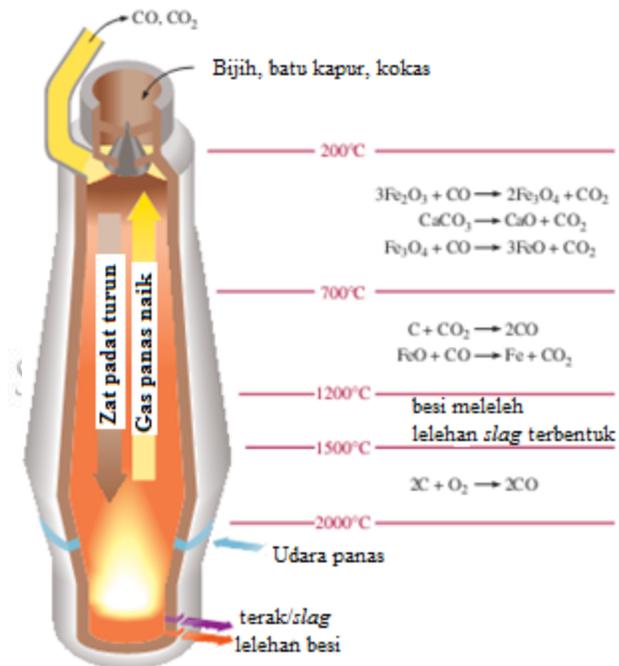


BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Pada bab tinjauan pustaka akan dibahas beberapa materi yang berhubungan dengan penelitian, antara lain: *slag* titanium, karakteristik *slag*, titanium dioksida, *leaching*, *digesting*, reduksi dan lainnya, serta beberapa karakterisasi yang digunakan seperti XRD, XRF, SEM.

2.1 *Slag* titanium

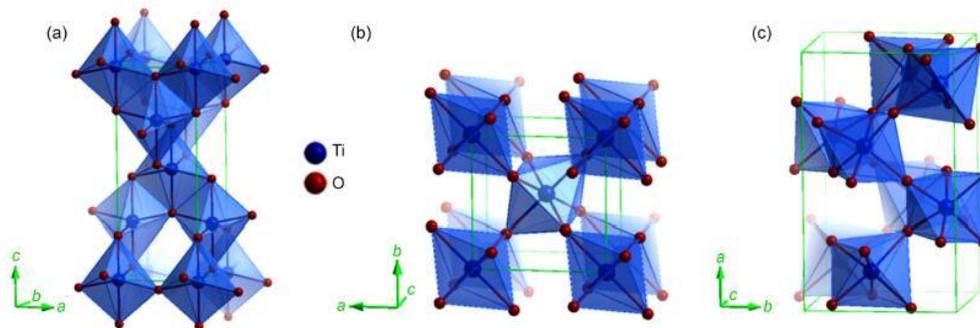
Slag atau terak merupakan kumpulan senyawa kompleks atau sederhana, yang terdiri dari oksida, sulfida, dalam keadaan tertentu juga terdapat halida yang berasal dari fluks. *Slag* terletak di atas lapisan logam, karena densitasnya yang lebih rendah dibandingkan dengan logam, hal tersebut akan ditunjukkan oleh **Gambar II.1** [8].



Gambar 0.1 Proses peleburan logam di dalam tanur suhu tinggi [9].

2.2 Titanium Dioksida

Titanium dioksida (TiO_2) atau biasa disebut titania, adalah bentuk senyawa oksida dari logam titanium yang merupakan zat anorganik padat. TiO_2 merupakan pigmen unggul dibandingkan pigmen putih lainnya karena sifat hamburannya yang sangat baik [10]. Titanium dioksida merupakan senyawa yang sangat melimpah pada



kerak bumi sekitar 0,67%. Keberadaannya secara alami selalu dalam bentuk mineral ilmenit dengan bentuk kristalnya (rutil, anatase, brookit, leucoxen) [11]. Berikut merupakan struktur Kristal dari ketiga polymorph tersebut:

Gambar 0.2 Struktur Kristal TiO_2 fase (a) Anatase (b) Rutil (c) Brookite [12]

Rutil stabil pada suhu tinggi, memiliki bentuk tetragonal, anatase berbentuk tetragonal akan terbentuk pada suhu rendah, sedangkan brookit memiliki struktur Kristal ortorombik.

