

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini membahas tentang ekstraksi $MgCO_3$ dengan kalsinasi limbah *brine water* hasil pengolahan litium dengan adsorpsi menggunakan adsorben LMO. Penelitian menggunakan proses kalsinasi untuk menentukan temperatur dan waktu terbaik menghasilkan $MgCO_3$.

4.1 Karakterisasi Sampel Awal

Sampel yang digunakan adalah limbah *brine water* hasil pengolahan litium dengan adsorben LMO. Sampel yang dikarakterisasi merupakan sampel yang telah dilakukan penghilangan air dan reduksi ukuran. Ukuran sampel yang dikarakterisasi yaitu 60 *mesh*.

4.1.1 Karakterisasi XRF

Analisis menggunakan XRF menunjukkan beberapa logam yang terkandung seperti Mg, K, Br, Rb, Sr, Sn, Ba, Na, Ca, Zr dan Cd. Selain logam, analisis XRF juga menunjukkan beberapa unsur lain seperti Si, Cl dan S. Unsur yang mendominasi berdasarkan karakterisasi XRF pada limbah *brine water* yaitu Mg, Ca dan Sr dengan kadar masing-masing 7,63%, 5,8% dan 30%. Hasil Karakterisasi awal limbah *brine water* menggunakan XRF dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Karakterisasi Awal XRF Limbah *Brine Water*

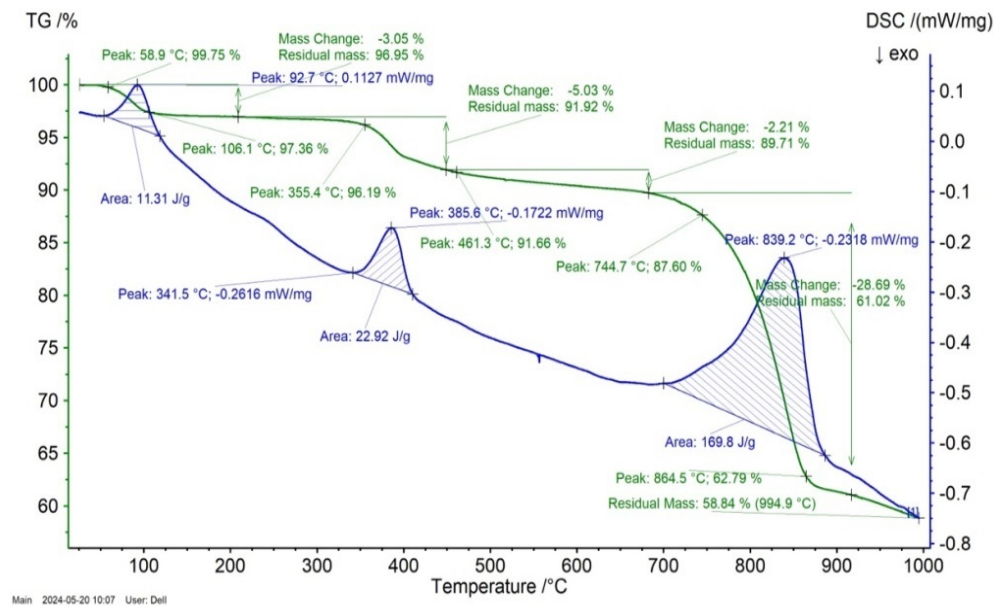
Unsur	Kadar (%)	Unsur	Kadar (%)
Ca	30	K	0,14
Mg	7,63	Ba	0,105
Sr	5,8	S	0,0868
Na	5,03	Br	0,0154
Cl	2,25	Sn	0,0155
Si	1,63	Rb	0,0037
Zr	1,17	Cd	0,0013

4.1.2 Karakterisasi DTA-TGA

Hasil karakterisasi *thermal* DTA-TGA menunjukkan bahwa limbah *brine water* mengalami proses peruraian secara tiga tahap atau *multi-stage decomposition*. Pada tahap pertama terjadi penguapan air yang berlangsung pada temperatur 60-100°C. Selanjutnya, pada tahap kedua terjadi proses dekomposisi $MgCO_3$ menjadi MgO pada temperatur 355-744°C. Pada pada tahap terakhir terjadi dekomposisi $CaCO_3$ menjadi CaO yang terjadi pada temperatur 750-900°C.

Selanjutnya pada kurva berwarna biru terlihat limbah *brine water* mengalami pelepasan air pada temperatur 60-100°C yang ditunjukkan dengan adanya kenaikan kurva atau dengan kata lain sampel menyerap kalor atau bersifat endotermal. Selanjutnya, pada tahap kedua terjadi penyerapan kalor 355°C yaitu terjadi reaksi dekomposisi $MgCO_3$ menjadi MgO . Pada kenaikan

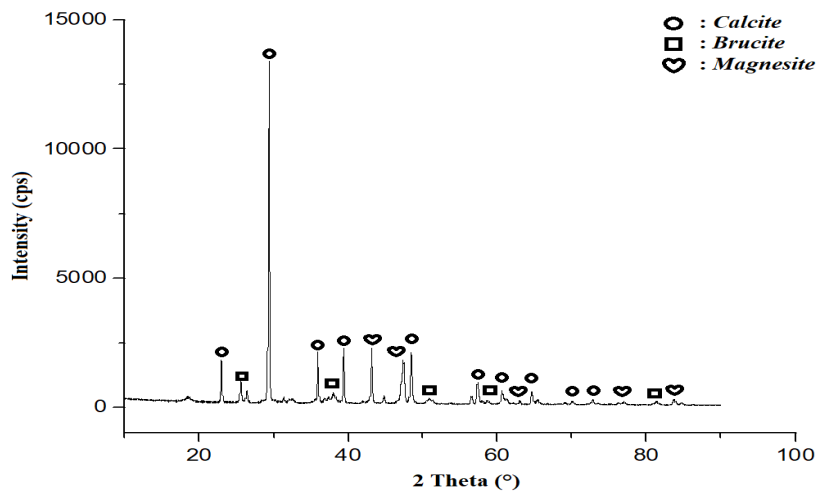
kurva terakhir terjadi pada temperatur 744°C yaitu terjadi reaksi dekomposisi CaCO_3 menjadi CaO . Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 4.1 yang menunjukkan hasil karakterisasi DTA-TGA limbah *brine water*.



