



UNIVERSITAS INDONESIA

**EKSTRAKSI TiO_2 ANATASE DARI ILMENITE BANGKA
MELALUI SENYAWA ANTARA AMMONIUM PEROKSO
TITANAT DAN UJI AWAL FOTOREAKTIVITASNYA**

SKRIPSI

**BUDI SETIAWAN
0806326582**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JULI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**EKSTRAKSI TiO_2 ANATASE DARI ILMENITE BANGKA
MELALUI SENYAWA ANTARA AMMONIUM PEROKSO
TITANAT DAN UJI AWAL FOTOREAKTIVITASNYA**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

**BUDI SETIAWAN
0806326582**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JULI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

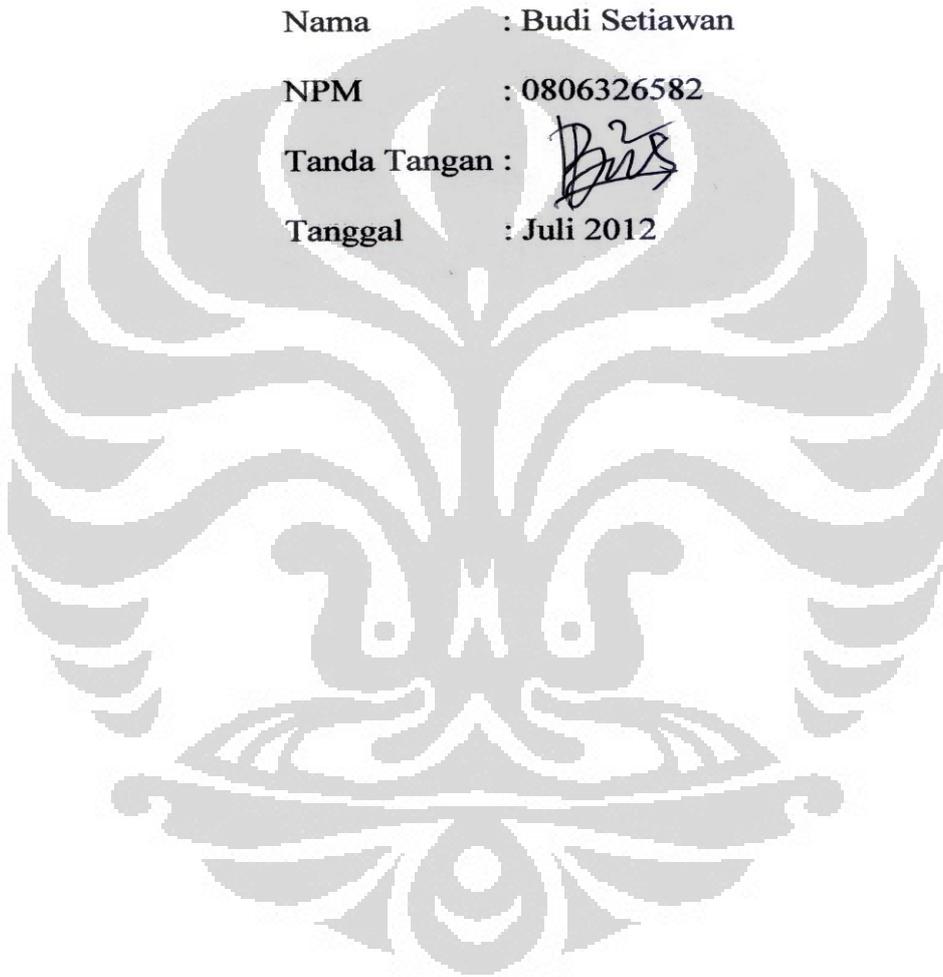
Skripsi ini merupakan hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar

Nama : Budi Setiawan

NPM : 0806326582

Tanda Tangan : 

Tanggal : Juli 2012



HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Budi Setiawan
NPM : 0806326582
Program Studi : Kimia
Judul Skripsi : Ekstraksi TiO₂ Anatase dari Ilmenite Bangka melalui Senyawa Antara Ammonium Perokso Titanat dan Uji Awal Fotoreaktivitasnya

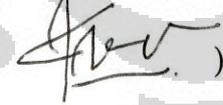
Telah berhasil dipertahankan dihadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing 1 : Dr. Yuni K. Krisnandi

()

Pembimbing 2 : Ir. Sariman M.Sc

()

Penguji : Dr. Widajanti Wibowo

()

Penguji : Drs. Ismunaryo M., M.Phil

()

Penguji : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi

()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : Juli 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur ke hadirat Allah SWT atas rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini tepat pada waktunya. Skripsi yang berjudul “*Ekstraksi TiO₂ Anatase dari Ilmenite Bangka melalui Senyawa Antara Ammonium Perokso Titanat dan Uji Awal Fotoreaktivitasnya*” ini disusun untuk memenuhi persyaratan akademis dalam meraih gelar Sarjana Sains di Program Studi Kimia.

Secara garis besar, skripsi ini berisi pendahuluan, tinjauan pustaka, pengujian sampel, hasil dan pembahasan, kesimpulan dan saran. Adapun dari semua ini, penulis mengucapkan terima kasih untuk :

1. Ibu Dr. Yuni K Krisnandi, selaku dosen pembimbing 1 saya dalam skripsi ini. Terima kasih atas waktu, kesabaran, dan diskusinya.
2. Bapak Ir. Sariman M.Sc selaku pembimbing 2 saya dalam skripsi ini. Terima kasih atas ide dan perhatiannya selama di Bandung.
3. Ibu Dr. Widajanti Wibowo, Bapak Drs. Ismunaryo M., M.Phil dan Bapak Dr. Jarnuzi Gunlazuardi selaku dosen penguji atas kritik dan masukan terhadap skripsi ini.
4. Bapak Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia UI, Ibu Ir. Widyastuti S., M.Si. selaku Koordinator Pendidikan, Ibu Dra. Tresye Utari, M.Si. selaku Koordinator Penelitian, Bapak Dr. Riwandi Sihombing selaku Kepala KBI Kimia Anorganik, dan seluruh staf pengajar Departemen Kimia UI yang telah memberikan ilmu pengetahuan kepada penulis.
5. Bapak Drs. Erzi Rizal sebagai pembimbing akademik yang telah membimbing penulis selama 4 tahun ini.
6. Ibu Isyaton M.Si yang telah membantu di Lab. Hidrometalurgi dan Bapak Wahyu atas bantuannya selama di Bandung.
7. Ibu Rika M.Eng, Mba Ati dan Mba Elva yang telah banyak membantu di Lab. Anorganik, Pak Hedi atas bantuan reaktornya, staf afiliasi atas bimbingan dalam pemakaian alat dan Babe terima kasih buat pinjaman korannya.
8. Orang tua dan adik-adikku tersayang, atas dukungan moril dan materiil.

9. Teman-teman gengs Bimo, Esti, Asef dan Irna yang telah memberikan dukungan dan mendengarkan keluhan-keluhan selama penelitian serta telah mendengarkan curhat penulis mengenai semua hal.
10. Teman-teman Kompilasi (Komunitas Pinang Laki-Laki Sejati), Haris, Hendris, Ucok, Hef, Rendi dan Randi atas semua kebahagiaan dan kesedihan yang selalu kita bagi.
11. Teman-teman kelompok penelitian Anorganik Hadi, Syahreza, Tegar, Mita dan Kak Widi yang telah banyak membantu selama penelitian.
12. Teman-teman 'sakampung' Vina dan Inna, karena anak Minang pantang pulang sebelum gemilang.
13. Teman-teman Lab Penelitian Lantai 3 dan 4 Helen, Pandu, Rasti, One, Dewi, Chusnul, Mika, Tina, Michu, Andi, Rina, Disa, Resty, Asa, Nia, Putri, Boy, Daniel, Lidya, Bocil, Adi, Hafiz, Decil, Q-noy, Sari, Dila, Mamat dan Linyo yang sama-sama telah berjuang menyelesaikan skripsi.
14. Teman-teman Anoda (anak nongkrong dalas) atas semua godaannya selama penelitian dan teman-teman tim futsal Kimia yang berhasil juara Mipa Cup di tahun terakhir penulis.
15. Teman-teman angkatan 2008 yang tidak bisa disebutkan satu-persatu atas kebersamaannya selama 4 tahun ini, suka duka telah kita lewati bersama.

Penulis menyadari masih terdapat banyak kekurangan dalam penulisan skripsi ini. Untuk ini, saran dan kritik sangat penulis harapkan untuk memperbaiki penulisan di masa yang akan mendatang.

Penulis

2012

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Budi Setiawan
NPM : 0806326582
Program Studi : Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (Non-exclusive Royalty-Free Right)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Ekstraksi TiO_2 Anatase dari Ilmenite Bangka melalui Senyawa Antara Ammonium Perokso Titanat dan Uji Awal Fotoreaktivitasnya

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : Juli 2012

Yang menyatakan



(Budi Setiawan)

ABSTRAK

Nama : Budi Setiawan
Program Studi : S1 Kimia
Judul : Ekstraksi TiO₂ Anatase dari Ilmenite Bangka melalui Senyawa Antara Ammonium Perokso Titanat dan Uji Awal Fotoreaktivitasnya

Penggunaan berbagai produk titanium selalu mengalami peningkatan dari tahun ke tahun. Produk titanium yang paling sering digunakan adalah TiO₂ sebagai pigmen warna putih dalam industri cat, industri makanan dan industri kosmetik. Indonesia masih mengimpor berbagai produk titanium. Padahal di Indonesia banyak terdapat mineral ilmenite yang merupakan sumber utama titanium yang terdapat di alam. Penelitian ini dilakukan untuk mendapatkan TiO₂ anatase dari Ilmenite Bangka. Residu kaya titanium didapatkan dari hasil *leaching* ilmenite Bangka dengan larutan asam klorida untuk melarutkan besi pada ilmenite. Data EDX menunjukkan bahwa kandungan besi berkurang pada residu hasil *leaching*. Digunakan H₂O₂ 10% sebagai agen pengkoordinasi untuk *meleaching* titanium dari residu menjadi garam ammonium perokso titanat. Padatan perokso titanat didapatkan dengan memanaskan larutan garam ammonium perokso titanat. Data XRD menunjukkan terbentuknya TiO₂ anatase setelah mengkalsinasi padatan tersebut pada suhu 600°C. Data EDX juga menunjukkan bahwa masih terdapat pengotor-pengotor seperti silikon (0,98%) dan besi (2,75%) pada TiO₂ anatase yang didapatkan. Berbagai karakterisasi dilakukan pada TiO₂ anatase seperti *uv-vis* spektroskopi, *scanning electron microscopy* dan *UV Diffuse Reflectance Spectroscopy*. TiO₂ anatase dari ilmenite ini mempunyai nilai celah energi 3,08 eV. Uji fotokatalis dilakukan terhadap zat warna *CongoRed* dan dibandingkan dengan TiO₂ komersial *degussa P25*. Persen degradasi oleh TiO₂ anatase dari ilmenite ini sekitar 20%, sedangkan persen degradasi oleh *degussa P25* mencapai nilai 92%.

Kata kunci:

Ilmenite, *Leaching*, Padatan perokso titanat, TiO₂ anatase, uji fotokatalis

xiii + 73 : 41 gambar; 5 tabel; 8 lampiran
Daftar Pustaka : 44 (1972-2011)

ABSTRACT

Nama : Budi Setiawan
Program Studi : Chemistry
Judul : Extraction of TiO₂ Anatase from Bangka Ilmenite through Ammonium Peroxo Titanat as an Intermediet Compound and Its Photoreactivity Test

The use of titanium products have been increasing from year to year. TiO₂ is one of titanium products which is often used as a white pigment in paint, food industry and cosmetics industries. Until now, Indonesia is stil importing various product of titanium even though Indonesia has many ilmenite source which are naturally the main source of titanium. This research was conducted to obtain TiO₂ anatase from Bangka ilmenite. The hydrolyzed titania residue was prepared from Bangka ilmenite leached by hydrochloric acid solution to dissolve the iron in ilmenite. EDX data show that the iron content was reduced in hydrolyzed titania residue. The H₂O₂ (10%) was used as a coordination agent to leach titanium from the hydrolyzed titania residue to obtain ammonium perokso titanate. Peroxo titanate powder was obtained by evaporating the ammonium perokso titanate solution. XRD data show that TiO₂ anatase was formed after calcining peroxo titanate powder at the temperature of 600°C. EDX data also show the anatase TiO₂ obtained in this research had the impurities, such as silicon (0,98%) and iron (2,75%). Various studies such as X-ray diffraction, UV-vis spectroscopy, Scanning Electron Microscopy and UV Diffuse Reflectance Spectroscopy were conducted. The band gap of anatase TiO₂ from extracted ilmenite is 3,08 eV. Photoreactivity was conducted againts the CongoRed dye and compared with the commercial TiO₂, Degussa P-25. The degradation percentage of TiO₂ from extracted ilmenite is 20% whereas degradation percentage of Degussa P25 is 92%.

Key words:

Ilmenite, Leaching, Powder peroxo titanat, TiO₂ anatase, photoreactivity

xiii + 73 : 41 pictures; 5 tables; 8 attachments
Bibliography : 44 (1972-2011)

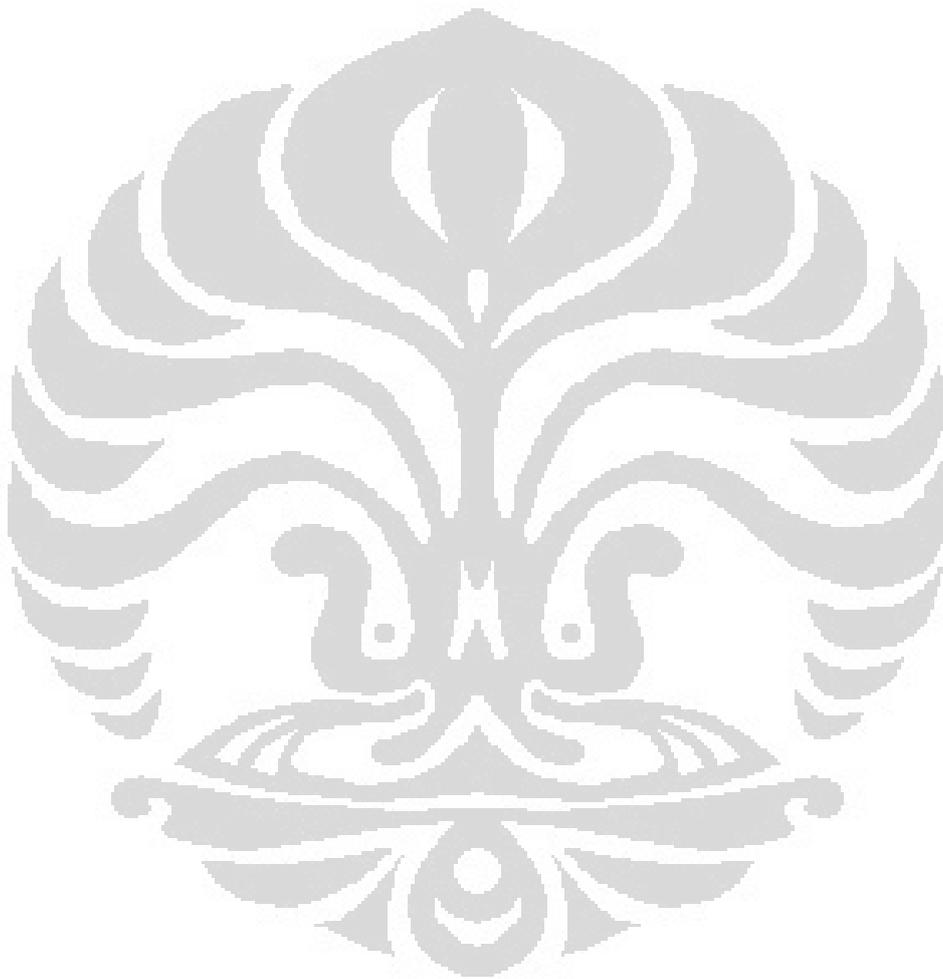
DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	2
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Hipotesis	3
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Hidrometalurgi	4
2.1.1 Pengertian Hidrometalurgi	4
2.1.2 Aplikasi Hidrometalurgi	5
2.1.3 Manfaat Hidrometalurgi	6
2.2 Ilmenite	6
2.2.1 Definisi Ilmenite	6
2.3 Titanium Dioksida (TiO ₂)	8
2.4 Aktivitas Fotokatalis terhadap Zat Warna	11
2.4.1 Zat Warna	11
2.4.2 Zat Warna <i>Congored</i>	12
2.4.3 Fotokatalis	13
2.4.4 Mekanisme Fotokatalis Semikonduktor TiO ₂	13
2.4.5 Mekanisme Degradasi Zat Warna Azo	15
2.5 UV-Vis	16
2.6 UV-DRS	19
2.7 XRD	20
2.8 SEM	22
2.9 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)	23
BAB 3 METODE PENELITIAN	25
3.1 Alat dan Bahan	27
3.1.1 Alat	27
3.1.2 Alat Uji	27
3.1.2 Bahan	27

3.2	Prosedur Penelitian	28
3.2.1	Karakterisasi Sampel Ilmenite (FeTiO_3)	28
3.2.2	Pemisahan dengan <i>Wet Magnetic Separator</i>	28
3.2.3	Aktivasi Secara Mekanik terhadap Ilmenite	28
3.2.4	Oksidasi Ilmenite	28
3.2.5	<i>Leaching</i> Ilmenite dengan HCl	28
3.2.6	Karakterisasi Residu <i>Leaching</i>	28
3.2.7	Karakterisasi Filtrat	29
3.2.8	<i>Leaching</i> Residu dengan H_2O_2	29
3.2.9	Kalsinasi Padatan Perokso Titanat	29
3.2.10	Uji Aktivitas Fotokatalis	29
BAB 4	HASIL DAN PEMBAHASAN	31
4.1	Karakterisasi Ilmenite Bangka	31
4.2	Aktivasi Mekanik	32
4.3	<i>Magnetic Separator</i>	33
4.4	Oksidasi Ilmenite	34
4.5	<i>Leaching</i> Ilmenite	36
4.5.1	Analisa Filtrat AAS	37
4.5.2	Analisa Residu	39
4.6	Pelarutan Residu Titanium sebagai Garam Perokso Titanat	43
4.6.1	Kalsinasi Padatan Perokso Titanat	45
4.7	Uji Fotokatalis TiO_2 Hasil Ekstraksi terhadap Zat Warna	50
4.7.1	Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Zat Warna	50
4.7.2	Pembuatan Kurva Standar	51
4.7.3	Pengaruh Kondisi Reaksi terhadap Fotokatalis	52
BAB 5	PENUTUP	61
5.1	Kesimpulan	61
5.2	Saran	61
	DAFTAR REFERENSI	63
	LAMPIRAN	67

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Macam-Macam Gugus Kromofor.....	11
Tabel 4.1 Komposisi Ilmenite Bangka.....	31
Tabel 4.2 Komposisi Ilmenite Hasil <i>Magnetic Separator</i>	34
Tabel 4.3 Komposisi Residu Hasil <i>Leaching</i>	41
Tabel 4.4 Komposisi Perokso Titanat.....	44



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Ruang Lingkup Hidrometalurgi.	5
Gambar 2.2 Ilmenite dari Rusia.	7
Gambar 2.3 Struktur Kristal Ilmenite.....	7
Gambar 2.4 Struktur Kristal TiO ₂	8
Gambar 2.5 Panjang Ikatan Kimia TiO ₂	9
Gambar 2.6 Diagram Energi TiO ₂	10
Gambar 2.7 Struktur Molekul <i>CongoRed</i>	12
Gambar 2.8 Tahapan Mekanisme Fotokatalisis Semikonduktor TiO ₂	15
Gambar 2.9 Skema Degradasi Zat Warna Azo.	16
Gambar 2.10 Transisi Elektron dalam Sebuah Molekul.	17
Gambar 2.11 Skema Alat Spektrofotometer UV-Vis.	19
Gambar 2.12 Difraksi Sinar X Suatu Kristal.	21
Gambar 2.13 Skema Umum Komponen pada Alat SSA.	24
Gambar 3.1 Alur Penelitian.....	26
Gambar 4.1 Spektrum XRD Ilmenite.....	32
Gambar 4.2 Spektrum XRD Ilmenite Aktivasi Mekanik.....	33
Gambar 4.3 Hasil SEM Ilmenite Oksidasi.	35
Gambar 4.4 Spektrum XRD Ilmenite Oksidasi.....	36
Gambar 4.5 Filtrat <i>Leaching</i> Ilmenite dengan HCl.....	37
Gambar 4.6 Grafik %Fe Terekstrak Filtrat <i>Leaching</i>	38
Gambar 4.7 Spektrum XRD Residu Hasil <i>Leaching</i>	40
Gambar 4.8 Grafik Rasio Ti/Fe, Ti/O dan Fe/O pada Residu.....	42
Gambar 4.9 Larutan Ammonium Perokso Titanat	44
Gambar 4.10 Spektrum XRD TiO ₂ Anatase	45
Gambar 4.11 SEM TiO ₂ Anatase Hasil Kalsinasi Suhu 600°C	46
Gambar 4.12 SEM EDX 3 Titik TiO ₂ Anatase Kalsinasi 600°C	47
Gambar 4.13 Kurva Absorbansi TiO ₂ dan <i>Degussa</i> P25.....	48
Gambar 4.14 Spektrum Reflektan TiO ₂ dan <i>Degussa</i> P25.....	48
Gambar 4.15 Plot Faktor KM vs Energi.	49
Gambar 4.16 Kurva Persamaan Garis untuk Menentukan Eg <i>Degussa</i> P25.	49
Gambar 4.17 Kurva Persamaan Garis untuk Menentukan Eg TiO ₂ ekstraksi.	50
Gambar 4.18 Kurva Spektrum Absorpsi Larutan Zat Warna <i>CongoRed</i>	51
Gambar 4.19 Kurva Standar Larutan Zat Warna <i>CongoRed</i>	52
Gambar 4.20 Spektrum Absorpsi Larutan <i>CongoRed</i> 5x10 ⁻⁵ M pada Kondisi Kontrol Selama 180 menit.	53
Gambar 4.21 Spektrum Absorpsi Larutan <i>CongoRed</i> 5x10 ⁻⁵ M pada Kondisi Fotolisis Selama 180 menit.....	54
Gambar 4.22 Spektrum Absorpsi Larutan <i>CongoRed</i> 5x10 ⁻⁵ M pada Kondisi Katalisis Selama 180 menit.....	55
Gambar 4.23 Spektrum Absorpsi Larutan <i>CongoRed</i> 5x10 ⁻⁵ M pada Kondisi Fotokatalisis <i>Degussa</i> P25 Selama 180 menit.	56
Gambar 4.24 Spektrum Absorpsi Larutan <i>CongoRed</i> 5x10 ⁻⁵ M pada Kondisi Fotokatalisis TiO ₂ Ekstraksi Selama 180 menit.....	57
Gambar 4.25 Gambar Hasil Degradasi Larutan <i>CongoRed</i>	58
Gambar 4.26 Kurva Penurunan Konsentrasi Larutan Zat Warna <i>CongoRed</i>	58
Gambar 4.27 Kurva Persentase Degradasi Larutan Zat Warna <i>CongoRed</i>	60

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Alat <i>Planetary Ball Mill</i>	67
Lampiran 2. Susunan Alat pada Proses <i>Leaching</i>	67
Lampiran 3. Spektrum EDX Ilmenite.	68
Lampiran 4. Spektrum EDX Residu.	69
Lampiran 5. Spektrum EDX Padatan Perokso Titanat.....	70
Lampiran 6. Spektrum XRD TiO ₂ Anatase Kalsinasi 600° C.....	71
Lampiran 7. Kurva Standar AAS Fe.	72
Lampiran 8. Reaktor Uji Fotokatalis.....	73



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Ilmenite (mineral FeTiO_3) merupakan mineral yang menarik dan cukup penting secara ekonomi dan Indonesia merupakan negara yang kaya mineral ilmenite serta mempunyai cadangan sekitar 40 juta ton. Ilmenite terbentuk sebagai mineral utama dalam batuan beku mafik, terkonsentrasi dalam suatu lapisan dan ditemukan sebagai limbah dari pertambangan timah atau pertambangan pasir zirconium.

Ilmenite merupakan salah satu sumber utama unsur titanium (Ti) yang terdapat di alam. Titanium berada dalam struktur perovskite yang kemudian unsur besi (Fe) dalam ilmenite dengan struktur perovskite ini dihilangkan dengan berbagai cara untuk *upgrade* unsur titanium dalam senyawa tersebut yang kemudian masuk ke dalam suatu proses yang nantinya akan menghasilkan suatu TiO_2 tipe rutil sebagai pigmen warna putih dalam industri cat, industri makanan dan kosmetik (Diebold, 2003). Pigmen TiO_2 mempunyai kelebihan karena bersifat korosif dan tahan terhadap sinar UV (Klein and Hurlbut, 1985).

Cukup banyak penelitian untuk meningkatkan TiO_2 hasil ekstraksi dari ilmenite (Cun Li, *et al.*, 2007). Semua berpusat pada usaha untuk menghilangkan unsur Fe dalam struktur perovskite FeTiO_3 . Perlakuan terhadap ilmenite seperti aktivasi secara mekanik dan oksidasi menjadi perhatian utama. Perlakuan ini membuat *leaching* ilmenite dengan HCl menjadi lebih efektif dalam menghilangkan unsur besi. Efektivitasnya dipengaruhi oleh sifat fisika dan sifat kimia ilmenite, komposisi ilmenite dan tekstur ilmenite itu sendiri.

Penggunaan berbagai produk titanium diperkirakan meningkat 10-15 %. Melihat potensi tersebut maka ekstraksi titanium dioksida dari mineral ilmenite untuk memperoleh bahan baku material maju (*advanced material*) material yang mempunyai spesifik yang dibutuhkan pasar dengan beberapa keunggulan menjadi cukup menarik. Tidak hanya sekedar untuk meningkatkan kadar titanium sebagai bahan dasar (*feed stock*) untuk proses klorinasi pada pembuatan TiO_2 pigmen.

Seperti yang telah diketahui bahwa TiO₂ rutile hasil ekstraksi dari ilmenite ini belum memenuhi spesifikasi sebagai TiO₂ fotokatalis atau *advanced chemical* lainnya. Padahal proses fotokatalis telah terbukti dapat digunakan dalam berbagai aplikasi penanganan masalah kesehatan lingkungan seperti degradasi polutan organik, udara terbuka maupun ruangan tertutup, desinfektan dan material swabersih. TiO₂ memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi, tidak mengalami autodekomposisi oleh radiasi UV, tahan terhadap korosi, ramah lingkungan (tidak beracun), tidak mahal dan mudah diregenerasi.

Penerapan penggunaan TiO₂ secara komersial di Indonesia dalam masalah kesehatan lingkungan belum dapat dilakukan secara luas karena masih terbentur mahalnya harga TiO₂ atau prekursor Ti dalam bentuk TiCl₄ dan masih harus diimpor dari luar negeri dengan waktu tunggu yang cukup lama.

Dari fakta tersebut maka dilakukan upaya untuk meningkatkan nilai TiO₂ hasil ekstraksi dari ilmenite alam itu dengan melakukan ekstraksi TiO₂ tipe anatase langsung dari mineral ilmenite ini. Ini dilakukan dengan melarutkan titanium sebagai suatu garam (NH₄)₂TiO₆ ammonium perokso titanat. Penulis ingin menguji aktivitas fotokatalis aktivitas fotokatalis TiO₂ tipe anatase hasil ekstraksi ilmenite ini terhadap degradasi suatu zat warna.

