{TiO}^{2+}][\text{NaOH}]^2} \dots\dots\dots (10)$$

Apabila $[\text{H}^+]^2$ diletakkan di ruas kiri, maka:

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{k_1[\text{TiO}^{2+}][\text{NaOH}]^2}{[\text{Na}_2\text{TiO}_3]} \dots\dots\dots (11)$$

Kemudian, apabila persamaan 11 dinyatakan dalam bentuk logaritmik akan diperoleh:

$$2 \log[\text{H}^+] = \log k_1 + \log \frac{[\text{TiO}^{2+}]}{[\text{Na}_2\text{TiO}_3]} + \log [\text{NaOH}]^2 \dots\dots\dots (12)$$

$$2 \text{pH} = (\text{pk}_1 - \log [\text{NaOH}]^2) + \log \frac{[\text{Na}_2\text{TiO}_3]}{[\text{TiO}^{2+}]} \dots\dots\dots (13)$$

$$a = (\text{pk}_1 - \log [\text{NaOH}]^2) \dots\dots\dots (14)$$

sehingga,

$$2 \text{pH} = a + \log \frac{[\text{Na}_2\text{TiO}_3]}{[\text{TiO}^{2+}]} \dots\dots\dots (15)$$

$$[\text{Na}_2\text{TiO}_3] = [\text{TiO}^{2+}] \cdot 10^{(2\text{pH}-a)} \dots\dots\dots (16)$$

$$\text{Ti} = \frac{[\text{Na}_2\text{TiO}_3]}{[\text{Na}_2\text{TiO}_3] + [\text{TiO}^{2+}]} \dots\dots\dots (17)$$

Jika persamaan 16 disubstitusikan ke persamaan 17, maka didapatkan:

$$\text{Ti} = \frac{[\text{TiO}^{2+}] \cdot 10^{(2\text{pH}-a)}}{[\text{TiO}^{2+}] \cdot 10^{(2\text{pH}-a)} + [\text{TiO}^{2+}]} \dots\dots\dots (18)$$

$$\text{Ti} = \frac{10^{(2\text{pH}-a)}}{10^{(2\text{pH}-a)} + 1} \dots\dots\dots (19)$$

Lalu,

$$\text{Ti} = \frac{1}{1 + 10^{(a-2\text{pH})}} \dots\dots\dots (20)$$

Persamaan 20 tersebut jika dikalikan dengan 100 %, akan diperoleh kembali bentuk yang sama dengan persamaan 7.

Hasil regresi dengan menggunakan program Microsoft Excel memberikan harga a seperti yang ditunjukkan oleh Tabel 2.

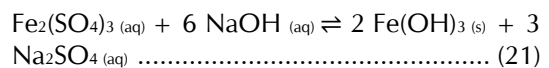
Tabel 2. Hasil regresi dengan Microsoft Excel

[Ti] _o , mmol/L	a	R
23,4	3,45	0,9978
11,7	3,7	0,9996
7,8	3,85	0,9988
5,85	4,1	0,9968

Sesuai dengan literatur, reaksi pengendapan oleh NaOH mengikuti persamaan 7. Pengujian persamaan 7 dengan data percobaan menghasilkan model yang bersesuaian dengan observasi. Kesesuaian ini terlihat pada Tabel 2 dan Gambar 6. Koefisien korelasi (R^2) antara data percobaan dan hasil perhitungan model adalah 0,998. Dengan demikian model tersebut cukup sesuai untuk menerangkan reaksi pengendapan titanium dari larutan pasir besi.