Material yang banyak mengandung titanium dan paling melimpah jumlahnya juga paling banyak dimanfaatkan oleh manusia adalah rutil dan anatase. Rutil merupakan bentuk yang paling stabil dari titania. Karena rutil banyak digunakan sebagai pigmen, di pasaran pigmen TiO_2 dikenal dengan “*Titanium white*” dan “*pigment white 6*”. Secara umum rutil lebih banyak digunakan di luar ruangan, karena sifatnya yang tahan terhadap sinar ultraviolet, sedangkan untuk anatase tidak terlalu abrasif sehingga lebih disukai untuk penggunaan di dalam ruangan.

Rutil memiliki densitas tertinggi dan struktur atom yang paling kompak dibandingkan dengan modifikasi lainnya, sehingga memiliki kekerasan yang paling tinggi (6,5 – 7,0 skala Mohs).

Senyawa titanium dioksida secara umum digunakan sebagai pigmen cat dan filamen pada keramik. Selain dua hal tersebut TiO_2 juga banyak diaplikasikan di industri plastik, kosmetik, kertas dan lainnya. Secara ringkas akan dijelaskan pada **Tabel II.1**.

Tabel 0.1 Aplikasi dan spesifikasi dari TiO_2 [10].

Produk	Spesifikasi	Aplikasi
Pigmen putih	Berwarna putih, ringan, mampu menyerap sinar UV dengan baik, kekerasan sedang, tidak beracun, memiliki ketahanan pada asam	Campuran cat, campuran pada pulp, bahan tekstil, filament pada keramik.
Enamel dan gelas	TiO_2 banyak digunakan sebagai enamel karena memiliki kilap yang baik, serta memiliki ketahanan terhadap asam dan kekerasan yang baik	Barang yang terbuat dari besi dan baja, porselen, pelapis pada gigi palsu
Kosmetik	Karena serbuknya yang halus serta mampu menghamburkan cahaya UV dan bersifat tidak beracun	Salep kulit dan tabir surya
Fotokatalis	Memiliki sifat semikonduktor	<i>Dye sensitized solar cell</i>

2.3 Proses Ekstraksi TiO_2

Ekstraksi TiO_2 dilakukan dengan proses hidrometalurgi, salah satu proses pengolahan mineral secara hidrometalurgi adalah *leaching*.

2.3.1 *Leaching*

Leaching atau pelindian merupakan proses melarutkan satu atau lebih mineral tertentu dari suatu bijih, konsentrat atau produk metalurgi lainnya menggunakan pelarut tertentu atau biasa disebut dengan *leaching agent*. *Leaching agent* yang digunakan harus memenuhi kriteria sebagai *leaching agent* yang efektif, yaitu dapat

melarutkan logam dengan selektif, dalam jumlah yang banyak. *Leaching agent* untuk melarutkan logam atau mineral anorganik dapat menggunakan HCl dan H₂SO₄ [6].

Ekstraksi padat cair adalah proses pemisahan zat yang dapat larut (solut) dari suatu campurannya dengan padatan yang tidak dapat larut dengan menggunakan media pelarut. Komponen terlarut dari padatan ini sangat berpengaruh pada proses ekstraksi. Pada saat proses ekstraksi, komponen terlarut yang terperangkap di dalam padatan bergerak melalui pori – pori padatan. Zat terlarut berdifusi keluar permukaan partikel padatan dan bergerak ke lapisan film sekitar padatan, selanjutnya ke larutan [18].

2.3.2 *Digesting*

Digesting merupakan proses pelarutan selektif dengan hanya melarutkan logam/mineral tertentu saja dalam konsentrat tanpa melarutkan pengotornya sedangkan mineral pengotornya akan tetap berbentuk solid [18].

2.3.3 Reduksi

Reduksi merupakan proses pelepasan oksigen oleh suatu zat atau suatu unsur dalam suatu reaksi redoks. Pada penelitian ini digunakan Fe⁰ yang merupakan serbuk berwarna abu – abu dengan tekstur sangat halus.

