

Pembuatan Serbuk Mangan Sulfat dari Pelindian Bijih Mangan Kadar Rendah dengan Metode Kristalisasi

Ahmad Royani

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia
Gedung 470 Kawasan Puspiptek - Serpong, Tangerang Selatan, Banten 15314, Indonesia
ahmad.royani@lipi.go.id

Abstrak

Mangan Sulfat adalah bahan baku penting dalam produksi beberapa senyawa mangan di berbagai industri. Oleh karena itu, pembuatan Mangan Sulfat dari bijih mangan kadar rendah untuk produksi senyawa dengan kemurnian yang tinggi menjadi hal yang sangat penting. Untuk membuat serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dengan kemurnian tinggi dari larutan hasil pelindian bijih mangan, maka perlu dilakukan proses kristalisasi. Penelitian ini bertujuan untuk membuat serbuk Mangan Sulfat dari pelindian bijih mangan kadar rendah dengan metode kristalisasi. Kristalisasi dilakukan pada setiap sampel sebanyak 500 mL larutan Mangan Sulfat pada suhu $\pm 98^\circ\text{C}$ dalam berbagai waktu. Kemudian didinginkan pada temperatur kamar $\pm 30^\circ\text{C}$ dan pada media air es $\pm 3^\circ\text{C}$. Analisis kadar mangan sebelum dan sesudah proses kristalisasi dilakukan menggunakan *Atomic Absorption Spectrometer*. Morfologi serbuk produk mangan dikarakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscope* yang dilengkapi dengan *Energy Dispersive Spectrometer*. Hasil kristalisasi sangat efektif untuk menghilangkan unsur pengotor dalam serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Unsur pengotor mengalami penurunan sebesar 99,15% dan 98,96% dalam proses kristalisasi dengan pendinginan di udara dan pendinginan menggunakan air es. Sementara itu, serbuk kristal yang dihasilkan mengandung lebih dari 98% $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dengan unsur pengotor dibawah 2%. Serbuk kristal pada pendinginan udara cenderung memiliki struktur yang lebih teratur dan berukuran relatif lebih kecil dibandingkan dengan struktur dan ukuran kristal pada pendinginan air es.

Kata kunci: bijih mangan, kristalisasi, laju pendinginan, Mangan Sulfat

Abstract

Manganese Sulfate is an important raw material in the production of several manganese compounds in various industries. Therefore, the synthesis of manganese sulfate from low-grade manganese ores for the production of high purity manganese sulfate compounds is very important. For this reason, the crystallization from leaching of manganese ores is carried out. The crystallization was carried out for each sample of 500 mL of manganese sulfate solutions at $\pm 98^\circ\text{C}$ for various times. Then, it's cooled at room temperature $\pm 30^\circ\text{C}$ and in ice water solutions $\pm 3^\circ\text{C}$. The content of manganese before and after crystallization was analyzed using atomic absorption spectrometer. The morphology of powders was characterized using a scanning electron microscope with energy dispersive spectrometer. The results showed the crystallization is very effective for removing impurities in the $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ powders. The impurity elements decreased by 99.15% and 98.96% in the crystallization after cooling at room temperature and in ice water solutions. Meanwhile, the powders contain more than 98% of $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with impurity less than 2%. The crystal of powder at room temperature tends to have a more regular structure and is relatively smaller in size compared to it's in water ice solutions.

Keywords: manganese ore, crystallization, cooling rate, Manganese Sulfate

I. PENDAHULUAN

Mangan merupakan logam non-fero strategis yang digunakan sebagai paduan dalam baja, feromangan, paduan non-fero, sel baterai kering, industri cat, dan bahan kimia lainnya.

Meningkatnya kebutuhan logam mangan dan banyaknya ketersediaan cadangan bahan baku bijih mangan menjadi perhatian penting untuk pengembangan pengolahan bijih mangan tersebut. Di Indonesia, bijih mangan (*pyrolusite*) sebagai mineral berbasis logam mangan dapat ditemukan di

hampir seluruh wilayah Indonesia, mulai dari Provinsi Aceh sampai Papua, dengan jumlah cadangan bervariasi. Cadangan cukup besar berada di daerah Tasikmalaya (Jawa Barat), Sleman (Yogyakarta), Trenggalek (Jawa Timur), Bima (Nusa Tenggara Barat), dan Kalimantan Selatan. Namun, sampai saat ini bijih mangan tersebut belum dimanfaatkan dengan maksimal dan sebagian besar masih diekspor ke luar negeri. Logam mangan murni dihasilkan melalui proses *Electrolytic Manganese Metal* (EMM) dan mangan dioksida melalui proses *Electrolytic Manganese Dioxide* (EMD) sebagai bahan baku pembuatan baterai [1].

