

Kinetika Reaksi Hidrolisa TiOSO_4 menjadi TiO(OH)_2

Aman, Sunarno, Fuad Nugroho, Hamda

Laboratorium Teknik Reaksi Kimia Jurusan Teknik Kimia

Fakultas Teknik Universitas Riau

Kampus Binawidya Jl. H.R. Subrantas Km 12,5 Simpang Baru Pekanbaru 28293

email: aman_syam@yahoo.co.id

Abstrak

Kegunaan Titanium Dioksida (TiO_2) sangat banyak antara lain sebagai bahan pewarna, katalisator, fotokatalitik dan lain-lain. Pembuatan TiO_2 dapat dilakukan dengan proses sulfat dan bahan baku yang digunakan adalah mineral ilmenit. Ilmenit merupakan limbah buangan dari pertambangan timah, seperti PT. Tambang Timah Bangka. Ilmenit didestruksi menjadi TiOSO_4 , kemudian dihidrolisa menjadi TiO(OH)_2 . TiO(OH)_2 yang dihasilkan dikalsinasi menjadi TiO_2 . Pada penelitian ini dilakukan hidrolisa TiOSO_4 menjadi TiO(OH)_2 dibawah pengaruh temperatur dan waktu reaksi. Variabel proses yang diteliti meliputi temperatur 60^0 - 100^0 C dan waktu 1 – 7 jam.. Kemudian endapan TiO(OH)_2 dianalisa menggunakan Spektrofotometer *thermospectronic* untuk mengetahui kadar TiO_2 . Dengan mengetahui kadar TiO_2 dapat dipelajari kinetika reaksi hidrolisa pada variabel temperatur 80^0 – 100^0 C dan diperoleh persamaan Arrhenius, $k = 2,3.10^{18}.e^{-33766/(RT)}$, dengan R konstanta gas dan T temperatur absolut.

Kata Kunci: Mineral Ilmenit, Titanium Dioksida, Hidrolisa, Kinetika Reaksi

Pendahuluan

Titanium dioksida (TiO_2), baik dalam bentuk tetragonal rutil ataupun tetragonal anatase sangat banyak dipakai dalam industri. Penggunaan tersebut antara lain sebagai pigment pemutih, pigment warna superior (warna putih), bahan utama keramik untuk elektronik (BaTiO_3), bahan baku untuk pembuatan TiO_2 *polimeric precursor* yang sangat penting untuk pembuatan bahan-bahan keramik maju, antara lain pelapisan optik (*film-optic*), bahan *electrooptic* dan bahan komposit polimer keramik (*Ceramer*).

Bahan baku untuk membuat TiO_2 sintesis banyak terdapat di alam, baik sebagai deposit utama/deposit batuan keras ataupun sebagai *secondary / placer deposit* (yang pada umumnya dalam bentuk pasir pantai). Mineral-mineral yang ada dalam deposit tersebut ada yang berbentuk mineral ilmenit (FeO.TiO_2), rutil (tetragonal TiO_2), anatase (tetragonal TiO_2), *brookite* (*rhombic* TiO_2) dan perovskite (CaO.TiO_2). Di alam, kandungan mineral ini relatif kecil, sehingga diperlukan proses pengolahan awal yaitu pengayaan kandungan sehingga diperoleh konsentrat dari mineral di atas.

Di Indonesia, mineral yang mengandung TiO_2 dijumpai pada hasil samping penambangan timah di pulau Bangka dan juga dalam deposit (*placer deposit*) pasir besi di pantai selatan Pulau Jawa (Jawa Tengah). Sampai saat ini belum dilakukan pengolahan/pemanfaatan yang memberikan nilai tambah yang besar, seiring dengan perkembangan kebutuhan TiO_2 sintesis dan perkembangan teknologi bahan keramik maju.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari kinetika reaksi hidrolisa TiOSO_4 (titanyl sulfat) menjadi TiO(OH)_2 (titanium oxyhidrat) pada pembuatan pigmen TiO_2 dari mineral ilmenit hasil samping pengolahan timah di PT Tambang Timah.