Gambar 4.1 Karakterisasi DTA-TGA Limbah *Brine Water*

4.1.3 Karakterisasi XRD

Berdasarkan hasil karakterisasi XRD yang diolah menggunakan *software High Score Plus* dan *Originlab Pro* seperti yang ditunjukkan Gambar 4.2, bahwa terdapat tiga fasa utama yang terkandung pada sampel yaitu *calcite* (CaCO_3) sebesar 95,9%, *brucite* (Mg(OH)_2) 2,9% dan *magnesite* (MgCO_3) 1,2%.



Gambar 4.2 Karakterisasi XRD Limbah *Brine Water*

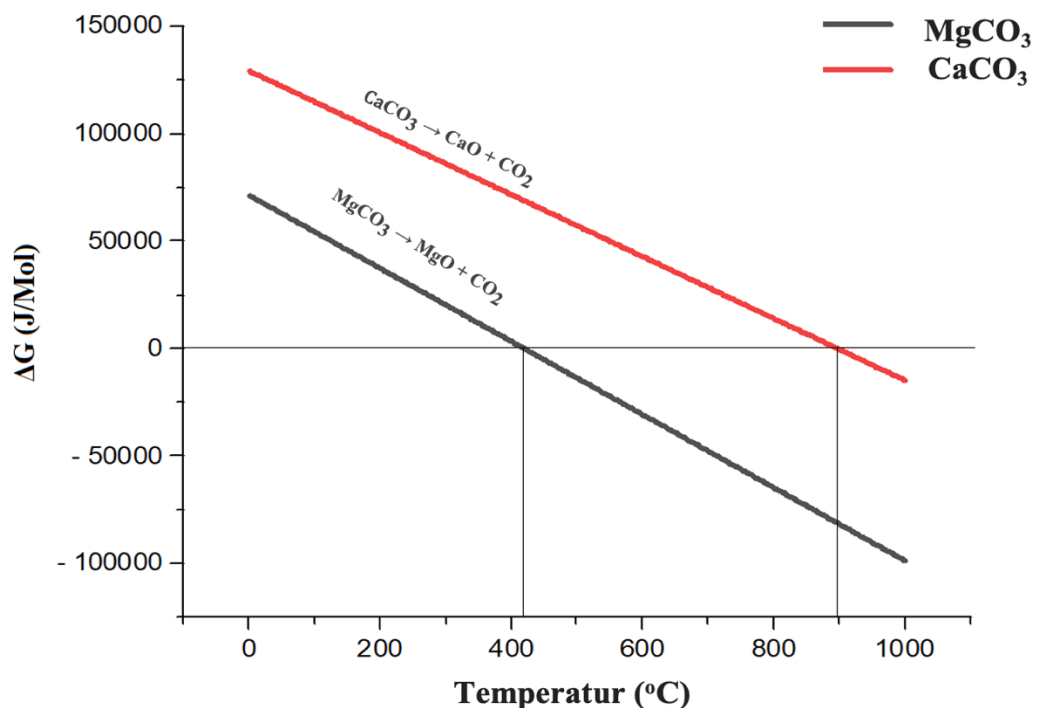
4.2 Pengaruh Temperatur dan Waktu Kalsinasi Parsial

Hubungan antara entalpi dan entropi berkaitan dengan Energi Bebas Gibbs (ΔG). Energi Bebas Gibbs adalah suatu fungsi termodinamika yang menjelaskan hubungan antara entalpi, entropi, dan temperatur dari suatu sistem. Dalam penelitian ini menentukan nilai ΔG merupakan tahapan awal untuk melihat reaksi dapat terjadi secara spontan ($\Delta G < 0$) dimulai dari temperatur berapa. Reaksi dekomposisi dari $MgCO_3$ dan $CaCO_3$ merupakan reaksi yang dilakukan perhitungan untuk mengetahui rentang dimana $MgCO_3$ bereaksi sedangkan $CaCO_3$ belum bereaksi. Menghitung ΔG diawali dengan menghitung entalpi (ΔH) yang dilanjutkan dengan menghitung entropi (ΔS). Adapun persamaan ΔG ditunjukkan dengan persamaan sebagai berikut:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots\dots\dots(4.1)$$

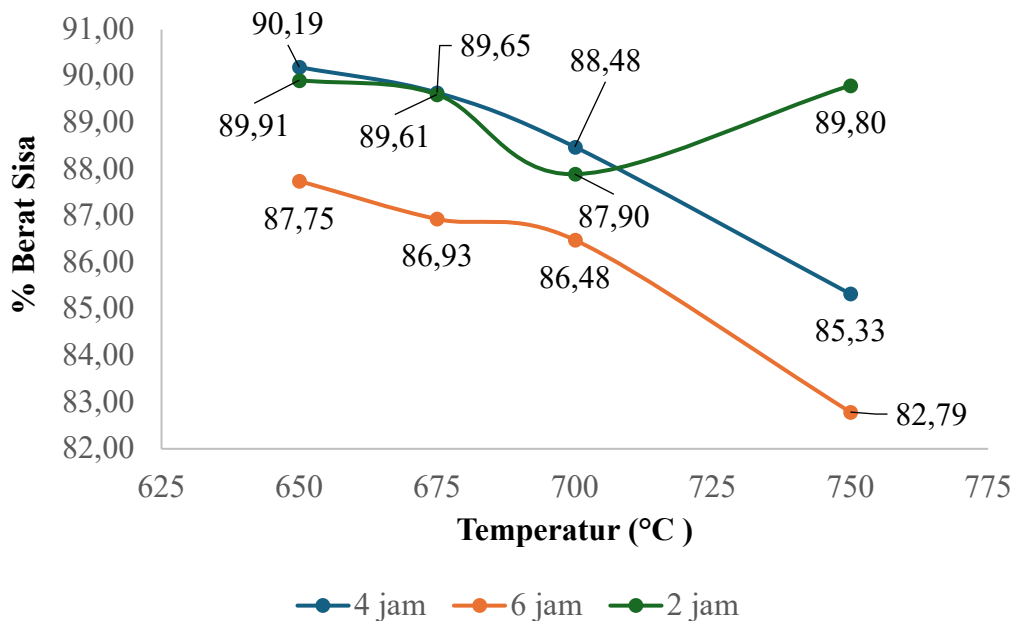
Berdasarkan perhitungan perubahan energi bebas gibbs (ΔG°) pada dekomposisi

dari MgCO_3 dimulai dari temperatur 420°C dengan nilai -40 J/mol sedangkan untuk CaCO_3 dimulai dari temperatur 898°C dengan nilai -80 J/mol. Berdasarkan perhitungan ΔG° rentang temperatur 420-898°C merupakan dimana akan dilakukan variasi pada temperatur kalsinasi pada penelitian ini.