Perkiraan Mekanisme Pembentukan Endapan Fe

Penambahan NaOH pada larutan pasir besi diduga mengubah Fe(III) dalam larutan ini menjadi spesi yang akan mengendap bersama-sama dengan titanium. Karena itu, pembuktian bagaimana Fe(OH)₃ akan bersifat dominan sebagai pengotor menjadi penting. Perkiraan reaksi yang terjadi pada pengendapan besi oleh NaOH adalah sebagai berikut:



Tetapan kesetimbangan untuk persamaan 21 dijabarkan sebagai berikut:

$$k = \frac{[\text{Fe(OH)}_3]^2 \cdot [\text{Na}_2\text{SO}_4]^3}{[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot [\text{NaOH}]^6} \dots\dots\dots (22)$$

Perhitungan untuk tetapan kesetimbangan untuk kondisi-kondisi yang ditetapkan dalam percobaan ini ditunjukkan pada Tabel 3. Dapat disimpulkan bahwa dengan meningkatnya harga pH, harga tetapan kesetimbangan akan menurun. Untuk rentang pH 0,48 - 0,59, maka harga tetapan kesetimbangan reaksi hampir sama besar, begitu pula untuk rentang pH antara 1,05 - 1,3 dan 1,85 - 2,02. Dengan demikian, persamaan 23 cukup sesuai untuk menerangkan reaksi pembentukan endapan Fe(OH)₃ dari larutan pasir besi.

Tabel 3. Harga kesetimbangan reaksi pembentukan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (data diolah berdasarkan persamaan 22)

pH	k pada $[\text{Fe}]_0 = 462,9 \text{ mmol/L}$	k pada $[\text{Fe}]_0 = 231,45 \text{ mmol/L}$	k pada $[\text{Fe}]_0 = 154 \text{ mmol/L}$	k pada $[\text{Fe}]_0 = 115 \text{ mmol/L}$
0,48			$9,194 \cdot 10^{11}$	
0,51				$8,639 \cdot 10^{11}$
0,53		$8,083 \cdot 10^{11}$		
0,59	$7,498 \cdot 10^{11}$			
1,05	$6,59 \cdot 10^{10}$			
1,06		$3,83 \cdot 10^{10}$		
1,07			$2,79 \cdot 10^{10}$	
1,3				$2,73 \cdot 10^{10}$
1,85			$8,02 \cdot 10^9$	
1,91	$7,56 \cdot 10^9$	$6,57 \cdot 10^9$		
2,02				$1,6 \cdot 10^9$

KESIMPULAN

Endapan titanium dapat diperoleh dari pasir besi melalui tahap pelarutan (*leaching*), ekstraksi reaktif, dan pengendapan titanium. Pelarutan pasir besi Yogyakarta dengan asam sulfat 6 M selama 8 jam pada temperatur dididihnya ($110\text{--}115^\circ\text{C}$) serta perbandingan stoikiometri antara pasir besi dan asam sulfat sebanyak 1:4 menghasilkan Fe(III) terlarut sebanyak 73,18%, Fe(II) 12%, dan Ti(IV) 28,86%. Pengurangan kadar besi dari larutan pasir besi dilakukan dengan ekstraksi menggunakan TBP (*Tri-Butyl Phosphate*) sehingga perbandingan volume fase akuatik terhadap fase organiknya sebesar 1:1. Sebanyak 74,3% besi dapat diekstrak setelah tiga kali tahap pengulangan ekstraksi. Selanjutnya, pengendapan dilakukan dengan mengatur pH larutan, yaitu dengan menambahkan larutan NaOH 15 M ke dalam larutan pasir besi. Konsentrasi awal titanium yang diamati antara 5,85 – 23,4 mmol/L dan harga pH antara 0 – 4. Dari percobaan dapat disimpulkan bahwa titanium dan besi mengendap bersama-sama sebanyak 100% dan semakin besar konsentrasi awal titanium, harga pH pengendapan semakin kecil. Keberadaan besi di dalam larutan pasir besi dapat memengaruhi kemurnian endapan titanium karena besi dapat mengendap bersama-sama dengan titanium sehingga perlu diupayakan suatu metode tertentu agar sebelum tahap pengendapan dilakukan, larutan sudah tidak mengandung besi.