Ilmenit adalah pasir atau batu hitam yang mempunyai rumus kimia FeTiO_3 . Umumnya di dalam pasir ilmenit terdapat impuritis berupa besi oksida bervalensi tiga dan silika. Kandungan TiO_2 di dalam ilmenit bervariasi antara 45% - 60% tergantung asal ilmenit tersebut (Fadli, 2001).

Salah satu sumber mineral ilmenit yang ada di Indonesia adalah berasal dari hasil samping pengolahan biji timah di PT Tambang Timah. Mineral ilmenit yang dihasilkan mengandung TiO_2

hingga 40% dengan jumlah rata-rata 120 ton/bulan. Selama ini mineral ilmenit yang dihasilkan digunakan pihak PT Tambang Timah untuk menutupi lubang-lubang yang muncul akibat adanya penggalan tanah dan batuan.

Pigment TiO_2 sintesis merupakan pigmen hasil pengolahan, yang pada umumnya secara kimia diperoleh dari deposit alam yang mengandung oksida titanium sehingga diperoleh mineral TiO_2 dengan kemurnian melebihi 90 % berat (Sumardi, 1999).

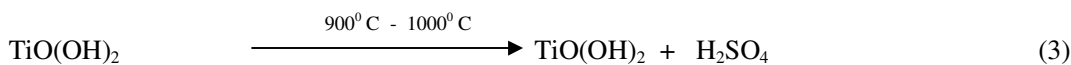
Proses pembuatan TiO_2 sintesis dari ilmenit dengan proses sulfat dapat ditulis sebagai berikut : (Reed, 1988 ; Kirk & Othmer, 1983) ,



Ferri sulfat yang terbentuk direduksi dengan menambahkan *iron scrap*. Hasil reaksi akan membentuk kristal $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (*Cooperas*). Larutan sisa dipekatkan (Shreeve & Brink, 1977) kemudian dihidrolisa (Kirk dan Othmer, 1983),



Menurut Reed (1977), untuk mendapatkan bentuk rutil dari tetrahedral TiO_2 , selama hidrolisa ditambahkan bibit kristal TiO_2 (rutil *form*). Kemudian Titanium oksida terhidrat dikalsinasi pada suhu $900^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$.



TiO_2 yang diperoleh dari proses sulfat memiliki kemurnian lebih besar 90%, dan dipakai sebagai *white pigment*. Hasil samping dari proses sulfat, dapat diolah untuk menjadi pigmen merah hematit, Fe_2O_3 , yaitu dari pengolahan hasil $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dengan cara kalsinasi (Hoecker, 1997).

Kristalisasi (*crystallization*) ialah peristiwa pembentukan partikel-partikel zat padat di dalam suatu fase homogen. Kristalisasi dapat terjadi karena adanya pembentukan partikel padat di dalam uap, sebagai pembekuan (*solidification*) di dalam lelehan cair atau sebagai kristalisasi dari larutan cair. Kristal yang terbentuk secara spontan biasanya cukup murni, larutan induk (*mother liquor*) yang berasal dari magma saat dipanen mengandung kristal sisa yang terikut. Larutan induk perlu dipisahkan dari kristal dengan filtrasi atau *sentrifuge*, selanjutnya dicuci dengan solven segar. Pemurnian diperlukan untuk mendapatkan ukuran dan keseragaman kristal.

Pada industri yang menggunakan proses kristalisasi, kristal dan larutan induk berkontak cukup lama hingga mencapai kesetimbangan, cairan induk akan jenuh pada akhir temperatur proses. Faktor-faktor yang berpengaruh pada proses kristalisasi antara lain : perbandingan reaktan, waktu kristalisasi, suhu kristalisasi, derajat kejenuhan, pengaruh ion-ion yang menyertai pembentukan kristal, nukleasi dan kecepatan pengadukan. Inti kristal terbentuk dari berbagai macam partikel : molekul, atom atau ion. Inti berada pada keadaan kesetimbangan tak stabil: inti dapat berkurang, mungkin terlarut, bertambah, tumbuh dan menjadi kristal (Sugiarto, 2002).