Telah dilakukan beberapa proses pelindian dan pengkayaan mangan dari bijih mangan. Mangan dalam bentuk valensi 2 (Mn^{+2}) dapat langsung larut dalam pelindian asam sulfat, tetapi jika bervalensi 4 (Mn^{+4}) tidak larut sehingga membutuhkan agen pereduksi untuk merubahnya menjadi Mn^{+2} [2]. Banyak penelitian menggunakan beberapa agen pereduksi seperti menggunakan gas alam, asam oksalat, metanol, karbohidrat, batu bara, grafit, gas hidrogen, dan lain sebagainya. Hasil dari proses reduksi kemudian dilindi (*leaching*) dengan *reagen* pelindi. Proses *leaching* biasanya menggunakan agen *leaching* seperti SO_2 , FeS_2 , Na_2SO_3 dan dilakukan pada temperatur tinggi [3]. Jiangang, *et al* [1] mempelajari tentang proses *leaching* bijih mangan menggunakan larutan asam sulfat dengan H_2O_2 sebagai agen pelindinya. Studi pelindian mangan secara reduksi dengan menggunakan larutan asam sulfat telah berhasil mengekstrak mangan sebesar 84,61% [3]. Qing-quan, *et al* [3] juga melakukan persiapan pembuatan mangan sulfat dari bijih mangan karbonat kadar rendah menggunakan pelarutan asam sulfat. Dari hasil-hasil penelitian tersebut, masih ditemukan unsur-unsur pengotor dalam larutan mangan yang dihasilkan. Oleh karena itu, perlu dilakukan langkah proses pemurnian larutan mangan sebelum digunakan dalam proses selanjutnya.

Tujuan penelitian ini adalah untuk membuat serbuk $MnSO_4 \cdot H_2O$ dari larutan hasil pelindian bijih mangan kadar rendah melalui proses kristalisasi untuk mendapatkan serbuk dengan pengotor yang rendah. Proses pemurnian larutan mangan umumnya dilakukan melalui proses elektrolisis. Penelitian ini melakukan proses pemurnian larutan mangan dengan metode kristalisasi. Terdapat tiga

metode proses kristalisasi larutan mangan sulfat, yaitu *sulfuric acid salting-out method*, metode pemanasan dalam *autoclave* (*autoclave heating method*), dan penguapan (*evaporation method*). Metode *salting-out* membutuhkan asam sulfat dalam jumlah besar dan limbah asam sulit didaur ulang [4]. Sebaliknya, metode pemanasan *autoclave* penggunaannya dibatasi oleh persyaratan peralatan rumit dan mahal [5]. Alat *autoclave* dioperasikan dalam tekanan dan suhu tinggi [5], [6]. Oleh karena itu, metode evaporasi dipilih dalam penelitian ini untuk pembuatan serbuk kristal mangan sulfat hasil pelindian. Metode evaporasi memiliki keunggulan dalam pengoperasian yang simpel dan sederhana [7]. Prinsip evaporasi didasarkan pada kelarutan terbatas pada suhu tertentu. Pada proses evaporasi, logam-logam yang memiliki nilai kelarutan lebih rendah akan lebih mudah membentuk padatan kristal [8]. Pembentukan struktur yang sangat teratur pada proses kristalisasi menyebabkan molekul lain tidak masuk ke dalam kisi kristal, sehingga diperoleh produk padat dengan kemurnian tinggi. Di sisi lain, permintaan untuk kualitas produk yang konsisten (kemurnian, ukuran kristal, dll.) semakin meningkat, sehingga menciptakan minat besar dalam penelitian kristalisasi.