2.3.4 Presipitasi

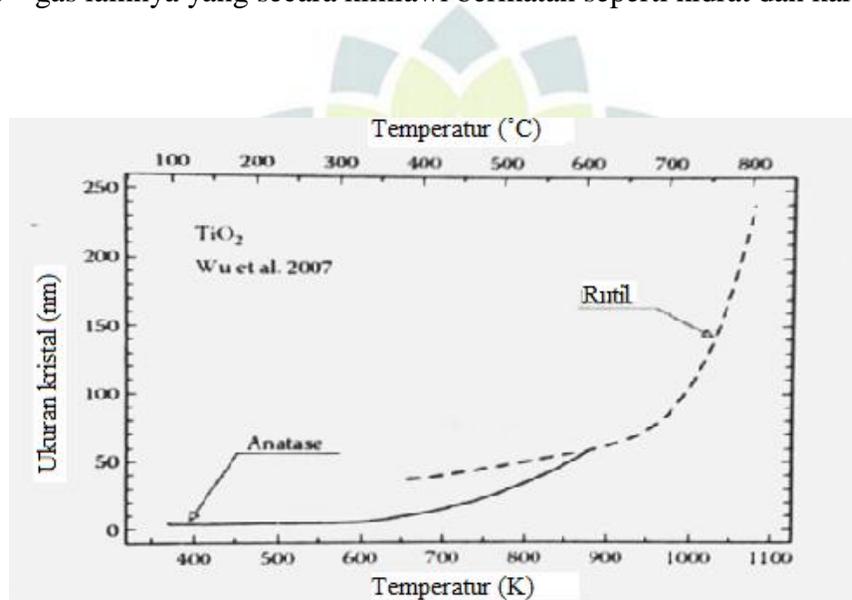
Presipitasi adalah proses reaksi terbentuknya padatan (endapan) di dalam sebuah larutan sebagai hasil dari reaksi kimia. Presipitasi biasanya terbentuk ketika konsentrasi ion yang larut telah mencapai batas kelarutannya. Metode presipitasi dilakukan dengan mengendalikan kelarutan zat di dalam larutan melalui perubahan pH, suhu atau pelarut. Endapan yang dihasilkan dari kondisi sangat jenuh.

Kelarutan didefinisikan dalam besaran kuantitatif sebagai konsentrasi zat terlarut dalam suatu larutan pada temperatur tertentu. Kelarutan suatu senyawa bergantung pada beberapa hal diantaranya sifat fisika kimia antara zat pelarut dan zat

terlarut, temperatur, pH larutan, ukuran partikel, tekanan dan intensitas pengadukan. Jika nilai aktivitas reaktan lebih besar dari Ksp maka presipitat akan terbentuk. Sebaliknya, jika aktivitas reaktan lebih kecil dari Ksp maka presipitat tidak dapat terbentuk [14].

2.3.5 Kalsinasi

Kalsinasi merupakan proses yang bertujuan untuk menghilangkan kadar air, CO₂ atau gas – gas lainnya yang secara kimiawi berikatan seperti hidrat dan karbonat.

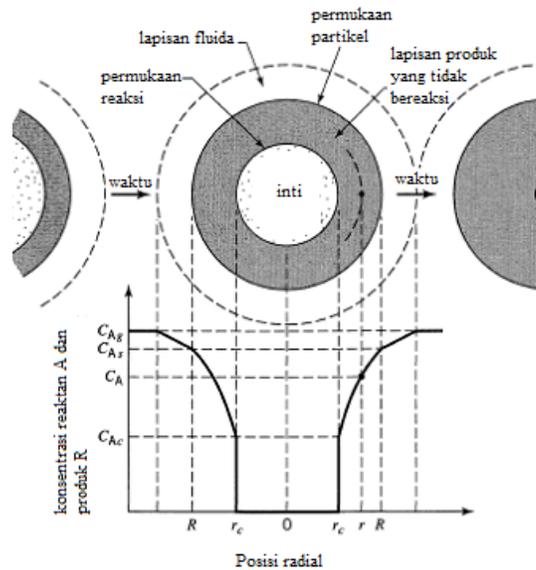


Gambar II.3 Diagram transformasi fasa dari anatase ke rutil [6]

Pada **Gambar II.3** menunjukkan bahwa kenaikan temperatur memberikan energi pada atom penyusun TiO₂ untuk menyusun struktur kristal dengan pola yang lebih teratur. Seiring bertambahnya temperatur kalsinasi juga mempengaruhi transformasi dari TiO₂. Pada keadaan stabil TiO₂ memiliki fasa rutil.

2.4 Kinetika reaksi

Kinetika suatu reaksi *leaching* adalah pengukuran terhadap kendali konsentrasi ataupun zat-zat terlibat pada reaksi yang berubah seiring berjalannya proses *leaching* dalam waktu tertentu. Proses kinetika *leaching* akan mengikuti *shrinking core model* yang akan diperlihatkan pada **Gambar 0.4**.



Gambar 0.4 *Shrinking core model* [19]

Reaksi pada *shrinking core model* dimulai dari kulit terluar dari partikel [20].