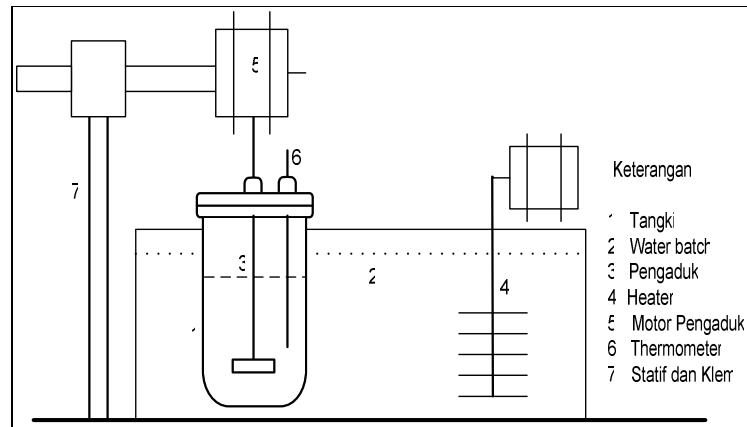
Untuk mengubah larutan titanium sulfat yang diperoleh dari desruksi mineral ilmenit dengan asam sulfat menjadi titanium oxyhidrat amorphous adalah dengan cara pemanasan dan pengendapan. Apabila diinginkan titanium oxyhidrat berbentuk kristal rutil maka selama proses hidrolisa harus ditambahkan bibit rutil (nukleasi). Selanjutnya titanium oxyhidrat yang terbentuk dikalsinasi di dalam *rotary kiln* sehingga diperoleh TiO_2 yang berukuran 0,25 micron (Amin, et al, 1996).

Metode Penelitian

Ilmenit, dari bahan buangan PT Tambang Timah Bangka. Berbentuk serbuk pasir dan berwarna hitam-hitaman. Hasil analisa dengan AAS: $\text{TiO}_2 = 42,57\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 30,99\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 11,53\%$, $\text{MnO} = 2,91\%$, $\text{SiO}_2 = 1,48\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,52\%$, $\text{MgO} = 0,15\%$, $\text{CaO} = 0,14\%$, $\text{K}_2\text{O} = 0,04\%$. Hasil Analisa dengan XRF : $\text{Ti} = 27,89 \pm 0,093\%$, $\text{TiO}_2 = 46,52 \pm 0,155\%$ selain itu

terdeteksi dalam sampel adalah Mn, Fe, Y, Zr, Nb, Sn, Nd, Hf, Ta, W, Pb, Th dan U. Hasil analisa dengan XRD: FeO.TiO₂= 25,517%, TiO₂ (amorphus) = 29, 14% (Fadli, 2001). **Asam sulfat p.a** (Merck), Kosentrasi = 96-98%. **Amonium Hidroksida** (NH₄OH) 5 N. **Asam Asetat** (CH₃COOH) 5 N. **Aquadest**.

Peralatan utama pada penelitian ini tangki yang digunakan untuk melakukan proses hidrolisa dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian Alat proses Hidrolisa

Proses hidrolisa dilakukan menggunakan ketel yang dipanaskan di dalam *waterbath* (POLYSCIENCE). Larutan TiOSO₄ sebanyak 100 mL dimasukkan kedalam erlenmeyer dan ditambahkan aquadest sebanyak 150 ml kemudian ditutup selanjutnya dimasukkan ke dalam *waterbath* yang telah diatur suhunya (variasi temperatur) dengan pengadukan konstan.