II. METODE PENELITIAN

Bahan baku yang digunakan pada penelitian ini adalah bijih mangan yang berasal dari Trenggalek, Jawa Timur. Komposisi bijih mangan dianalisa menggunakan *X-Ray Fluorescence* (XRF) seperti ditunjukkan pada Tabel 1. Metode yang digunakan adalah metode eksperimen meliputi tahapan preparasi, reduksi, pelindian, dan kristalisasi. Sampel bijih mangan terlebih dahulu dicuci dan dikeringkan dalam *muffle furnace*. Kemudian dilakukan preparasi dengan cara digerus dan disaring untuk mendapatkan ukuran partikel yang diinginkan (-100 mesh). Setelah itu dilakukan proses reduksi pada temperatur 800°C dengan arang tempurung kelapa sebagai reduktornya. Hasil proses reduksi kemudian dilindi dengan menggunakan asam sulfat. Filtrat hasil pelindian kemudian dikristalisasi pada temperatur $\pm 98^\circ C$ dengan kondisi seperti pada Tabel 2 dan kemudian didinginkan pada temperatur kamar ($\pm 30^\circ C$) dan air es ($\pm 3^\circ C$).

Tabel 1. Komposisi kimia bijih mangan dengan XRF [3]

Formula	MnO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	P ₂ O ₅	TiO ₂	K ₂ O
% Berat	55,60	12,19	11,88	6,75	6,02	2,57	1,58	0,94	0,67	0,54	0,47

Tabel 2. Kondisi percobaan pembentukan serbuk Mangan Sulfat

Kode Sampel	Vol. Filtart MnSO_4	Temp. Kristalisasi ($^{\circ}\text{C}$)	Waktu Proses (Jam)	Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	Media
A.1	500 ml	± 98	3	± 30	Udara Bebas
A.2	500 ml		4		
A.3	500 ml		5		
A.4	500 ml		6		
B.1	500 ml	± 98	3	± 3	Air Es
B.2	500 ml		4		
B.3	500 ml		5		
B.4	500 ml		6		

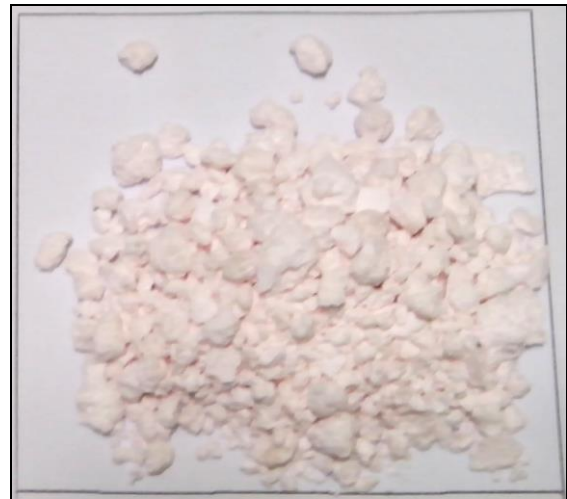
Analisis kadar mangan sebelum dan sesudah proses kristalisasi dilakukan menggunakan AAS (*Atomic Absorption Spectrometer*). Morfologi serbuk produk mangan dikarakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM JEOL JSM-6390A) yang dilengkapi dengan *Energy Dispersive Spectrometer* (EDS).

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil komposisi kimia larutan pelindian dan serbuk Mangan Sulfat dari proses kristalisasi ditabulasikan dalam Tabel 3. Terlihat bahwa kristalisasi dapat menurunkan unsur-unsur pengotor sehingga produk menjadi lebih bersih. Kristalisasi sangat efektif untuk menghilangkan unsur besi sebagai unsur pengotor utama dalam bijih mangan. Penurunan kandungan pengotor besi terjadi secara signifikan pada pendinginan udara maupun pendinginan menggunakan media air es. Nilai penurunan unsur pengotor besi pada pendingina udara dan media air es masing-masing sebesar 99,15 % dan 98,96 %. Hasil penelitian ini serupa dengan hasil penelitian pembuatan produk MnSO_4 dari bijih mangan karbonat kadar rendah di negara Cina [4]. Qing-quan, *et al* [4] melaporkan produk hasil kristalisasi dari penelitiannya mengandung 98% $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dengan kadar Fe kurang dari 0,004% dan unsur pengotor lainnya dibawah 1,5%.