1.2 Perumusan Masalah

Leaching ilmenite dengan HCl merupakan salah satu cara paling efektif untuk melarutkan Fe sehingga menghasilkan TiO₂ tipe rutile. Hasil *leaching* ini merupakan *feed stock* untuk proses klorida yang akan menghasilkan pigmen TiO₂. Hasil TiO₂ tipe rutile yang dihasilkan belum memenuhi spesifikasi sebagai semikonduktor TiO₂ fotokatalis. Padahal TiO₂ fotokatalis mempunyai kemampuan mendegradasi berbagai limbah industri. Rumusan masalah penelitian ini adalah

- Apakah dapat diekstraksi TiO₂ anatase dari ilmenite alam Bangka dengan senyawa antara ammonium perokso titanat?
- Apakah TiO₂ anatase dari ilmenite alam Bangka ini mempunyai aktivitas fotokatalis?

1.3 Tujuan Penelitian

- Melakukan ekstraksi TiO_2 tipe anatase dari mineral ilmenite Bangka dengan senyawa antara garam ammonium perokso titanat.
- Mempelajari aktivitas fotokatalis TiO_2 tipe anatase dari mineral ilmenite Bangka terhadap zat warna dengan sistem tersuspensi

1.4 Hipotesis

Ekstraksi TiO_2 tipe anatase dari mineral ilmenite dapat dilakukan dengan senyawa antara ammonium perokso titanat. Sebelum diekstraksi, mineral ilmenite *dileaching* dulu dengan HCl untuk menghilangkan unsur Fe. Proses *leaching* dengan HCl ini memiliki keuntungan karena asamnya dapat di-regenerasi kembali.

Berdasarkan bahwa garam ammonium mempunyai kelarutan yang tinggi. Ekstraksi TiO_2 tipe anatase dari ilmenite dapat dilakukan dengan merubah ion TiO_3^{2-} menjadi TiO_6^{2-} dan akan larut sebagai ammonium perokso titanat.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

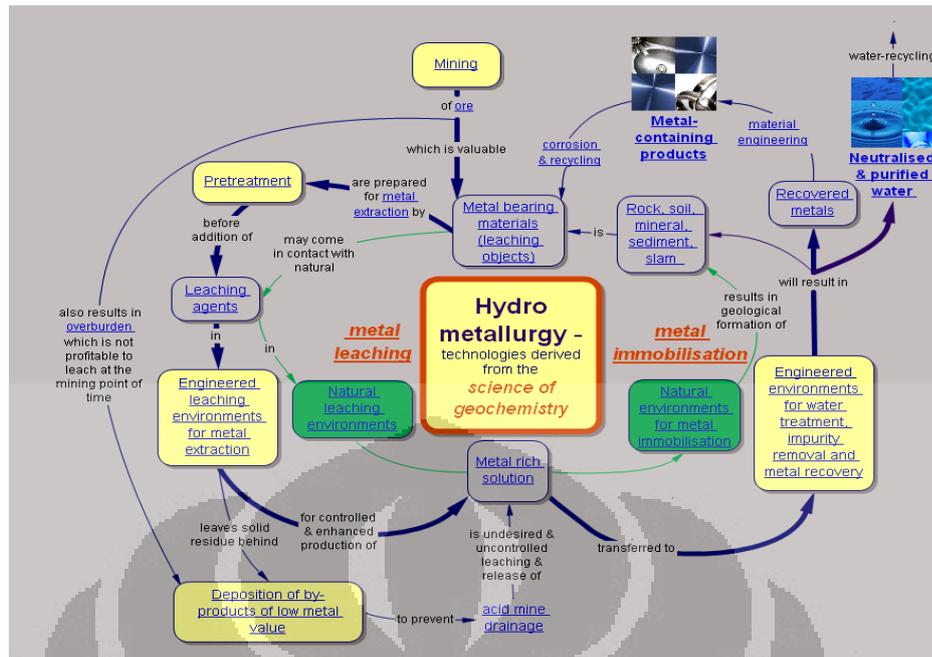
2.1 Hidrometalurgi

2.1.1 Pengertian Hidrometalurgi

Hidrometalurgi merupakan cabang tersendiri dari metalurgi. Secara harfiah hidrometalurgi dapat diartikan sebagai cara pengolahan logam dari batuan atau bijihnya dengan menggunakan pelarut air (*aqueous solution*). Atau secara detilnya proses hidrometalurgi adalah suatu proses atau suatu pekerjaan dalam metalurgi, dimana dilakukan pemakaian suatu zat kimia yang cair untuk dapat melarutkan suatu partikel tertentu.

Sampai saat ini metode pemisahan yang paling sering digunakan adalah metode hidrometalurgi ini karena efektifitas dan efisiensinya dibandingkan metode pemisahan yang lain. Di antara beberapa metode isolasi logam-logam yang mempunyai nilai ekonomis, metode ekstraksi pelarut adalah suatu metode yang telah banyak aplikasinya di dalam bidang industri saat ini (Mojski, 1979 ; Jensen *et al.*, 1980; Lewis, *et al.*, 1975; Mojski, 1979; Zipperian dan Raghavan, 1998).

Hidrometalurgi dapat juga diartikan sebagai proses ekstraksi metal dengan larutan reagen encer (< 1 gram/mol) dan pada suhu $< 100^0$ C. Reaksi kimia yang dipilih biasanya yang sangat selektif. Artinya hanya logam yang diinginkan saja yang akan bereaksi (larut) dan kemudian dipisahkan dari zat yang tak diinginkan. Saat ini hidrometalurgi adalah teknik metalurgi yang paling banyak mendapat perhatian para peneliti. Hal ini terlihat dari banyaknya publikasi ilmiah berskala internasional yang membahas pereduksian logam secara hidrometalurgi. Logam-logam yang banyak mendapat perhatian adalah nikel (Ni), magnesium (Mg), besi (Fe) dan mangan (Mn).



Gambar 2.1 Ruang Lingkup Hidrometalurgi

2.1.2 Aplikasi Hidrometalurgi

Pada prinsipnya hidrometalurgi melewati beberapa proses yang dapat disederhanakan tergantung pada logam yang ingin dimurnikan. Salah satu yang saat ini banyak mendapat perhatian adalah logam mangan dikarenakan aplikasinya yang terus berkembang terutama sebagai material sel katodik pada baterai isi ulang. Baterai ion litium konvensional telah lama dikenal dan diketahui memiliki kapasitas penyimpanan energi yang cukup besar. Namun, jika katodanya dilapisi lagi dengan logam mangan oksida maka kapasitas penyimpanan energi baterai tersebut menjadi jauh lebih besar.

Kondisi yang baik untuk hidrometalurgi adalah :

1. Logam yang diinginkan harus mudah larut dalam reagen yang murah.
2. Logam yang larut tersebut harus dapat diambil dari larutannya dengan mudah dan murah.
3. Unsur atau metal lain yang ikut larut harus mudah dipisahkan pada proses berikutnya.
4. Mineral-mineral pengganggu (*gangue minerals*) jangan terlalu banyak menyerap (bereaksi) dengan zat pelarut yang dipakai.
5. Zat pelarutnya harus dapat didaur ulang.

6. Zat yang dilarutkan tidak banyak mengandung lempung (*clay minerals*), karena akan sulit memisahkannya.
7. Zat yang diumpankan harus *porous* atau punya permukaan kontak yang luas agar mudah dan cepat bereaksi pada suhu rendah.
8. Zat pelarutnya sebaiknya tidak korosif dan tidak beracun sehingga tidak membahayakan.

2.1.3 Manfaat Hidrometalurgi

Proses hidrometalurgi ini mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan dengan proses pirometalurgi. Ada beberapa manfaatnya yaitu :

1. Sampel padatan tidak harus dipisahkan, hanya harus dihancurkan menjadi bagian-bagian yang lebih kecil.
2. Pemakaian batubara dan kokas pada pemanggangan bijih dan sekaligus sebagai reduktor dalam jumlah besar dapat dihilangkan.
3. Polusi atmosfer oleh hasil samping pirometalurgi sebagai belerang dioksida, arsenik (III) oksida, dan debu tungku dapat dihindarkan.
4. Untuk bijih-bijih peringkat rendah (*low grade*), metode ini lebih efektif.
5. Suhu prosesnya relatif lebih rendah.
6. Reagen yang digunakan relatif murah dan mudah didapatkan.
7. Produk yang dihasilkan memiliki struktur nanometer dengan kemurnian yang tinggi.

2.2 Ilmenite

2.2.1 Definisi Ilmenite

Ilmenite merupakan suatu mineral titanium-besi oksida yang bersifat magnet lemah. Umumnya berwarna hitam atau abu-abu. Mineral ini mempunyai rumus kimia FeTiO_3 dan mempunyai struktur kristal yang sama dengan corundum dan hematite. Ilmenite memiliki struktur kristal hexagonal, group ruang R3, titik leleh 1050°C dan densitas $2400\text{ kg/m}^3 - 2700\text{ kg/m}^3$ (Chatterjee, 2007).

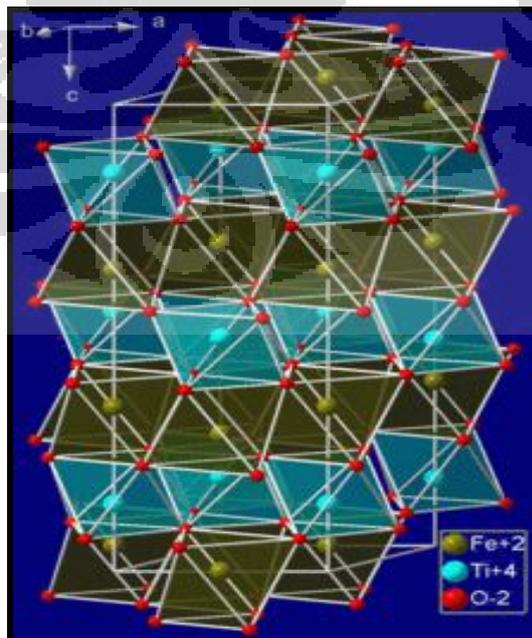
Ilmenite terdiri atas 2 keadaan elektronik yaitu $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ dan $\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$ dengan keadaan yang pertama lebih banyak ditemukan (Deer, *et al.*, 1979). Senyawa Ilmenite (*Iron Titanium Oxide*) pertama kali ditemukan di Rusia yaitu di pegunungan Ilmen yang terletak di bagian selatan pegunungan Ural. Nama

ilmenite sendiri diambil dari nama pegunungan tempat ditemukan tersebut. Ilmenite adalah senyawa yang berbasis titanium yang memiliki bentuk umum FeTiO_3 . Secara teori, ilmenite mengandung 31.6% titanium (setara dengan 52.67% TiO_2), 36.8% Fe dan oksigen yang seimbang. Sifat-sifat ilmenite di antaranya adalah termasuk bahan magnetik lemah, berwarna gelap, rapuh dan tak tembus cahaya.

Ilmenite di Indonesia sangat melimpah sebagai hasil produk samping pengolahan biji timah di pulau bangka serta mengandung mineral yang lebih kompleks daripada Ilmenite Australia (Firdiyono, 2003).



Gambar 2.2 Ilmenite dari Rusia



Gambar 2.3 Struktur Kristal Ilmenite

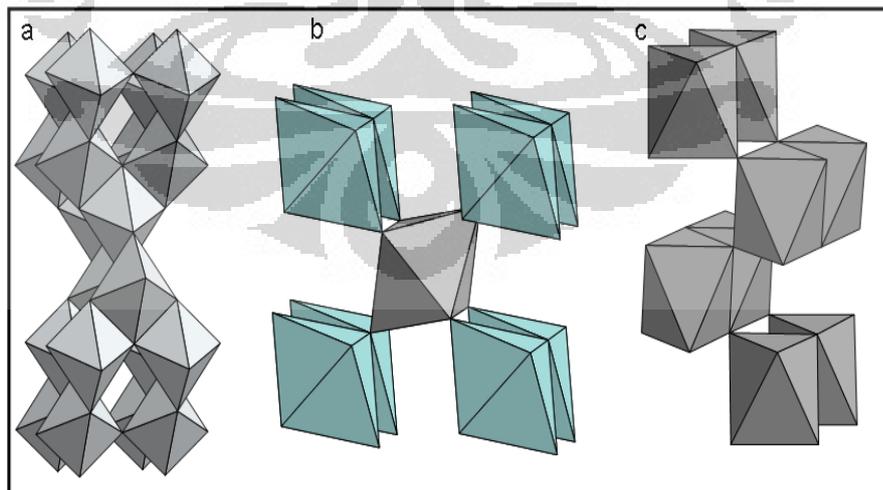
Ilmenite termasuk dalam group ilmenite yang memiliki rumus umum $ATiO_3$ dengan A dapat diisi dengan mangan, zinc, besi atau magnesium. Grup Ilmenite di dalamnya adalah Rutile (TiO_2), Ecaandrewsite (*Zinc Iron Manganese Titanium Oxide*), Geikielite ($MgTiO_3$) (*Magnesium Titanium Oxide*) dan Pyrophanite ($MnTiO_3$) (*Manganese Titanium Oxide*) dan Ilmenite (*Iron Titanium Oxide*) sendiri.

2.3 Titanium Dioksida (TiO_2)

Titanium dioksida, dikenal juga sebagai titanium (IV) oksida atau titania, adalah oksida dari titanium dengan rumus molekul TiO_2 . TiO_2 memiliki indeks bias 2,49 dan kerapatan 3,83 gr/cm³ dengan berat molekulnya 79,89 gr/mol dan struktur kristal tetragonal. TiO_2 merupakan bubuk berwarna putih yang digunakan secara luas sebagai pewarna putih pada makanan dan kosmetik.

Berdasarkan struktur kristalnya, TiO_2 dibagi menjadi tiga jenis (Fujishima, *et al.*, 1999) yaitu:

1. Rutile: stabil pada suhu tinggi, bentuk kristalnya tetragonal, dan terdapat pada batuan beku.
2. Anatase: stabil pada suhu rendah, bentuk kristalnya tetragonal.
3. Brookite: biasanya hanya terdapat pada mineral, dengan struktur kristalnya orthorombik.



a. Rutile

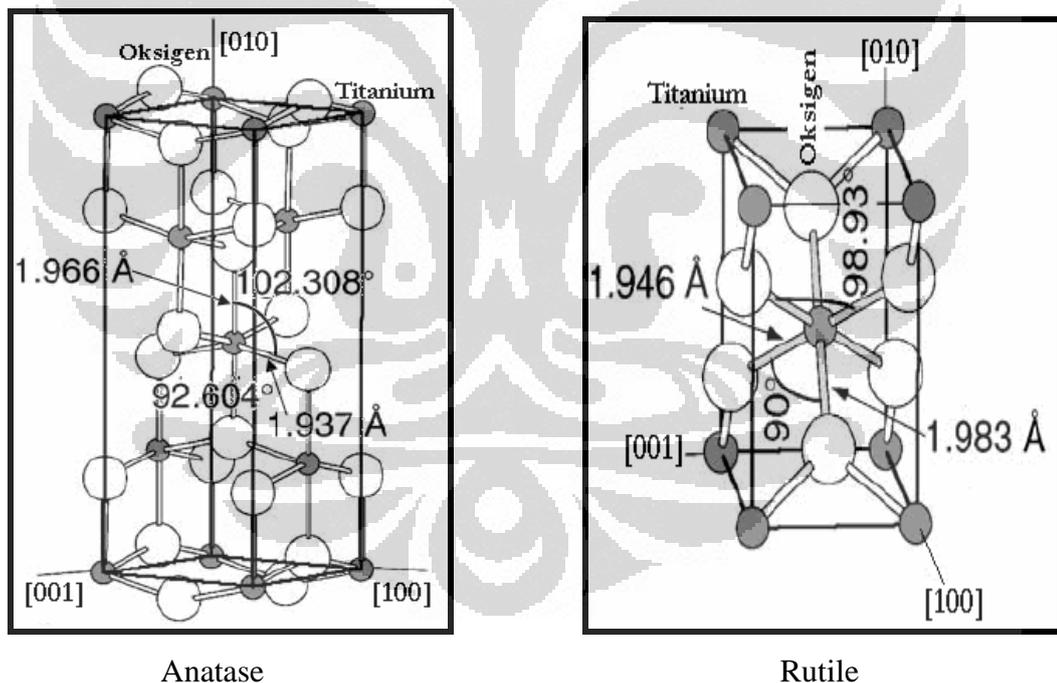
b. Anatase

c. Brookite

[Sumber: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>]

Gambar 2.4 Struktur Kristal TiO_2

Dari ketiga jenis kristal TiO_2 di atas, hanya rutile dan anatase yang keberadaannya cukup stabil dan banyak dipakai untuk reaksi fotokatalisis. TiO_2 jenis rutile lebih stabil secara termodinamika daripada jenis anatase tetapi TiO_2 jenis anatase menunjukkan fotoaktivitas yang lebih tinggi daripada jenis rutile. Struktur anatase dan rutile digambarkan dalam bentuk rantai oktahedral TiO_6 . Struktur kedua kristal dibedakan oleh distorsi oktahedron dan pola susunan rantai oktahedronnya. Setiap ion Ti^{4+} dikelilingi oleh enam atom O^{2-} . Oktahedron pada rutile memperlihatkan sedikit distorsi ortorhombik, sedangkan oktahedron pada anatase memperlihatkan distorsi yang cukup besar sehingga relatif tidak simetri. Jarak Ti-Ti pada anatase lebih besar yaitu 3.79 dan 3.04 Å serta 3.57 dan 2.96 Å untuk rutile, sedangkan jarak ion Ti-O lebih pendek dibandingkan rutil yaitu 1,937 Å dan 1,966 Å pada anatase dan 1,946 Å dan 1,983 Å untuk rutile. (Linsebigier, *et al.*, 1995)



[Sumber: Diebold, 2003]

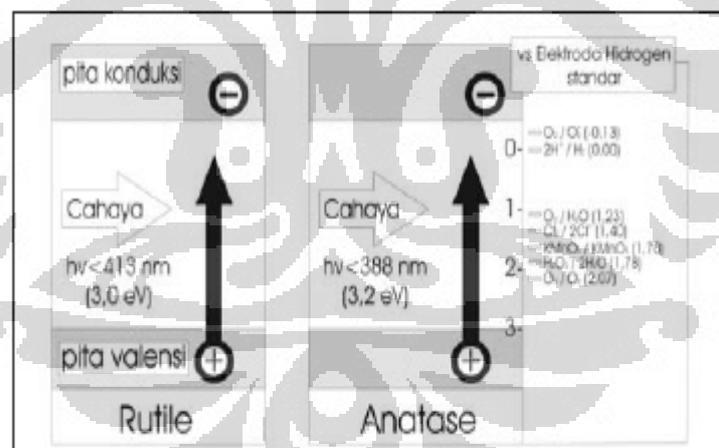
Gambar 2.5 Panjang Ikatan Kimia TiO_2

TiO_2 jenis anatase umumnya menunjukkan fotoaktivitas yang lebih tinggi daripada jenis rutile karena luas permukaan anatase lebih besar daripada rutile, sehingga sisi aktif per unit anatase lebih besar dibandingkan rutile. Pada rutile

setiap oktahedronnya mengalami kontak dengan 10 oktahedron tetangganya, sedangkan pada anatase setiap oktahedron mengalami kontak dengan 8 oktahedron tetangganya. Perbedaan dalam struktur kisi ini menyebabkan perbedaan massa jenis dan struktur pita elektronik antara dua bentuk TiO_2 yaitu anatase memiliki daerah aktivasi yang lebih luas dibandingkan rutile sehingga kristal tersebut menjadi lebih reaktif terhadap cahaya dibandingkan rutile. Selain itu karena perbedaan dalam struktur pita energi. (Linsebigier, *et al.*, 1995)

Kristal rutile memiliki struktur yang lebih padat dibandingkan anatase, karenanya memiliki densitas dan indeks refraktif yang lebih tinggi dimana massa jenis anatase: 3,894 gr/cm³; rutile: 4,250 gr/cm³; indeks bias anatase dan rutile berturut-turut adalah 2,5688 dan 2,9467. (Gunlazuardi, 2001)

TiO_2 jenis anatase mempunyai energi celah 3,2 elektron Volt (eV) yang sebanding dengan cahaya UV ($\lambda = 388$ nm). Sedangkan, energi celah pita untuk TiO_2 jenis rutile adalah 3,0 elektron Volt (eV) yang sebanding dengan cahaya UV ($\lambda = 413$ nm) (Fujishima, *et al.*, 1999).



[Sumber: Fujishima, *et al.*, 1999]

Gambar 2.6 Diagram energi TiO_2

Dalam terminologi yang lebih teknis, energi celah pita untuk semikonduktor menunjukkan energi cahaya minimum yang diperlukan untuk menghasilkan elektron pada pita konduksi, sehingga menghasilkan konduktivitas listrik dan *hole* pada pita valensi yang mengalami kekosongan elektron. *Hole* ini dapat bereaksi dengan air atau gugus hidroksil untuk menghasilkan radikal

hidroksil ($\bullet\text{OH}$). Radikal hidroksil merupakan zat pengoksidasi yang sangat kuat, sehingga dapat digunakan untuk mengoksidasi sebagian besar material organik (Fujishima, *et al.*, 1999).

TiO_2 banyak diaplikasikan pada pengolahan air limbah dikarenakan:

- Proses fotokatalisis dapat berlangsung pada kondisi normal, yaitu pada temperatur kamar dan tekanan atmosfer.
- Pembentukan produk intermediet hasil fotokatalisis, tidak seperti pada teknik fotolisis langsung dapat dapat dihindari.
- Oksidasi substrat menjadi CO berlangsung sempurna.
- Harga TiO_2 tidak mahal dan dapat diregenerasi.
- TiO_2 dapat diimmobilisasikan pada substrat reaktor yang sesuai.

2.4 Aktivitas Fotokatalis terhadap Zat Warna

2.4.1 Zat Warna

Pada umumnya, zat warna mempunyai struktur kimia aromatik yang sederhana hingga kompleks, dilengkapi dengan gugus-gugus yang dapat memberikan sifat-sifat tertentu pada zat warna tersebut, seperti kemampuan bereaksi dengan serat (daya ikat), daya larut, intensitas warna, dan tahan luntur (Arita, 2005).

Suatu senyawa organik yang tidak berwarna dapat menjadi berwarna dengan adanya gugus tertentu yang dikenal sebagai gugus kromofor. Tabel gugus kromofor pada zat warna dapat dilihat pada Tabel 2.1

Tabel 2.1 Macam-Macam Gugus Kromofor

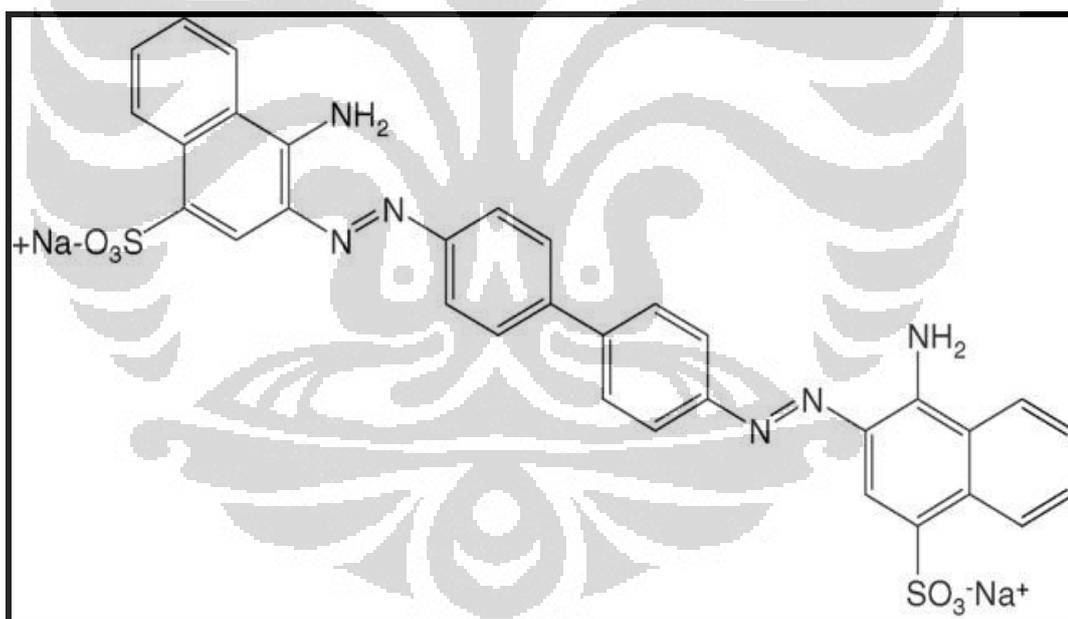
Gugus	Struktur Molekul
Azo	$-\text{N}=\text{N}-$
Nitroso	$-\text{NO}$
Nitro	$-\text{NO}_2$
Karbonil	$-\text{C}=\text{O}$
Etilena	$-\text{C}=\text{C}-$
Asetilena	$-\text{C}\equiv\text{C}-$

Molekul dengan sistem ikatan rangkap terkonjugasi dan mengandung gugus kromofor, tetapi bukan merupakan suatu zat warna disebut dengan gugus kromogen. Kromogen dapat menjadi zat warna jika ditambahkan dengan suatu gugus lain, dimana gugus lain tersebut dapat membantu terjadinya pelarutan dan daya ikat terhadap serat yang diwarnainya. Gugus lain ini dikenal sebagai gugus ausokrom. Gugus ausokrom dibagi menjadi dua golongan, yaitu

- Gugus anion: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OR}$
- Gugus kation: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$

2.4.2 Zat Warna *Congored*

Zat warna Congo Red merupakan zat warna yang mengandung gugus kromofor azo. Congo red mempunyai rumus molekul $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ dengan berat molekul 696.66 g/mol.



Gambar 2.7 Struktur Molekul *CongoRed*

Congo red merupakan salah satu zat warna dalam industri tekstil. Di lingkungan senyawa *Congo Red* sebenarnya dapat mengalami fotodegradasi secara alami oleh adanya cahaya matahari, namun reaksi ini berlangsung relatif lambat, karena intensitas cahaya UV yang sampai ke permukaan bumi relatif

rendah sehingga akumulasi *Congo Red* ke dasar perairan atau tanah lebih cepat daripada proses fotodegradasinya.

Degradasi *CongoRed* menggunakan fotokatalis TiO_2 terjadi melalui proses adsorpsi *CongoRed* ke permukaan partikel fotokatalis yang secara simultan disertai dengan proses oksidasi fotokatalitik terhadap *CongoRed*. Persamaan reaksinya adalah sebagai berikut (Lachheb, *et al.*, 2002):



2.4.3 Fotokatalis

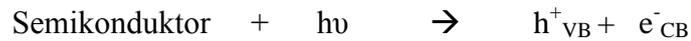
Fotokatalisis merupakan reaksi fotokimia yang dipercepat dengan adanya katalis. Katalis yang digunakan pada reaksi ini disebut fotokatalis, dan memiliki kemampuan untuk mengabsorpsi foton. Absorpsi energi foton akan mengaktifkan proses katalisis dan menghasilkan radikal hidroksil yang akan mendegradasi suatu polutan organik menjadi produk akhir yang ramah lingkungan (Hoffmann, *et al.*, 1995).

Secara umum, fotokatalisis dibagi menjadi dua jenis, yaitu fotokatalisis homogen dan fotokatalisis heterogen. Fotokatalisis homogen adalah reaksi fotokatalisis dimana katalis dan reaktan berada dalam satu fasa yang sama. berada dalam fasa yang sama dengan reaktan, misalnya pada semikonduktor yang diiradiasi dengan sinar UV.

2.4.4 Mekanisme Fotokatalis Semikonduktor TiO_2

Reaksi fotokatalisis dari senyawa organik dan anorganik oleh semikonduktor diawali dengan pembentukan pasangan elektron-hole dalam partikel semikonduktor. Jika suatu semikonduktor menyerap energi yang sebanding atau lebih besar dari energi celahnya, maka elektron (e^-) pada pita valensi (*valence band*, VB) akan tereksitasi ke pita konduksi (*conduction band*, CB), dengan meninggalkan lubang positif (*hole*, h^+). Secara termodinamik, level energi pita konduksi (E_{CB}) adalah ukuran kekuatan reduksi elektron pada semikonduktor, sedangkan level energi pita valensi (E_{VB}) adalah ukuran daya oksidasi *hole* (Hoffmann, *et al.*, 1995).