Gambar 4.3 Nilai ΔG° Reaksi Dekomposisi MgCO_3 dan CaCO_3

Dengan melihat karakterisasi DTA-TGA dan Nilai ΔG° maka pada penelitian ini dilakukan percobaan kalsinasi magnesium karbonat dengan kalsinasi parsial. Pada penelitian ini proses kalsinasi diharapkan akan mengubah senyawa magnesium dalam sampel limbah *brine water* dari karbonat menjadi oksida, sedangkan untuk senyawa kalsium tidak terjadi proses dekomposisi. Pada penelitian ini variasi temperatur kalsinasi dimulai dari temperatur 650°C, 675°C, 700°C dan 750°C dengan waktu lamanya kalsinasi 2 jam, 4 jam dan 6 jam .

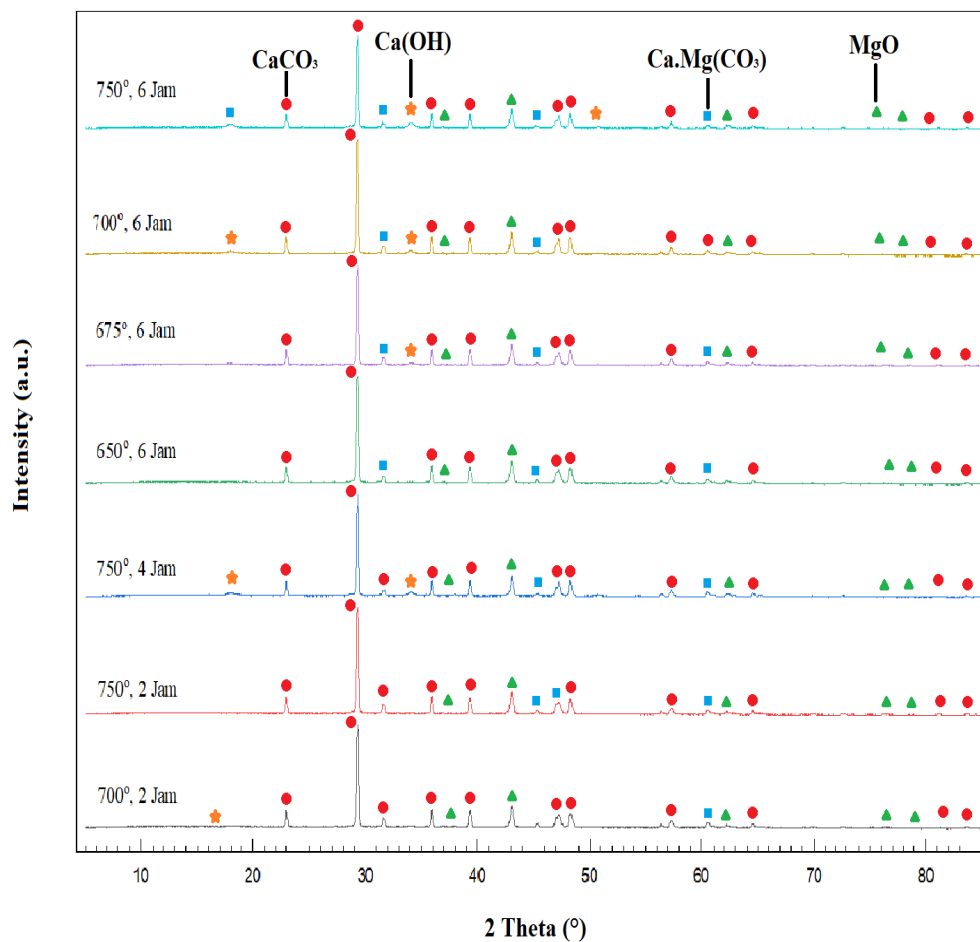


Gambar 4.4 Grafik Persen Berat Terbaik Hasil Kalsinasi

Berdasarkan gambar 4.4 diketahui bahwa temperatur proses kalsinasi lebih berperan terhadap %berat sisa jika dibandingkan dengan waktu proses kalsinasi. Berdasarkan penelitian sebelumnya yang dilakukan Sulistiyono tahun 2013 semakin tinggi dan lama temperatur maka %berat sisa semakin rendah, hal tersebut sesuai dengan hasil kalsinasi pada penelitian ini akan tetapi ada perbedaan pada temperatur 700°C;2 jam %berat sisa hasil tersebut lebih rendah dibandingkan dengan 750°C;2 jam maka dari itu pada sampel tersebut memerlukan karakterisasi lebih lanjut. Berdasarkan penelitian Yunanti M. D. (2019) dekomposisi magnetit terjadi pada rentang temperatur 402°C -750°C.

Berdasarkan Gambar 4.4 hasil persen berat sisa terbaik terdapat pada setiap variasi temperatur 750°C dan waktu 6 jam maka seluruh sampel tersebut diperlukan pengamatan lebih lanjut dengan analisis XRD untuk melihat fasa apa saja yang

terbentuk dan dilakukan pengamatan lebih lanjut pada sampel dengan temperatur 700°C dan waktu 2 jam dikarenakan persen berat sisa yang cukup rendah yaitu 87,9% jika dibandingkan dengan variasi yang lain.

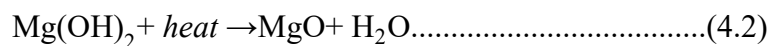


Gambar 4.5 Karakterisasi XRD pada sampel 700°C,2 jam; 750°C,2 jam; 750°C,4jam; 650°C,6 jam; 675°C,6 jam; 700°C,6 jam dan 750°C,6 jam

Hasil karakterisasi XRD pada sampel 700°C,2 jam; 750°C,2 jam; 750°C,4jam; 650°C,6 jam; 675°C,6 jam; 700°C,6 jam dan 750°C,6 jam dapat dilihat pada Gambar 4.5. Analisis XRD dimulai dengan sudut 2θ sebesar 5-85°.