Penggunaan model *shrinking core* untuk analisa kinetika *leaching slag* dalam asam klorida dilandasi beberapa hal antara lain sebagai berikut:

1. Partikel *slag* dianggap berbentuk bulat
2. Terdapat senyawa dominan yang tidak ikut terlarut yang membentuk lapisan padat pada permukaan inti yang bereaksi
3. Terbentuk lapisan (*film*) fluida tipis pada permukaan inti yang bereaksi
4. Ukuran partikel *slag* tidak berubah (hanya inti yang bereaksi yang ukurannya menyusut terhadap waktu) [20].

Ada 3 tahap proses pengendali laju *leaching* TiO_2 yaitu: Difusi melalui lapisan fluida pada permukaan *slag*, reaksi kimia antarmuka (*reaction control*), dan Difusi melalui lapisan senyawa yang tidak bereaksi.

2.4.1 Pengendali Laju Difusi Melalui Lapisan Fluida pada Permukaan *Slag*

Pada penelitian ini, laju difusi melalui lapis fluida pada permukaan *slag* tidak akan mengontrol laju reaksi *leaching* karena dilakukan pengadukan selama proses *leaching* dengan kecepatan yang tetap dan diasumsikan bahwa lapis fluida sangat tipis sehingga laju difusi akan berlangsung dengan cepat [20].

Proses pengendali laju difusi melalui lapisan fluida pada permukaan *slag* memenuhi persamaan:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_t \dots\dots\dots(2.1)$$

Keterangan = t = waktu *leaching* (menit)

τ = waktu *leaching* asumsi Ti/Fe habis bereaksi (menit)

X_t = fraksi yang bereaksi

r_c = jari - jari inti yang tidak bereaksi (m)

R = jari - jari partikel (m)

2.4.2 Pengendali Laju Difusi Melalui Lapisan-Lapisan yang Tidak Bereaksi

Proses pengendali difusi melalui lapisan yang tidak bereaksi memenuhi persamaan berikut:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_t)^{2/3} + 2(1 - X_t) \dots\dots\dots(2.2)$$

Keterangan = t = waktu *leaching* (menit)

τ = waktu *leaching* asumsi Ti/Fe habis bereaksi (menit)

X_t = fraksi yang bereaksi

r_c = jari - jari inti yang tidak bereaksi (m)

R = jari - jari partikel (m)

2.4.3 Pengendali Laju Reaksi Kimia Antarmuka (*Reaction Controlled*)

Proses yang terkendali oleh reaksi kimia antarmuka memenuhi persamaan berikut:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_t)^{1/3} \dots\dots\dots(2.3)$$

Keterangan = t = waktu *leaching* (menit)

τ = waktu pelindian asumsi Ti/Fe habis bereaksi (menit)

X_t = fraksi yang bereaksi

r_c = jari - jari inti yang tidak bereaksi (m)

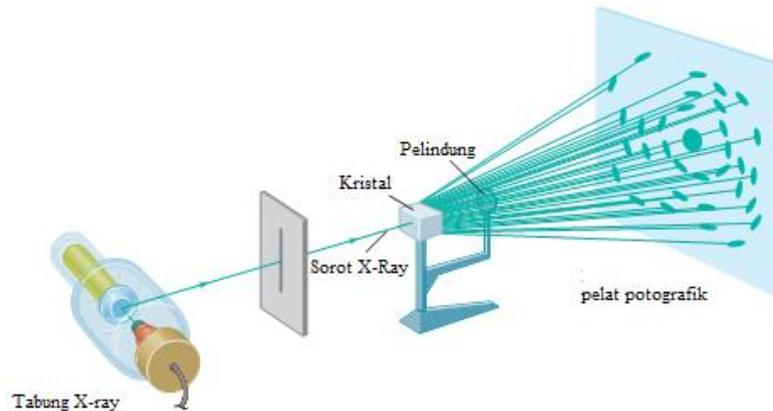
R = jari - jari partikel (m)

Hubungan antara parameter - parameter terhadap waktu (t) dievaluasi dari harga kuadrat koefisien korelasi (R^2) dari persamaan regresi liniernya, maka nilai R^2 yang mendekati 1 dianggap sebagai pengendali laju reaksi [6].

2.5 Karakterisasi dan Analisis yang Digunakan

2.5.1 Difraktometer Sinar-X

Difraktometer sinar-X atau XRD adalah instrumen yang digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam suatu sampel atau material dengan menggunakan parameter struktur kisi untuk mendapatkan ukuran partikel. Difraktometer sinar-X dapat mengidentifikasi material kristal maupun bukan (non kristal). Seperti mengidentifikasi struktur kristal (kualitatif) dan fasa (kuantitatif) dengan menggunakan radiasi gelombang elektromagnetik sinar-X. Skematik difraktometer sinar-X ditunjukkan pada **Gambar II.5**



Gambar II.5 Skematis prinsip XRD [21]

Setiap material atau mineral memiliki ciri yaitu susunan atom yang tersusun secara spesifik, yang menciptakan bidang atom penciri yang dapat memantulkan sinar-X. sinar X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang yang pendek. Difraksi sinar-X terjadi pada hamburan elastis foton – foton sinar-X oleh atom dalam sebuah kisi Kristal.