Reaksi awal dari proses fotokatalisis:



Pasangan elektron-*hole* ($e^- - h^+$) yang terbentuk dapat mengalami rekombinasi sambil membebaskan energi termal atau pun ikut berpartisipasi dalam reaksi redoks dengan senyawa yang teradsorpsi pada permukaan semikonduktor walaupun *life time* dari pasangan $e^- - h^+$ ini hanya beberapa nanodetik (Kabra, *et al.*, 2004)

Mekanisme fotokatalisis semikonduktor TiO_2 dapat dijelaskan sebagai berikut (Hoffmann, *et al.*, 1995):

a. Pembentukan pembawa muatan (e^-_{CB} , h^+_{VB}) oleh foton.



b. Rekombinasi pembawa muatan, dengan membebaskan energi dalam bentuk panas.



c. Reaksi oksidasi oleh *hole* pada pita valensi.

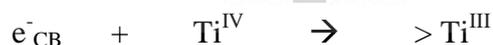


d. Reaksi reduksi oleh elektron pada pita konduksi.



e. Reaksi fotokatalisis atau reaksi termal lebih lanjut menghasilkan produk akhir mineral.

f. Elektron pada pita konduksi terjebak dalam permukaan metastabil menghasilkan Ti(III) .



g. *Hole* pada pita valensi terjebak dalam gugus titanol.



Keterangan:

> TiOH : permukaan TiO_2 dalam keadaan terhidrat

e_{CB}^- : elektron pada pita konduksi

h_{VB}^+ : lubang positif (*hole*) pada pita valensi

e_{tr}^- : elektron pada pita konduksi yang terjebak

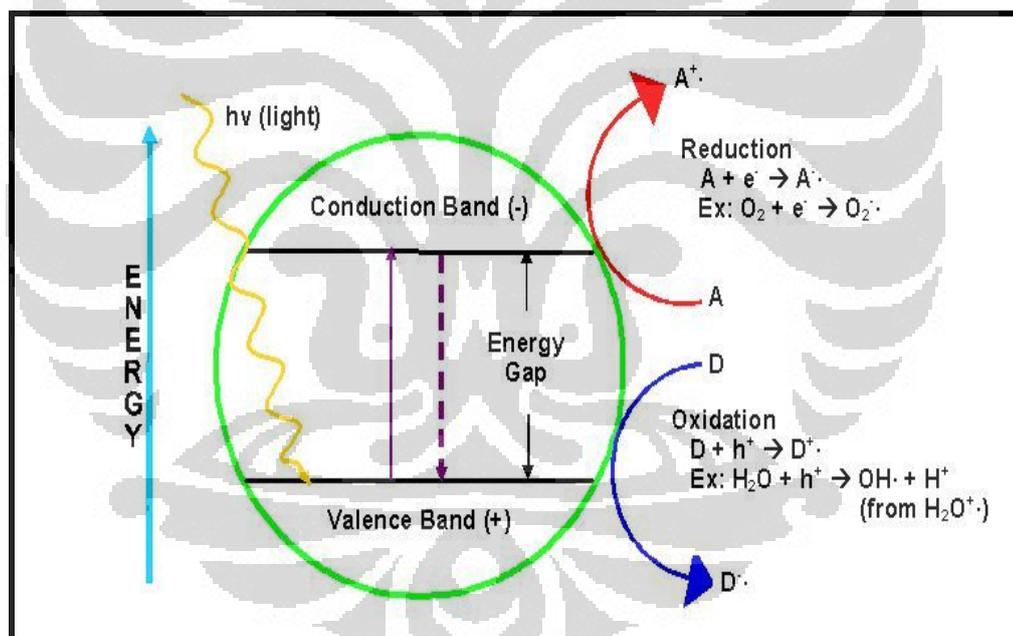
$(> Ti^{IV} OH)^{\bullet+}$: lubang positif (*hole*) pada pita valensi yang terjebak di permukaan

$(> Ti^{III} OH)$: elektron pita konduksi yang terjebak di permukaan

red : donor elektron

oks : akseptor elektron

Tahapan mekanisme fotokatalisis semikonduktor TiO_2 dapat dilihat pada Gambar 2.8 di bawah ini



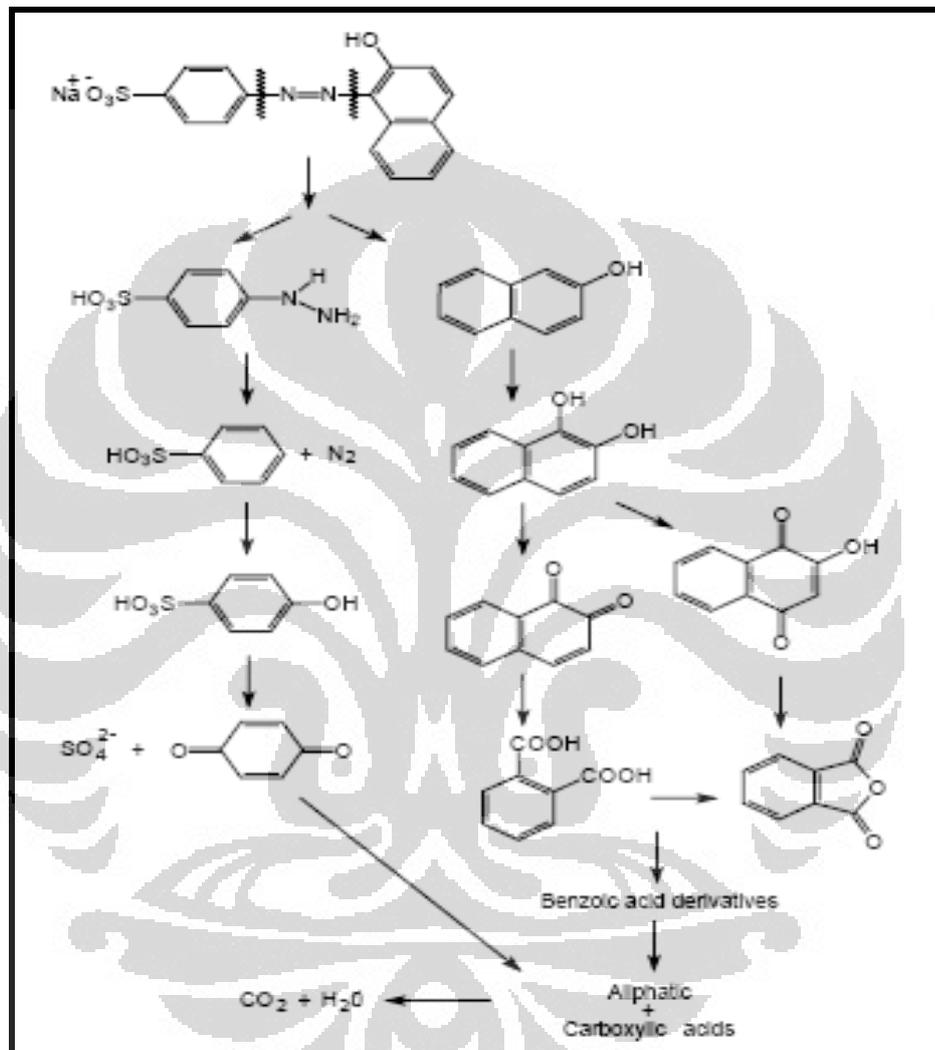
[Sumber: Hofmann, *et al.*, 2003]

Gambar 2.8 Tahapan Mekanisme Fotokatalisis Semikonduktor

2.4.5 Mekanisme degradasi zat warna azo

Zat warna azo pada proses degradasi fotokatalitik mengalami oksidasi membentuk suatu senyawa organik intermediet sebelum akhirnya teroksidasi lebih lanjut membentuk CO_2 dan H_2O .

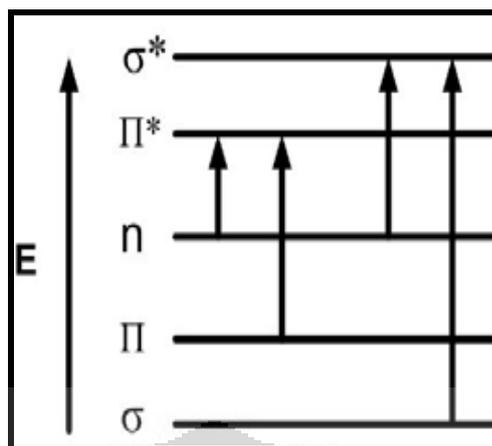
Acid Orange 7 (AO7) digunakan sebagai model untuk mempelajari proses degradasi fotokatalitik zat warna azo. Berdasarkan identifikasi senyawa organik intermedietnya, mekanisme degradasi fotokatalitik zat warna azo diperkirakan adalah sebagai berikut (Konstantinou, 2004) :



Gambar 2.9 Skema Degradasi Zat Warna Azo

2.5 UV-Vis

Pada umumnya penerapan spektrofotometri ultraviolet dan sinar tampak (*visible*) pada senyawaan organik didasarkan pada transisi antara tingkat energi elektronik. Semua molekul dapat menyerap radiasi dalam daerah UV-Visible, karena molekul memiliki elektron, baik berkelompok maupun tunggal, yang dapat dieksitasikan ke tingkat energi yang lebih tinggi



Gambar 2.10 Transisi Elektron dalam Sebuah Molekul.

Elektron dalam molekul (umumnya) dapat dibagi menjadi tiga jenis berdasarkan orbital tempat elektron berada, yaitu: elektron sigma (σ), elektron phi (π), dan elektron non bonding (n). Umumnya elektron σ (elektron dalam suatu ikatan kovalen tunggal) terikat lebih kuat, sehingga memerlukan energi lebih besar (atau foton dengan panjang gelombang yang pendek) untuk menjalani transisi. Oleh karena itu, transisi elektron dalam ikatan tunggal ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) teramati pada daerah ultraviolet (UV) jauh ($\lambda < 200$ nm), $n \rightarrow \sigma^*$ dan $\pi \rightarrow \pi^*$ teramati pada daerah ultraviolet (UV) jauh dan UV dekat (200-400 nm), dan $n \rightarrow \pi^*$ umumnya terjadi pada daerah UV dekat dan cahaya tampak (*visible*) (400 - 700nm). Macam-macam transisi elektron yang dapat terjadi dalam sebuah molekul dapat dilihat pada Gambar 2.10 (Aplesiasfika, 2007).

Spektrofotometer UV-Vis komersial biasanya beroperasi dari sekitar 175 atau 200 ke 1000 nm. Sampel untuk spektrofotometer UV-Vis biasanya berbentuk cairan (larutan encer), walaupun penyerapan gas dan bahkan padatan dapat juga diukur. Sampel biasanya diletakkan di sebuah sel transparan yang disebut kuvet. Apabila radiasi atau cahaya putih dilewatkan melalui larutan berwarna, maka radiasi dengan panjang gelombang tertentu akan diabsorpsi secara selektif dan radiasi lainnya akan diteruskan (transmisi).

Spektrofotometer UV-Vis akan mengukur intensitas dari cahaya yang melewati sebuah sampel (I), dan membandingkannya dengan intensitas cahaya sebelum melalui sampel (I_0). Rasio I/I_0 disebut dengan transmittan, dan biasanya diekspresikan sebagai persentase. Pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis

dapat menghasilkan informasi berupa absorbansi larutan. Absorbansi (A) dari suatu larutan merupakan logaritma dari $1/T$, dengan T adalah transmittan, yaitu perbandingan antara intensitas sinar yang diteruskan dengan intensitas sinar datang. Secara matematis, $T = I/I_0$, dengan I_0 adalah intensitas sinar datang dan I adalah intensitas sinar yang diteruskan.

Hubungan antara absorbansi dan konsentrasi dapat ditentukan dengan hukum Lambert-Beer, dengan syarat bahwa sinar yang digunakan harus monokromatik. Pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis akan menghasilkan spektrum, sehingga dapat diketahui absorbansi (serapan) dari sampel. Hubungan antara absorbansi dan konsentrasi ini kemudian dimasukkan ke dalam persamaan hukum Lambert-Beer :

$$A = \epsilon bC$$

Keterangan :

A = absorbansi

b = tebal kuvet (cm)

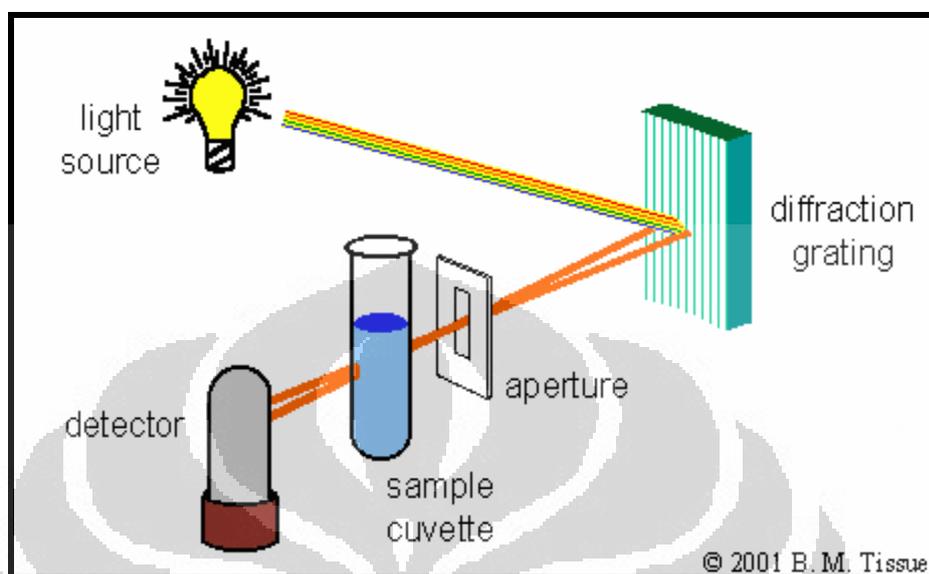
ϵ = absorptivitas molar ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

C = konsentrasi larutan (M)

Secara sederhana, spektrofotometer UV-Vis terdiri dari lima komponen pokok, yaitu sumber radiasi (lampu hidrogen, lampu deuterium, atau wolfram), wadah sampel berupa kuvet (kuarsa, kaca, atau plastik, dengan ketebalan $b = 1 \text{ cm}$), monokromator, detektor, dan *recorder*.

Sebuah spektrofotometer dapat berupa cahaya tunggal atau cahaya ganda. Pada instrumen cahaya tunggal, semua cahaya melewati sel sampel. Sedangkan pada instrumen cahaya ganda, cahaya dibagi menjadi dua sinar sebelum mencapai sampel. Satu sinar digunakan sebagai referensi, sinar yang lain melewati sampel. Beberapa instrumen cahaya ganda memiliki dua detektor (fotodiode), sinar sampel dan referensi diukur pada saat bersamaan. Pada instrumen lainnya, kedua sinar melewati sebuah pemotong sinar, yang menghalangi satu sinar pada satu saat sedangkan sinar lainnya diteruskan. Detektor kemudian akan bergantian mengukur

sinar sampel dan sinar referensi. Skema jalannya sinar pada spektrofotometer UV-Vis baik yang bercahaya tunggal maupun ganda dapat dilihat pada Gambar 2.11.



[Sumber: <http://www.chemicool.com/definition/spectronic20.html>]

Gambar 2.11 Skema Alat Spektrofotometer UV-Vis

2.6 UV-DRS

Karakterisasi UV-DRS digunakan untuk menentukan celah energi titanium oksida (TiO_2). Prinsip spektrofotometer UV-DRS berdasarkan teori Kubulka-Munk jika suatu material dengan ketebalan x diradiasikan dengan sejumlah energi foton maka material tersebut akan menyerap dan menghamburkan foton. Flux radiasi dapat berada dalam arah positif (I) atau arah negatif (J). Jika radiasi foton melewati material setebal dx maka flux radiasi I akan berkurang sebesar Kdx karena adanya absorpsi dan akan bertambah sebesar Sdx karena adanya hamburan. Hal ini juga terjadi untuk flux radiasi J .

$$\frac{-dI}{dx} = -(K + S)I + SJ$$

$$\frac{-dJ}{dx} = -(K + S)J + SI$$

dengan K merupakan konstanta absorpsi dan S konstanta hamburan.

Dengan menyelesaikan persamaan tersebut maka didapatkan:

$$R = \frac{1 - R_g(a - b \coth bSx)}{a - R_g + b \coth bSx}$$

dengan $R = \text{reflectan}$.

$R_g = \text{backgroun reflektan}$

$a = 1 + K/S$

$b = (a^2 - 1)^{0,5}$

Jika ketebalan lapisan material benar maka reflektan akan mendekati R_{\sim} sehingga persamaan tersebut disusun ulang sebagai

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\sim})^2}{2 R_{\sim}} = F(R_{\sim})$$

dimana $F(R_{\sim}) = \text{faktor Kubelkan - Munk (KM)}$

Nilai $F(R_{\sim})$ mempunyai hubungan dengan energi foton melalui persamaan berikut:

$$F(R_{\sim}) = A (hv - E_g)^{m^2}$$

dengan $A = \text{konstanta proporsional}$

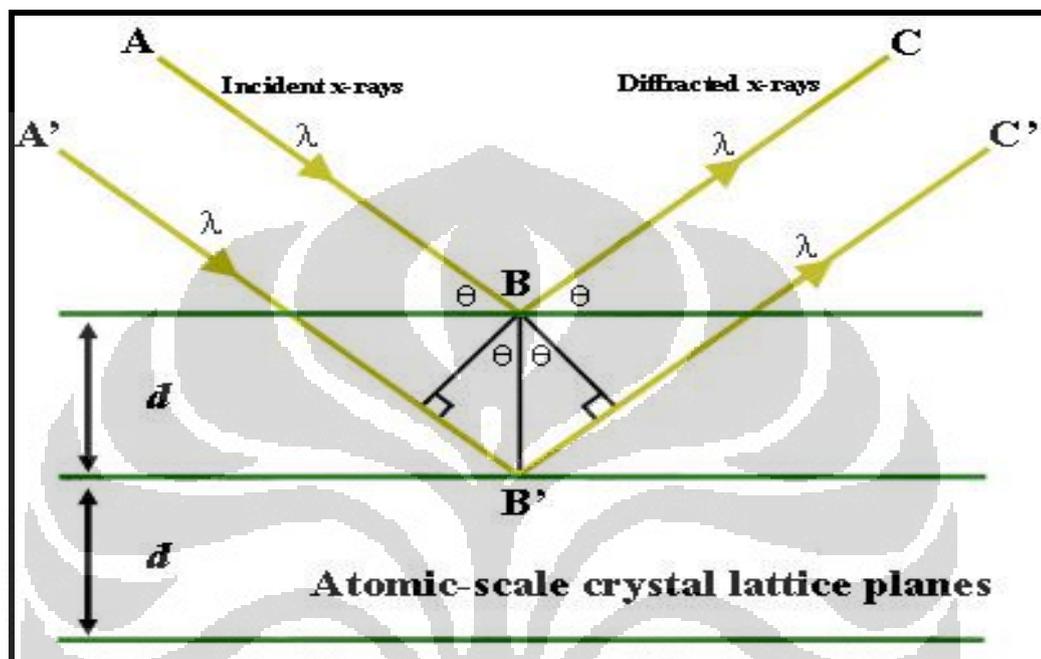
Dengan memplotkan nilai $F(R_{\sim})$ terhadap hv dan ekstrapolasi daerah liniernya maka dapat ditentukan nilai hv pada $F(R_{\sim}) = 0$ yang merupakan nilai energi celah dari material (Torrent dan Baron, 2008).

2.7 XRD

Difraksi sinar-X digunakan untuk mengidentifikasi struktur kristal suatu padatan dengan cara membandingkan nilai jarak d (bidang kristal) dan intensitas puncak difraksi dengan data standar. Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang sekitar 100 pm yang dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron berenergi tinggi. Melalui analisis XRD diketahui dimensi kisi ($d = \text{jarak antar kisi}$) dalam struktur mineral. Sehingga dapat ditentukan apakah suatu material mempunyai kerapatan yang tinggi atau tidak.

Prinsip dasar dari XRD adalah hamburan elektron yang mengenai permukaan kristal. Bila sinar dilewatkan ke permukaan kristal, sebagian sinar

tersebut akan terhamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan ke lapisan berikutnya. Sinar yang dihamburkan akan berinterferensi secara konstruktif (menguatkan) dan destruktif (melemahkan). Hamburan sinar yang berinterferensi inilah yang digunakan untuk analisis.



[Sumber: <http://serc.carleton.edu>]

Gambar 2.12 Difraksi Sinar X Suatu Kristal

Difraksi sinar X hanya akan terjadi pada sudut tertentu sehingga suatu zat akan mempunyai pola difraksi tertentu. Pengukuran kristalinitas relatif dapat dilakukan dengan membandingkan jumlah tinggi puncak pada sudut-sudut tertentu dengan jumlah tinggi puncak pada sampel standar.

Di dalam kisi kristal, tempat kedudukan sederetan ion atau atom disebut bidang kristal. Bidang kristal ini berfungsi sebagai cermin untuk merefleksikan sinar-X yang datang. Posisi dan arah dari bidang kristal ini disebut indeks Miller. Setiap kristal memiliki bidang kristal dengan posisi dan arah yang khas, sehingga jika disinari dengan sinar-X pada analisis XRD akan memberikan difraktogram yang khas pula.

2.8 *Scanning Electron Microscopy* atau *Secondary Electron Microscopy (SEM)*

SEM merupakan suatu mikroskop elektron yang mampu menghasilkan gambar beresolusi tinggi dari sebuah permukaan sampel. Gambar yang dihasilkan oleh SEM memiliki karakteristik penampilan tiga dimensi, dan dapat digunakan untuk menentukan struktur permukaan dari sampel. Hasil gambar dari SEM hanya ditampilkan dalam warna hitam putih. SEM menerapkan prinsip difraksi elektron, dimana pengukurannya sama seperti mikroskop optik. Prinsipnya adalah elektron yang ditembakkan akan dibelokkan oleh lensa elektromagnetik dalam SEM.

SEM menggunakan suatu sumber elektron berupa pemicu elektron (electron gun) sebagai pengganti sumber cahaya. Elektron-elektron ini akan diemisikan secara termionik (emisi elektron dengan membutuhkan kalor sehingga dilakukan pada temperatur yang tinggi) dari sumber elektron. Elektron-elektron yang dihasilkan adalah elektron berenergi tinggi, yang biasanya memiliki energi berkisar 20 keV-200 keV atau sampai 1 MeV. Dalam prinsip pengukuran ini dikenal dua jenis elektron, yaitu elektron primer dan elektron sekunder. Elektron primer adalah elektron berenergi tinggi yang dipancarkan dari katoda (Pt, Ni, W) yang dipanaskan. Katoda yang biasa digunakan adalah tungsten (W) atau lanthanum hexaboride (LaB_6). Tungsten digunakan karena memiliki titik lebur yang paling tinggi dan tekanan uap yang paling rendah dari semua metal, sehingga memungkinkannya dipanaskan pada temperatur tinggi untuk emisi elektron. Elektron sekunder adalah elektron berenergi rendah, yang dibebaskan oleh atom pada permukaan. Atom akan membebaskan elektron sekunder setelah ditembakkan oleh elektron primer. Elektron sekunder inilah yang akan ditangkap oleh detektor, dan mengubah sinyal tersebut menjadi suatu sinyal *image* (gambar).

Proses pemindaian (*scanning process*) SEM secara singkat dapat dijelaskan sebagai berikut. Sinar elektron, yang biasanya memiliki energi berkisar dari beberapa ribu eV hingga 50 kV, difokuskan oleh satu atau dua lensa kondenser menjadi sebuah sinar dengan *spot focal* yang sangat baik berukuran 1 nm hingga 5 nm. Sinar tersebut melewati beberapa pasang gulungan pemindai (*scanning coils*) di dalam lensa objektif, yang akan membelokkan sinar itu dengan

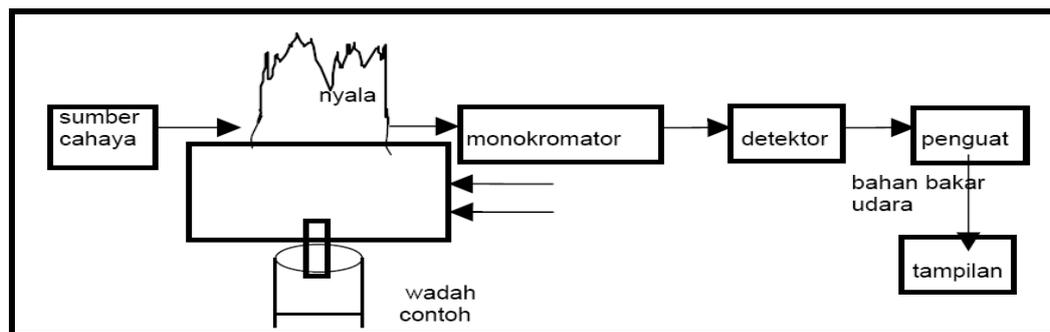
gaya raster di atas area berbentuk persegi dari permukaan sampel. Selagi elektron-elektron primer mengenai permukaan, mereka dipancarkan secara inelastis oleh atom-atom di dalam sampel. Melalui kejadian penghamburan ini, sinar elektron primer menyebar secara efektif dan mengisi volume berbentuk air mata, yang dikenal sebagai volume interaksi, memanjang dari kurang dari 100 nm hingga sekitar 5 mikrometer ke permukaan. Interaksi di dalam wilayah ini mengakibatkan terjadinya emisi elektron sekunder, yang kemudian dideteksi untuk menghasilkan sebuah gambar. Elektron-elektron sekunder akan ditangkap oleh detektor, dan mengubah sinyal tersebut menjadi suatu sinyal *image* (gambar). Kekuatan cahaya tergantung pada jumlah elektron detektor.

2.9 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Pada AAS, larutan sampel dikenakan nyala dan unsur-unsur di dalam sampel diubah menjadi uap atom sehingga nyala mengandung atom unsur-unsur yang dianalisis. Beberapa atom akan tereksitasi karena termal oleh nyala, tetapi kebanyakan atom tetap tinggal sebagai atom netral dalam keadaan dasar (*Ground State*). Atom-atom dalam keadaan dasar ini kemudian menyerap radiasi yang diberikan oleh sumber radiasi yang terbuat dari unsur-unsur yang bersangkutan.

Panjang gelombang yang dihasilkan oleh sumber radiasi adalah sama dengan panjang gelombang yang diabsorpsi oleh atom dalam nyala. Absorpsi ini mengikuti hukum Lambert-Beer, yakni absorbansi berbanding lurus dengan panjang nyala yang dilalui sinar dan konsentrasi uap atom dalam nyala. Kedua variabel ini sulit untuk ditentukan tetapi panjang nyala dapat dibuat konstan sehingga absorbansi hanya berbanding langsung dengan konsentrasi analit dalam larutan sampel (Skoog, West, Holler, Crouch., 2004).

Dalam metode ini dibuat suatu deret larutan standar dengan berbagai konsentrasi dan diukur dengan SSA yang menghasilkan absorbansi. Dari data yang didapat dibuat grafik antara konsentrasi dengan absorbansi yang akan merupakan garis lurus (linear). Konsentrasi larutan sampel dapat dicari setelah absorbansi larutan sampel diukur dan diinterpolasikan ke dalam kurva kalibrasi atau dimasukkan ke dalam persamaan garis lurus yang diperoleh dengan menggunakan program regresi linear pada kurva kalibrasi.



Gambar 2.13 Skema Umum Komponen pada Alat SSA

Perhitungan dalam AAS

Jika suatu cahaya mengenai medium yang mengandung atom-atom dalam keadaan dasar suatu unsur, maka sebagian cahaya akan diadsorbsi. Banyaknya cahaya yang diadsorbsi sebanding dengan banyaknya atom dalam keadaan dasar.

$$\ln I_t / I_o = k b C \quad \rightarrow \quad 2,303 \log I_t / I_o = - k b C$$

$$\log I_t / I_o = k / 2,303 b C = - \epsilon b C$$

Dimana ϵ merupakan absorptivitas molar, k adalah konstanta, dan b adalah panjang nyala api.