Hidrolisa dilakukan selama rentang waktu 1 sampai 7 jam. Larutan lalu didinginkan sehingga endapan yang diperoleh terpisah dari cairan. Endapan yang terbentuk dipisahkan dengan cara penyaringan menggunakan kertas saring *whatman*. Endapan dikeringkan di dalam oven (GALLENKAMP). Endapan yang sudah kering dimasukkan ke dalam *dessicator*, selanjutnya ditimbang untuk mengetahui beratnya dengan menggunakan timbangan analitis (METTLER TOLEDO). Kemudian Endapan tersebut dianalisa menggunakan spektrofotometer *thermospectronic* untuk mengetahui kadar TiO₂. Dengan mengetahui kadar TiO₂ dapat dipelajari kinetika reaksi hidrolisa pada variasi temperatur 80⁰C-100⁰C.

Hasil dan Pembahasan

Pengaruh Temperatur terhadap konstanta kecepatan reaksi Hidrolisa TiOSO₄

Reaksi hidrolisa TiSO₄ menjadi TiO(OH)₂ merupakan reaksi orde satu semu karena jumlah mol dari salah satu reaktan dianggap berlebih (Levenspiel, 1999), sehingga untuk menentukan konstanta kecepatan reaksi dapat digunakan metode integral.

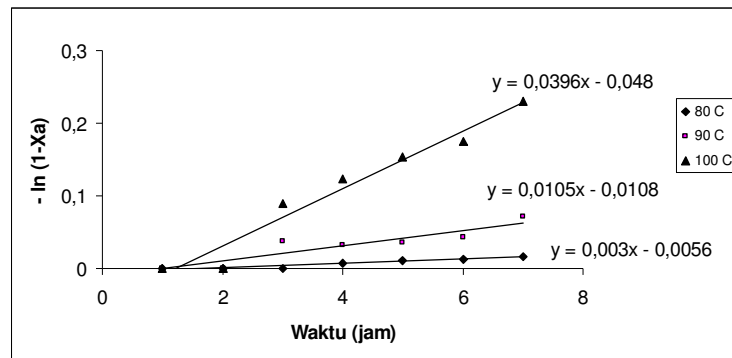
$$-r_a = -\frac{dC_a}{dt} = k.C_a$$

$$-\int \frac{dC_a}{C_a} = \int k.dt$$

$$-\ln \frac{C_a}{C_{a0}} = kt$$

$$-\ln (1 - X_a) = kt \quad (4)$$

Variasi temperatur digunakan untuk melihat pengaruh temperatur terhadap laju reaksi. Dengan memplotkan $-\ln(1-X_a)$ versus waktu didapatkan grafik sebagai berikut:



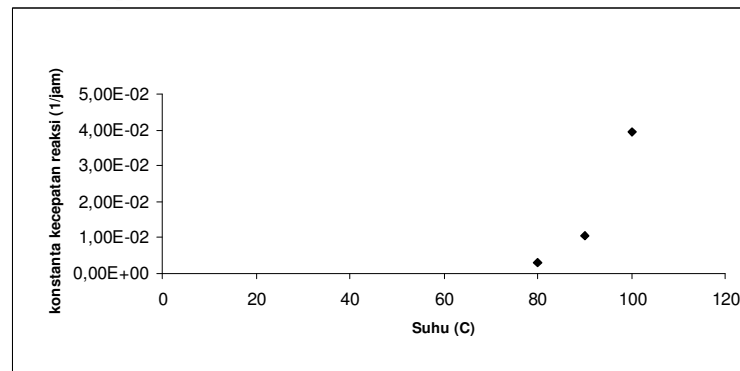
Gambar 2. Grafik Hubungan Konversi versus waktu pada Variasi Temperatur

Berdasarkan nilai *slope* yang diperoleh dari Gambar 2, didapat nilai konstanta kecepatan reaksi (k) sebagai berikut:

Tabel 1. Data k (konstanta kecepatan reaksi) pada berbagai temperatur

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Konstanta Kec. Reaksi k (1/jam)
80	0,003
90	0,0105
100	0,0396

Secara grafis ditunjukkan pada Gambar 4.3.