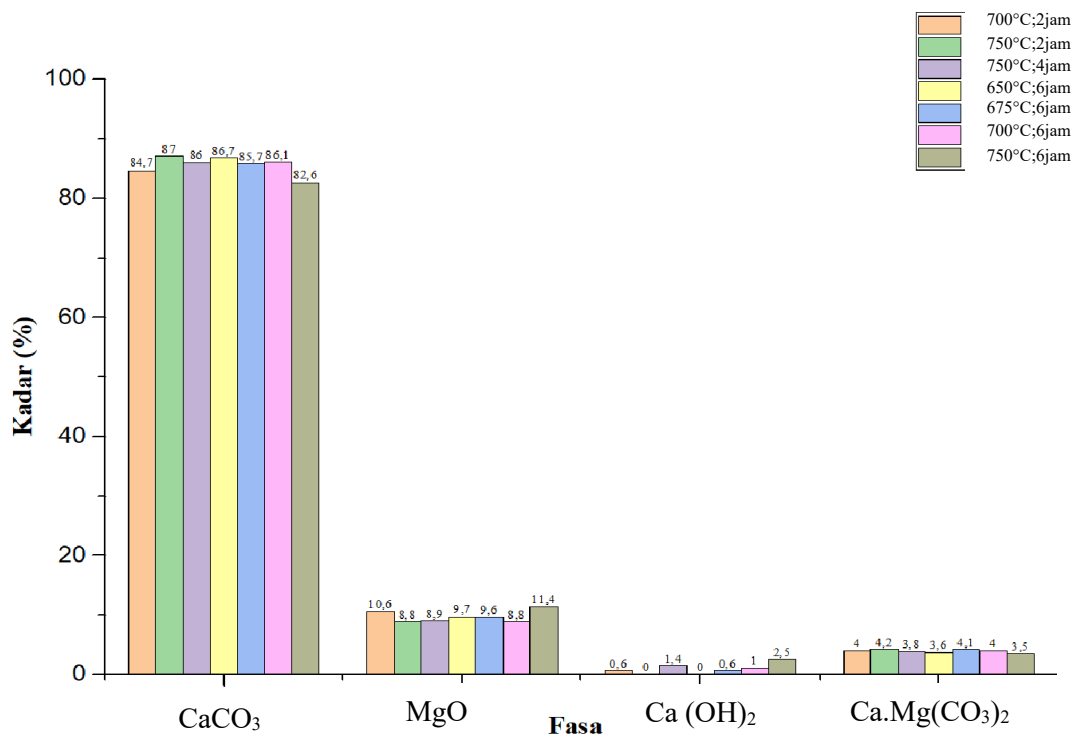
Berdasarkan hasil analisis XRD yang sudah diolah menunjukkan bahwa terjadi transformasi fasa dari MgCO_3 menjadi MgO seperti yang ditunjukkan reaksi (3.1) berhasil dilakukan. Selain fasa MgO terdapat pula beberapa fasa Ca(OH)_2 dan fasa $\text{Mg.Ca(CO}_3)_2$ yang terbentuk. Berdasarkan hasil analisis XRD proses kalsinasi sudah dapat dikatakan parsial, karena pada hasil XRD tidak memperlihatkan CaO yang terbentuk dan temperatur 748°C merupakan temperatur dekomposisi CaCO_3 menjadi CaO . Berdasarkan karakterisasi DTA-TGA pada Gambar 4.1 limbah *brine water* akan mengalami kehilangan massa berat ketika sudah berada pada rentang temperatur 748°C - 1000°C . Hal tersebut terjadi karena pada limbah *brine water* terkandung 95% CaCO_3 . Berdasarkan penelitian Sulistiyono E tahun (2022) tentang perubahan fasa pada proses kalsinasi dolomit, peak CaO mulai terlihat pada temperatur 725°C .

Selain menghasilkan MgO kalsinasi pada sampel limbah *brine water* menghasilkan fasa Ca(OH)_2 . Pembentukan Ca(OH)_2 dalam kalsinasi dikarenakan ada reaksi antara CaO yang higroskopis dengan uap air membentuk Ca(OH)_2 menurut Sulistiyono E tahun (2022). Sumber air dalam pembentukan Ca(OH)_2 berasal dari air hidrat pada *brucit* Mg(OH)_2 , dengan reaksi pelepasan air dan pembentukan Ca(OH)_2 pada persamaan 4.2 dan 4.3 sebagai berikut:



Berdasarkan hasil analisis XRD menggunakan *highscore plus* (Gambar 4.2) bahwa limbah *brine water* memiliki tiga fasa utama yaitu *calcite* (CaCO_3), *brucite* (Mg(OH)_2) dan *magnesite* (MgCO_3). Selanjutnya Gambar 4.6 menampilkan persen

kadar sampel yang telah dilakukan kalsinasi parsial, sampel yang telah dikalsinasi memiliki 4 fasa utama seperti yaitu *calcite*, magnesium oksida (MgO), *portlandite* ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) dan dolomit ($\text{Mg}.\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$). Proses kalsinasi parsial pada penelitian ini dapat dikatakan berlangsung pada keseluruhan variabel dikarenakan tidak terbentuknya fasa CaO pada hasil kalsinasi. Hal tersebut disebabkan karena *magnesite* terjadi dekomposisi pada temperatur 400°C dan berlangsung dengan cepat ketika diatas 550°C [20].