Transmitan adalah perbandingan intensitas cahaya yang ditransmisikan ketika melewati sampel (I_t) dengan intensitas cahaya mula-mula sebelum melewati sampel (I_o). $T = I_t / I_o \quad \rightarrow \quad \log T = - \epsilon b C$

BAB 3

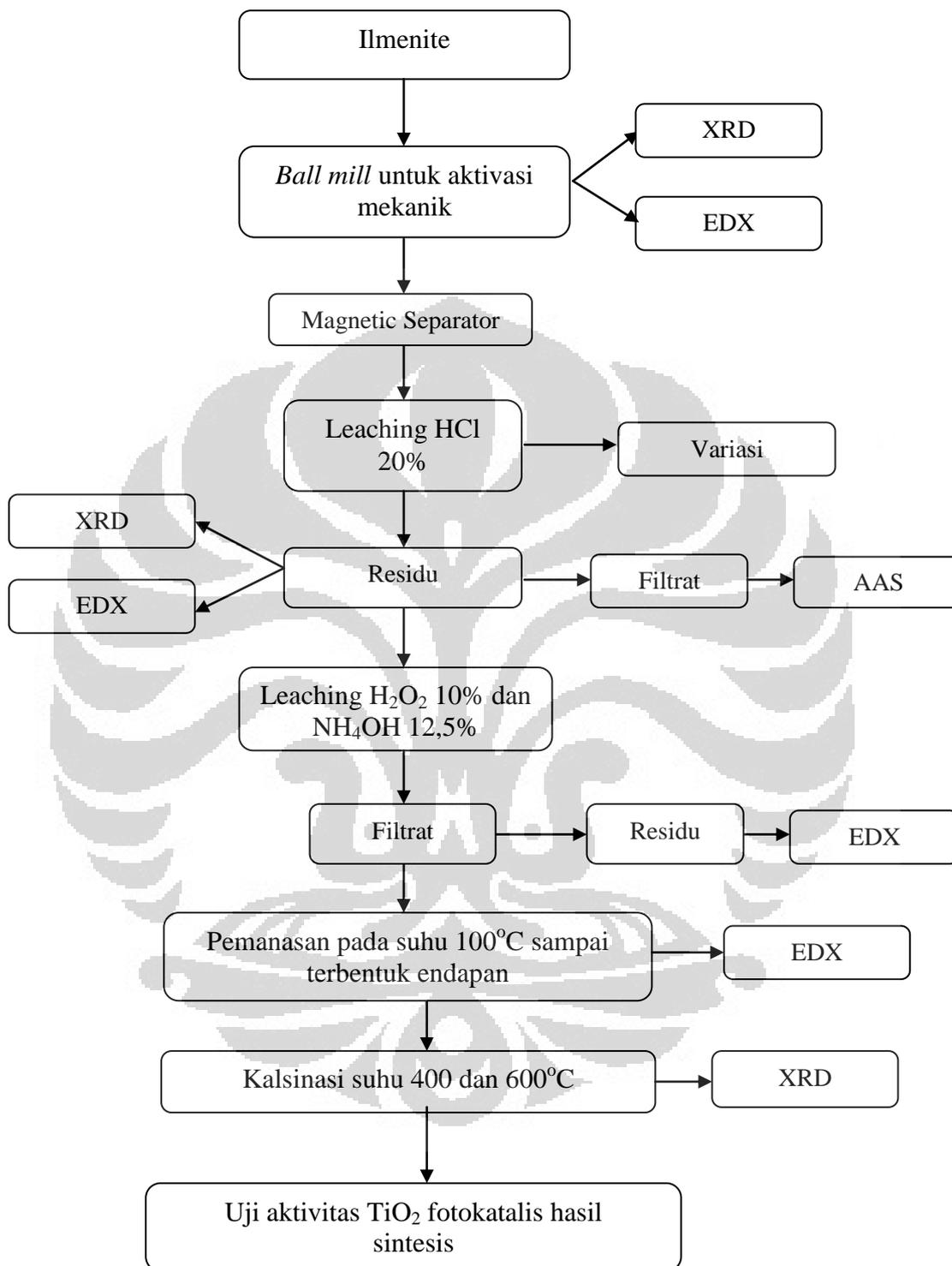
METODE PENELITIAN

Penelitian ini secara umum terdiri atas 3 tahap. Tahap pertama ialah *leaching* Ilmenite menggunakan HCl untuk menghilangkan unsur Fe dan menghasilkan TiO₂ rutil. Tahap kedua yaitu ekstraksi unsur Ti dari residu dengan H₂O₂ sebagai garam ammonium perokso titanat. Dan tahap terakhir adalah melakukan uji fotokatalis terhadap TiO₂ anatase yang dihasilkan dari ekstraksi ilmenite.

Tempat penelitian

Penelitian ini dilakukan di dua tempat yaitu di departemen kimia FMIPA UI dan laboratorium hidrometalurgi Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral dan Batubara (Puslitbang TEKMIRA). Proses aktivasi ilmenite sampai *leaching* dengan HCl dilakukan di Puslitbang TEKMIRA sedangkan proses uji fotokatalisis dilakukan di Laboratorium Penelitian Departemen Kimia FMIPA UI.

Bagan diagram alir penelitian ini dapat dilihat di bawah ini :



Gambar 3.1 Alur Penelitian

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

- Labu leher tiga
- Magnetic stirrer
- Neraca analitik
- Stirring Hot Plate
- Piala Gelas 100, 250 dan 500 ml
- Labu ukur 100 ml
- Pipet volumetri
- Pipet tetes
- Batang pengaduk
- Botol semprot
- Bulb
- Termometer
- Spatula
- Reaktor Fotokatalis dengan 2 Lampu UV 11 Watt

3.1.2 Alat uji

- AAS
- EDX
- XRD
- UV-Vis
- UV-DRS

3.1.3 Bahan

- HCl 37% PA
- Ilmenite Bangka dari PT. Tekmira
- H₂O₂ 30% PA
- NH₄OH 25% PA
- Aquades
- *Congo-Red*

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Karakterisasi Sampel Ilmenite (FeTiO_3)

Sampel ilmenite Bangka dikarakterisasi dengan XRD dan EDS untuk mengetahui komposisi unsur dari ilmenite.

3.2.2 Pemisahan dengan *Wet Magnetic Separator*

Sejumlah ilmenite dimasukkan bersamaan dengan air ke dalam corong alat *Magnetic Separator* dimana terdapat bola-bola pejal. Komponen non magnetik akan lewat bersamaan dengan air dan benda magnetik akan tertahan di bola-bola pejal. Pemisahan dilakukan dengan kekuatan 15 Ampere setara dengan 20.000 Gauss.

3.2.3 Aktivasi Secara Mekanik terhadap Ilmenite

Sejumlah ilmenite dimasukkan ke dalam *planetary ball mill* yang dilengkapi dengan bola-bola pejal yang kemudian diputar dengan kecepatan 400 rpm selama 1 jam.

3.2.4 Oksidasi Ilmenite

Sejumlah ilmenite dimasukkan ke dalam furnace dan dipanaskan pada suhu 700°C selama 5 jam.

3.2.5 *Leaching* Ilmenite dengan HCl

Sejumlah larutan HCl 20% dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor kemudian dipanaskan sampai suhu 105°C . Setelah mencapai suhu tersebut, sejumlah ilmenite dimasukkan dan *distirrer* selama 2x24 jam dengan mengganti larutan dengan HCl *fresh* tiap 24 jam. Variasi dilakukan dengan melakukan oksidasi terhadap ilmenite dan menambahkan NaCl ke dalam larutan HCl untuk menambah jumlah ion Cl^- .

3.2.6 Karakterisasi Residu *Leaching*

Setelah disaring, residu dihilangkan ion Cl^- nya kemudian di oven di suhu 80°C selama 30 menit kemudian dikarakterisasi dengan XRD dan EDX

3.2.7 Karakterisasi Filtrat

Filtrat yang sudah dipisahkan dari residunya kemudian diencerkan dan dihitung kadar Fe-nya dengan AAS.

3.2.8 Leaching Residu dengan H₂O₂

Residu yang telah dihilangkan ion Cl⁻ dimasukkan ke dalam labu leher tiga kemudian ditambah larutan NH₄OH 12,5% sampai pH 9. Ditambahkan larutan H₂O₂ 10% lalu *distirrer*. Terjadi perubahan pH dan pH diatur lagi sampai 9 dengan menambahkan larutan NH₄OH 12,5%. Campuran ini *distirrer* selama 40 menit pada suhu 40°C. Kemudian filtrat dan residu dipisahkan maka didapatkan filtrat dengan kandungan Titanium yang tinggi. Filtrat dipanaskan pada suhu 100°C sambil *distirrer* sampai didapatkan endapan perokso titanat dan dioven pada suhu 80°C selama 1 jam. Hasil endapan dikarakterisasi dengan EDX dan XRD.

3.2.9 Kalsinasi Endapan Perokso Titanat

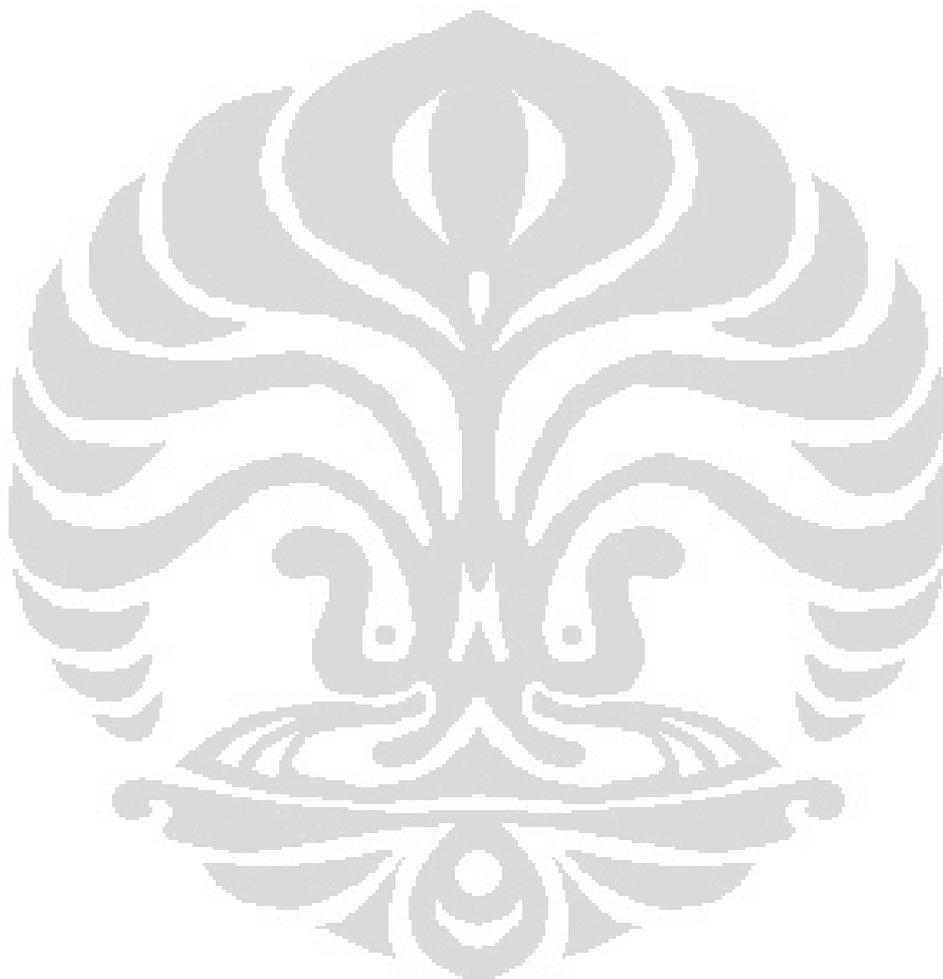
Sejumlah endapan perokso titanat dikalsinasi dalam furnace pada suhu 400 dan 600°C. Kemudian dikarakterisasi dengan XRD.

3.2.10 Uji Aktivitas Fotokatalis

TiO₂ hasil kalsinasi kemudian diuji aktivitas fotokatalis dalam larutan *CongoRed*. Untuk melihat pengaruh kondisi reaksi terhadap proses degradasi larutan *CongoRed*, dilakukan variasi kondisi sebagai berikut:

- Kontrol : Larutan *CongoRed* tanpa adanya TiO₂, tanpa irradiasi UV *black light*.
- Fotolisis : Larutan *CongoRed* tanpa adanya TiO₂, dengan irradiasi UV *black light*.
- Katalisis : Larutan *CongoRed* dengan adanya TiO₂ tanpa irradiasi UV *black light*.
- Fotokatalisis : Larutan *CongoRed* dengan adanya TiO₂, dengan irradiasi UV *black light*.

Pengujian degradasi terhadap larutan *CongoRed* dilakukan dengan cara memasukkan 30 mg TiO_2 hasil sintesis ke dalam bejana kimia yang telah berisi 25 mL larutan zat warna yang kemudian distirer dan irradiasi selama 180 menit (3 jam). Pengukuran dilakukan setiap selang waktu 0; 15; 30; 60; 120;180 menit dengan spektrofotometer UV-*Vis* pada panjang gelombang (λ) 300-700 nm.



BAB 4 PEMBAHASAN

4.1 Karakterisasi Ilmenite Bangka

Kepulauan Bangka merupakan salah satu sumber ilmenite terbesar di Indonesia . Ilmenite bangka yang merupakan hasil samping dari tambang timah dan zirconium di Bangka mempunyai sifat fisik berbentuk seperti pasir bewarna hitam. Unsur-unsur yang terkandung dalam ilmenite pada umumnya adalah besi (Fe), titanium (Ti) dan aluminium (Al) serta pengotor-pengotor lainnya. Hasil karakterisasi EDS didapatkan komposisi ilmenite Bangka pada Tabel 4.1

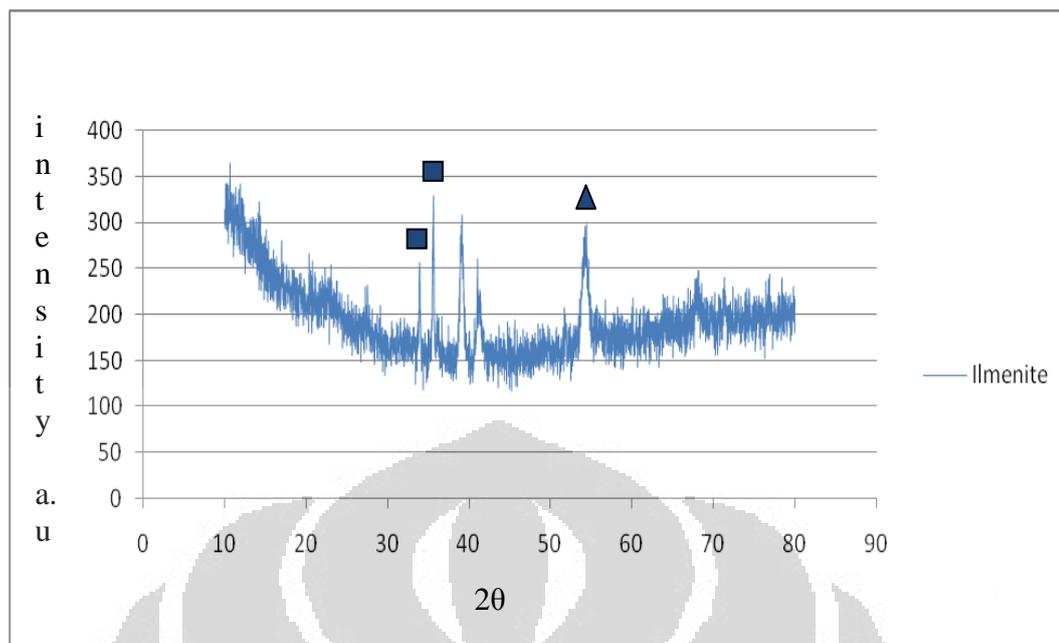
Tabel 4.1 Komposisi Ilmenite Bangka

% wt	C	O	Al	Ca	Si	S	Ti	Fe
Ilmenite	3,35	52,40	3,66	1,07	1,35	0,42	25,22	12,10

Kandungan atau komposisi dari suatu mineral sangat bergantung pada daerah tempat ditemukannya mineral dan beberapa faktor lainnya. Dari data EDX dapat dilihat bahwa ilmenite Bangka sudah memiliki kadar titanium yang cukup tinggi dibandingkan ilmenite negara lain yang hanya memiliki kadar titanium di kisaran 14-20%. Keunggulan lainnya adalah kandungan pengotor seperti unsur silikon (Si) dan kalsium (Ca) yang juga sangat kecil serta tidak ditemuinya unsur magnesium (Mg). Seperti yang telah diketahui bahwa pengotor-pengotor seperti Si,Ca dan Mg merupakan permasalahan utama ilmenite sebagai *feed stock* dari proses klorida penghasil pigmen TiO₂.

Unsur besi (Fe) yang terdapat dalam ilmenite berada dalam beberapa senyawa selain FeTiO₃ ada juga dalam senyawa Fe₂O₃ (hematite) dan FeO. Dalam proses DuPont, unsur besi adalah pengganggu utama dalam proses klorinasi titanium menjadi titanium tetraklorida yaitu senyawa intermediet pada produksi TiO₂ pigmen.

Hasil karakterisasi ilmenite Bangka menggunakan XRD menghasilkan spektrum seperti terlihat pada Gambar 4.1



Keterangan : ■ = ilmenite
▲ = TiO₂ rutile

Gambar 4.1 Spektrum XRD Ilmenite

Puncak-puncak khas dari ilmenite tidak terlalu terlihat dengan jelas karena banyaknya pengotor yang ada sehingga memunculkan *noise*. Kandungan yang rendah juga membuat puncak yang muncul mempunyai intensitas yang rendah dan tertutup oleh *noise*.

Puncak khas dari ilmenite terdapat pada $2\theta = 35,5^\circ$ dan $2\theta = 32,8^\circ$ seperti yang terlihat pada spektrum XRD di atas. Ilmenite juga mempunyai puncak yang khas di daerah $2\theta = 60^\circ$ sampai $2\theta = 70^\circ$, tetapi tidak terlihat dengan jelas karena tertutup oleh *noise*. Pada ilmenite Bangka ini juga terdeteksi adanya *natural* rutile pada puncak $2\theta = 54,36^\circ$.

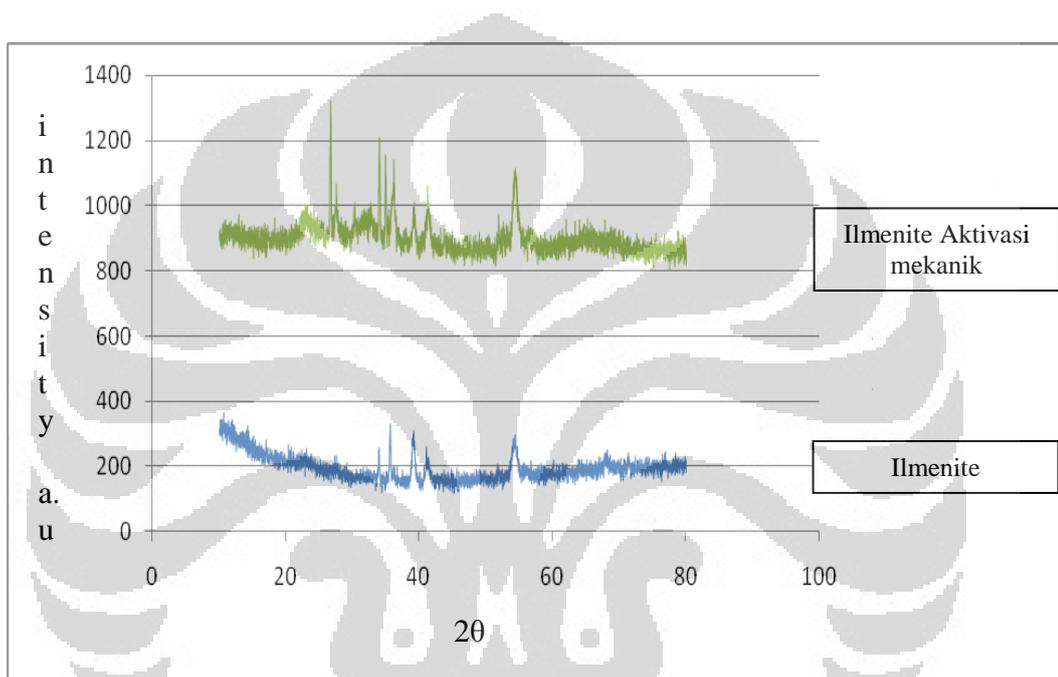
4.2 Aktivasi Mekanik

Aktivasi mekanik pada ilmenite dilakukan dengan menggunakan *planetary ball mill*. Aktivasi mekanik ini dilakukan selama 2 jam dan menghasilkan ilmenite dengan ukuran yang lebih kecil.

Aktivasi mekanik ini telah lama diketahui dapat meningkatkan kecepatan *leaching* sulfida dan oksida berbagai mineral (Balaz dan Achimovichova, 1991).

Dan merupakan salah satu metode terbaik untuk meningkatkan efektivitas *leaching*. Aktivasi mekanik dapat meningkatkan kecepatan pelarutan besi pada ilmenite. Peningkatan efektivitas reaksi *leaching* pada ilmenite karena aktivasi mekanik ini disebabkan meningkatnya luas permukaan, reaktivitas permukaan yang meningkat dan perubahan struktur kristal (Chen, *et al.*, 2003).

Hasil karakterisasi ilmenite aktivasi mekanik selama 2 jam dengan XRD terlihat pada Gambar 4.2



Gambar 4.2 Spektrum XRD Ilmenite Aktivasi Mekanik

Dari hasil karakterisasi dapat terlihat bahwa pada ilmenite hasil aktivasi mekanik mempunyai intensitas yang lebih tinggi dan memunculkan puncak-puncak baru. Ini menandakan bahwa terbentuknya struktur kristal yang baru. Dengan dilakukannya aktivasi mekanik ini diharapkan *leaching* ilmenite dengan larutan HCl untuk melarutkan unsur besi pada ilmenite dapat efektif dan berlangsung cepat.

4.3 *Magnetic Separator*

Ilmenite Bangka yang didapatkan sebagai limbah atau hasil sampingan dari pertambangan timah masih terdapat pengotor-pengotor seperti tanah, pasir

atau kerikil halus. Pemisahan antara komponen magnetik dengan komponen pengotor non magnetik dilakukan secara *wet magnetic separator*. Ketika ilmenite dimasukkan ke dalam alat maka komponen non magnetik akan lewat bersamaan dengan air sedangkan komponen magnetik akan tertahan pada bola-bola pejal yang terdapat pada alat *separator*. Pada pemisahan ini digunakan kekuatan sebesar 15 Ampere yang setara dengan 20.000 gauss. Ini cukup kuat untuk menarik komponen magnetik lemah sehingga dapat dikatakan bahwa semua komponen magnetik dapat tertahan bahkan komponen magnetik lemah sekalipun.

Perbandingan komposisi ilmenite dengan ilmenite hasil *magnetic separator* dapat dilihat pada Tabel 4.2

Tabel 4.2 Komposisi Ilmenite Hasil *Magnetic Separator*

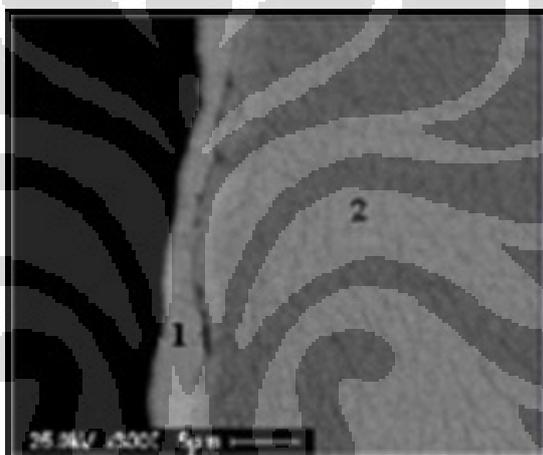
% wt	C	O	Al	Ca	Si	S	Ti	Fe
Ilmenite	3,35	52,40	3,66	1,07	1,35	0,42	25,22	12,10
Ilmenite Hasil MS	2,06	58,02	2,70	-	0,92	-	26,87	12,18

Dari hasil analisa EDX dapat dilihat bahwa *magnetic separator* cukup dapat menghilangkan unsur sulfur dan kalsium yang terdapat dalam ilmenite. Unsur sulfur memang termasuk ke dalam komponen non magnetik sedangkan kalsium juga efektif dipisahkan dengan *magnetic separator* ini. Kalsium mungkin berada dalam bentuk senyawa kalsium oksida (CaO) bukan dalam bentuk senyawa CaTiO₃. Karena jika dalam bentuk senyawa CaTiO₃ maka kalsium akan terbawa ke dalam komponen-komponen magnetik. Selain itu, metode ini juga cukup efektif untuk mengurangi unsur karbon (C), aluminium (Al) dan silikon (Si). Unsur silikon dan aluminium berada dalam senyawa oksidanya seperti SiO₂ dan Al₂O₃.

4.4 Oksidasi Ilmenite

Dari berbagai penelitian tentang ilmenite sebelumnya didapatkan data bahwa ilmenite relatif mudah *terleaching* dengan larutan HCl. Akan tetapi, efektivitas dalam melarutkan besi masih kurang maksimal. Walaupun kation Fe

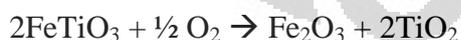
(besi) dalam FeTiO_3 mudah *terleaching* akan tetapi FeTiO_3 tetap harus bermigrasi ke permukaan agar bisa *dileaching*. Sehingga reaksi akan terus melambat dan tidak efektif. Oksidasi ilmenite akan merubah permukaan ilmenite. Oksidasi mengakibatkan modifikasi pada permukaan akibat dari proses difusional yang terjadi pada suhu tinggi. Dalam hal ini, unsur besi bergerak lebih cepat dari titanium dan besi cenderung untuk bermigrasi ke arah wilayah oksigen yang tinggi. Kation Fe akan bermigrasi ke permukaan dalam struktur hematite membentuk suatu *eggshell* sehingga besi akan lebih mudah *terleaching* (Mahmoud, *et al.*, 2004). Struktur *eggshell* yang terbentuk dapat dilihat seperti pada Gambar 4.3



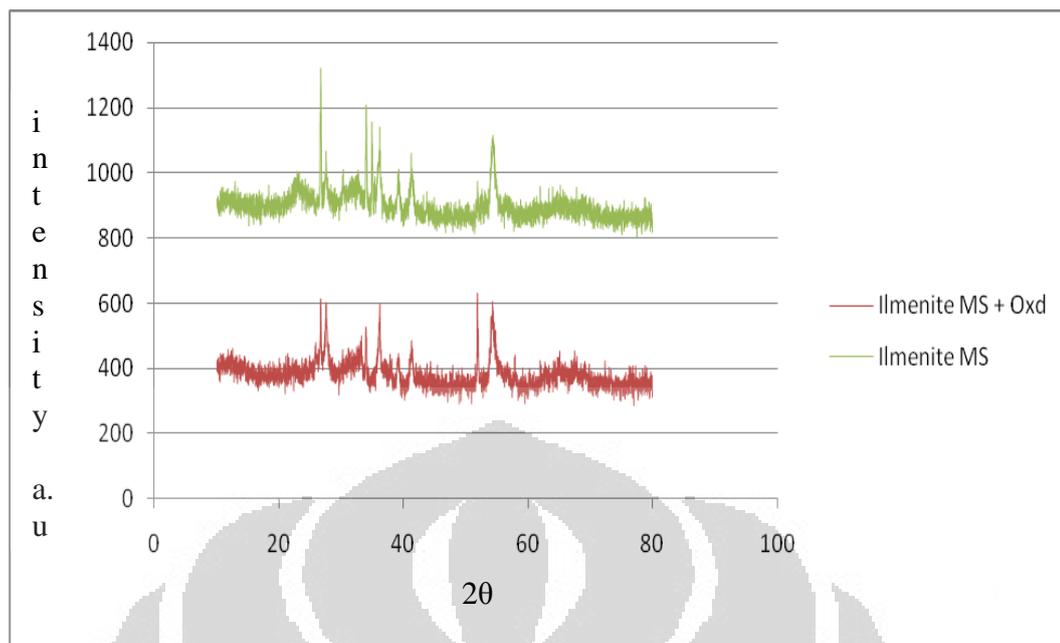
[Sumber: Hradec dan Moravici, 2008]

Gambar 4.3 Hasil SEM Ilmenite Oksidasi

Oksidasi dilakukan dengan melakukan pemanasan pada suhu 700°C dengan dialiri gas oksigen. Reaksi oksidasi yang terjadi :



Ilmenite hasil oksidasi dikarakterisasi dengan menggunakan XRD untuk melihat pengaruh oksidasi terhadap ilmenite. Spektrum XRD ilmenite hasil oksidasi dapat dilihat pada Gambar 4.4



Gambar 4.4 Spektrum XRD Ilmenite Oksidasi

Dari spektrum terlihat munculnya puncak-puncak baru pada daerah $2\theta = 40^\circ$ sampai $2\theta = 60^\circ$ atau lebih tepatnya pada $2\theta = 42,20^\circ$; $47,42^\circ$ dan $57,84^\circ$. Itu merupakan puncak-puncak khas dari hematite (Fe_2O_3). Puncak-puncak tersebut kurang terlihat dengan jelas karena adanya *noise* atau juga mungkin disebabkan terbentuknya senyawa hematite hasil oksidasi relatif sedikit sehingga puncak yang dihasilkan cenderung tertutup oleh *noise* sehingga tidak dihasilkan puncak dengan intensitas yang tinggi.