Tabel 3. Komposisi kimia hasil proses kristalisasi

Media/Komponen	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fe	Pengotor lainnya
Larutan awal	92,62	1,54	5,82
Udara	98,52	0,013	1,46
Es	98,37	0,016	1,61

**Gambar 1. Serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pendinginan udara)**

Hasil serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dari proses kristalisasi dan pendinginan pada suhu ruang disajikan dalam Gambar 1 dengan berat serbuk ditabulasikan dalam Tabel 4. Warna merah muda dalam foto pada Gambar 1 yang menunjukkan senyawa Mangan Sulfat Monohidrat terlihat sangat jelas. Berdasarkan data dalam Tabel 4, terlihat bahwa semakin lama proses kristalisasi maka serbuk kristal diperoleh semakin banyak. Hal ini disebabkan karena transformasi dari proses nukleasi menjadi kristal memiliki waktu yang lebih lama sehingga menghasilkan banyak kristal. Perpindahan massa (*mass transfer*) dari suatu zat terlarut (*solute*) dari cairan larutan ke fase kristal padat akan semakin banyak dengan lamanya waktu kristalisasi [9].

Tabel 4. Berat serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pendinginan udara

Kode Sampel	Vol. Awal Larutan	Vol. Akhir Larutan	Suhu Kristalisasi	Waktu Proses	Suhu Pendinginan	Berat Kristal
A.1	500 ml	300 ml	98 $^{\circ}\text{C}$	3 Jam	30 $^{\circ}\text{C}$	5,13 gr
A.2	500 ml	250 ml	98 $^{\circ}\text{C}$	4 Jam	30 $^{\circ}\text{C}$	8,74 gr
A.3	500 ml	200 ml	98 $^{\circ}\text{C}$	5 Jam	30 $^{\circ}\text{C}$	30,55 gr
A.4	500 ml	150 ml	98 $^{\circ}\text{C}$	6 Jam	30 $^{\circ}\text{C}$	75,66 gr

Hasil serupa diperoleh pada proses kristalisasi larutan Mangan Sulfat yang kemudian didinginkan pada media air es. Foto serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dari proses kristalisasi dan pendinginan dalam media air es diperlihatkan dalam Gambar 2. Warna merah muda terlihat lebih gelap jika dibandingkan dengan serbuk pada Gambar 1. Perbedaan warna terjadi karena banyaknya unsur pengotor dalam serbuk hasil pendinginan menggunakan media es lebih banyak sebagaimana hasil pengujian komposisi kimia di dalam Tabel 3. Banyaknya unsur pengotor dapat mempengaruhi kualitas dan penampilan produk hasil kristalisasi [10].



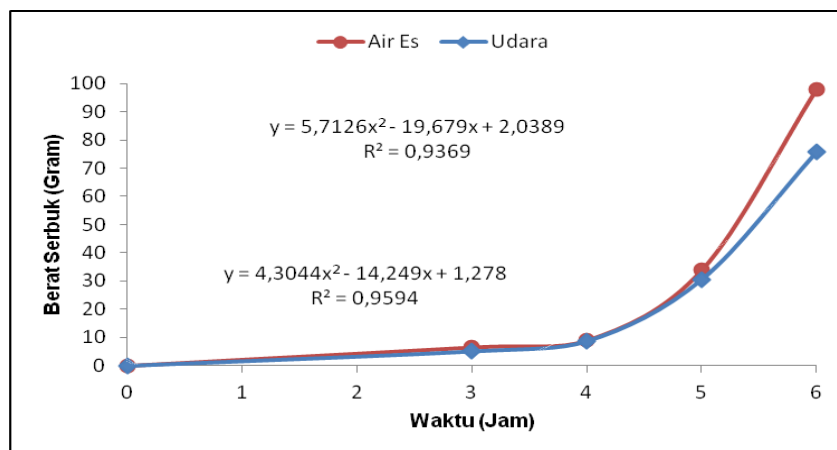
Gambar 2. Serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pendinginan media es)