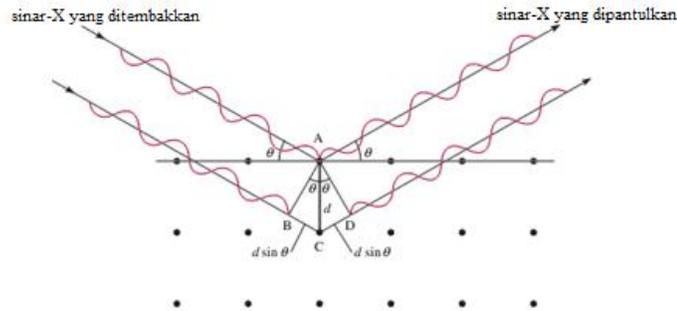
Sinar-X yang dihasilkan dari suatu tabung sinar-X akibat tumbukan elektron – elektron yang bergerak cepat ke suatu target logam. Atom – atom di dalam target akan mengalami eksitasi dan memancarkan radiasi dengan panjang gelombang 0,01 – 100 \AA yang merupakan panjang gelombang radiasi K_{α} dan K_{β} . Sebagian besar logam memancarkan pita - pita lebar dari radiasi K_{α} dan K_{β} untuk memperoleh suatu pola difraksi, maka harus terjadi penguatan pada sinar-X yang terpancarkan pada satu arah tertentu. hal tersebut dapat terjadi apabila memenuhi hukum Bragg sebagai berikut:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta ; n = 1, 2, \dots$$

Dengan λ adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan, d adalah jarak antara dua bidang kisi, θ adalah sudut sinar datang dengan bidang normal, dan n adalah bidang bulat yang disebut sebagai orde pembiasan.

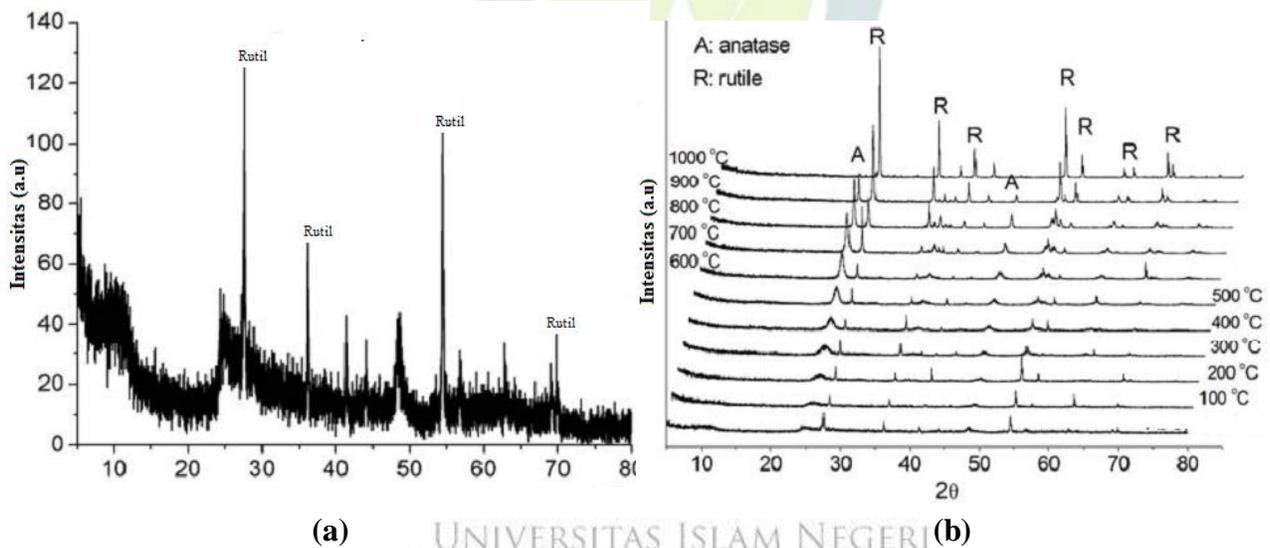
Berdasarkan persamaan Bragg, jika seberkas sinar-X ditembakkan pada sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang yang sama dengan jarak antar kisi dalam Kristal. Sinar X yang dibiaskan akan tertangkap oleh detector kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Semakin banyak bidang Kristal yang terdapat di dalam sampel, semakin kuat intensitas cahaya pembiasan yang dihasilkan. Setiap puncak yang muncul pada pola difraksi sinar-X mewakili satu bidang Kristal.