4.5 *Leaching* Ilmenite

Leaching adalah transfer difusi komponen terlarut dari padatan inert ke dalam pelarutnya. *Leaching* juga dapat diartikan sebagai proses pelarutan selektif dimana hanya logam-logam tertentu yang dapat larut. Pemilihan metode *leaching* tergantung pada kandungan logam berharga yang ingin dipisahkan dalam sampel dan karakteristik sampel itu sendiri khususnya mudah tidaknya sampel tersebut *dileaching* oleh reagen kimia tertentu. Ekstraksi dari bahan padat dapat dilakukan jika bahan yang diinginkan dapat larut dalam pelarut pengekstraksi. Untuk pengotor-pengotor ilmenite seperti silikon dan aluminium memang sulit untuk *dileaching*. Unsur silikon dalam SiO_2 biasanya sukar larut dalam proses *leaching*,

Proses *leaching* pada ilmenite ini dilakukan untuk melarutkan unsur Fe (besi) dalam struktur perovskite FeTiO_3 sehingga menghasilkan TiO_2 tipe rutil. Pada proses ini *leaching* ini digunakan larutan HCl karena mempunyai kemampuan melarutkan berbagai pengotor pada ilmenite, relatif tidak melarutkan titanium dan larutan asam dapat diregenerasi kembali. (Walpole, 1997)

Persamaan reaksi yang terjadi :



Setelah proses *leaching* selesai, filtrat dan residu kemudian dipisahkan. Filtrat dihitung kadar besinya dengan menggunakan AAS dan residunya dikarakterisasi dengan menggunakan EDX untuk melihat komposisi residu dan XRD untuk menganalisa struktur kristal pada residu.

4.5.1 Analisa Filtrat AAS

Setelah proses *leaching* selesai, filtrat dan residu dipisahkan dengan penyaringan. Filtrat ini dianalisis kadar Fe nya dengan menggunakan AAS. Filtrat hasil *leaching* umumnya bewarna kuning sampai kuning kecoklatan seperti yang dapat dilihat pada Gambar 4.5



Gambar 4.5 Filtrat *leaching* ilmenite dengan HCl

Kadar %Fe terekstrak dapat ditentukan dengan persamaan :

$$\%Fe = \frac{C_i \times V \times 10^{-3}}{W_i \times m}$$

Keterangan : %Fe = persentase Fe yang terekstrak

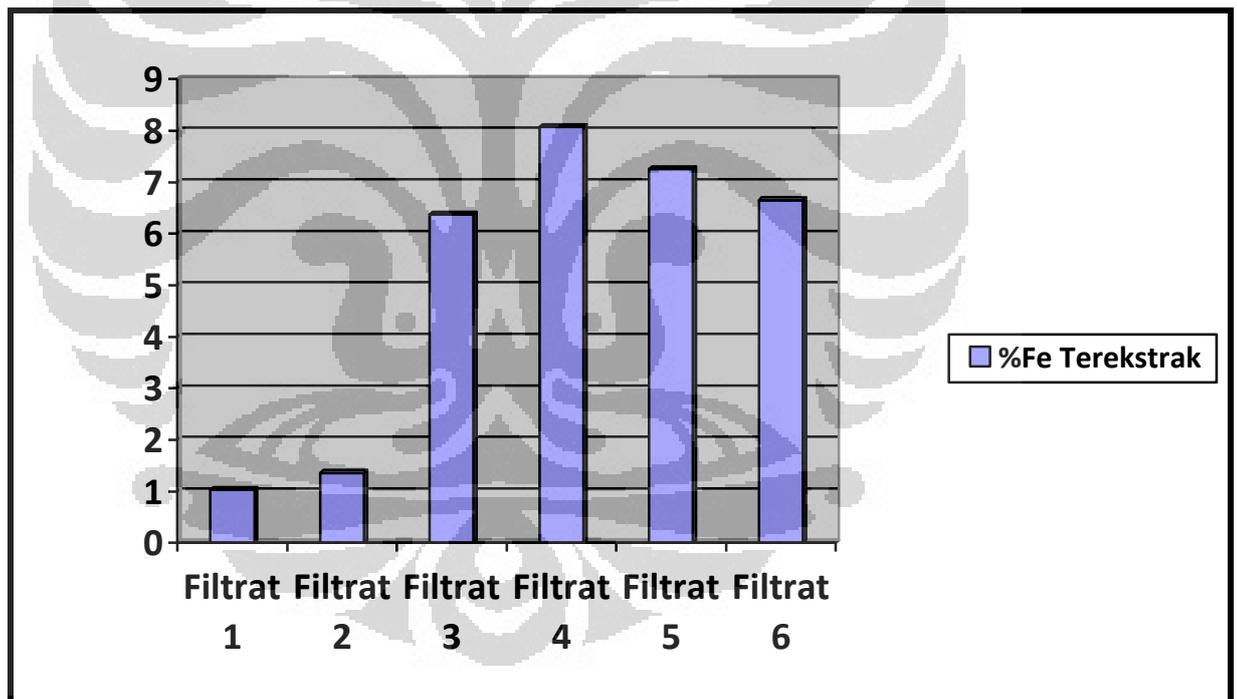
C_i = kadar Fe dalam filtrat (gr/L)

V = volume filtrat (ml)

W_i = kadar Fe pada ilmenite

m = massa ilmenite (gr)

Hasil pengukuran kadar Fe dalam filtrat dengan menggunakan AAS dan dimasukkan ke persamaan di atas maka diperoleh %Fe terekstrak masing-masing filtrat terlihat dalam grafik pada Gambar 4.6



Gambar 4.6 Grafik %Fe Terekstrak Filtrat *Leaching*

Dari grafik di atas terlihat bahwa %Fe terekstrak yang paling tinggi pada filtrat 4 dari ilmenite oksidasi *leaching* selama 48 jam. Oksidasi ternyata cukup berpengaruh signifikan dalam pelarutan Fe. Terlihat %Fe terekstrak dari filtrat ilmenite oksidasi lebih besar dibandingkan dengan filtrat ilmenite tanpa oksidasi.

Saat *leaching* dilakukan pada ilmenite oksidasi terdapat ion Fe^{2+} dari ilmenite dan ion Fe^{3+} dari hematite. Secara teori, ion Fe^{2+} memang lebih mudah larut dalam HCl tetapi karena proses oksidasi membuat terbentuknya hematite pada permukaan (struktur *eggshell*) dan Fe terkonsentrasi di permukaan sehingga membuatnya lebih mudah terlarut dalam HCl. (Hradec dan Moravici, 2008)

Proses *leaching* dengan larutan HCl *fresh* setiap 24 jam-nya membuat Fe yang terekstrak juga makin banyak. Penggantian dengan HCl *fresh* dilakukan karena kemungkinan telah terjadi kesetimbangan sehingga reaksi tidak berjalan lagi walaupun masih ada HCl yang tersisa. Selain itu, penambahan NaCl pada reaksi *leaching* tidak terlalu mempengaruhi pelarutan Fe. Penambahan NaCl dilakukan untuk menyediakan ion Cl^- untuk bereaksi dengan Fe.

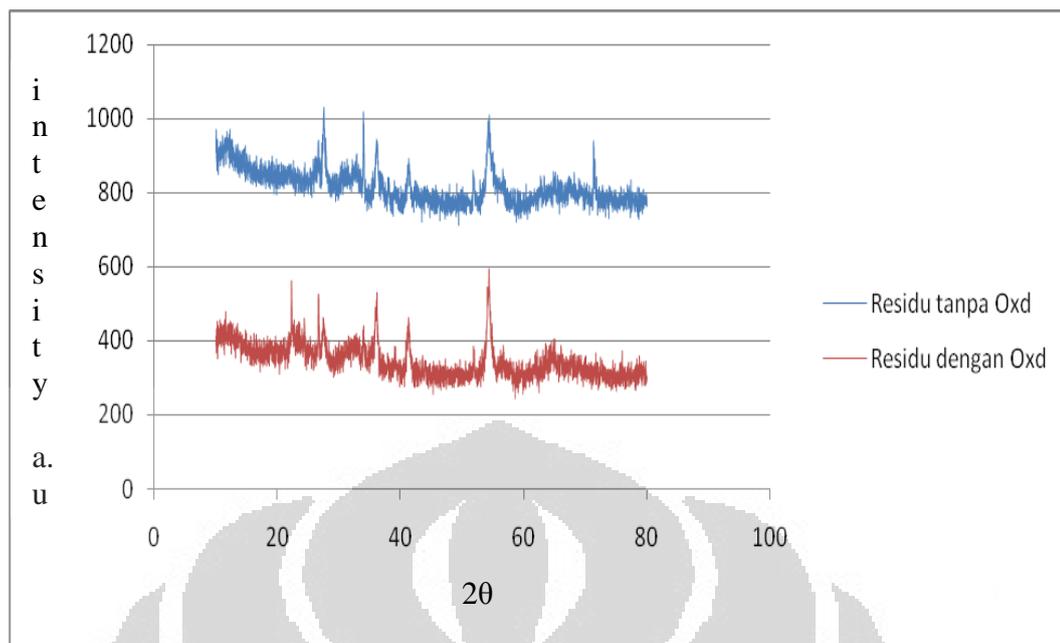
Persen Fe terekstrak menjadi faktor penting karena semakin banyak Fe yang terlarut menandakan semakin banyak pula $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ atau TiO_2 rutile (*synthetic rutile*) yang terbentuk.

4.5.2 Analisa Residu

Proses *leaching* ilmenite dengan larutan HCl akan melarutkan unsur besi pada struktur FeTiO_3 dan menghasilkan TiO_2 rutile. Proses *leaching* ilmenite ini disebut juga suatu proses *up grading* dari ilmenite yang menghasilkan TiO_2 rutile dan lebih dikenal dengan istilah *synthetic rutile* yang merupakan *feed stock* dari pembuatan titanium tetraklorida (TiCl_4).

Komposisi kimia dari *synthetic rutile* relatif sama dengan *natural rutile* yang terdapat di alam namun berbeda dalam sifat fisiknya. *Synthetic rutile* merupakan kristal halus dan berpori sedangkan *natural rutile* lebih kasar (Gambogi, 1993). *Synthetic rutile* merupakan bahan dasar yang paling bagus dalam pembuatan logam titanium dan TiO_2 pigmen dibandingkan ilmenite maupun *natural rutile* karena *synthetic rutile* lebih mudah untuk bereaksi.

Terbentuknya *synthetic* TiO_2 rutile ini dapat dilihat dari pola spektrum XRD pada Gambar 4.7



Grafik 4.7 Spektrum XRD Residu Hasil *Leaching*

Dari spektrum XRD di atas dapat dilihat bahwa residu hasil *leaching* dengan larutan HCl menghasilkan TiO_2 tipe rutil. Puncak-puncak rutil terlihat cukup jelas di daerah $2\theta = 27,54^\circ$; $36,08^\circ$; $41,12^\circ$; $54,40^\circ$. Puncak-puncak yang muncul terlihat melebar yang menandakan TiO_2 yang terbentuk masih amorf. TiO_2 rutil yang terbentuk berasal dari hidrolisis TiOCl_2 dengan reaksi:



Senyawa TiOCl_2 merupakan senyawa mudah larut dengan membentuk ion TiO^{2+} dan Cl^- . Terbentuknya senyawa TiOCl_2 ini tidak dapat terlihat karena senyawa ini segera bereaksi dengan air dan mengalami reaksi pengendapan.

Jumlah air yang mencukupi menjadi faktor penting agar semua senyawa TiOCl_2 yang terbentuk mengalami reaksi hidrolisis dan mengalami reaksi pengendapan. Dari penelitian sebelumnya didapatkan data bahwa konsentrasi larutan HCl yang digunakan adalah larutan HCl 20%. Larutan HCl yang lebih pekat memang dapat melarutkan besi lebih banyak tetapi juga melarutkan titanium dalam jumlah yang besar. Jika kekurangan H_2O untuk reaksi hidrolisis maka reaksi pengendapan akan tidak berlangsung dengan sempurna. Sistem reaksi yang tertutup dan dilengkapi dengan kondensor juga penting agar tidak ada air yang

menguap mengingat reaksi berlangsung pada suhu 100°C. Titanium yang tidak mengalami hidrolisis tadi akan ikut terbang bersama filtrat hasil *leaching*.

Selain itu dilakukan juga karakterisasi EDX untuk melihat komposisi unsur yang terdapat pada residu hasil *leaching*. Dari 6 percobaan didapatkan data seperti Tabel 4.3

Tabel 4.3 Komposisi Residu Hasil *Leaching*

Residu	C	O	Al	Si	Ti	Fe	Ti/Fe	Ti/O	Fe/O
Residu 1	4,88	48,18	1,56	1,96	32,23	11,00	2,93	0,67	0,23
Residu 2	3,72	49,45	2,44	1,42	32,72	9,64	3,40	0,66	0,19
Residu 3	2,76	56,99	1,11	1,44	30,51	7,18	4,25	0,54	0,13
Residu 4	3,84	55,03	1,25	1,72	31,73	6,43	4,94	0,58	0,12
Residu 5	4,81	60,00	1,89	3,21	23,69	6,40	3,70	0,40	0,11
Residu 6	3,69	59,56	1,62	2,49	25,63	6,71	3,81	0,43	0,11

*komposisi awal

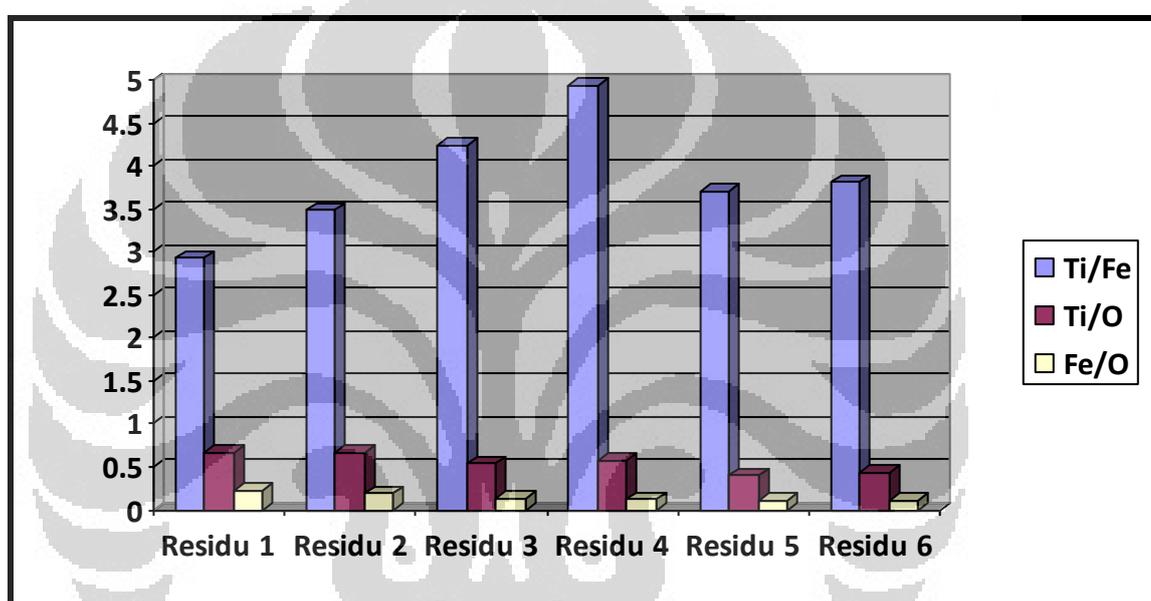
Ilmenite Hasil MS	2,06	58,02	2,70	0,92	26,87	12,18
-------------------	------	-------	------	------	-------	-------

Keterangan:

- Residu 1 = Residu dari ilmenite *leaching* 8 jam
- Residu 2 = Residu dari ilmenite oksidasi *leaching* 8 jam
- Residu 3 = Residu dari ilmenite *leaching* 48 jam
- Residu 4 = Residu dari ilmenite oksidasi *leaching* 48 jam
- Residu 5 = Residu dari ilmenite *leaching* 48 jam + NaCl
- Residu 6 = Residu dari ilmenite oksidasi *leaching* 48 jam + NaCl

Dari data EDX di atas dapat dilihat komposisi elemen dari residu hasil *leaching* dari 6 variasi yang dilakukan. Residu 1 hasil *leaching* selama 8 jam menunjukkan bahwa unsur besi cuma berkurang sekitar 1%. Terlihat juga bahwa unsur aluminium berkurang cukup signifikan, ini konsisten dengan penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa *leaching* dengan HCl ini selain dapat melarutkan besi juga dapat menghilangkan pengotor-pengotor seperti Ca, Mg dan

Al. Residu 2 hasil *leaching* ilmenite oksidasi menunjukkan hasil yang lebih bagus dalam melarutkan besi dibandingkan ilmenite tanpa oksidasi. Kadar titanium yang sama kemungkinan disebabkan karena adanya titanium yang terlarut sebagai TiO^{2+} dan tidak mengalami reaksi pengendapan. Oleh karena itu, rasio antara Ti/O digunakan sebagai variabel dalam menentukan proses yang menghasilkan residu paling bagus untuk dilanjutkan ke proses selanjutnya. Persen Fe terekstrak menjadi faktor penting karena semakin banyak Fe yang terlarut menandakan semakin banyak pula $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ atau TiO_2 rutil (*synthetic rutil*) yang terbentuk dapat dilihat pada grafik di bawah ini:



Gambar 4.8 Grafik Rasio Ti/Fe, Ti/O dan Fe/O pada Residu

Hasil *leaching* dengan larutan HCl selama 8 jam kurang begitu efektif dalam mengurangi kadar Fe dalam ilmenite sehingga dilakukan proses *leaching* selama 48 jam dengan larutan HCl *fresh* setelah 24 jam. Kadar Fe pada residu setelah *dileaching* cukup berkurang signifikan. Kadar Fe berkurang 4,92% untuk ilmenite tanpa oksidasi dan berkurang 5,67% pada ilmenite oksidasi. Kadar titanium relatif sama pada keduanya. Bila dilihat pada rasio Ti/Fe, ilmenite dengan oksidasi mempunyai rasio 4,94 yang lebih tinggi dibandingkan ilmenite tanpa oksidasi yang hanya 4,25.

Variasi ketiga adalah dengan menambahkan NaCl pada larutan HCl pada *leaching* 24 jam yang kedua. Penambahan NaCl ini bertujuan untuk menyediakan

lebih banyak ion Cl^- untuk bereaksi dengan Fe dalam ilmenite. Dari data EDX di atas terlihat bahwa penambahan NaCl tidak terlalu berpengaruh terhadap pelarutan Fe. Kadar Fe pada residu relatif sama dengan residu 3 dan residu 4 hasil *leaching* tanpa penambahan NaCl. Hal ini konsisten dengan data %Fe terekstrak hasil analisa filtrat. Penambahan NaCl malah membuat kadar titanium menjadi lebih kecil dibandingkan residu 3 dan residu 4. Titanium banyak terlarut sebagai TiOCl_2 dan tidak mengalami reaksi pengendapan. Dari data ini juga dapat dilihat bahwa kandungan Fe dalam ilmenite Bangka ini lebih sulit *dileaching* dibandingkan dengan ilmenite China atau ilmenite Australia yang dengan proses *leaching* hanya selama 5 jam sudah menghasilkan residu dengan kadar besi hanya sekitar 1%.

Dari keenam percobaan, residu 4 hasil *leaching* ilmenite oksidasi selama 48 jam memberikan data yang paling bagus. Analisa filtrat 4 juga menunjukkan nilai %Fe terekstrak yang paling besar. Residu 4 mempunyai rasio Ti/Fe yang paling tinggi, kadar Al dan Si yang relatif rendah dan dari spektrum XRD terlihat mempunyai puncak-puncak TiO_2 rutil yang lebih banyak dengan intensitas tinggi dan tajam. Residu 4 inilah yang dipilih untuk diekstraksi lebih lanjut untuk mendapatkan garam perokso titanat.

4.6 Pelarutan Residu Titanium sebagai Garam Perokso Titanat

Reaksi ilmenite dengan larutan HCl akan menghasilkan TiOCl_2 yang kemudian terhidrolisis dan mengendap menjadi $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ atau H_2TiO_3 . Sebagai sumber titanium, H_2TiO_3 mempunyai aktivitas kimia yang tinggi dan mudah bereaksi dengan NH_3 dan H_2O_2 . (Chen dan Peng, 2003)

Residu 4 yang memiliki kadar titanium yang tinggi kemudian dilarutkan titaniumnya sebagai garam perokso titanat. Menurut teori, kation yang kecil dan anion yang besar maka mempunyai polaritas yang kuat dan mudah terlarut pada pelarut polar. Kation H^+ tidak mungkin diubah menjadi kation yang lebih kecil sedangkan anion TiO_3^{2-} masih bisa diubah menjadi anion yang lebih besar dengan menyisipkan peroksida ($-\text{O}-\text{O}-$) dari H_2O_2 sehingga anion titanat (TiO_3^{2-}) berubah menjadi anion perokso titanat (TiO_6^{2-}). Kemudian ditambahkan larutan

NH_4OH untuk membentuk suatu garam ammonium dimana mempunyai kelarutan yang tinggi dalam pelarut aqueous (Chen dan Peng ,2003).

Persamaan reaksi yang terjadi:



Gambar 4.9 Larutan Ammonium Perokso Titanat

Filtrat kemudian dipanaskan pada suhu 100°C sambil *distirrer* untuk menghilangkan ammonia dan setelah beberapa jam didapatkan padatan perokso titanat. Dari data EDX menunjukkan komposisi padatan perokso titanat seperti Tabel 4.4

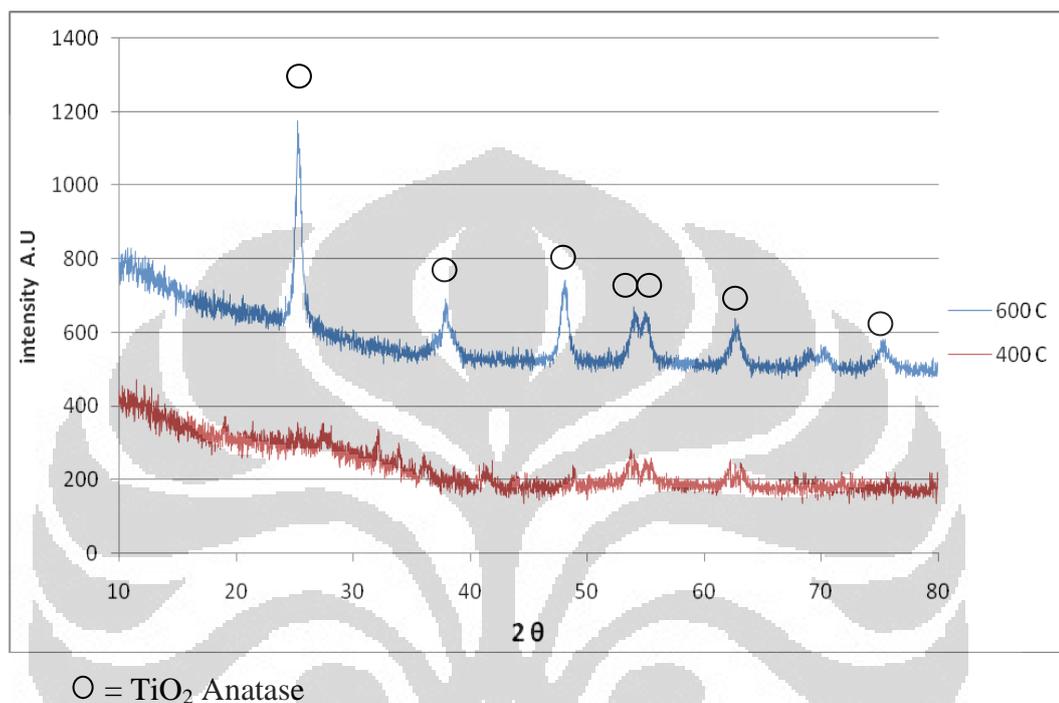
Tabel 4.4 Komposisi Perokso Titanat

% wt	Ti	O	Cl	Fe	Si
Padatan Perokso Titanat	53,55	41,14	1,58	2,75	0,98

Padatan perokso titanat yang didapatkan mempunyai kandungan titanium dan oksigen yang dominan dengan adanya sedikit pengotor besi dan silikon. Besi yang terdapat pada padatan perokso titanat ini karena kadar besi yang cukup besar di residu H_2TiO_3 . Masih tingginya kadar besi yang terdapat pada residu setelah *leaching* dilakukan membuat padatan perokso titanat yang didapatkan menjadi sedikit sekali dalam setiap prosesnya.

4.6.1 Kalsinasi Padatan Perokso Titanat

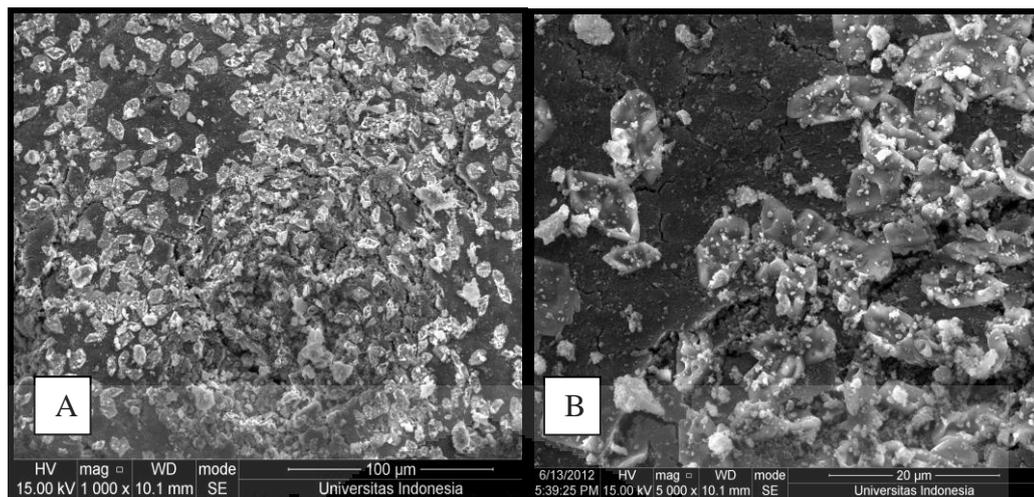
Padatan perokso titanat yang didapatkan kemudian dikalsinasi pada suhu 400 dan 600°C selama 5 jam. Spektrum XRD hasil kalsinasi dapat dilihat pada Gambar 4.10



Gambar 4.10 Spektrum XRD TiO₂ Anatase

Dari spektrum XRD di atas terlihat bahwa kalsinasi pada suhu 400°C belum terlihat puncak-puncak khas TiO₂ anatase dengan jelas yang menandakan bahwa pada suhu tersebut belum terbentuk kristal TiO₂ anatase. Sedangkan pada kalsinasi pada suhu 600°C sudah terlihat puncak-puncak TiO₂ dengan jelas. Puncak TiO₂ anatase terlihat pada $2\theta = 25,26^\circ$; $37,86^\circ$; $47,98^\circ$; $53,96^\circ$; $54,12^\circ$; $62,64^\circ$ dan $75,06^\circ$. Puncak terlihat jelas dengan intensitas yang tinggi dan melebar. Kalsinasi pada suhu 600°C terlihat berhasil merubah padatan perokso titanat menjadi TiO₂ anatase.