Gambar 4.6 Hasil Kalkulasi Persentase Fasa pada Proses Kalsinasi Limbah *Brine*

Water

4.3 Proses *Slaking*

Proses *slaking* dimulai dengan menambahkan *aquadest* pada kalsin sehingga didapatkan bubuk magnesium hidroksida. Proses *slaking* memiliki tujuan untuk mencegah terbentuk senyawa karbonat yang terlalu dini karena adanya H₂O dan CO₂ pada udara bebas. Pada penelitian ini kalsin ditambahkan air dengan rasio perbandingan 35 g/87,5 ml air. Berikut merupakan Hasil proses *slaking* yang dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Hasil Proses *Slaking*

No	Temperatur (°C)	Waktu (Jam)	Input		pH	Penambahan Berat
			Kalsin (g)	Volume Air (ml)		Berat Total (g)
1	650	6	35	87,5	13	120,68
2	675	6	35	87,5	13	121,19
3	700	2	35	87,5	13	117,62
4	700	6	35	87,5	13	115,27
5	750	2	35	87,5	13	120,65
6	750	4	35	87,5	13	121,65
7	750	6	35	87,5	13	121,68

Selama proses *slaking* berlangsung, peningkatan temperatur tidak terjadi atau bisa dikatakan tidak ada *heat* yang keluar, hal tersebut dapat menjadi indikasi bahwa pembentukan CaO selama proses kalsinasi sangat sedikit. Temperatur reaksi

yang dihasilkan ketika CaO bereaksi dengan H₂O menghasilkan Ca(OH)₂ yang bersifat eksotermis, hal tersebut dapat dibuktikan dengan nilai pembentukan Ca(OH)₂ yang bernilai -876.700 J/mol [21].

Analisis padatan hasil *slaking* menggunakan karakterisasi ICP-OES. Sebelum dilakukan ICP-OES sampel padatan dilakukan *aquaregia* terlebih dahulu untuk melarutkan logam-logam pada padatan hasil *slaking*. Berdasarkan Tabel 4.4 menunjukkan unsur Ca mengalami penurunan kadar ketika dilakukan kalsinasi sesuai dengan hasil karakterisasi XRD. Penurunan kadar Ca pada hasil *slaking* membuktikan pembentukan CaO pada proses kalsinasi belum terjadi.

Tabel 4.4 Hasil Analisis ICP-OES pada Padatan *Slaking*

No	Temperatur (°C)	Waktu (Jam)	Kadar (%)	
			Ca	Mg
1	Sampel Awal	Sampel Awal	15,87	4,47
2	650	6	4,98	4,73
3	675	6	1,57	2,86
4	700	2	1,55	4,36
5	700	6	4,88	3,11
6	750	2	0,31	3,02
7	750	4	5,78	3,49
8	750	6	6,68	3,67

4.4 Proses Karbonatasi

Proses karbonatasi bertujuan untuk membentuk larutan magnesium bikarbonat dari hasil *slaking* dengan dihembuskan gas CO₂ dalam larutan Mg(OH)₂. Pada proses ini dilakukan karbonatasi dengan konsentrasi hasil *slaking* 100g/1000 ml *aquadest*. Selanjutnya ditambahkan gas CO₂ selama ± 5 menit hingga pH 8. Hasil proses karbonatasi akan dilakukan proses selanjutnya yaitu filtrasi dengan tujuan untuk memisahkan antara filtrat yang mengandung *hydromagnesite* dan residu yang mengandung CaCO₃ yang tidak ikut beraksi ketika proses karbonatasi.

Tabel 4.5 Hasil Proses Karbonatasi

No	Temperatur (°C)	Waktu (Jam)	Input		pH	
			Hasil <i>Slaking</i> (g)	Volume Air (ml)	Awal	Akhir
1	650	6	100	1000	13	8
2	675	6	100	1000	13	8
3	700	2	100	1000	13	8
4	700	6	100	1000	13	8
5	750	2	100	1000	13	8
6	750	4	100	1000	13	8
7	750	6	100	1000	13	8

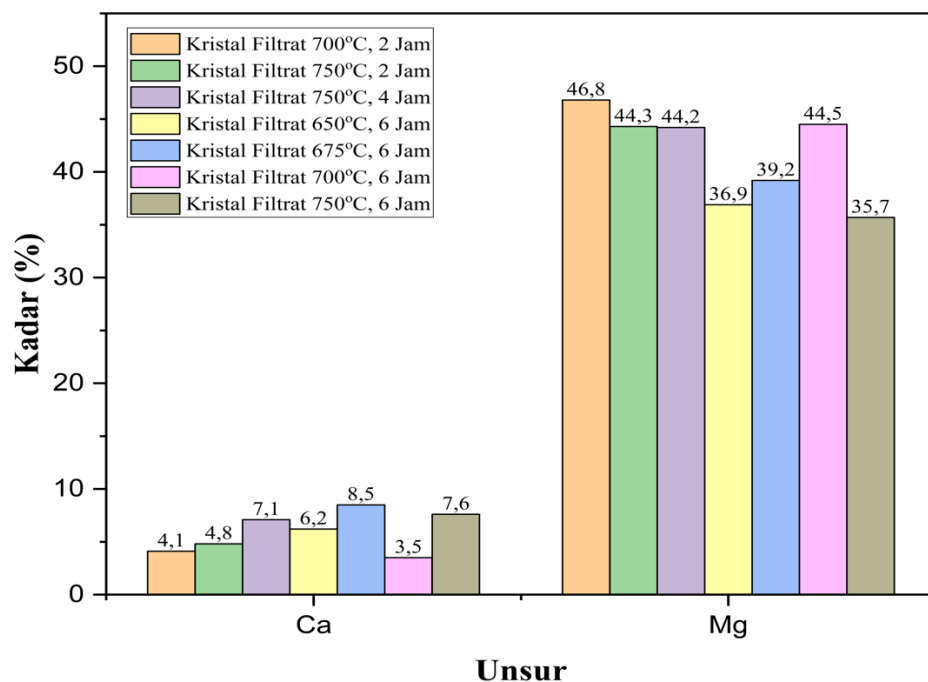
Berdasarkan Tabel 4.5 dapat dilihat setelah karbonatasi terjadi penurunan pH yang awalnya dari pH 13 menjadi pH 8 disebabkan karena pembentukan magnesium bikarbonat sudah terjadi mengingat pH senyawa bikarbonat adalah 8,1-

8,3 [22]. Hal tersebut pun didukung oleh metode yang dilakukan oleh Natasha (2019) pada penelitian tentang sintesis magnesium karbonat dari dolomit, pH ketika dilakukan karbonatasi adalah 8.

4.5 Proses Kristalisasi

Kristalisasi merupakan proses pembentukan kristal dari suatu zat larut dalam pelarut. Tujuan kristalisasi membentuk kristal *basic hydromagnesit*, dan selanjutnya *hydromagnesite* dikeringkan sehingga dihasilkan magnesium kadar tinggi dalam bentuk karbonat. Pada penelitian ini sampel yang telah dilakukan karbonatasi selanjutnya dilakukan filtrasi. Hasil filtrasi berupa filtrat dan residu. Residu dilakukan karakterisasi XRF, XRD dan SEM-EDS untuk mengetahui unsur apa saja yang terkandung sedangkan filtrat dilakukan proses kristalisasi.

