

## BAB II

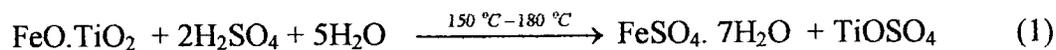
### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Pembuatan Rutil (TiO<sub>2</sub>)

Ada dua macam proses yang dipakai untuk menghasilkan TiO<sub>2</sub> yaitu :

##### 1. Proses Sulfat

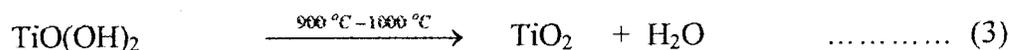
Proses pembuatan rutil (TiO<sub>2</sub>) sintetis dari ilmenit dengan proses sulfat dapat ditulis sebagai berikut : (Hoecker, 1997, Inoue, 1998, ; Rosenberg, et al., 2001, Ishigami, et al., 2002)



Ferri sulfat yang terbentuk direduksi dengan menambahkan *iron scrap*. Hasil reaksi jika akan terbentuk kristal FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (*Cooperas*). Larutan sisa dipisahkan kemudian dihidrolisis (Shreeve & Brink, 1977; Kirk dan Othmer, 1983)



Menurut Reed (1988), untuk mendapatkan bentuk rutil dari tetrahedral TiO<sub>2</sub>, selama hidrolisis ditambahkan bibit kristal TiO<sub>2</sub> (rutil form). Kemudian Titanium oksida terhidrat dikalsinasi pada suhu 900 °C -1000 °C.



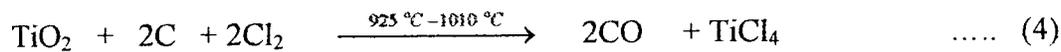
TiO<sub>2</sub> yang didapat dari cara sulfat memiliki kemurnian lebih besar 90%, dan dapat dipakai sebagai *white pigment*. Hasil samping dari proses sulfat, dapat

diolah untuk menjadi pigment merah hematit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , yaitu dari pengolahan hasil  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , dengan cara kalsinasi (Hoecker, 1997).

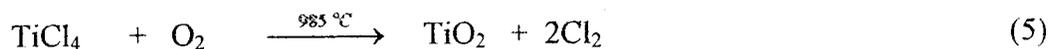
## 2. Proses Khlorid

Proses khlorid digunakan untuk bahan baku dengan kandungan  $\text{TiO}_2$  lebih besar dari 70% (Kirk dan Othmer, 1983).

Mula-mula bahan baku yang mengandung  $\text{TiO}_2$  direaksikan dengan gas khlorid di dalam *Fluidized Bed* yang berisi coke pada suhu  $925\text{ }^\circ\text{C}$  hingga  $1010\text{ }^\circ\text{C}$ .



Titanium tetrakhlorida yang diperoleh dipisahkan dari impuritis dengan cara Distilasi, kemudian dioksidai pada suhu  $985\text{ }^\circ\text{C}$  menjadi  $\text{TiO}_2$  (Kirk dan Othmer, 1988).



Melalui proses khlorid diperoleh  $\text{TiO}_2$  yang relatif murni dengan memberikan warna putih yang cemerlang (*superior color*). Namun resiko proses khlorid sangat tinggi karena menggunakan zat kimia yang korosif dan beracun.

### 2.2. Kristalisasi

Kristalisasi atau penghabluran (*crystallization*) ialah peristiwa pembentukan partikel-partikel zat padat di dalam suatu fase homogen. Kristalisasi dapat terjadi sebagai pembentukan partikel padat di dalam uap, sebagai

pembekuan (*solidification*) di dalam lelehan cair atau sebagai kristalisasi dari larutan cair. Kristal yang terbentuk 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 sehingga 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. Tingkatan dalam evolusi kristal adalah sebagai berikut : (Sugiarto B, 2002).

Cluster → Embrio → Inti Kristal (nukleus) → Kristal

Keseimbangan di dalam proses kristalisasi dapat dicapai bila larutan itu jenuh, dan hubungan keseimbangan untuk kristal lindak adalah kurva kelarutan. Kalor kristalisasi itu sama dengan kalor yang diserap kristal pada waktu melarut menjadi larutan jenuh, yang bisa didapatkan kalor kelarutan dalam pelarut yang kaulitasnya besar dan kalor pengenceran dari larutan jenuh menjadi larutan encer. Laju nukleasi ialah banyaknya partikel baru yang terbentuk per satuan waktu per

satuan volume magma atau larutan induk bebas zat padat. Laju nukleasi ini merupakan parameter kinetik pertama yang mengendalikan CSD (distribusi ukuran kristal).