Untuk mengetahui bentuk morfologi TiO₂ anatase hasil ekstraksi, baik permukaan, bentuk dan ukuran kristalnya maka dilakukan karakterisasi dengan SEM. Karakterisasi dilakukan pada TiO₂ anatase hasil kalsinasi pada suhu 600°C.



Perbesaran 1000 kali

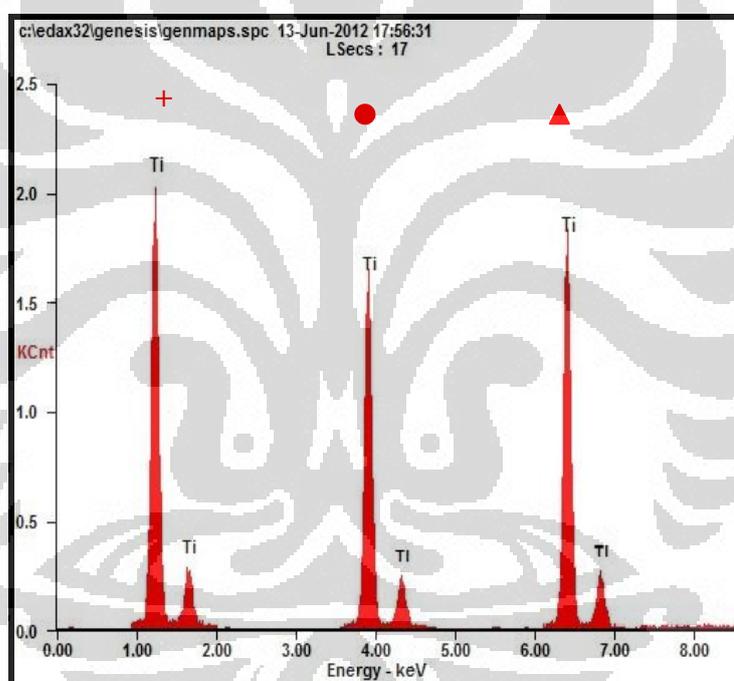
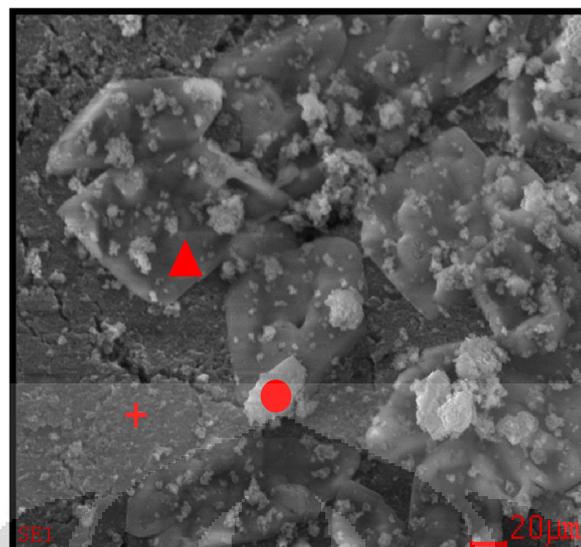
Perbesaran 5000 kali



Perbesaran 100.000 kali

Gambar 4.11 SEM TiO₂ Anatase Hasil Kalsinasi Suhu 600°C

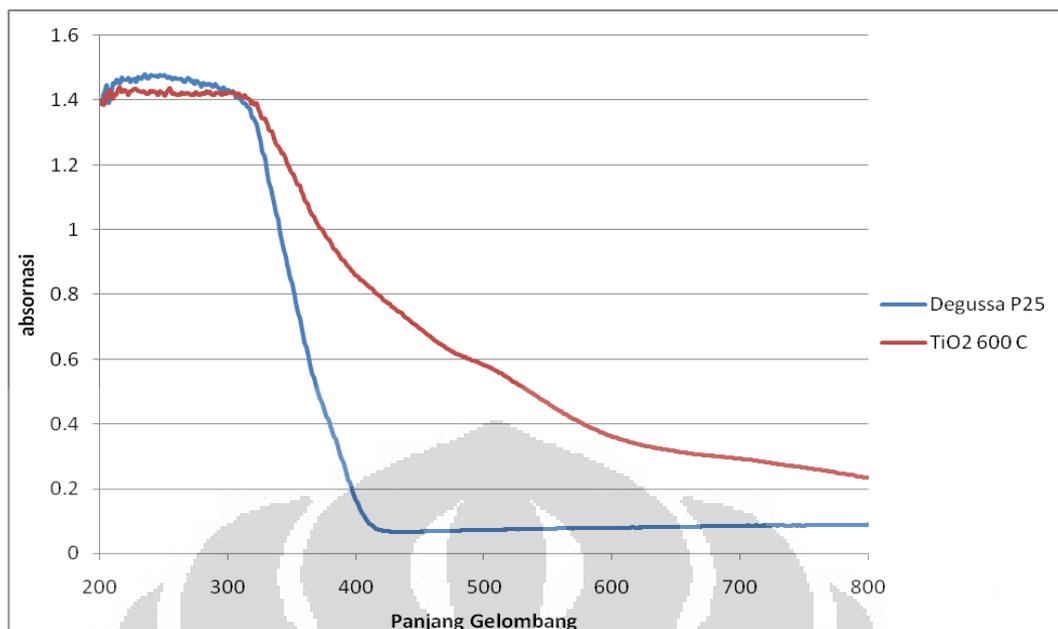
Berdasarkan data SEM pada Gambar 4.11 dapat dilihat pada perbesaran 1000 kali kristal yang ada tumbuh tidak merata dan tidak mempunyai ukuran yang seragam. Umumnya kristal berukuran sekitar 9-12 µm dan mempunyai bentuk belah ketupat atau segi empat dengan pengotor yang terdapat pada permukaannya. Kristal-kristal TiO₂ tumbuh saling tumpang tindih dan terlihat seperti teragregasi. Dari Gambar 4.11 pada perbesaran 100.000 kali terlihat bahwa TiO₂ mempunyai ukuran pori yang tidak seragam dan mempunyai ukuran sekitar 40-75 nm.



Gambar 4.12 SEM EDX 3 titik TiO_2 anatase kalsinasi 600°C

Analisis elemen dilakukan dengan menggunakan SEM-EDX di tiga titik yang berbeda. Pada titik ● terlihat bahwa kadar titanium paling rendah, kemungkinan di titik tersebut banyak terdapat pengotor-pengotor besi dan silikon.

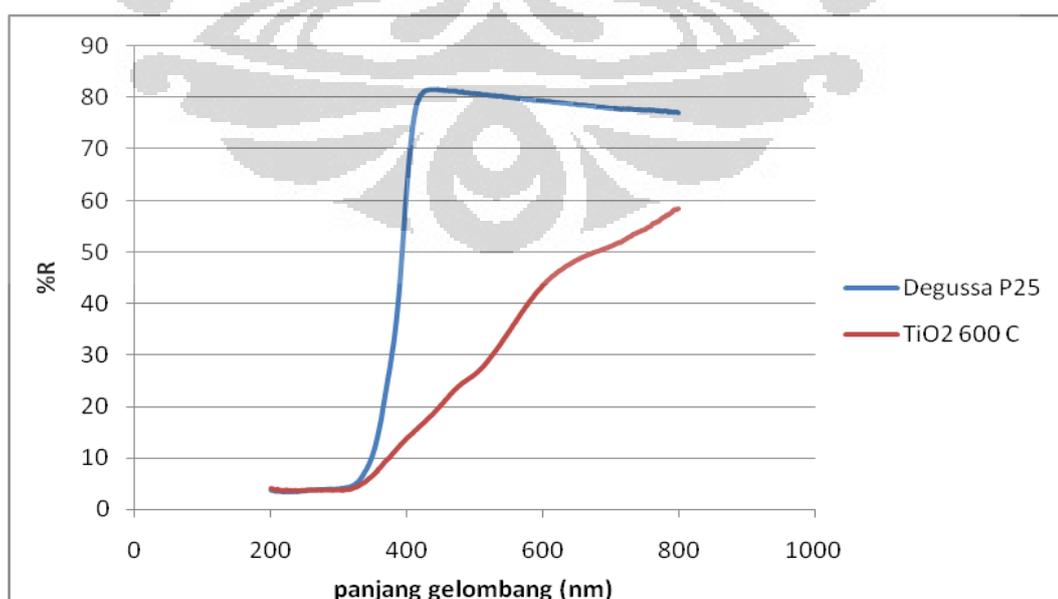
TiO_2 anatase yang didapat diukur absorbansinya pada daerah *uv-vis* dan digunakan *degussa P25* sebagai pembanding. Hasil absorbansi keduanya dapat dilihat pada spektrum pada Gambar 4.13



Gambar 4.13 Kurva Absorbansi TiO₂ dan *Degussa P25*

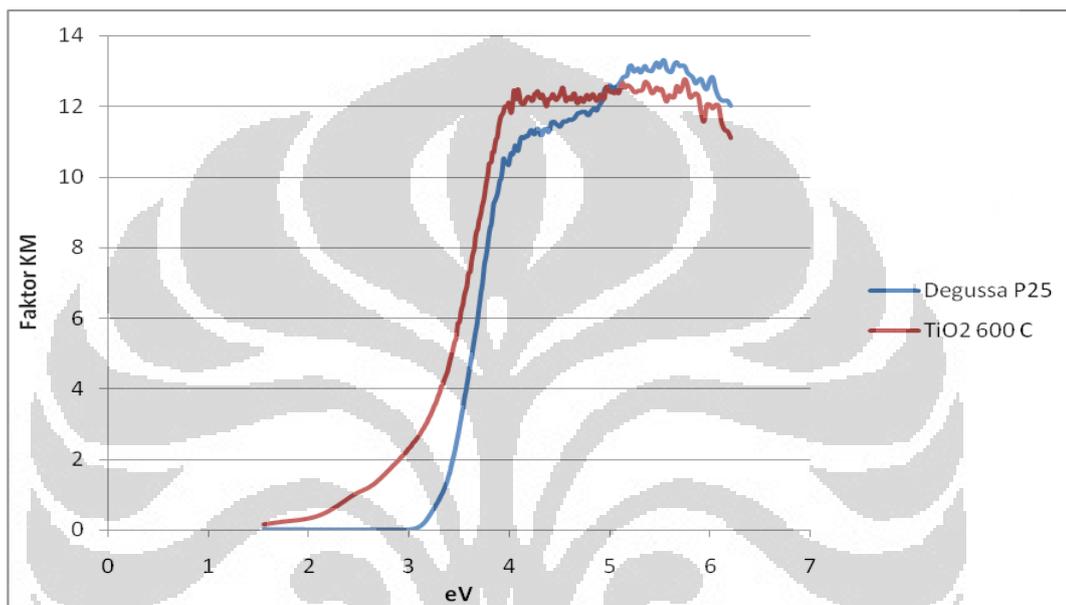
Dari Gambar 4.13 dapat dilihat bahwa *degussa P25* hanya menyerap di daerah sinar UV sedangkan TiO₂ anatase hasil ekstraksi menyerap sampai ke daerah sinar tampak.

Untuk menentukan nilai celah pita energi dilakukan pengukuran *Diffuse Reflectance Spectroscopy* di daerah UV-Vis pada TiO₂ hasil sintesis dan *degussa P25*. Hasil pengukuran UV-DRS terlihat pada Gambar 4.14

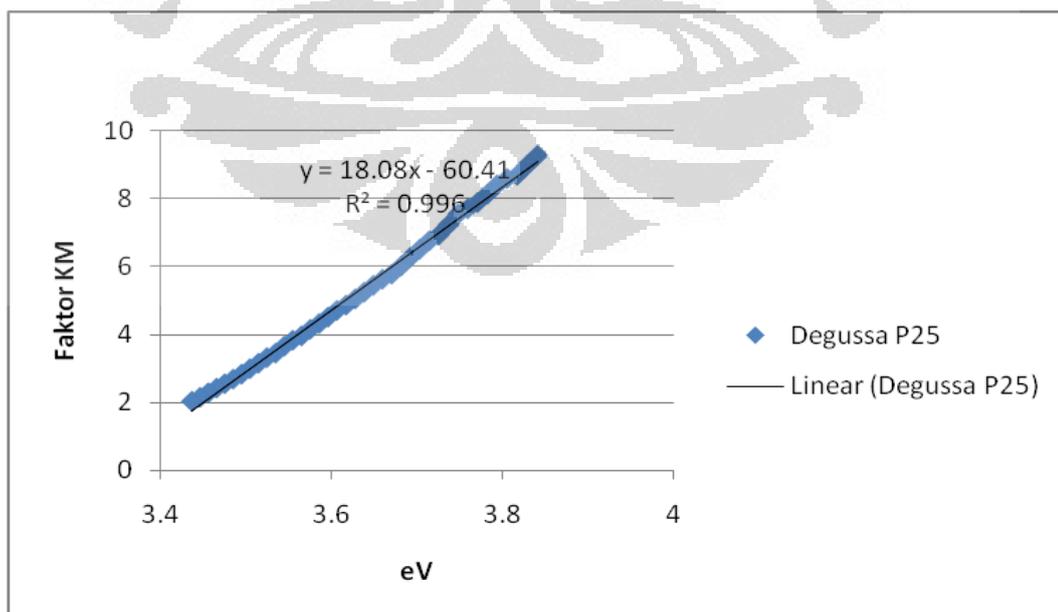


Gambar 4.14 Spektrum Reflektan TiO₂ dan *Degussa P25*

Dari spektrum terlihat bahwa pola reflektan antara TiO₂ anatase hasil reaksi dan *degussa P25* berbeda. Untuk mendapatkan nilai celah energi maka data %R harus terlebih dahulu diubah menjadi faktor Kubelka-Munk (faktor KM) dan nilai panjang gelombang diubah menjadi satuan elektron volt (eV). Plot faktor Kubelka-Munk (faktor KM) dan elektron volt menghasilkan spektrum yang terlihat pada Gambar 4.15

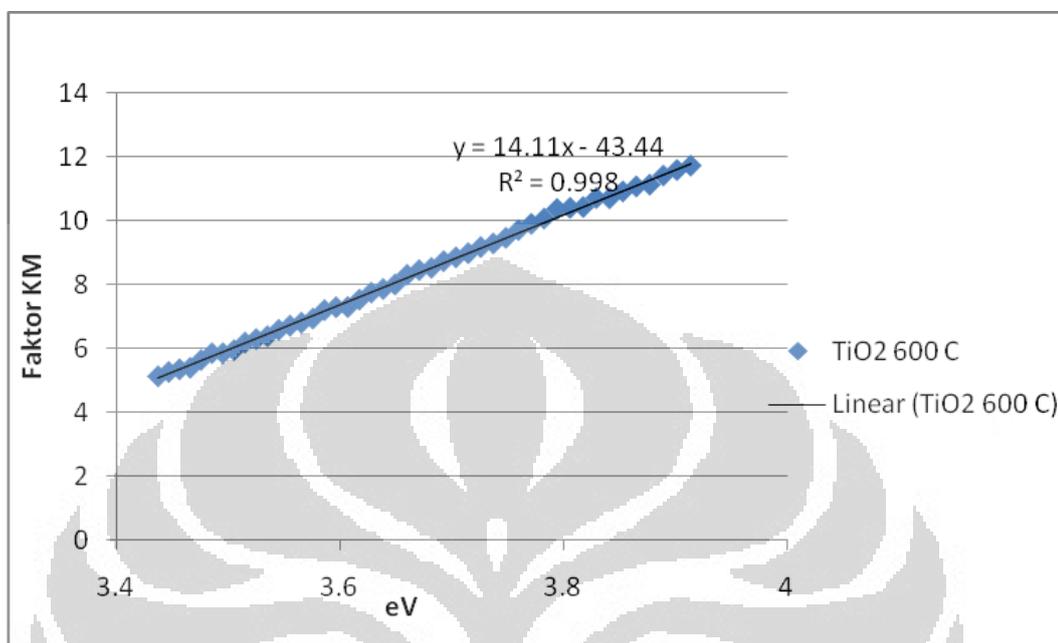


Gambar 4.15 Plot Faktor KM vs Energi



Gambar 4.16 Kurva Persamaan Garis untuk Menentukan E_g *Degussa P25*

Dari persamaan garis $y = 18,08x - 60,41$ diperoleh saat nilai $y = 0$ maka nilai $x = 3,34$. Berarti nilai celah energi atau band gap dari *degussa P25* adalah 3,34 eV.



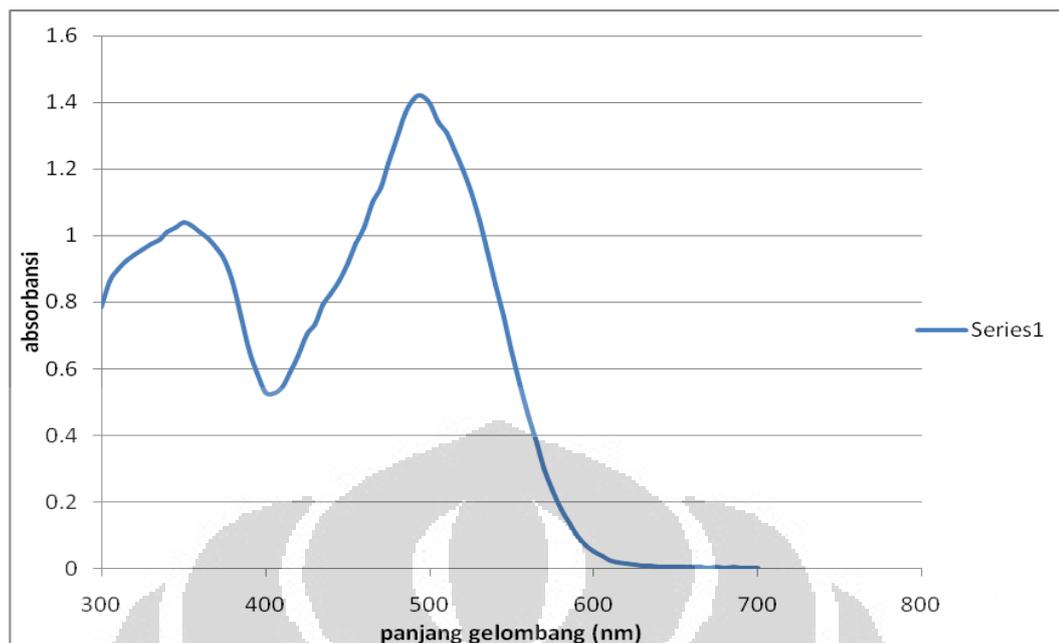
Gambar 4.17 Kurva Persamaan Garis untuk Menentukan E_g TiO_2 Ekstraksi

Dari persamaan garis $y = 14,11x - 43,44$ diperoleh saat nilai $y = 0$ maka nilai $x = 3,08$. Berarti nilai celah energi atau *band gap* dari TiO_2 ekstraksi adalah 3,08 eV. Nilai *band gap* TiO_2 anatase hasil ekstraksi mendekati nilai *band gap* TiO_2 rutile sebesar 3,00 eV (literatur) yang mempunyai aktivitas fotokatalis yang rendah. Ini tidak sesuai dengan data XRD yang menunjukkan terbentuknya TiO_2 tipe anatase dan tidak terlihat tipe rutile. Ini kemungkinan disebabkan karena TiO_2 yang dihasilkan masih terdapat pengotor-pengotor seperti silikon dan besi.

4.7 Uji Fotokatalis TiO_2 Hasil Ekstraksi terhadap Zat Warna

4.7.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Zat Warna

Untuk menentukan panjang gelombang maksimumnya, larutan zat warna *CongoRed* dengan konsentrasi $5,00 \times 10^{-5}$ M dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil spektrum absorpsi larutan zat warna *CongoRed* ditunjukkan pada Gambar 4.18



Gambar 4.18 Kurva Spektrum Absorpsi Larutan Zat Warna *CongoRed* 5×10^{-5} M

Suatu zat warna dapat terlihat jika suatu zat mengabsorpsi cahaya tampak pada panjang gelombang 400-750 nm dan diterima oleh retina mata. Warna yang terlihat oleh retina bukanlah warna yang diserap tetapi warna komplementer yang dipantulkan. Warna merah yang terlihat menandakan bahwa warna yang diabsorpsi adalah biru-hijau pada kisaran panjang gelombang 490-500 nm.

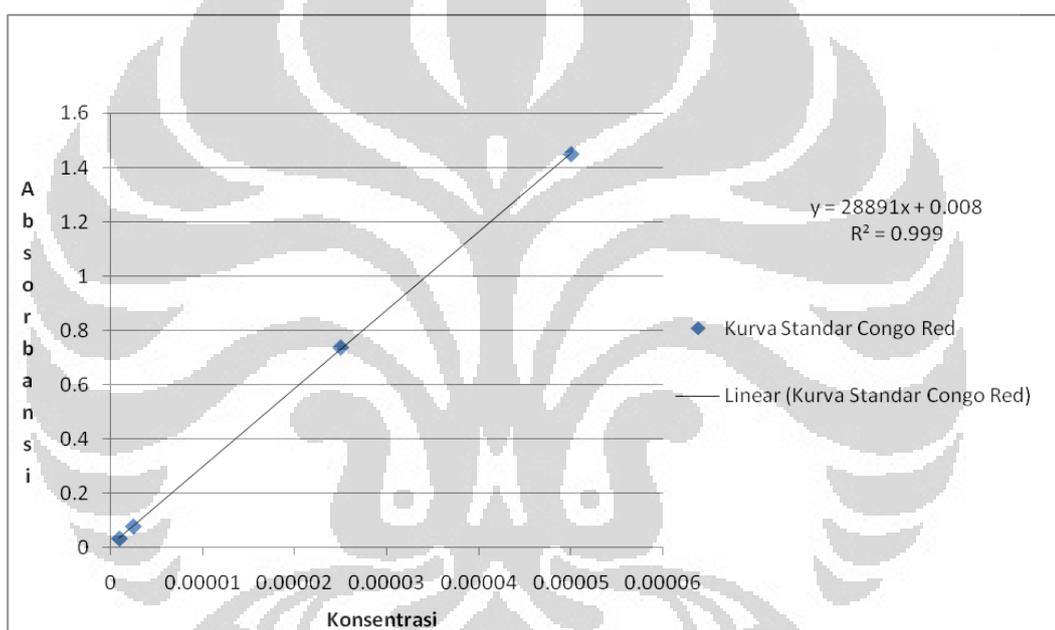
Serapan pada daerah 495 nm menunjukkan adanya ikatan rangkap yang terkonjugasi yaitu gugus kromofor azo. Gugus kromofor azo merupakan karakteristik dari larutan zat warna *CongoRed* sehingga 495 nm ditentukan sebagai panjang gelombang maksimum untuk larutan zat warna *CongoRed*.

4.7.2 Pembuatan Kurva Standar

Untuk menentukan absorptivitas molar *CongoRed* dibuat larutan zat warna *CongoRed* dengan variasi konsentrasi $5,0 \times 10^{-5}$ M; $2,5 \times 10^{-5}$ M; $2,5 \times 10^{-6}$ M dan $1,0 \times 10^{-6}$ M. pH dari masing-masing variasi konsentrasi ini dicek dengan pH meter dan menunjukkan pH yang cenderung tetap, yaitu pH = 5,80. Hal ini menunjukkan bahwa tidak ada pengaruh variasi konsentrasi terhadap pH pada larutan zat warna *CongoRed*. Kemudian masing-masing larutan dengan variasi

konsentrasi ini diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum larutan zat warna *CongoRed* yang telah diperoleh, yaitu 495 nm.

Absorbansi suatu senyawa pada panjang gelombang tertentu bertambah dengan banyaknya molekul yang mengalami transisi elektron. Oleh karena itu, absorbansi bergantung pada struktur elektronik suatu senyawa, konsentrasi, dan panjang sel. Sesuai dengan hukum Lambert-Beer: $A = \epsilon \cdot b \cdot C$, maka absorbansi yang diperoleh dari spektra absorpsi larutan zat warna *CongoRed* dengan variasi konsentrasi, dapat dialurkan terhadap konsentrasi masing-masing seperti dapat dilihat pada Gambar 4.19



Gambar 4.19 Kurva Standar Larutan Zat Warna *CongoRed*

Dari kurva standar tersebut didapatkan persamaan $y = 28891x + 0,008$ dengan nilai regresi linier yang sangat bagus.

4.7.3 Pengaruh Kondisi Reaksi terhadap Fotokatalis

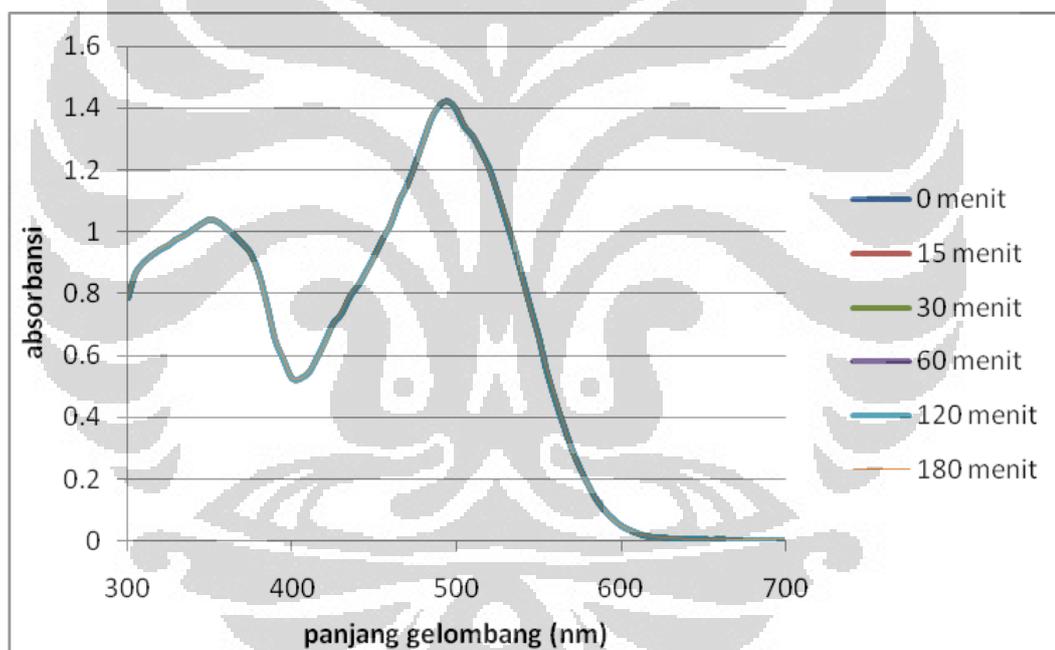
Untuk melihat pengaruh kondisi reaksi, dilakukan uji degradasi terhadap larutan zat warna *CongoRed* dengan konsentrasi $5,00 \times 10^{-5}$ M pada empat kondisi yaitu kontrol (tanpa TiO_2 dan tanpa irradiasi sinar UV *black light*), fotolisis (tanpa TiO_2 , dengan irradiasi sinar UV *black light*), katalisis (dengan TiO_2 , tanpa irradiasi sinar UV *black light*), dan fotokatalisis (dengan TiO_2 dan irradiasi sinar UV *black light*).