Pendinginan yang cepat mempengaruhi berat kristal yang diperoleh dari proses kristalisasi larutan mangan sulfat. Hasil serbuk dengan pendinginan media es pada berbagai waktu proses disajikan dalam Tabel 5. Berat kristal yang diperoleh dari larutan Mangan Sulfat pada pendinginan cepat lebih besar dari proses pendinginan di udara. Pendinginan ekstra cepat meningkatkan pertumbuhan inti kristal dalam larutan dan meningkatkan pertumbuhan kristal baru [9]. Dalam pendinginan ekstra cepat dapat mendorong terjadinya lebih banyak pusat kristalisasi, yang mengarah pada munculnya Kristal-kristal baru. Namun, pendinginan cepat juga menyebabkan adanya pengotor yang terperangkap di antara kristal-kristal yang terbentuk. Hasil komposisi dalam Tabel 2 mengkonfirmasi bahwa pengotor dalam serbuk pada pendinginan menggunakan media air es lebih banyak dibandingkan pada serbuk hasil pendinginan udara. Perbedaan warna secara visual pada serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dalam Gambar 1 dan Gambar 2 juga memperkuat pengaruh kecepatan pendinginan terhadap tingkat kemurnian produk.

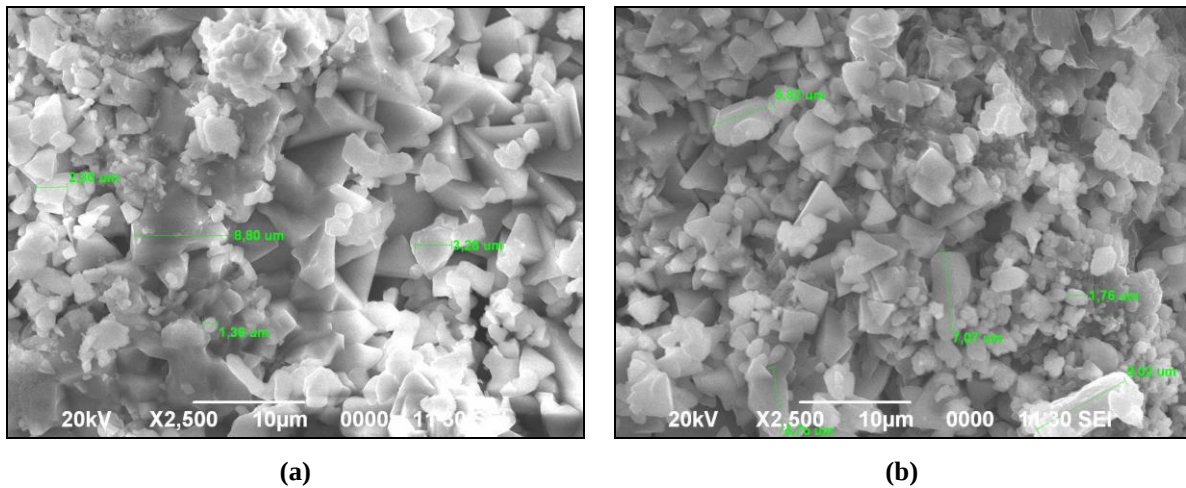
Hasil dalam analisis kajian waktu proses kristalisasi pada kedua media pendingin memperlihatkan adanya hubungan *polynomial* terhadap kristal yang dihasilkan. Grafik korelasi waktu proses terhadap berat kristal yang dihasilkan pada kedua media yang berbeda dapat dilihat pada Gambar 3.

Tabel 5. Berat serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pendinginan media air es

Kode Sampel	Vol. Awal Larutan	Vol. Akhir Larutan	Suhu Kristalisasi	Waktu Proses	Suhu Pendinginan	Berat Kristal
B.1	500 ml	300 ml	98 °C	3 Jam	3 °C	6,53 gr
B.2	500 ml	250 ml	98 °C	4 Jam	3 °C	8,96 gr
B.3	500 ml	200 ml	98 °C	5 Jam	3 °C	33,87 gr
B.4	500 ml	150 ml	98 °C	6 Jam	3 °C	97,89 gr



Gambar 3. Grafik korelasi waktu proses dan berat kristal



Gambar 4. Foto SEM serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: (a) pendinginan udara, (b) pendinginan media air es

Lamanya waktu kristalisasi dapat mempengaruhi banyaknya serbuk kristal yang terbentuk. Hal ini karena pertumbuhan kristal tergantung pada tercapainya kondisi supersaturasi suatu larutan, yaitu kondisi dimana konsentrasi padatan (*solute*) dalam suatu larutan melebihi konsentrasi jenuh larutan tersebut. Ketika suatu cairan mendekati titik jenuh, molekul-molekul cenderung membentuk inti kristal baru (nukleasi). Molekul dalam wujud cair mengatur diri kembali dan membentuk klaster yang stabil dan membentuk matriks kristal. Pertumbuhan kristal terus terjadi sampai keadaan lewat jenuh dan mendekati sistem keseimbangan fasa baru yang tergantung pada suhu dan komposisi larutan [11]. Setelah kesetimbangan telah dicapai, perubahan masih mungkin terjadi dalam struktur kristal selama masa penyimpanan [12].