Kelarutan suatu zat dihubungkan dengan ukuran partikelnya oleh persamaan Kelvin :

$$\ln \alpha = \frac{4V_M \sigma}{vRTL} \dots\dots\dots(6)$$

dimana L = Ukuran kristal

$\alpha$  = Rasio konsentrasi larutan lewat jenuh dan larutan jenuh

$V_M$  = Volume molar kristal

$\sigma$  = Tegangan antar muka rata-rata antara zat padat dan zat cair

v = Banyaknya ion per molekul zat terlarut (untuk kristal molekuler v=1)

Laju nukleasi, dari teori kinetika kimia, diberikan oleh persamaan ;

$$B^0 = C \exp \left[ -\frac{16\pi\sigma^3 V_M^2 N_a}{3v^2 (RT)^3 (\ln \alpha)^2} \right] \dots\dots\dots(7)$$

di mana  $B^0$  = Laju nukleasi, jumlah/cm<sup>3</sup>.det

$N_a$  = Tetapan Avogadro, 6,0222 x 10<sup>23</sup> molekul/gmol

R = Tetapan gas, 8,3143 x 10<sup>7</sup> erg/gmol-K

C = Faktor frekuensi

Untuk mengubah larutan titanium sulfat yang diperoleh dari destruksi 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 hidrolisis harus ditambahkan bibit rutil (nukleasi). Selanjutnya titanium oxyhidrat yang terbentuk dikalsinasi di dalam rotary kiln sehingga diperoleh  $\text{TiO}_2$  yang berukuran 0,25 micron (Amin H. et al, 1996).

Menurut Hecke F et. Al, (1996), sebelum dihidrolisis maka larutan besi (III) sulfat yang ada pada larutan titanyl sulfat harus direduksi menjadi besi (II) sulfat dengan cara menambahkan besi pereduksi kira-kira 6% hingga 16-20% selama proses reduksi. Kemudian selama proses hidrolisis ditambahkan uap air (steam) untuk membentuk titanium oxyhidrat.

Kinetika pertumbuhan butir nanokristal titania yang dibuat dari  $\text{TiCl}$  diperoleh bahwa energi aktivasi pertumbuhan butir adalah  $54,6 \pm 3,73 \text{ kJmol}^{-1}$  pada temperatur  $> 500 \text{ }^\circ\text{C}$  dan  $6,43 \pm 3,73 \text{ kJmol}^{-1}$  pada temperatur lebih rendah dari  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kinetika pembentukan anatase-rutil ( $\text{TiO}_2$ ) dengan penambahan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  memperlihatkan bahwa temperatur transisi anatase-rutil lebih rendah dan kecepatan pembentukan akan lebih tinggi dalam udara dengan penambahan  $\text{Fe}^{3+}$  dari pada  $\text{TiO}_2$  murni. Anatase dapat dibuat dengan sintesa sol-gel dengan mencampurkan  $\text{TiOSO}_4$  dan  $\text{KOH}$  pada pH 1,94 dimana titania yang terbentuk akan diendapkan (Young, N. A., 1999).

Kristalisasi anatase ( $\text{TiO}_2$ ) dari titania aporpus juga telah dipelajari dengan Teknik Hydrothermal dimana diperoleh bahwa adanya ion klorid dan keasaman (pH) mempercepat pembentukan inti kristal (nukleasi) anatase (Yanagisawa, K., et al., 1999).

Waskitoaji (1997) dalam laporannya menyatakan bahwa perlakuan mekanis mengakibatkan berubahnya mekanisme dehidrasi titania gel terutama pada saat kurva terakhir segera sebelum kristalisasi terjadi dan perbedaan gaya yang diberikan menyebabkan nilai  $n$  dari  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  berubah sehingga jumlah pergeseran suhu kristalisasi dan struktur kristal anatase atau rutil berbeda.

Kobata dkk (1991) meneliti tentang Pertumbuhan dan pembentukan kristal  $\text{TiO}_2$  dengan cara mereaksikan titanium tetra klorida ( $\text{TiCl}_4$ ) dengan oksigen di dalam reaktor aerosol.