Dari eksperimen dengan variasi kondisi ini, dapat dilihat pengaruh adanya irradiasi sinar UV *black light* saja, adanya katalis TiO₂ saja, serta pengaruh adanya katalis TiO₂ dan irradiasi sinar UV *black light* terhadap degradasi larutan zat warna *CongoRed*.

Terjadinya proses degradasi zat warna *CongoRed* dapat dilihat dari menurunnya kepekatan warna, menurunnya absorbansi UV-Vis pada panjang gelombang maksimumnya dan perubahan panjang gelombang maksimumnya.

Kontrol

Hasil uji zat warna *CongoRed* dengan konsentrasi $5,00 \times 10^{-5}$ M selama 3 jam dapat dilihat berupa spektrum UV-Vis seperti pada Gambar 4.20

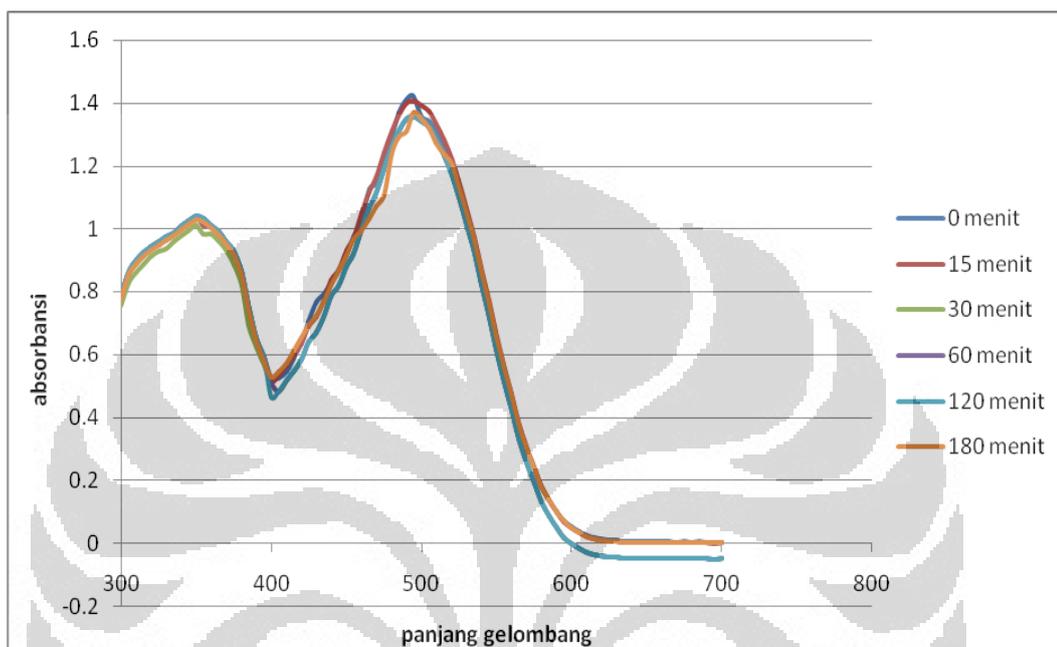


Gambar 4.20 Spektrum Absorpsi larutan *CongoRed* 5×10^{-5} M pada kondisi kontrol selama 180 menit

Warna dan pH tetap selama proses degradasi. Dari spektrum terlihat bahwa tidak terjadi penurunan absorbansi dan semua puncak terlihat saling menumpuk. Hal ini menunjukkan bahwa pada kondisi kontrol tidak terjadi proses degradasi larutan zat warna *CongoRed*.

Fotolisis

Hasil uji zat warna *CongoRed* dengan konsentrasi 5×10^{-5} M selama 3 jam pada kondisi fotolisis yaitu dibawah irradiasi sinar UV tanpa katalis dapat dilihat berupa spektrum UV-Vis seperti pada Gambar 4.21

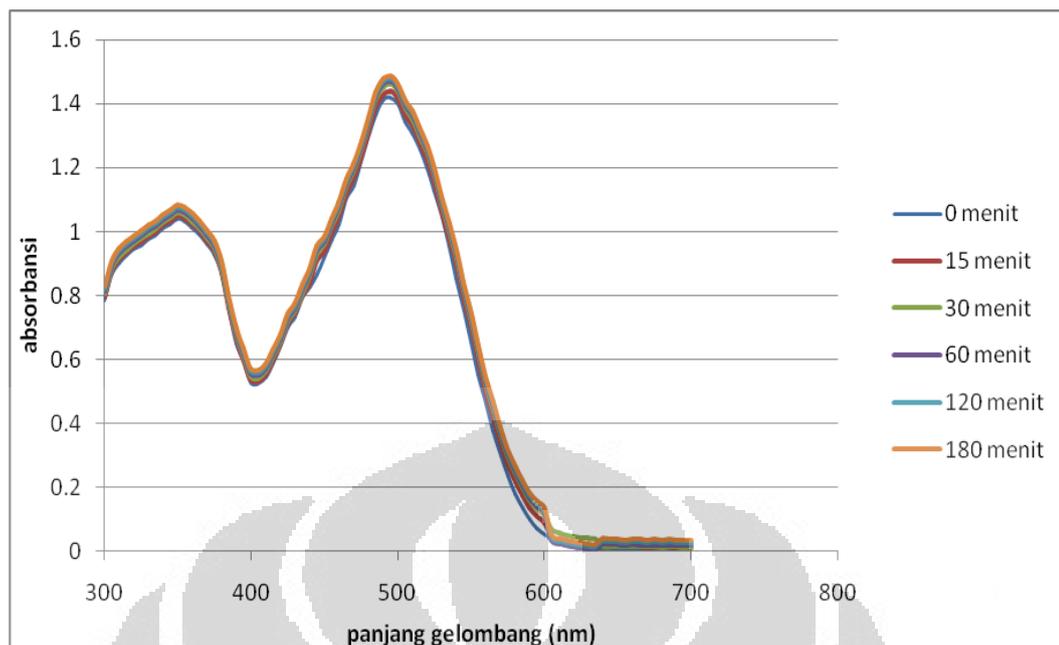


Gambar 4.21 Spektrum Absorpsi larutan *CongoRed* 5×10^{-5} M pada kondisi fotolisis selama 180 menit

Warna larutan *CongoRed* relatif sama selama proses degradasi 180 menit. Dari spektrum terlihat bahwa pada kondisi fotolisis ini absorbansi berkurang tetapi sangat kecil. Dapat dikatakan bahwa zat warna *CongoRed* dapat terdegradasi dengan irradiasi sinar UV tanpa katalis tetapi sangat kecil sekali.

Katalisis

Hasil uji zat warna *CongoRed* dengan konsentrasi 5×10^{-5} M selama 3 jam pada kondisi katalisis yaitu dengan katalis tanpa irradiasi sinar UV dapat dilihat berupa spektrum UV-Vis seperti pada Gambar 4.22

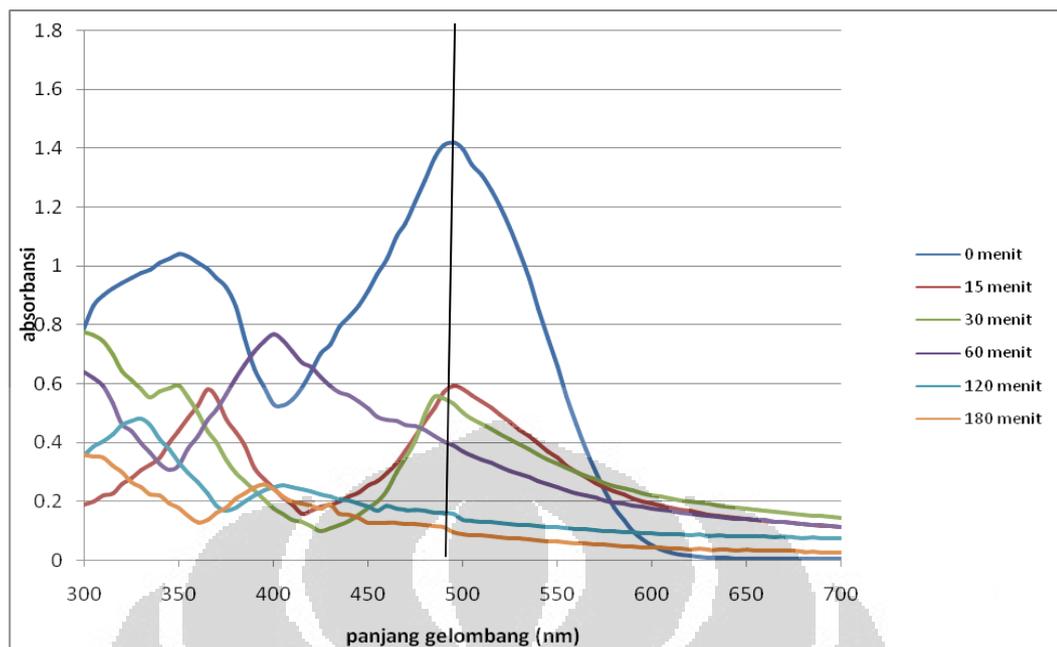


Gambar 4.22 Spektrum Absorpsi larutan *CongoRed* 5×10^{-5} M pada kondisi katalisis selama 180 menit

Dari spektrum di atas terlihat bahwa absorbansi relatif tidak berubah dalam kondisi katalisis tanpa irradiasi UV selama 180 menit. Pada kondisi ini, intensitas warna juga relatif sama selama 180 menit. Katalis TiO_2 tanpa diirradiasi sinar UV tidak dapat mendegradasi zat warna karena tidak dapat membentuk pasangan elektron-hole yang berpartisipasi dalam reaksi redoks suatu senyawa organik sehingga dapat dikatakan bahwa tidak terjadi degradasi dalam kondisi katalisis ini.

Fotokatalis

Hasil uji zat warna *CongoRed* dengan konsentrasi 5×10^{-5} M selama 3 jam pada kondisi katalisis yaitu dengan katalis *degussa P25* dengan irradiasi sinar UV dapat dilihat berupa spektrum UV-Vis seperti pada Gambar 4.23

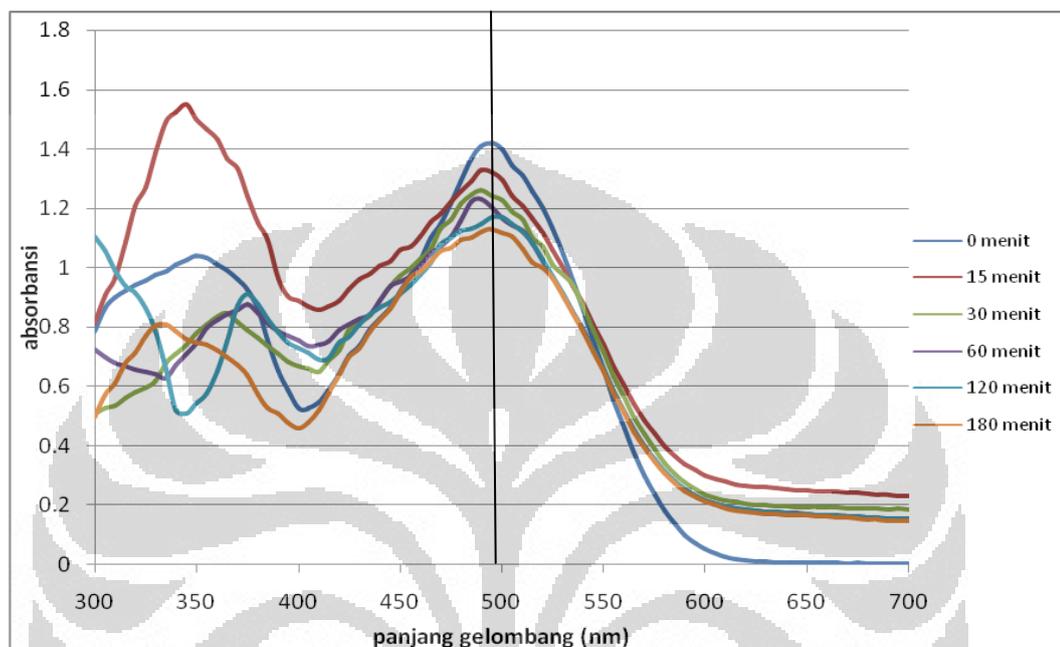


Gambar 4.23 Spektrum Absorpsi larutan *CongoRed* 5×10^{-5} M pada kondisi fotokatalisis *degussa P25* selama 180 menit

Degussa P25 merupakan produk komersial buatan *Degussa Corporation* campuran 80 % anatase dan 20% rutil dengan luas permukaan yang besar $50 \text{ m}^2/\text{gr}$. Kombinasi anatase dan rutil yang sedemikian rupa dengan luas permukaan yang besar ini menghasilkan suatu produk fotokatalis yang sangat superior dibandingkan anatase murni.

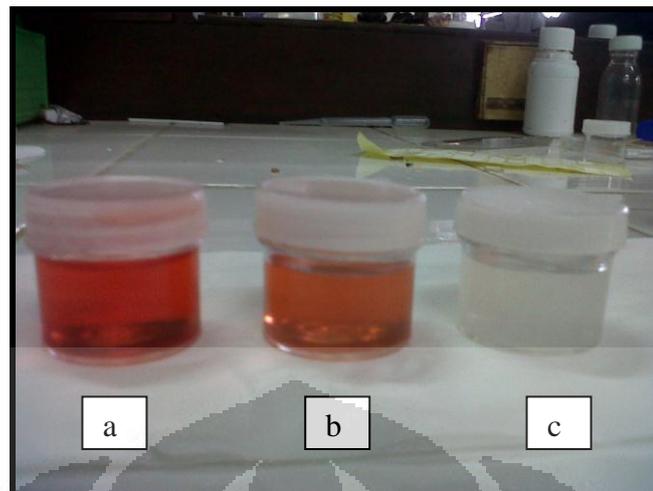
Dari spektra absorpsi yang ditunjukkan pada Gambar 4.23 terlihat adanya penurunan absorbansi disertai dengan pergeseran panjang gelombang maksimum. Pergeseran panjang gelombang maksimum ini menunjukkan terbentuknya suatu senyawa organik intermediet selama proses degradasi larutan zat warna *CongoRed*. Senyawa organik intermediet yang terbentuk kemungkinan adalah senyawa amina aromatik, benzen sulfonat, benzoquinon, naphthoquinon, serta senyawa-senyawa asam alifatik seperti asam format dan oksalat. Senyawa organik intermediet ini cenderung tidak stabil dan akan mengalami oksidasi lebih lanjut. Hasil akhir yang diharapkan dari suatu reaksi oksidasi fotokatalisis senyawa organik adalah CO_2 dan H_2O (Ioannis dan Albanis, 2004). Selain dari perubahan nilai absorbansi, proses degradasi juga dapat dilihat dari perubahan warna. Kepekatan warna larutan terlihat semakin memudar.

Uji fotokatalis juga dilakukan pada TiO₂ anatase ekstraksi ilmenite Bangka dengan kondisi yang sama dengan *degussa P25*. Hasil spektra absorpsi UV-Vis larutan zat warna *CongoRed* pada kondisi fotokatalisis TiO₂ anatase ekstraksi ilmenite Bangka ditunjukkan pada Gambar 4.24



Gambar 4.24 Spektrum Absorpsi larutan *CongoRed* 5×10^{-5} M pada kondisi fotokatalisis TiO₂ ekstraksi selama 180 menit

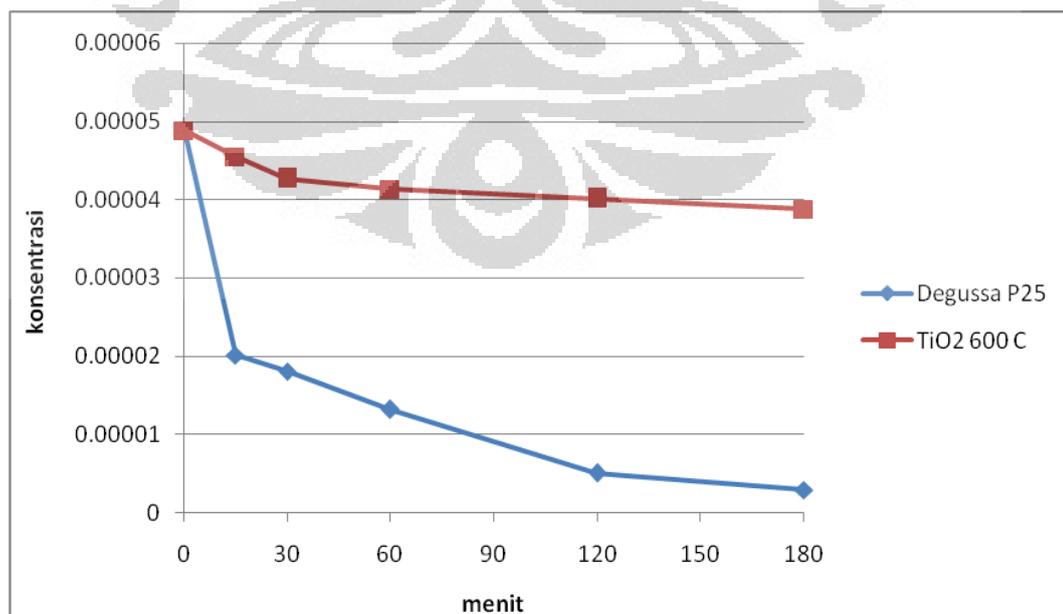
Dari spektrum terlihat bahwa terjadi penurunan absorbansi pada panjang gelombang maksimum (495 nm) dan juga terjadi pergeseran panjang gelombang maksimum. Ini menandakan terjadi proses degradasi pada larutan zat warna *CongoRed*. Penurunan absorbansi pada panjang gelombang maksimum (495 nm) yang terjadi tidak sebesar fotokatalis oleh *degussa P25*. Terjadi penurunan intensitas warna (memudar) walaupun tidak semencolok fotokatalis oleh *degussa P25* yang sampai menghasilkan larutan bewarna bening. Perubahan warna setelah uji fotokatalis selama 180 menit oleh TiO₂ anatase ekstraksi dan *degussa P25* dapat dilihat pada Gambar 4.25



- a. Larutan *Congored* sebelum fotokatalisis
 b. Larutan *CongoRed* setelah fotokatalis TiO_2 anatase 600°C
 c. Larutan *CongoRed* setelah fotokatalis *Degussa P25*

Gambar 4.25

Dari nilai absorbansi yang diperoleh dari spektra absorpsi UV-Vis pada setiap kondisi, dapat dihitung konsentrasi pada tiap menit degradasi. Setelah absorbansi dikonversi menjadi nilai konsentrasi, dapat dibuat perbandingan penurunan konsentrasi dari setiap kondisi pada Gambar 4.26



Gambar 4.26 Kurva penurunan konsentrasi larutan zat warna *CongoRed*

Fotokatalis oleh *degussa P25* terlihat penurunan konsentrasi yang cukup besar. Terjadinya penurunan konsentrasi ini mengindikasikan telah berlangsungnya proses degradasi larutan zat warna dan didukung data bahwa terjadi perubahan warna dari warna merah pekat menjadi bening seperti pada Gambar 4.25. Terjadinya penurunan konsentrasi ini mengindikasikan telah berlangsungnya proses degradasi larutan zat warna.

Pada kondisi fotokatalisis, dimana terdapat katalis TiO_2 yang diirradiasi dengan sinar UV menyebabkan teraktifkannya proses katalisis. Bila energi foton yang diabsorpsi sebanding atau lebih besar dari energi celah, maka elektron (e^-) pada pita valensi (*valence band*, VB) akan tereksitasi ke pita konduksi (*conduction band*, CB), dengan meninggalkan lubang positif (*hole*, h^+). Lubang positif yang terbentuk berinteraksi dengan air atau ion OH^- menghasilkan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}^-$) (Maldotti, *et al.*, 2000). Radikal hidroksil ini yang akan mendegradasi molekul zat warna menjadi produk akhir yang ramah bagi lingkungan (CO_2 dan H_2O).

Pada reaksi fotokatalis oleh TiO_2 hasil ekstraksi terlihat penurunan konsentrasi tetapi tidak terlalu signifikan bila dibandingkan dengan *degussa P25*. Dari segi warna pun terlihat bahwa intensitas warna merahnya berkurang sedikit yang dapat dilihat pada Gambar 4.25.

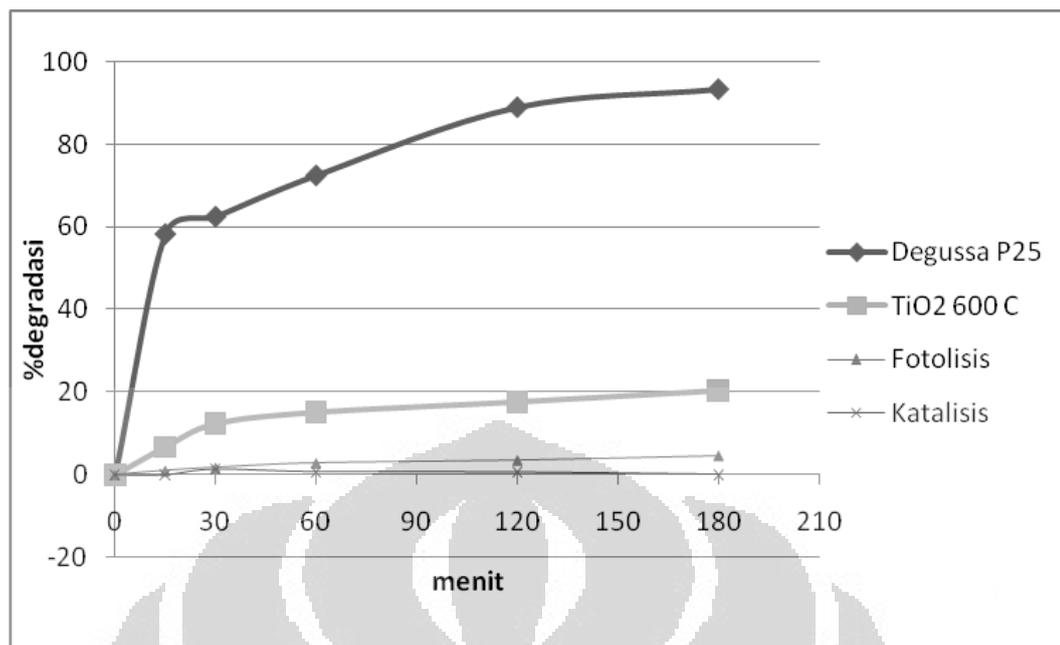
Dengan mengetahui pengurangan konsentrasi larutan zat warna *Congored*, dapat diperoleh persentase degradasi (pengurangan) zat warna pada setiap selang waktu untuk masing-masing kondisi menggunakan rumus

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

Keterangan:

C_0 = konsentrasi awal larutan zat warna

C_t = konsentrasi larutan zat warna pada waktu tertentu



Gambar 4.27 Kurva Persentase Degradasi Larutan Zat Warna CongoRed

Dari kurva terlihat bahwa *degussa P25* mendegradasi larutan zat warna dengan persentase yang jauh lebih besar dibandingkan dengan TiO₂ anatase hasil ekstraksi. Dapat disimpulkan bahwa *degussa P25* memiliki aktivitas fotokatalis yang lebih baik dibandingkan dengan TiO₂ anatase hasil ekstraksi. Aktivitas fotokatalis dari TiO₂ anatase hasil ekstraksi yang rendah ini kemungkinan disebabkan masih adanya pengotor-pengotor seperti silikon dan besi yang ikut terekstrak dari ilmenite atau fase TiO₂ yang terbentuk tidak sama dengan TiO₂ pada *degussa P25*.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian, dapat diambil kesimpulan bahwa :

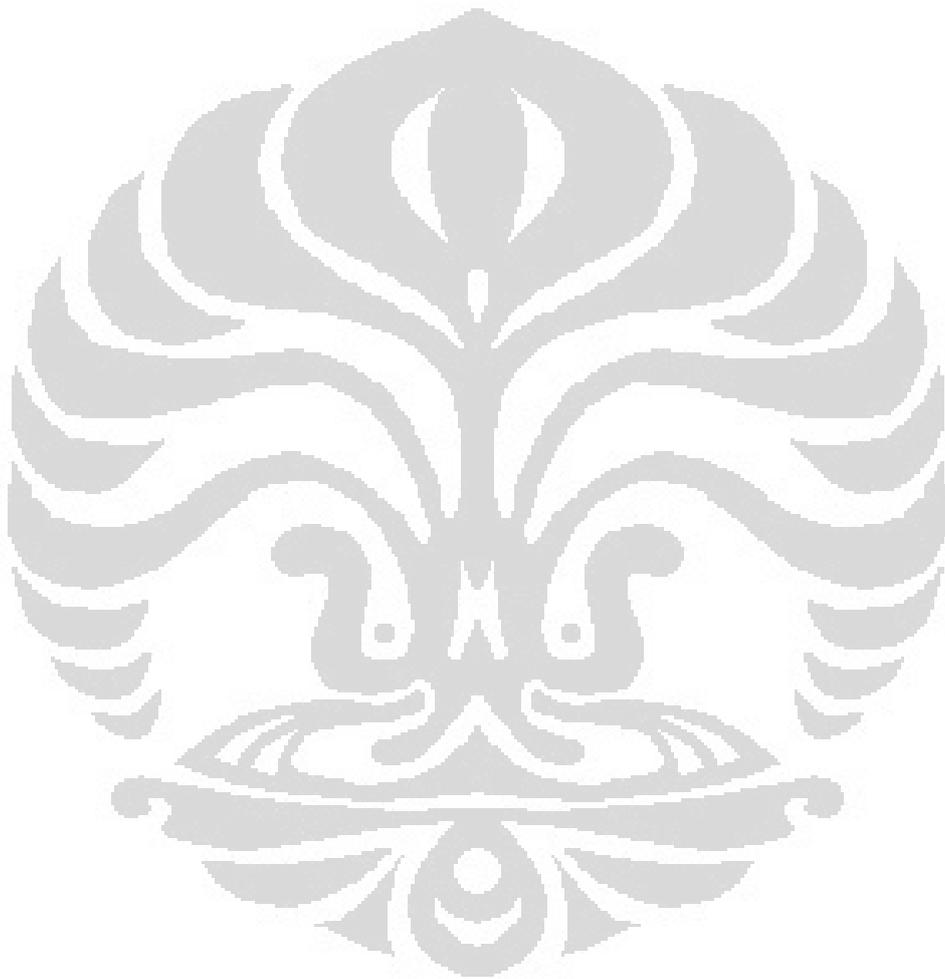
- a. Ilmenite Bangka mempunyai kadar titanium yang cukup tinggi sebesar 25,22% (% wt).
- b. Residu hasil *leaching* Ilmenite Bangka dengan larutan HCl masih mengandung unsur besi yang cukup tinggi menandakan bahwa ilmenite Bangka ini mempunyai karakteristik yang sulit di*leaching*, tidak seperti ilmenite Australia atau China dimana unsur besinya lebih mudah dilarutkan.
- c. Telah berhasil dibuat TiO₂ anatase dari ilmenite Bangka dengan senyawa antara ammonium perokso titanat masih terdapat pengotor berupa silikon dan besi.
- d. Dari perhitungan didapatkan nilai celah energi untuk TiO₂ anatase dari ilmenite Bangka adalah 3,08 eV dan nilai celah energi *degussa P25* adalah 3,34 eV.
- e. TiO₂ anatase dari ilmenite Bangka ini mempunyai aktivitas fotokatalis yang rendah dalam mendegradasi zat warna *CongoRed* jika dibandingkan dengan *degussa P25*.

5.2 Saran

Saran yang dapat diberikan untuk penelitian selanjutnya adalah sebagai berikut:

- a. Harus dilakukan penelitian tentang optimasi *leaching* ilmenite dalam melarutkan besi dan pengotor-pengotor lainnya terlebih dahulu karena ilmenite Bangka mempunyai karakteristik yang berbeda dengan ilmenite negara lain.
- b. Melakukan usaha untuk menghilangkan pengotor silikon dan besi pada garam perokso titanat.