Komponen XRD terdiri dari *slit*, *film*, dan monokromator. Sinar-X dihasilkan pada suatu tabung sinar katoda dengan pemanasan kawat pijar untuk menghasilkan elektron – elektron. Berkas sinar-X yang berinteraksi dengan material ditunjukkan pada **Gambar II.6**



Gambar II.6 Interaksi sinar-X pada bidang kristal [21]

Untuk pola XRD TiO₂ ditunjukkan pada **Gambar II.7**



Gambar II.7 (a) pola difraksi TiO₂ **(b)** pola difraksi rutil dan anatase pada berbagai variasi suhu [17]

Pada **Gambar II.7** dapat disimpulkan bahwa fasa rutil dengan puncak yang khas mulai terbentuk tajam pada suhu 600 °C dan berada pada titik stabil dengan puncak yang dihasilkan hanya rutil berada pada suhu 1000 °C.

2.5.2 XRF (*X-Ray Fluorescence*)

X-Ray Fluorescence merupakan salah satu metode analisis yang tidak merusak sampel yang digunakan untuk analisis secara kualitatif ataupun

kuantitatif. Prinsip kerja analisis metode XRF berdasarkan terjadinya tumbukan atom – atom pada permukaan sampel oleh sinar-X dari sumber sinar-X. Hasil analisis kualitatif ditunjukkan oleh puncak spektrum yang mewakili jenis unsur sesuai dengan karakteristik energi sinar-X, sedangkan analisis kuantitatif diperoleh dengan cara membandingkan intensitas sampel dengan standar.

Prinsip kerja XRF menembakkan radiasi foton elektromagnetik ke material yang diteliti atau target. Radiasi elektromagnetik yang dipancarkan akan berinteraksi dengan elektron yang berada di kulit K. Elektron yang berada di kulit K memiliki energi kinetik yang cukup untuk melepaskan diri dari ikatan inti, sehingga elektron akan terpental keluar. Untuk setiap atom di dalam sampel intensitas dari sinar-X karakteristik tersebut sebanding dengan jumlah (konsentrasi) atom di dalam sampel. Intensitas karakteristik sinar-X dari setiap unsur, dibandingkan dengan suatu standar yang diketahui konsentrasinya, sehingga konsentrasi unsur dalam sampel dapat ditentukan [14].

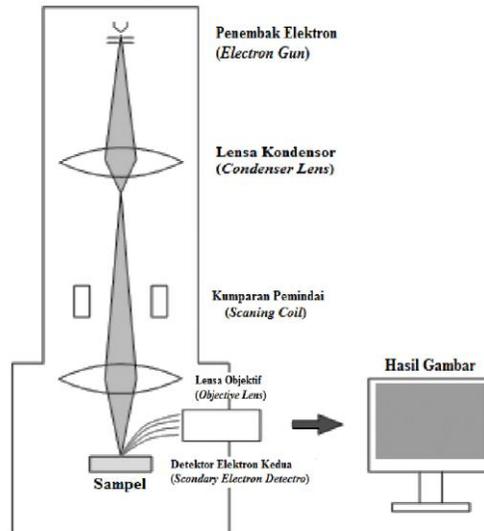
2.5.3 *Scanning Electron Microscope – Electron Dispersive X-Ray Spectrometer (SEM-EDX)*

SEM adalah sebuah mikroskop elektron yang berguna untuk mendeskripsikan permukaan dari objek padatan secara langsung. Electron Dispersive X-ray spectrometer (EDX/EDS) merupakan salah satu detektor pada SEM yang berfungsi menangkap informasi mengenai komposisi sampel pada skala mikro. Perbesaran yang dimiliki SEM tergantung pada tipe yang digunakan, dalam hal ini SEM memiliki perbesaran tertinggi adalah 10 – 3.000.000x, *depth of field* 4 – 0,4 mm dan resolusi sebesar 1 – 10 nm. Kombinasi dari perbesaran yang tinggi, *depth of field* yang besar, resolusi yang baik, kemampuan untuk mengetahui komposisi dan informasi kristalografi, membuat SEM banyak digunakan untuk keperluan penelitian dan industri. Adapun fungsi utama dari SEM antara lain dapat digunakan untuk mengetahui informasi-informasi mengenai:

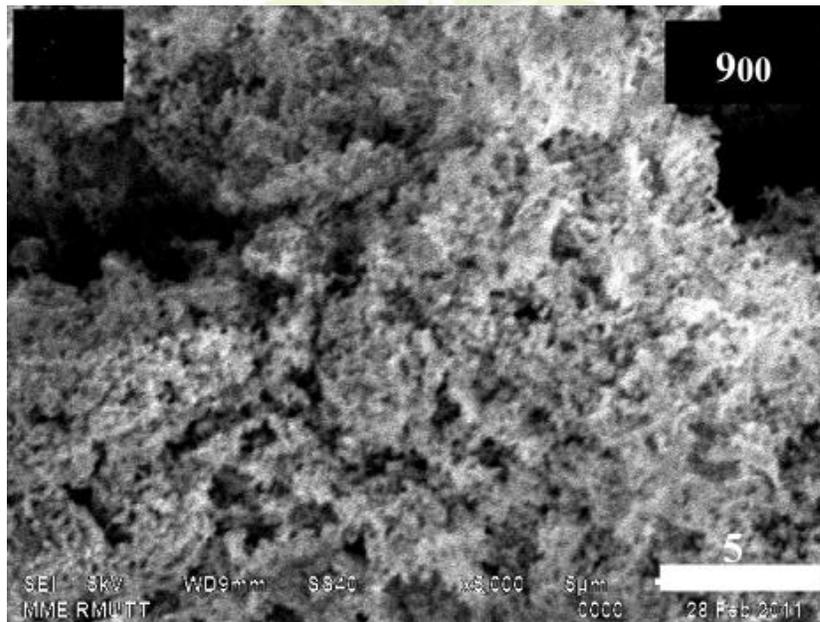
1. Topografi, yaitu ciri-ciri permukaan dan teksturnya (kekerasan, sifat memantulkan cahaya, dan sebagainya).

2. Morfologi, yaitu bentuk dan ukuran dari partikel penyusun objek (kekuatan, cacat pada *Integrated Circuit* (IC) dan chip, dan sebagainya).
3. Komposisi, yaitu data kuantitatif unsur dan senyawa yang terkandung di dalam objek (titik lebur, kereaktifan, kekerasan, dan sebagainya).
4. Informasi kristalografi, yaitu informasi mengenai bagaimana susunan dari butir-butir di dalam objek yang diamati (konduktivitas, sifat elektrik, kekuatan, dan sebagainya).

Electron beam yang dihasilkan oleh sebuah filamen pada *electron gun*. Pada umumnya *electron gun* yang digunakan adalah *tungsten hairpin gun* dengan filamen berupa lilitan tungsten yang berfungsi sebagai katoda. Tegangan diberikan kepada lilitan yang mengakibatkan terjadinya pemanasan. Anoda kemudian akan membentuk gaya yang dapat menarik elektron melaju menuju ke anoda. Kemudian *electron beam* difokuskan ke suatu titik pada permukaan sampel dengan menggunakan dua buah *condenser lens*. *Condenser lens* kedua (atau biasa disebut dengan lensa objektif) memfokuskan *beam* dengan diameter yang sangat kecil, yaitu sekitar 10-20 nm. Hamburan elektron, baik *Secondary Electron (SE)* atau *Back Scattered Electron (BSE)* dari permukaan sampel akan dideteksi oleh detektor dan dimunculkan dalam bentuk gambar pada layar CRT.



Gambar II.17 Prinsip kerja SEM [18]



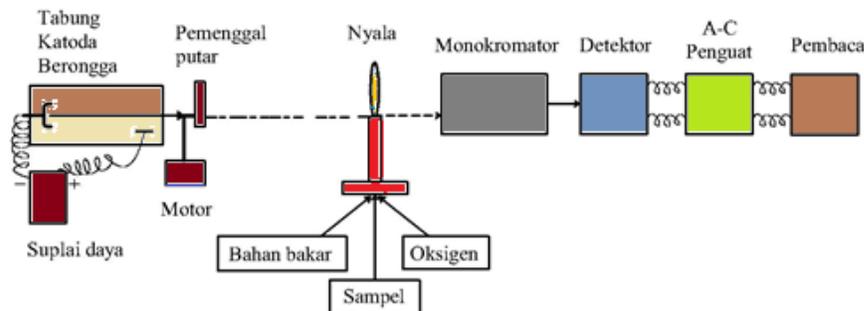
Gambar II.18 Contoh Hasil Karakterisasi SEM-EDX untuk TiO₂ [17]

2.5.4 Spektroskopi Serapan Atom (SSA)

Spektroskopi serapan atom (SSA) merupakan analisis kuantitatif yang didasarkan pada penyerapan radiasi cahaya. SSA digunakan untuk menganalisa unsur logam seperti Fe, Pb, Ti dll. Atom dari suatu unsur akan menyerap energi, sehingga atom tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi. Keadaan ini tidak stabil dan akan kembali ke tingkat dasar dengan melepaskan sebagian atau seluruh tenaga eksitasinya

dalam bentuk radiasi. Frekuensi radiasi yang dipancarkan untuk setiap unsur dan intensitasnya.

Metode SSA berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom, atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unurnya. Misalkan natrium menyerap pada 589 nm, uranium pada 358,5 nm sedangkan kalium pada 766,5 nm. Cahaya pada gelombang ini mempunyai cukup energi untuk mengubah tingkat energi suatu atom. Dengan absorpsi energi, berarti memperoleh lebih banyak energi, suatu atom pada keadaan dasar dinaikkan tingkat energinya ke tingkat eksitasi. Setiap panjang gelombang menghasilkan garis spektrum yang tajam dan dengan intensitas maksimum, yang dikenal dengan garis resonansi. Garis-garis lain yang bukan garis resonansi dapat berupa pita-pita lebar ataupun garis tidak berasal dari eksitasi tingkat dasar yang disebabkan proses atomisasinya. Secara skematis prinsip kerja SSA ditunjukkan pada **Gambar II.19**.



Gambar II.19 Skema prinsip kerja SSA

Apabila cahaya dengan panjang gelombang tertentu dilewatkan pada suatu sel yang mengandung atom-atom bebas yang bersangkutan maka sebagian cahaya tersebut akan diserap dan intensitas penyerapan akan berbanding lurus dengan banyaknya atom bebas logam yang berada pada sel. Hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi diturunkan dari:

Hukum Lambert: bila suatu sumber sinar monokromatik melewati medium transparan, maka intensitas sinar yang diteruskan berkurang dengan bertambahnya ketebalan medium yang mengabsorpsi.

Hukum Beer: Intensitas sinar yang diteruskan berkurang secara eksponensial dengan bertambahnya konsentrasi spesi yang menyerap sinar tersebut.

$$A = -\log \frac{I_o}{I_t} = \epsilon bc \dots\dots\dots(2.4)$$

Dimana:

I_o = intensitas sumber sinar

I_t = intensitas sinar yang diteruskan

ϵ = absorptivitas molar

b = panjang medium

c = konsentrasi atom-atom yang menyerap sinar

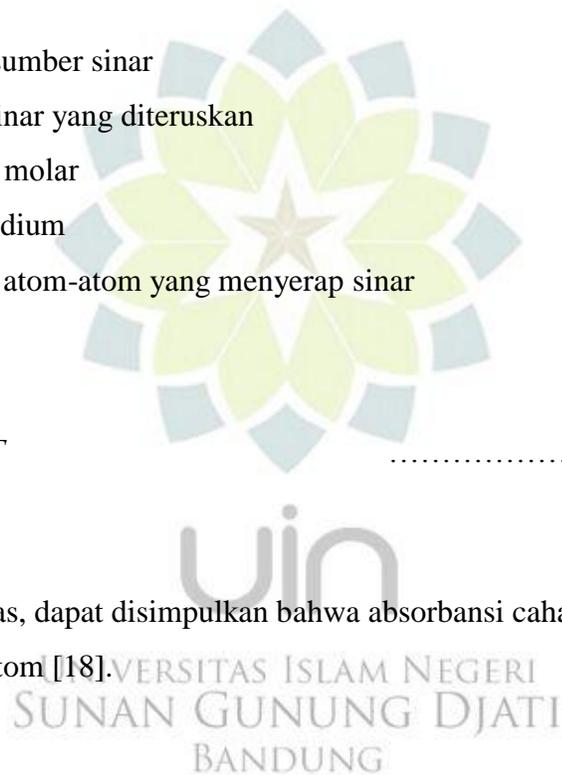
A = absorbansi

Dengan

$$A = -\log \frac{I_o}{I_t} = -\log T \dots\dots\dots(2.5)$$

T = transmittan

Dari persamaan di atas, dapat disimpulkan bahwa absorbansi cahaya berbanding lurus dengan konsentrasi atom [18].





uin

UNIVERSITAS ISLAM NEGERI
SUNAN GUNUNG DJATI
BANDUNG