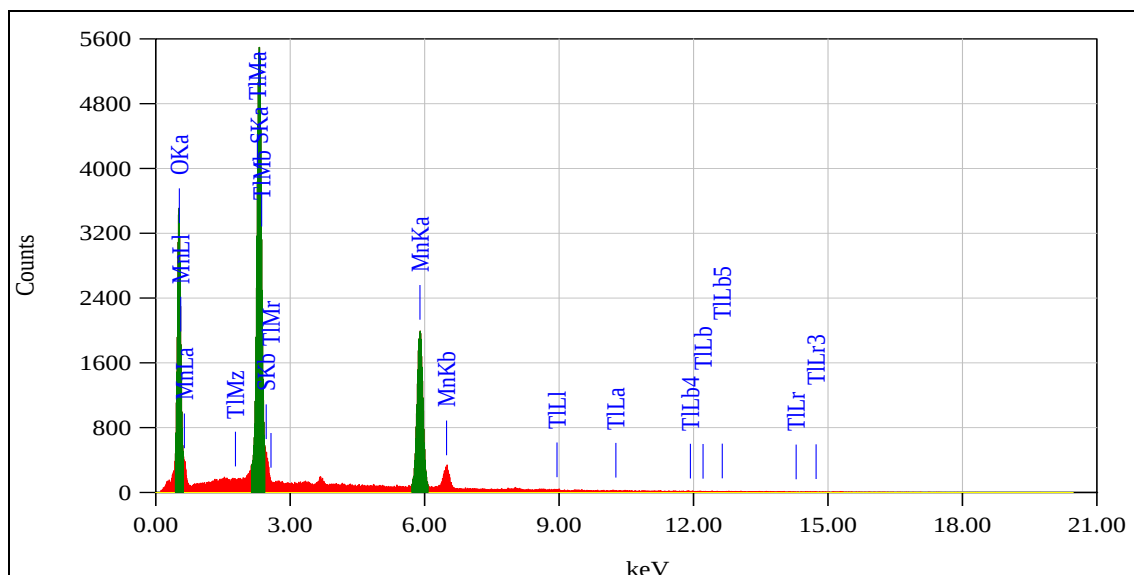
Foto SEM dalam Gambar 4 menunjukkan morfologi kristal yang terbentuk dari proses kristalisasi dengan pendinginan udara (a) dan media air es (b). Menurut Hartel [12], teori kristal tumbuh tidak sempurna, jika kecepatan pertumbuhannya terlalu cepat. Molekul tidak punya waktu untuk mengisi ruang pada permukaan kristal (dalam kisi kristal). Molekul-molekul dengan cepat menggabungkan pada posisi acak, membuat permukaan kristal kasar. Dalam penelitian ini, kristal tumbuh sangat lambat untuk pendinginan diudara dan sebaliknya pertumbuhan kristal sangat cepat pada pendinginan menggunakan air es karena penurunan suhu yang tajam. Terlihat jelas bahwa ukuran kristal pada pendinginan menggunakan media air es lebih besar daripada ukuran kristal hasil pendinginan di udara.

Hasil EDS serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pada pendinginan di udara dan di media air es di tampilkan dalam Gambar 5 dan Gambar 6 dengan

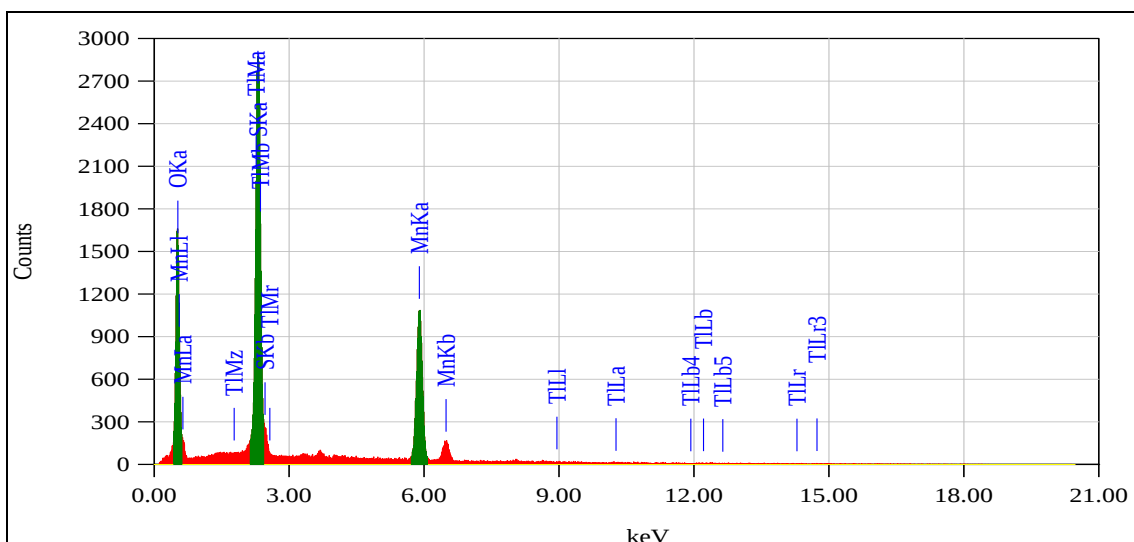
unsur-unsur penyusun di dalam Tabel 6. Dapat diduga, bahwa tidak hanya kecepatan pendinginan yang dapat memengaruhi bentuk kristal. Unsur pengotor di dalam larutan seperti besi dapat terperangkap pada permukaan kristal sehingga mempengaruhi morfologi bentuk kristal. Menurut Chenli, *et al* [13], kotoran yang teradsorpsi pada permukaan kristal mencegah kelancaran pertumbuhan lapisan kristal baru. Jika pertumbuhan kristal terhambat oleh pengotor, maka bentuk kristal menjadi tidak teratur. Hasil foto SEM pada Gambar 5, memperlihatkan bentuk morfologi permukaan serbuk pada pendingin udara lebih tersusun rapih dibandingkan dengan bentuk morfologi hasil pendinginan menggunakan media air es. Setiap jenis partikel yang teradsorpsi pada permukaan kristal berpotensi sebagai pusat nukleasi [14]. Selain itu, laju pendinginan yang cepat umumnya mengarah ke pembentukan nukleasi yang tidak homogen daripada pendinginan yang lambat.

Tabel 6. Komposisi serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ berdasarkan EDS

Media pendingin	Udara bebas		Media air es	
Elemen	Mass (%)	Atom (%)	Mass (%)	Atom (%)
O	34,28	63,19	35,76	65,02
S	19,63	18,05	18,94	17,18
Mn	30,83	16,55	29,30	15,51
Lainnya	15,27	2,20	16,01	2,28



Gambar 5. Hasil EDS serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dengan pendinginan udara bebas



Gambar 6. Hasil EDS serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dengan pendinginan air es

Dari data-data penelitian menunjukkan bahwa proses kristalisasi dapat menghasilkan serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dengan kemurnian di atas 98%. Pembentukan struktur yang sangat teratur pada proses kristalisasi menyebabkan molekul lain sebagai pengotor tidak masuk ke dalam kisi kristal, sehingga diperoleh produk padat dengan kemurnian tinggi. Pada kristalisasi dengan pendinginan udara menghasilkan serbuk mangan sulfat lebih banyak jika dibandingkan pada pendinginan menggunakan media air es karena waktu pembentukan lebih lama.

menghilangkan unsur pengotor. Unsur pengotor utama berupa besi mengalami penurunan sebesar 99,15% dalam proses kristalisasi dengan pendinginan di udara dan 98,96% pendinginan menggunakan air es. Sementara itu, serbuk kristal yang dihasilkan mengandung lebih dari 98% $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dengan unsur pengotor dibawah 2%. Serbuk kristal pada pendinginan udara cenderung memiliki struktur yang lebih teratur dan berukuran relatif lebih kecil dibandingkan dengan struktur dan ukuran kristal pada pendinginan air es.

IV. KESIMPULAN

Serbuk $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ telah berhasil diperoleh dari larutan hasil pelindian bijih mangan kadar rendah melalui proses kristalisasi. Berdasarkan hasil yang diperoleh, kristalisasi sangat efektif untuk

REFERENSI

- [1] F. Jiangang, H. Zhangxing, W. Hui, L. Wei, and G. Chao, "Preparation of Chemical Manganese Dioxide from Manganese Sulfate", *Mining Science*

- and Technology, vol. 20 no. 6, pp. 0877–0881, 2011.
- [2] L. Qing-quan, G. Guo-hua, W. Hui, W. Chong-qing, L. You-cai, Z. Ren-feng, and F. Jian-gang, “Separation of Manganese from Calcium and Magnesium in Sulfate Solutions via Carbonate Precipitation”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 26, pp. 1118–1125, 2016.
 - [3] A. Royani, R. Subagja, and A. Manaf, “Studi Pelindian Mangan Secara Reduksi dengan Menggunakan Larutan Asam Sulfat”, *Jurnal Riset Teknologi Industri*, vol. 11 no. 1, pp. 1-9, 2017.
 - [4] L. Qing-quan, G. Guo-hua, W. Hui, Z. Ren-feng, L. You-cai, and F. Jian-gang, “Preparation of Manganese Sulfate from Low-Grade Manganese Carbonate Ores by Sulfuric Acid Leaching”, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 23 no. 5, 2016.
 - [5] M. Shamsi and F. Ehsan, “Inorganic Processes to Separating of Mineral Solution and Producing of Leaching Agents”, in *2nd Intl' Conference on Advances in Engineering Sciences and Applied Mathematics (ICAESAM'2014)*, Istanbul, pp.39-42, May 4-5, 2014.
 - [6] M. D. Vasileios, C. S. James, and C. Charalambos, “Curing Pressure Influence of Out-of-Autoclave Processing on Structural Composites for Commercial Aviation”, *Hindawi Publishing Corporation Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2013, pp. 1-14, 2013.
 - [7] A. Konig and D. Weckesser, “Membrane based Evaporation Crystallization”, in *Proceedings of the 16th Int. Symp. on Industrial Crystallization ISIC 2005*, pp. 1171-1176, September 11-14, 2005.
 - [8] B. Elena and K. Nikolai, *Crystallization and Material Science of Modern Artificial and Natural Crystals*, Croatia: Published by InTech, pp.23-48, 2012.
 - [9] S. P. Pisponen, A. H. Mootse, V. P. Sats, and A. Karus, “Effect of Cooling Rates and Low Crystallization Temperatures on Morphology of Lactose Crystals Obtained from Ricotta Cheese Whey”, *Agronomy Research*, vol. 12 no.3, pp. 787–792, 2014.
 - [10] L. Vijaya and P. Sagunthala, “Crystal Growth and Characterization of Semi-Organic Manganese (II) Sulphate and L-Lysine Doped Manganese (II) Sulphate Crystals by Solution Growth Method”, in *UGC Sponsored National Seminar on Emerging Trends in Plasma Technology and Its Applications (ETPTA-2014)*, India, pp. 35-40, 20-21 August 2014.
 - [11] Y. Cao, V. Kariwala, and K. N. Zoltan, “Parameter Estimation for Crystallization Processes using Taylor Method”, in *8th IFAC Symposium on Advanced Control of Chemical Processes The International Federation of Automatic Control*, Singapore, pp. 880-885, July 10-13, 2012.
 - [12] R. W. Hartel, *Crystallization in Foods*. USA: Aspen Publishers, 2001.
 - [13] Z. Chenli, F. Lian, and M. A. Laijun, “A Novel Method to Remove Ca^{2+} and Mg^{2+} Impurities from Manganese Sulfate Solution”, in *5th International Conference on Measurement, Instrumentation and Automation (ICMIA)*, pp. 105-109, 2016.
 - [14] B. K. John, K. Hillary, and D. L. Joseph, “Optimization of Process Parameters in The Batch Crystallization of Sodium Chloride from Brine by The Taguchi Method”, *International Journal of Scientific & Technology Research*, vol. 6 no. 8, pp. 160-165, 2017.