- c. Melakukan pelarutan titanium sebagai garam ammonium perokso titanat dari residu hasil *leaching* yang lebih amorf dan kristalinitas rendah.



DAFTAR REFERENSI

- Abdullah, Mikrajudin dan Khairurrijal. 2010. *Karakterisasi Nanomaterial Teori, Penerapan dan Pengolahan Data*. Bandung : Rezeki Putra Bandung
- Adipuri, Andrew. Et al. 2011. “*Chlorination of Reduced Ilmenite Concentrates and Synthetic Rutile*” *International Journal of Mineral Processing*, 100 : 166 –171
- Bray, Joseph M.. 1996. “*Ilmenite Hematite-Magnetite Relations in Some Emery Ores*” *Opaque Minerals in Emery Ores* : 162 – 171
- Chernet, T.. 1999. “*Effect of Mineralogy and Texture in The TiO₂ Pigment Production Process of The Tellnes Ilmenite Concentrate*” *Mineralogy and Petrology* : 21 - 32
- Cotton dan Wilkonsin. 1972. *Advanced Inorganic Chemistry*. Canada : John Wiley and Son, Inc
- Diebold, U. 2003. “*The Surface Science of Titanium Dioxide*” *Surface science report* 48: 53-229
- Dobbins, M.. Et al. 2007. “*A discussion of Magnetic Separation Techniques for Concentrating Ilmenite and Chromite Ores*” *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy* : 197 – 203
- Fujishima, A., K. Hashimoto, T. Watanabe. 1999. *TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications*. B.K.C, Inc. Japan.
- Gunadi, Natalia. 2008. Degradasi FotokatalitikZ Warna Remazol Red RB 133 dalam Sistem TiO₂ Suspensi. Depok : Universitas Indonesia
- Habib, M.A.. Et al. 2006. “*Leaching of Non Treated Ilmenite by HCl-CH₃OH-H₂O Mixture dan Its Kinetics*” *Indian Journal of Chemical Technology* : 53 – 59
- Hoffmann,M.R.,Et al. 1995 . “*Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*” *Chem. Rev* 95 : 69-96.
- JabÓoÕski, M dan A. Przepiera. 2001. “*Kinetic Model for The Reaction of Ilmenite with Sulphuric Acid*” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 65 : 583 – 590

- Gunlazuardi, J. 2001. *Fotokatalisis pada Permukaan TiO₂ : Aspek Fundamental dan Aplikasinya*. Seminar Nasional Kimia Fisika II. Jurusan kimia, FMIPA, Universitas Indonesia
- Kabra, K., R. Chaudhary, R.L. Swahney. “*Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review*”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2004), 43: 7683-7696.
- Kothari, N.C.. 1974. “*Recent Developments in Processing Ilmenite For Titanium*” *International Journal of Mineral Processing*, 1 : 287-305
- Konstantinou, Ioannis K. dan T.A. Albanis. “*TiO₂-assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review*” *Applied Catalysis B: Environmental*, (2004), 49, 1-14.
- Lachheb, H. Et al. 2002. “*Photocatalytic Degradation of Various Types of Dyes (Congo Red, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in Water by UV - Irradiated Titania*” *Appl.Catal.B.Environ.*, 39 : 75-90
- Li, Chun. Et al. 2007. “*Dissolution of Mechanically Activated Panzhihua Ilmenites in Dilute Solutions of Sulphuric Acid*” *Hydrometallurgy* 89 : 1 - 10
- López, A. Et al. 2010. “*Congo Red Photocatalytic Decolourization Using Modified Titanium*” *World Academy of Science, Engineering and Technology* : 122 – 126
- Movahedi, M.. Et al. 2008. “*Photodegradation of Congo Red in Aqueous Solution on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO₂*” *Journal Of The Iranian Chemical Society* : 570 – 577
- Nagaveni, K.. Et al. 2004. “*Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO₂ with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity*” *American Chemical Society* : 2900 – 2905
- Peng, Zifei dan Yun Chen. 2003. “*Preparation of BaTiO₃ Nanoparticles in Aqueous Solutions*” *Microelectronic Engineering* 66 : 102–106
- Ping, Tan. Et al. 2011. “*Effect of Mechanical Activation and Oxidation-Reduction on Hydrochloric Acid Leaching of Panxi Ilmenite Concentration*” *Trans. Nonferrous Met. Soc.China* 21: 1414-1421.

- Puzenat, E., et al. 2003. "Fate of Nitrogen Atoms in The Photocatalytic Degradation of Industrial (CongoRed) and Alimentary (Amaranth) Azo Dyes. Evidence for Mineralization into Gaseous Dinitrogen" International Journal of Photoenergy : 51 – 59
- Sankapal, B.R.. 2005. "Synthesis and Characterization of Anatase-TiO₂ Thin Films" Applied Surface Science 239 : 165 – 170
- Shriver, D.F. dan P.W Atkins. 1999. *Inorganic Chemistry*. New York: Oxford University Press
- Swanepoel, J.J.. Et al. 2011. "Leachability of Nitrided Ilmenite in Hydrochloric Acid" The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy : 137 – 141
- Taufanny, Lindu. 2008. *Tingkat Perolehan dan Analisa Benda-Benda Magnetik dalam Pasir Mineral*. Jakarta: Universitas Indonesia.
- U.S. Environmental Protection Agency. 1995. "Titanium Tetrachloride Production by The Chloride Ilmenite Process" Office of Solid Waste : 1-8
- Vasquez, R dan A. Molina. 2008. "Leaching of Ilmenite and Pre-Oxidized Ilmenite in Hydrochloric Acid to Obtain High Grade Titanium Dioxide" Hradec nad Moravicí : 13-21
- Wahi, Rajeev K.. Et al. 2005. "Photodegradation of CongoRed Catalyzed by Nanosized TiO₂" Journal of Molecular Catalysis A: 48 – 56
- Wechsler, Barry A. dan Charles T. Prewitt. 1984. "Crystal Structure of Ilmenite (FeTiO₃) at High Temperature and at High Pressure" American Mineralogist, Volume 69 : 176 - 185
- Wilson, N. C.. 2005. "Structure and properties of ilmenite from first principles" Physical Review B 71 : 0752021 – 07520210
- Wu, Feixiang. Et al. 2011. "Hydrogen Peroxide Leaching of Hydrolyzed Titania Residue Prepared from Mechanically Activated Panzhihua Ilmenite Leached by Hydrochloric Acid" International Journal of Mineral Processing : 106 – 112

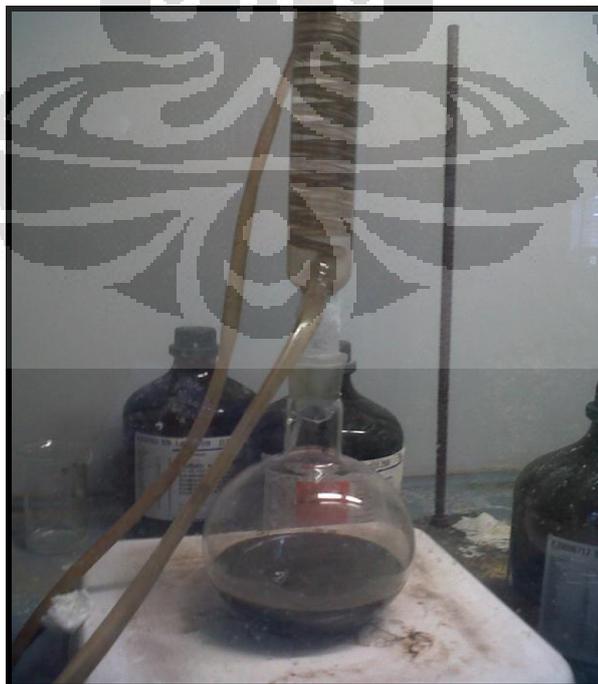
- Zhang, Li. Et al. 2010. “*Effect of Mechanical Activation on The HCl Leaching Behavior of Titanagite, Ilmenite and Their Mixture*” The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International.
- Zhang, Li. Et al. 2010. “*Hydrochloric Acid Behavior of Mechanically Activated Panxi Ilmenite*” Separation and Purification Technology 73: 173-178.
- Zhang, Li. Et al. 2011. “*Hydrochloric Acid Behavior of Different Treated Panxi Ilmenite Concentration*” Hydrometallurgy 107: 40-47.
- Zhou, Wenfang. Et al. 2009. “*Preparation and properties of vanadium-doped TiO₂ photocatalysts*” Journal of Physics Applied Physics : 1 – 7
- <http://www.anakunhas.com/2011/11/penjelasan-proses-hidrometalurgi> (Kamis, Jam 13.50, tanggal 16 februari 2012)
- <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/278933/hydrometallurgy> (Kamis, Jam 13.40, tanggal 16 februari 2012)
- <http://www.chemicool.com/definition/spectronic20.html> (Kamis, Jam 12.40, tanggal 16 februari 2012)
- <http://www.myzone.okezone.com/trimex-sands-pemerintah-teken-mou-proyek-titanium> (Kamis, Jam 14.15 WIB, tanggal 16 februari 2012)
- <http://www.ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> (Jumat, Jam 10.00, tanggal 17 februari 2012)
- <http://www.serc.carleton.edu> (Kamis, Jam 20.00, tanggal 13 juni 2012)

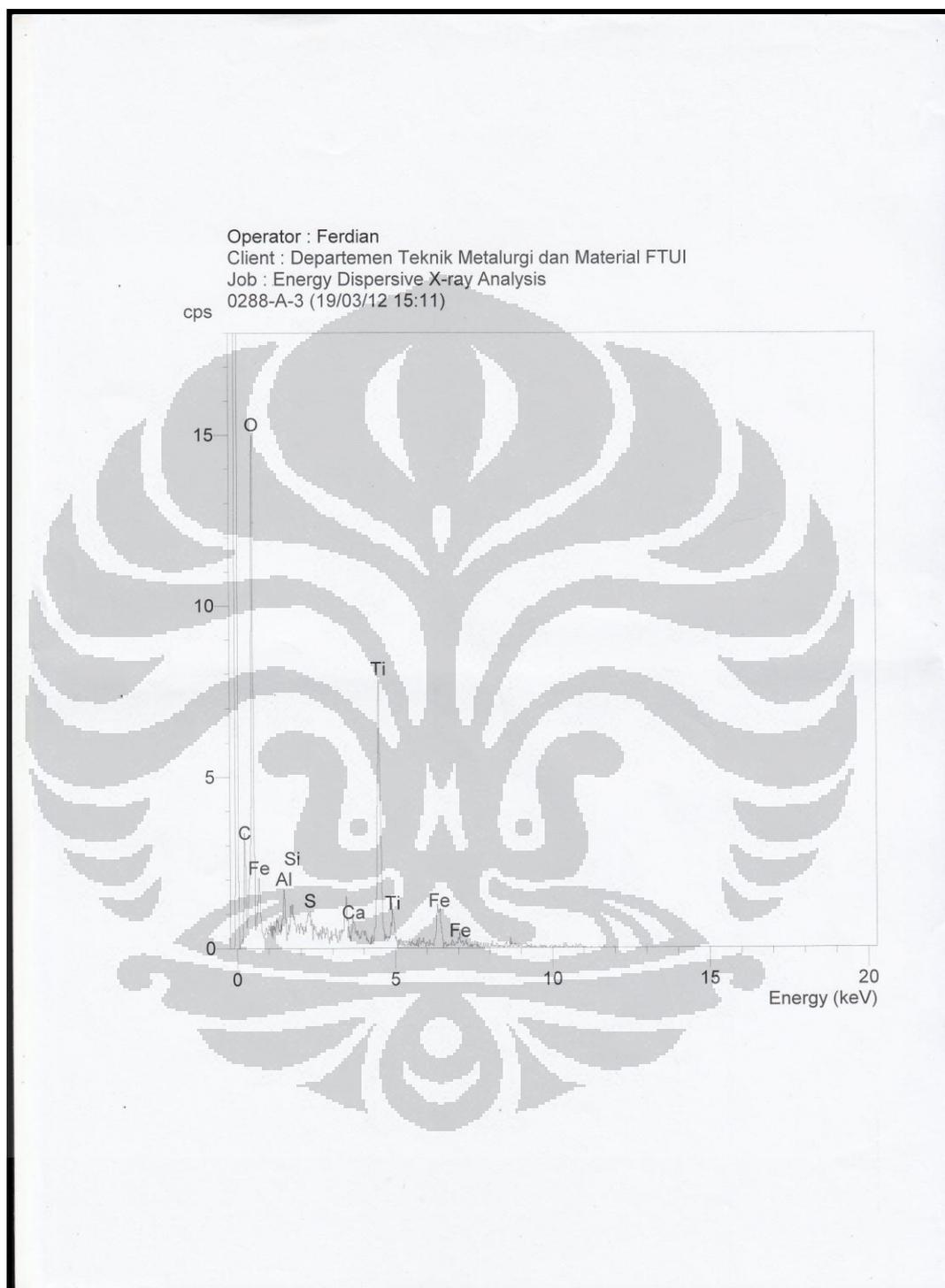
DAFTAR LAMPIRAN

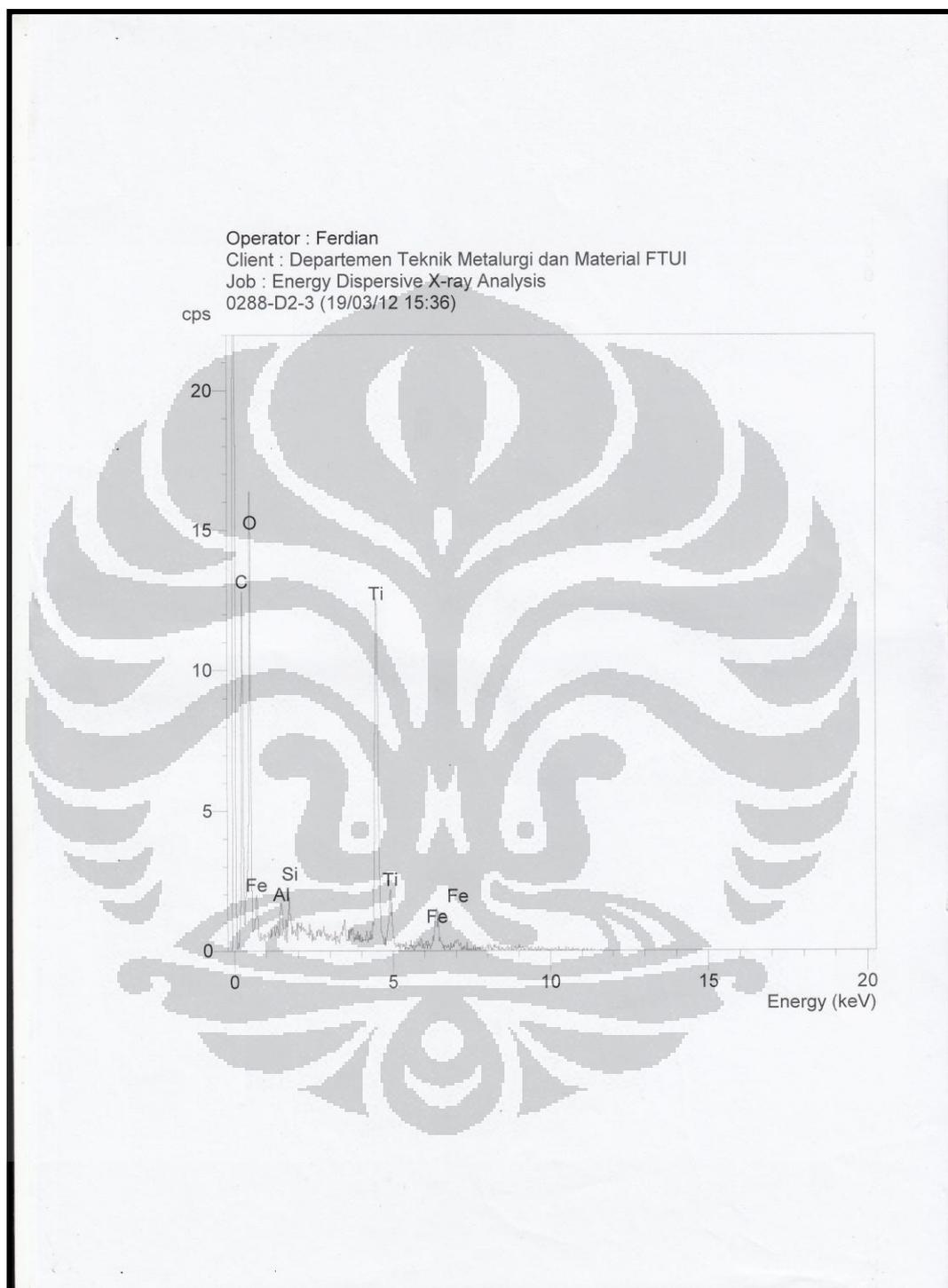
Lampiran 1 Alat *Planetary Ball Mill*



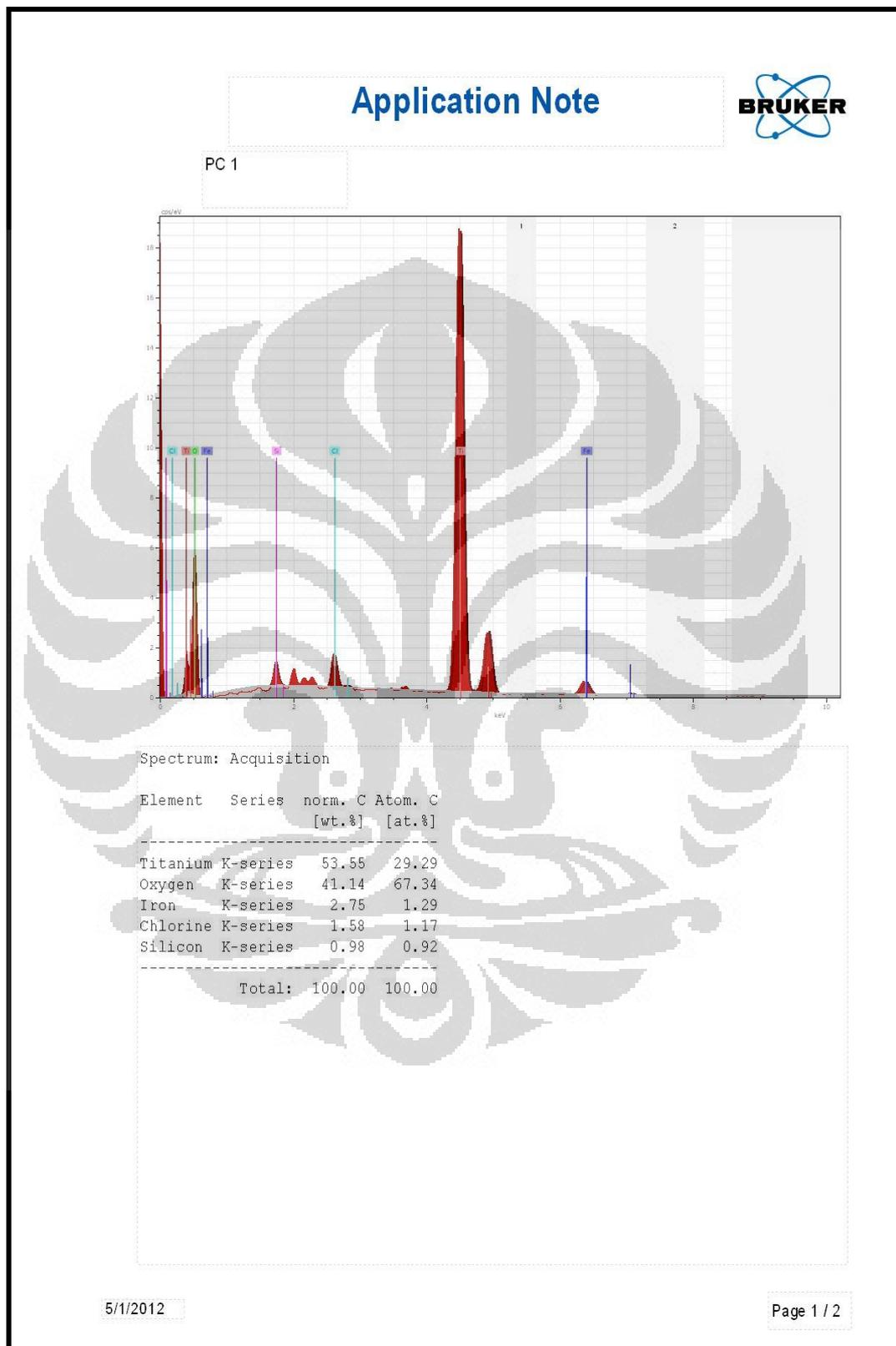
Lampiran 2 Susunan Alat pada Proses *Leaching*



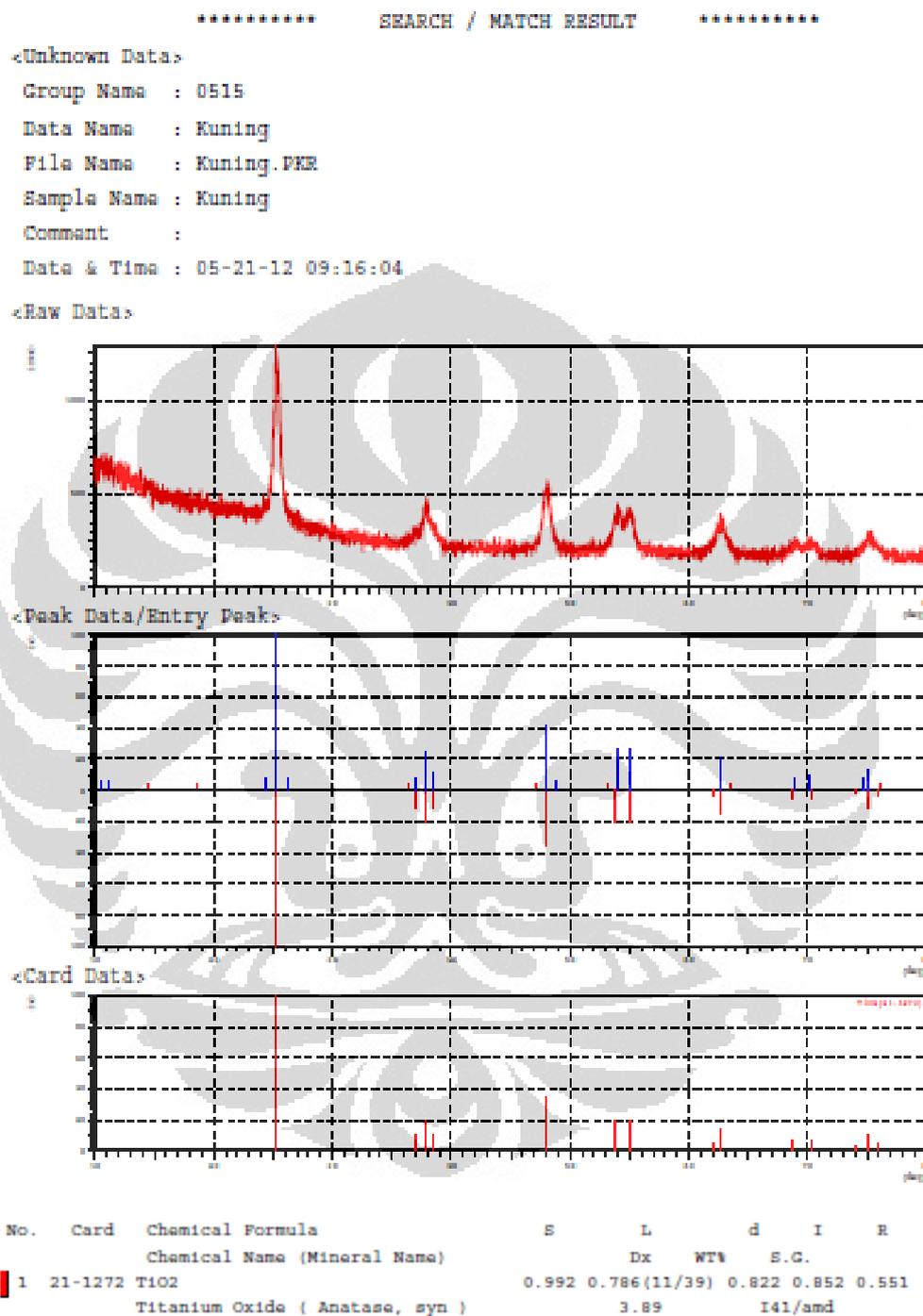
Lampiran 3 Spektrum EDX Ilmenite

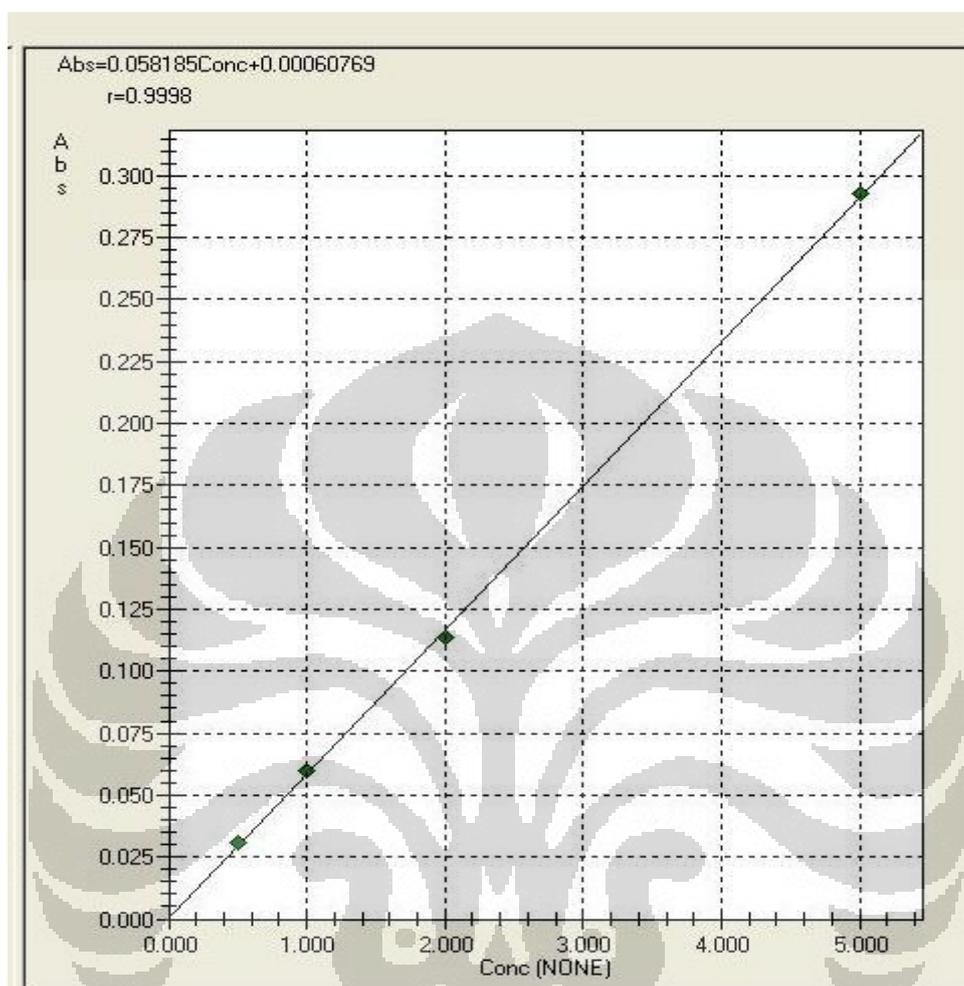
Lampiran 4 Spektrum EDX Residu Hasil *Leaching*

Lampiran 5 Spektrum EDX Padatan Perokso Titanat



Lampiran 6 Spektrum XRD TiO₂ Anatase Kalsinasi 600° C



Lampiran 7 Kurva Standar AAS Fe

Lampiran 8 Reaktor Uji Fotokatalis