4.5.1 Filtrat



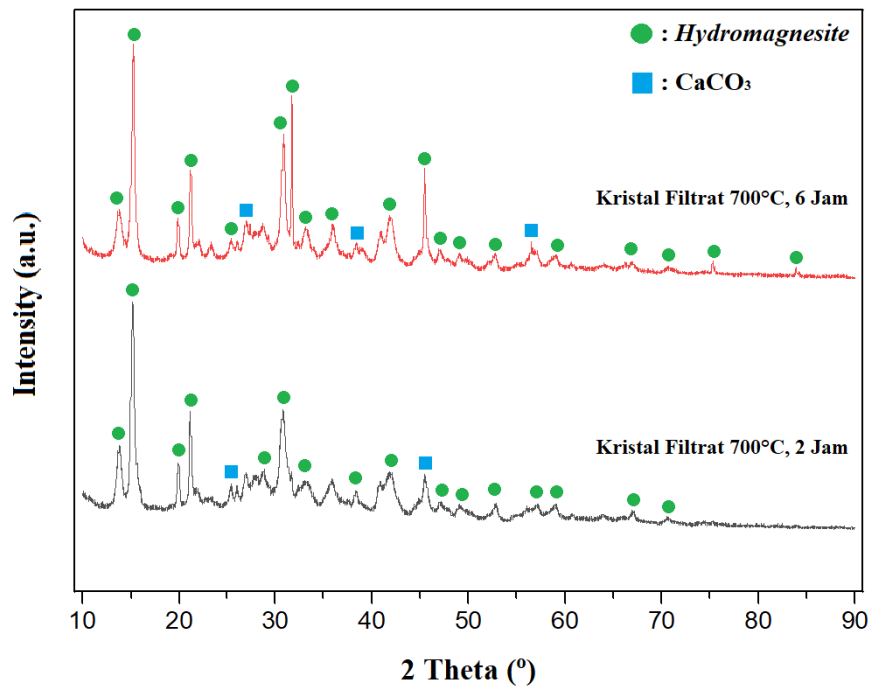
Gambar 4.7 Karakterisasi XRF Kristal Hasil Filtrasi

Berdasarkan Analisis XRF Gambar 4.7 dapat dilihat bahwa kandungan Mg tertinggi pada hasil kristalisasi menunjukkan angka 46,8% dengan variasi temperatur 700°C dan waktu kalsinasi 2 jam, lalu kandungan Mg paling rendah ada pada variasi temperatur 650°C dan waktu 6 jam yang mana merupakan hasil terbaik. Berdasarkan hasil karakterisasi XRF kristal karbonatasi masih mengandung Ca dengan kadar yang rendah (<8%) yang membuktikan proses pemisahan Mg dan Ca belum berhasil secara maksimal karena masih terdapat unsur Ca. Pada penelitian ini pemisahan Mg dan Ca masih belum terpisah secara maksimal disebabkan konsentrasi kelarutan pada penelitian ini masih cukup tinggi 9,09%, yang mengakibatkan terbentuknya senyawa .

Berdasarkan karakterisasi XRF pada Gambar 4.7 perolehan Mg tertinggi dan Ca relatif cukup rendah terdapat pada sampel 700°C;2jam dan 700°C;6jam, dengan masih mengandung Mg dan Ca sebesar 46,8% dan 4,1% 700°C;2jam sedangkan 44,5% dan 3,5% untuk sampel 700°C;6jam. Pada kedua sampel tersebut akan dilakukan karakterisasi lanjut yaitu XRD untuk melihat fasa apa yang terbentuk pada Mg dan Ca. Selain Mg dan Ca ternyata banyak unsur lain yang ikut terkandung di dalam hasil kristalisasi, seperti Cl, K, P, Si, S, dan Sr yang merupakan unsur yang terkandung dalam limbah *brine water*.

Berdasarkan karakterisasi XRD pada Gambar 4.8 diketahui Mg dan Ca pada filtrat berbentuk sebagai *hydromagnesite* dan CaCO_3 . *Hydromagnesite* sendiri merupakan salah satu bentuk dasar dari magnesium

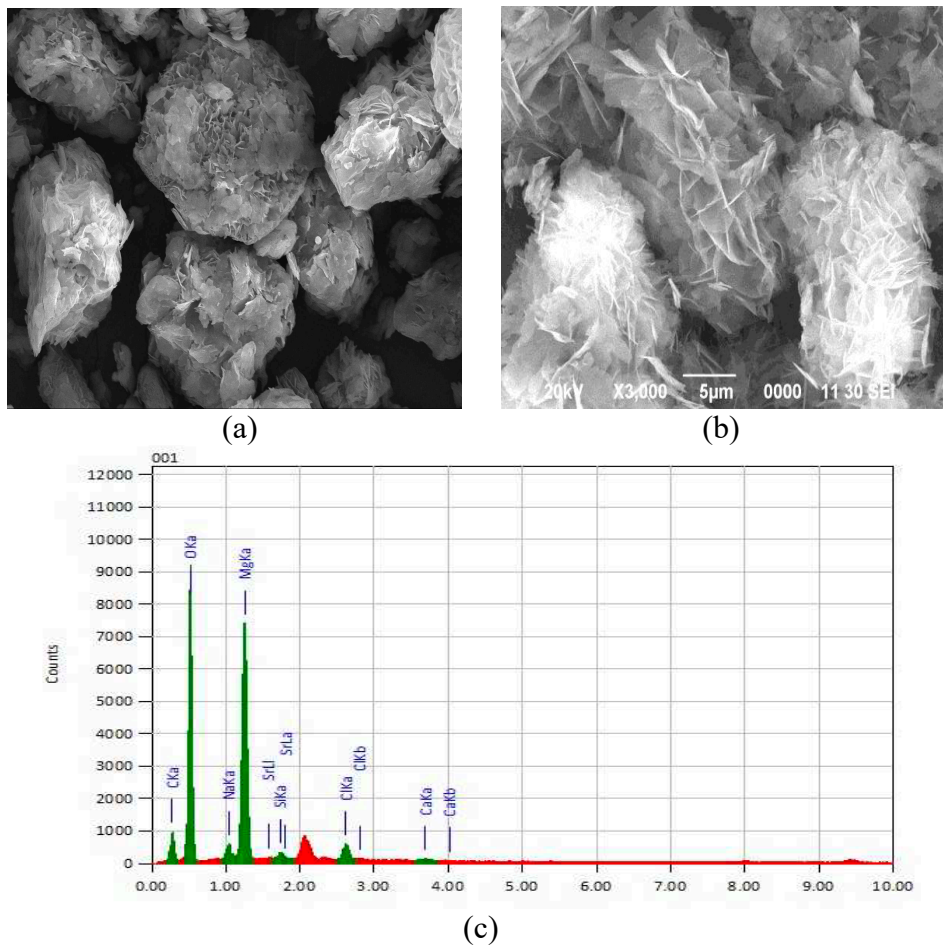
karbonat sintesis [24]. Pada sampel 700°C;2jam mengandung *hydromagnesite* sebesar 94,2% dan CaCO₃ 5,8% sedangkan untuk sampel 700°C;6jam mengandung *hydromagnesite* sebesar 93,1% dan CaCO₃ 6,9%. Berdasarkan hasil karakterisasi XRD sampel 700°C;2jam akan dilakukan karakterisasi SEM-EDS untuk melihat morfologi kristal pada sampel tersebut.



Gambar 4.8 Karakterisasi XRD Kristal Hasil Kristal Filtrasi Sampel 700°C;2jam, 700°C;6jam

Berdasarkan hasil karakterisasi SEM-EDS morfologi hasil Kristal filtrat karbonatasi dapat dilihat pada Gambar 4.9. Dapat dilihat hasil SEM menunjukkan bahwa morfologi didominasi oleh kristal *hydromagnesit*, kristal *hydromagnesite* memiliki bentuk seperti kelopak bunga mawar, seperti

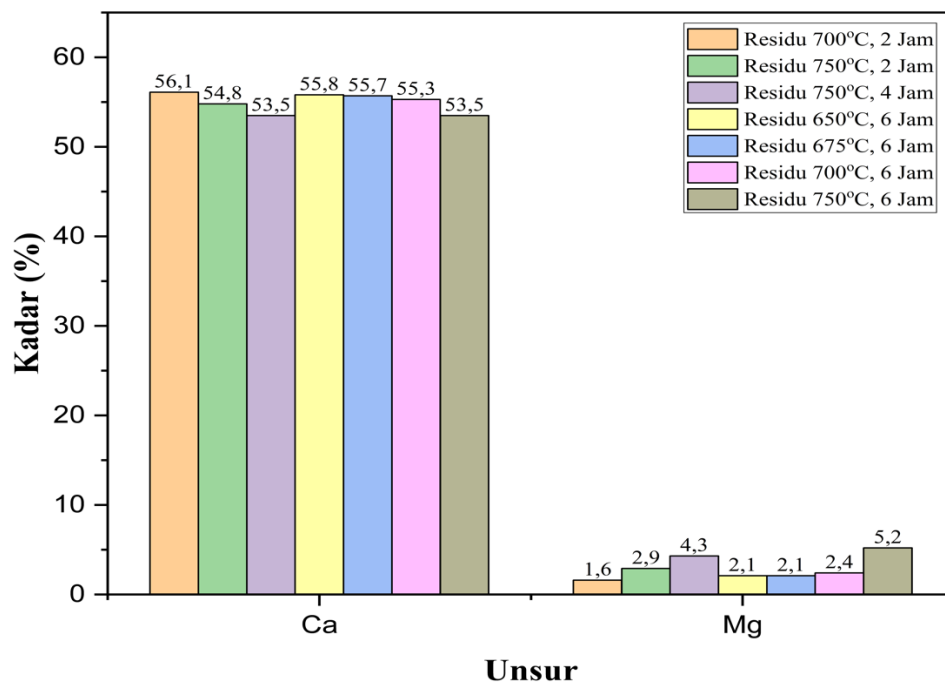
penelitian yang dilakukan oleh Chen Qiuju (2020) bentuk *hydromagnesite* seperti kelopak bunga mawar. Berdasarkan hasil karakterisasi EDS Mg merupakan unsur kedua setelah oksigen (O) yang mendominasi pada morfologi sebesar $21,92 \pm 0,23\%$. Pada penelitian ini memperoleh %ekstraksi untuk Mg sebesar 74,2%.



Gambar 4.9 (a) Hasil Karakterisasi SEM Kristal Hasil Filtrasi Sampel $700^{\circ}\text{C}; 2\text{jam}$, (b) Literatur Karakterisasi SEM *Hydromagnesite* [24], (c) Hasil Karakterisasi EDS Kristal Hasil Filtrasi Sampel $700^{\circ}\text{C}; 2\text{jam}$

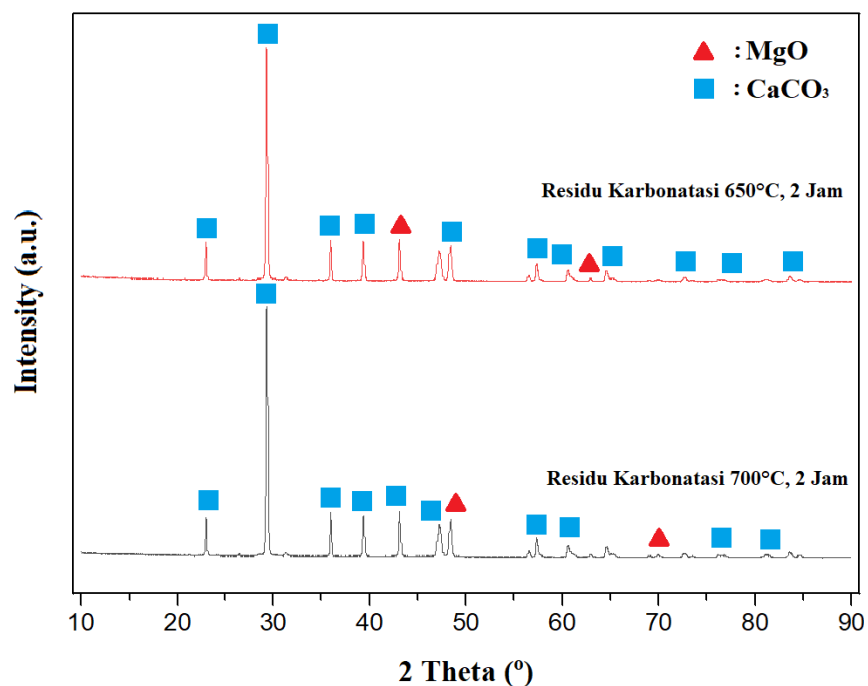
4.5.2 Residu

Berdasarkan Analisis XRF pada Gambar 4.10 dapat dilihat bahwa Mg yang terkandung di dalam residu karbonatasi cukup rendah yaitu <5,5. Ratio MgO/CaO pada residu penelitian ini memiliki rata-rata 0,064 dan hasil ini lebih rendah jika dibandingkan dengan penelitian Sulistiyono tahun 2013 [9] sebesar 0,1025. Penelitian ini pemisahan Mg dan Ca belum terpisah secara maksimal hal tersebut disebabkan, oleh konsentrasi larutan pada proses karbonatasi masih terlalu kental yang menyebabkan Mg tidak bereaksi dengan sempurna yang mengakibatkan Mg dan Ca masih belum terpisah sepenuhnya. Berdasarkan karakterisasi XRF pada sampel 700°C;2jam dan 650°C;6jam merupakan hasil residu terbaik dengan kadar Ca paling tinggi dan Mg paling rendah akan dilakukan karakterisasi XRD.



Gambar 4.10 Karakterisasi XRF Pada Residu Karbonatasi

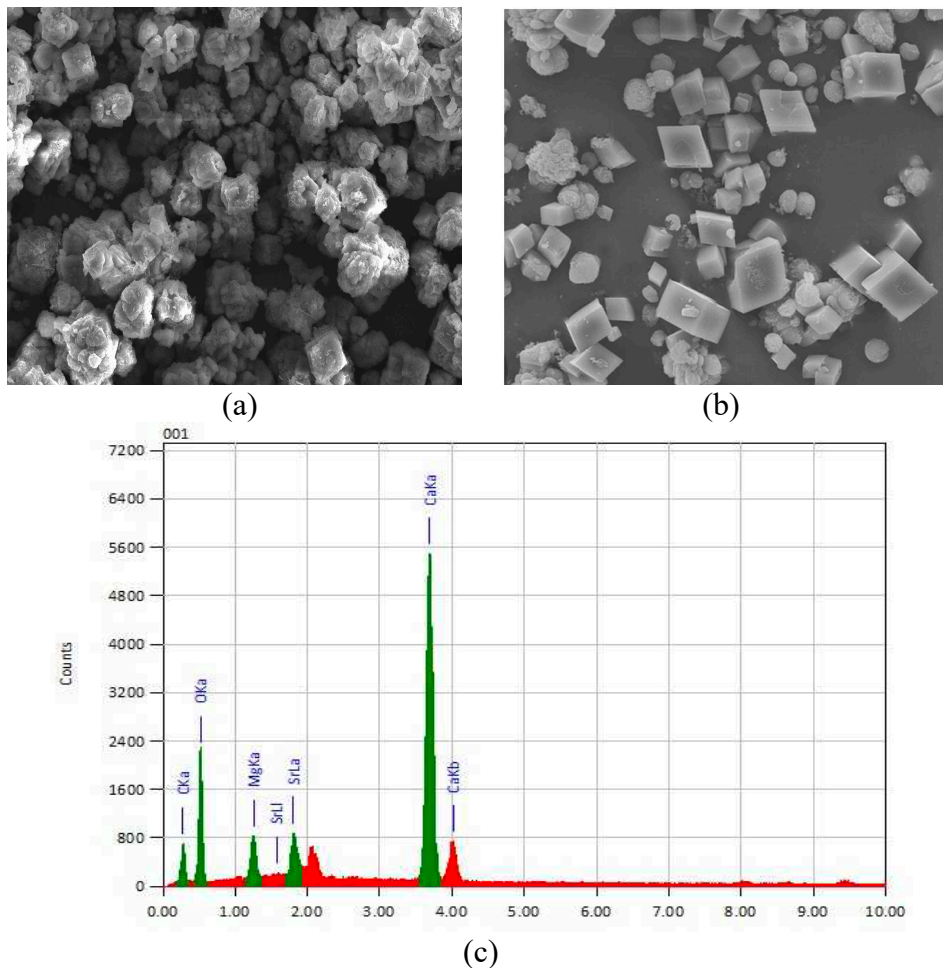
Berdasarkan karakterisasi XRD pada Gambar 4.11 diketahui Mg dan Ca pada filtrat berbentuk sebagai MgO dan CaCO₃. Pada sampel 700°C;2jam mengandung MgO sebesar 0,7% dan CaCO₃ 99,2% sedangkan untuk sampel 650°C;6jam mengandung MgO sebesar 5,1% dan CaCO₃ 94,9%. Berdasarkan hasil karakterisasi XRD sampel 700°C;2jam akan dilakukan karakterisasi SEM-EDS untuk melihat morfologi kristal pada sampel tersebut.



Gambar 4.11 Karakterisasi XRD Residu Karbonatasi Sampel 700°C;2jam, 650°C;6jam

Berdasarkan hasil karakterisasi SEM-EDS morfologi residu karbonatasi dapat dilihat pada Gambar 4.12. Dapat dilihat hasil SEM menunjukkan bahwa residu didominasi oleh unsur CaCO₃, CaCO₃ memiliki bentuk seperti kubus, seperti penelitian yang dilakukan oleh Muryanto 2018

bentuk CaCO_3 seperti kubus. Berdasarkan hasil karakterisasi EDS Ca merupakan unsur kedua setelah oksigen yang mendominasi pada morfologi sebesar $29,76 \pm 1,34\%$.



Gambar 4.12 (a) Hasil Karakterisasi SEM Residu Sampel $700^\circ\text{C}; 2\text{jam}$, (b) Literatur Karakterisasi SEM CaCO_3 [26], (c) Hasil Karakterisasi EDS Residu Sampel $700^\circ\text{C}; 2\text{jam}$