DAFTAR PUSTAKA

- Allal, K. M., Hauchard, D., Stambouli, M., Pareau, D. dan Durand, G. (1997) "Solvent extraction of titanium by tributylphosphate, trioctylphosphine oxide and decanol from chloride media," *Hydrometallurgy*, 45(1–2), hal. 113–128. doi: 10.1016/S0304-386X(96)00064-3.
- Barksdale, J. (1966) *Titanium: Its occurrence, chemistry, and technology*. 2nd Ed. New York: Ronald Press.
- Dwijanto dan Suswita (1992) *Pemisahan besi dari pasir besi dengan cara ekstraksi reaktif*. Institut Teknologi Bandung.
- Ermawati, R., Naimah, S. dan Ratnawati, E. (2011) "Monitoring dan ekstraksi TiO_2 dari pasir mineral," *Jurnal Kimia dan Kemasan*, 33(2), hal. 131–136. Tersedia pada: <http://ejournal.kemenperin.go.id/jkk/article/view/1841>.
- Green, D. W. dan Southard, M. Z. (2018) *Perry's Chemical Engineers Handbook*. 9th Ed. McGraw-Hill Education.
- Hao, X., Lü, L., Liang, B., Li, C., Wu, P. dan Wang, J. (2012) "Solvent extraction of titanium from the simulated ilmenite sulfuric acid leachate by trialkylphosphine oxide," *Hydrometallurgy*, 113–114, hal. 185–191. doi: 10.1016/j.hydromet.2011.12.023.
- Hiraki, T., Maruyama, Y., Suzuki, Y., Itoh, S. dan Nagasaka, T. (2018) "Up-grading of natural ilmenite ore by combining oxidation and acid leaching," *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 25(7), hal. 729–736. doi: 10.1007/s12613-018-1620-9.

- Liang, Y., Yu, K., Xie, J., Zheng, Q. dan Wang, T.-J. (2017) "High hiding power and weather durability of film-coated titanium dioxide particles with a yolk-shell structure," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520, hal. 736–742. doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.02.046.
- Lv, J.-F., Zhang, H.-P., Tong, X., Fan, C.-L., Yang, W.-T. dan Zheng, Y.-X. (2017) "Innovative methodology for recovering titanium and chromium from a raw ilmenite concentrate by magnetic separation after modifying magnetic properties," *Journal of Hazardous Materials*, 325, hal. 251–260. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.11.075.
- Mutombo, K. (2018) "Research and Development of Ti and Ti alloys: Past, present and future," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 430, hal. 012007. doi: 10.1088/1757-899X/430/1/012007.
- Nunung dan Yuniar (1995) *Pemisahan titanium dari pasir besi dengan cara pengendapan*. Institut Teknologi Bandung.
- Rizk, S. E., Aly, M. I. dan Daoud, J. A. (2017) "Solvent extraction of titanium from nitrate medium using some organophosphorus extractants," *Separation Science and Technology*, 52(7), hal. 1206–1215. doi: 10.1080/01496395.2017.1287195.
- Sekimoto, H., Yahaba, S., Chiba, S. dan Yamaguchi, K. (2016) "New Separation Technique of Titanium and Iron for Titanium Ore Upgrading," in *Proceedings of the 13th World Conference on Titanium*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., hal. 159–163. doi: 10.1002/9781119296126.ch24.
- Sufiandi, D. (2011) "Konsentrasi pasir besi titan dari pengotornya dengan cara magnetik," *Metalurgi (Majalah Ilmu dan Teknologi)*, 26(1), hal. 15–20. Tersedia pada: <http://ejournalmaterialmetalurgi.com/index.php/metalurgi/article/view/4>.
- Wahyuningsih, S., Ramelan, A. H., Pramono, E. dan Djatisulistya, A. (2014) "Titanium dioxide production by hydrochloric acid leaching of roasting ilmenite sand," *International Journal of Scientific and Research Publications*, 4(11), hal. 1–7. Tersedia pada: <http://www.ijsrp.org/research-paper-1114.php?rp=P353349>.
- Zou, X., Li, S., Lu, X., Xu, Q., Chen, C., Guo, S. dan Zhou, Z. (2017) "Direct extraction of titanium alloys/composites from titanium compounds ores in molten CaCl₂," *Materials Transactions*, 58(3), hal. 331–340. doi: 10.2320/matertrans.MK201603.