Gambar 3. Grafik Konstanta kecepatan Reaksi pada Temperatur yang berbeda

Gambar 3 menunjukkan semakin tinggi temperatur semakin tinggi pula konstanta kecepatan reaksinya. Penyebabnya adalah dengan kenaikan suhu maka energi kinetik molekul-molekul zat yang bereaksi akan bertambah. Dengan demikian lebih banyak molekul yang dapat mencapai keadaan transisi atau dengan kata lain kecepatan reaksi menjadi lebih besar. Hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius yang menyatakan temperatur berbanding lurus dengan konstanta kecepatan reaksi [Levenspiel, 1999]. Kenaikan nilai konstanta kecepatan reaksi dari suhu 80°C - 90°C sebesar 3,77 kali, sedangkan kenaikan dari suhu 90°C - 100°C sebesar 3,5 kali sehingga kenaikan rata-rata nilai konstanta laju reaksi terhadap kenaikan temperatur 10° adalah

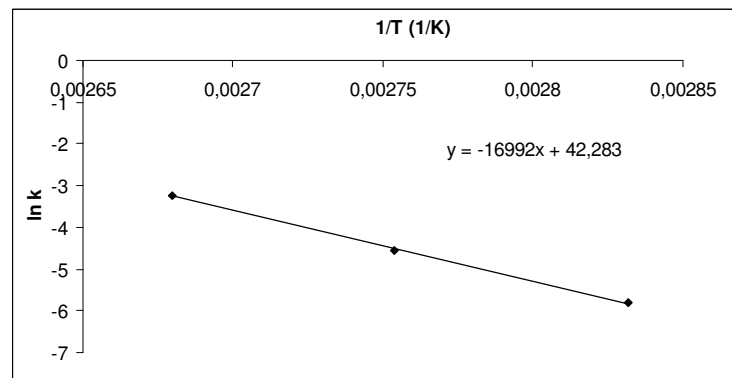
3,64 kali. Jika kenaikan konstanta laju reaksi terhadap kenaikan 10^0 temperatur reaksi lebih besar dari 2 maka regim yang berpengaruh pada sistem tersebut adalah regim kimia (Jhonstone & Thring, 1957).

Untuk mengetahui energi aktivasi dan faktor tumbukan, dapat digunakan persamaan Arrhenius yang diturunkan sehingga didapat persamaan linear.

$$k = A \exp^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

Jika persamaan 5 diplot ke grafik hubungan antara $\ln k$ versus $1/T$, maka akan didapat nilai *slope* yang merupakan nilai E_a/R . Hasil plot data pada tabel 2 dapat dilihat pada Gambar 4 .



Gambar 4. Grafik hubungan $\ln k$ dengan $1/T$

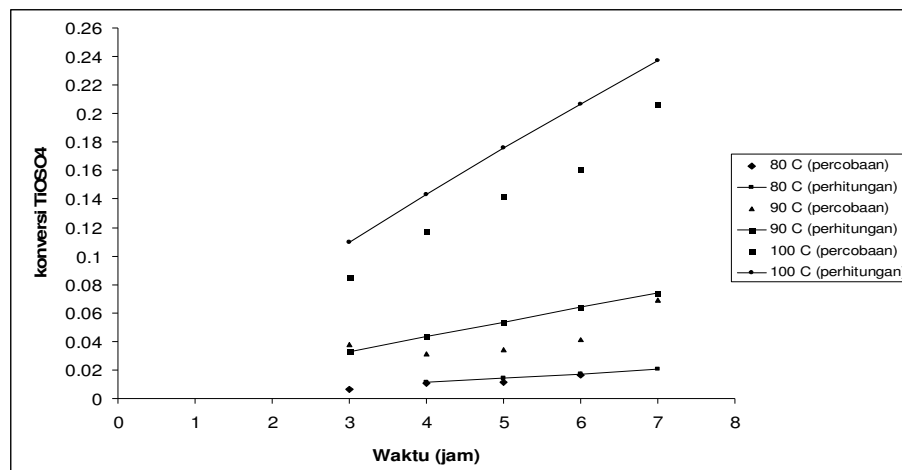
Dari Gambar 4 diketahui nilai *slope* ($-E_a/R$) adalah -16992 dan Nilai *intercept* 42,283 sehingga energi aktivasi pada reaksi hidrolisa $TiOSO_4$ adalah 33,766 kcal/mol dan faktor tumbukan $2,3 \times 10^{18}$. sehingga persamaan Arrhenius:

$$k = 2,3 \cdot 10^{18} \cdot e^{-33766/(RT)} \quad (6)$$

Berdasarkan persamaan Arrhenius diatas didapatkan data konversi perhitungan. Data konversi perhitungan yang didapatkan dibandingkan dengan data konversi percobaan yang ditampilkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Data konversi Percobaan dan Perhitungan

Waktu (jam)	Temperatur ($^{\circ}$ C)					
	80		90		100	
	X_A Percobaan	X_A Perhitungan	X_A Percobaan	X_A Perhitungan	X_A Percobaan	X_A Perhitungan
3	-	-	0.037627	0.032571	0.084821	0.109435
4	0.006254	0.011667	0.031478	0.043191	0.116628	0.143184
5	0.010730	0.014562	0.034513	0.053694	0.142000	0.175654
6	0.011655	0.017449	0.041192	0.064082	0.160818	0.206894
7	0.016565	0.020327	0.068762	0.074356	0.206368	0.236950



Gambar 5. Perbandingan konversi percobaan dan perhitungan

Berdasarkan Tabel 2 didapatkan nilai persentase kesalahan rata-rata antara konversi percobaan dengan perhitungan sebesar 35%, dan terlihat jelas pada Gambar 5. Hal ini terjadi karena pada proses hidrolisa tidak semua $\text{TiO}(\text{OH})_2$ yang mengendap, tetapi masih ada yang terdispersi dalam TiOSO_4 .

Kesimpulan

1. Regim yang berpengaruh pada hidrolisa TiOSO_4 menjadi $\text{TiO}(\text{OH})_2$ adalah regim kimia
2. Pada penelitian ini diperoleh persamaan Arrhenius, $k = 2,3.10^{18} \cdot e^{-33766/(RT)}$, dengan R konstanta gas dan T temperatur absolut dengan persentase kesalahan rata-rata 35%.

Daftar Pustaka

- Amin, H. and Culkin, B. 1996. *High Solid Inorganic Chemicals Processing and Product Recovery*. New Logic International. Inc.
- Fadli, A. 2001. *Kinetika Reaksi Destruksi Mineral Ilmenit dengan H_2SO_4 pada Proses Pembuatan Rutil (TiO_2) Sintetis*. Tesis Pascasarjana UGM. Yogyakarta.
- Hoecker and Walter. 1997. *Process for Production of Synthetic Rutil*, US Patent No. 5,601,630.
- Johnstone, R.E.E and Thring, W.W. 1957. *Pilot Plants, Models and Scale-Up Methods in Chemical Engineering*. New York: Mc GrawHill.
- Levenspiel, O. 1999. *Chemical Reaction Engineering*. third edition. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons. Inc. New York.
- Othmer and Kirk. 1983. *Encyclopedia of Chemical Technology*. third edition. volume 23. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons. Inc. New York.
- Reed, J.S. 1988. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc. New York.
- Shreeve, N.B. and Brink, J.A.Jr. 1977. *Chemical Process Industries*. Forth edition. Mc Graw-Hill Book Company. New York.
- Sugiarto, B. 2002. "Kristalisasi Garam MgSO_4 dari Air Laut". Prosiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia 2002, ITS, Surabaya.
- Sumardi, P.C. 1999. "Pembuatan Rutil (TiO_2) Sintetis dari Ilmenit Hasil Samping Penambangan Timah Bangka". Prosiding Lokakarya Eksploitasi, Eksplorasi dan Pengolahan Sumberdaya Mineral, Fakultas teknik, Jurusan Teknik Geologi, Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta.