BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakterisasi Awal Bahan Baku

4.1.1 Residu Bauksit

Residu bauksit yang digunakan berasal dari PT. Indonesia Chemical Alumina (ICA), Kalimantan Barat. Residu bauksit dilakukan karakterisasi ICP-MS untuk mengetahui kadar LTJ dalam residu bauksit yang dapat dilihat pada Tabel 4.1. Berdasarkan hasil karakterisasi ICP-MS, menunjukkan bahwa residu bauksit mengandung unsur LTJ seperti Sc, Y, La, Ce, dan Nd. Unsur LTJ dengan kadar tertinggi dalam residu bauksit yaitu Ce sebesar 595,15 ppm.

Tabel 4. 1 Hasil Karakterisasi ICP-MS Residu Bauksit

Unsur LTJ	Kadar (ppm)
Ce	595,15
Sc	16,26
La	6,47
Nd	6,01
Y	0,81

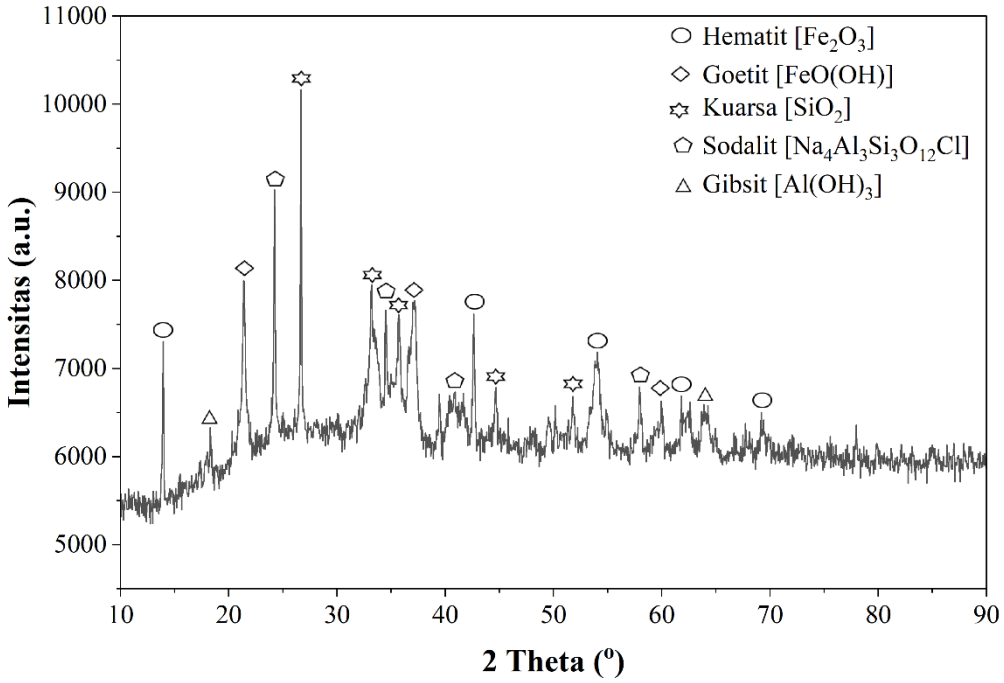
Identifikasi unsur-unsur residu bauksit dengan melakukan karakterisasi XRF dan hasilnya dapat dilihat pada Tabel 4.2. Berdasarkan hasil karakterisasi XRF, unsur pengotor yang terkandung dalam residu bauksit sebanyak 18,88% yang didominasi oleh 1,55% Ca, 1,73% Ti, 7,20% Al, dan

7,57% Si. Sedangkan unsur utama, yaitu Fe mencapai 40,85%. Unsur seperti Ca, Al dan Si diperlukan untuk menghitung nilai basisitas *slag*, sedangkan unsur Fe adalah unsur yang diinginkan untuk mendapatkan *pig iron*.

Tabel 4. 2 Hasil Karakterisasi XRF Unsur Dalam Residu Bauksit

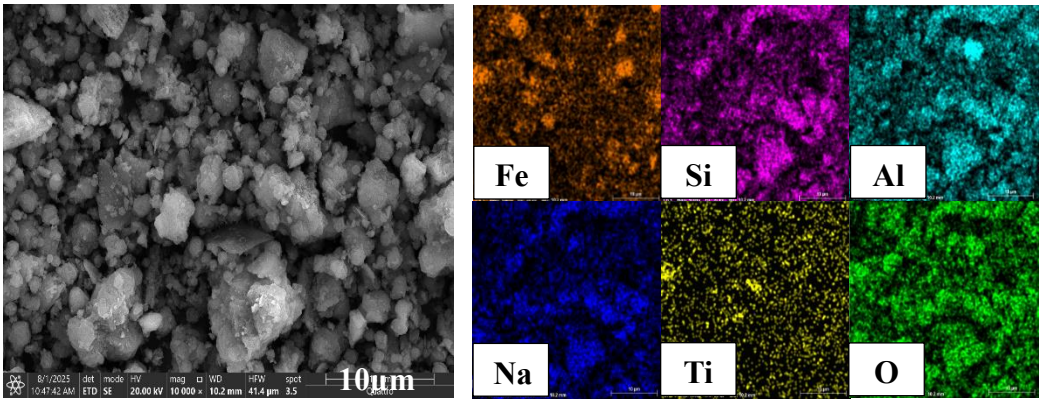
Unsur	Kadar	Unsur	Kadar
Fe	40,84%	Cr	576,20 ppm
Si	7,57%	Zr	286,99 ppm
Al	7,20%	Cu	279,20 ppm
Ti	1,73%	Pb	222,06 ppm
Ca	1,55%	Ni	194,72 ppm
P	0,26%	Rb	160,31 ppm
S	0,16%	Zn	108,45 ppm
V	0,16%	Ga	79,20 ppm
K	0,15%	Bi	40,29 ppm
Mn	0,10%	Sr	34,59 ppm
		Hg	6,53 ppm

Identifikasi fasa mineral dalam residu bauksit dilakukan karakterisasi XRD menggunakan mesin XRD *PANalytical X'pert* dengan posisi 2 theta (^{o}) dari 10^o hingga 90^o dan menggunakan panjang gelombang CuKα sebesar 1.54056 Å. Kemudian, puncak-puncak dicocokkan dengan perangkat lunak *High Score Plus* dan *Origin*. Hasil karakterisasi XRD residu bauksit dapat dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4. 1 Hasil Karakterisasi XRD Residu Bauksit Kalimantan Barat

Dari hasil karakterisasi XRD yang ditunjukkan pada Gambar 4.1 diketahui fasa mineral dominan yang terdapat pada residu bauksit yaitu 38% hematit [Fe_2O_3]. Selain itu, terdapat juga fasa 23,67% goetit [FeO(OH)], 11,45% kuarsa [SiO_2], 19,48% sodalit [$Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$], dan 7,4% gibsit [$Al(OH)_3$]. Pada penelitian ini, fasa mineral residu bauksit sebagian besar terdapat unsur Fe dalam bentuk hematit dan goetit, sedangkan sebagian kecil terdapat unsur Si dalam bentuk kuarsa dan unsur Al dalam bentuk gibsit. Sampel residu bauksit ini tidak dapat diklasifikasikan sebagai residu bauksit gibsit karena dominan mengandung hematit dan goetit. Menurut Gu, Wang, dan Liu (2012) residu bauksit dengan kandungan besi yang tinggi (Fe_2O_3>30%) dapat dilakukan proses reduksi untuk mengekstraksi Fe logam.



(a) (b)

Gambar 4. 2 SEM Residu Bauksit (a) Morfologi dan (b) EDS *Mapping*

Gambar 4.2 (a) menunjukkan morfologi SEM dengan pembesaran 5000x, terlihat bahwa partikel residu bauksit memiliki bentuk yang tidak beraturan yang terdiri atas agregat partikel halus hingga besar dengan ukuran mikrometer (±10µm) yang tersebar ke permukaan mineral. Partikel residu bauksit dengan porositas tinggi dan ukuran partikel yang kecil menunjukkan bahwa residu bauksit terdiri dari campuran berbagai mineral unsur logam, yaitu Fe, Al, Si, Ti, Na, dan O seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.2 (b). Distribusi Fe tampak merata di seluruh area, menandakan bahwa Fe_2O_3 merupakan fasa dominan dalam residu bauksit. Hal ini sesuai dengan warna merah khas residu bauksit yang disebabkan oleh hematit dan goetit. Selain itu, unsur logam Al dan Si juga tersebar luas yang mengindikasikan keberadaan mineral silikat dan aluminat, seperti kuarsa dan gibsit. Adapun unsur Na yang cukup homogen yang menandakan adanya residu dari proses *Bayer*, di mana NaOH digunakan sebagai pelarut bauksit yang menyebabkan terbentuknya fasa seperti sodalit.

4.1.2 Arang Cangkang Sawit

Arang cangkang sawit digunakan sebagai reduktor yang berperan menyediakan karbon untuk menghasilkan gas CO yang digunakan untuk mereduksi Fe_2O_3 menjadi Fe. Analisis proksimat dilakukan untuk mengetahui karakteristik dasar arang cangkang sawit sebagai bahan reduktor dalam menentukan kadar air, kadar abu, zat terbang, dan kadar karbon. Hasil analisis proksimat arang cangkang sawit dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Tabel 4. 3 Hasil Analisis Proksimat Arang Cangkang Sawit

Parameter	Analisis Proksimat			Rata-rata	Standar
	Percobaan Ke -				
	1	2	3		
Kadar Air (%)	6,64	7,17	7,02	6,94	ASTM D3302-02
Kadar Abu (%)	1,99	2,83	2,56	2,46	ASTM D3174-02
Kadar Zat Terbang (%)	11,61	14,07	13,18	9,39	ASTM D3175-02
Kadar Karbon (%)	79,76	75,93	77,24	77,64	ASTM D3172-02

Hasil analisis proksimat pada Tabel 4.3 digunakan untuk perhitungan stoikiometri yang digunakan untuk menghitung kebutuhan arang cangkang sawit dan batu kapur yang dapat dilihat pada Lampiran A.

4.1.3 Batu Kapur

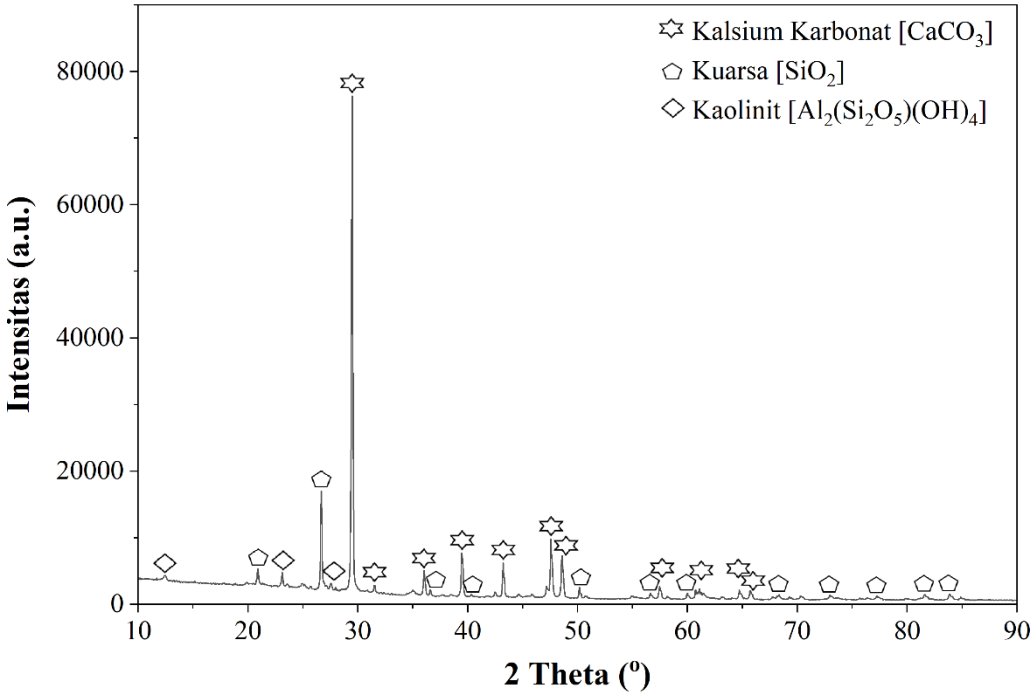
Batu kapur yang telah digerus dan diayak hingga ukuran sampel menjadi -200 mesh atau 74 μm. Hasil karakterisasi XRF pada batu kapur dapat dilihat pada Tabel 4.4. Dari hasil XRF, batu kapur memiliki unsur Ca yang tinggi yaitu 73,29%. Dari kandungan Ca yang tinggi, akan membantu proses dengan cara menyediakan gas CO_2 untuk penyediaan gas reduktor proses reduksi seperti yang ditunjukkan pada persamaan reaksi 2.4.

Tabel 4. 4 Hasil Karakterisasi XRF Batu Kapur

Unsur	Kadar	Unsur	Kadar
Ca	41,95%	Mn	188,27 ppm
Si	8,93%	Rb	183,86 ppm
Al	2,83%	Cr	107,96 ppm
K	1,73%	Cu	104,69 ppm
Fe	1,18%	V	21,97 ppm
Ti	0,28%	Zn	56,50 ppm
S	0,10%	Y	21,92 ppm
Sr	0,04%	Ga	17,17 ppm
Sn	0,07%	Pb	12,65 ppm
Zr	199,66 ppm	As	8,01 ppm

Hasil karakterisasi yang telah diolah dengan perangkat lunak *High Score Plus* menunjukkan tiga fasa yang terindikasi dalam sampel residu bauksit yaitu 61,9% kalsium karbonat ($CaCO_3$), 14,3% kuarsa [SiO_2], dan

23,8% kaolinit [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$]. Berdasarkan grafik XRD pada Gambar 4.3 didapatkan puncak tertinggi pada residu bauksit adalah $CaCO_3$ yaitu 29,4513°. Dapat diketahui bahwa semakin tinggi puncak yang terbentuk menandakan fasa $CaCO_3$ lebih dominan atau lebih banyak kristalnya di dalam batu kapur. Hal ini sesuai dengan data XRF yang menunjukan bahwa kadar unsur Ca lebih tinggi daripada unsur-unsur lainnya.



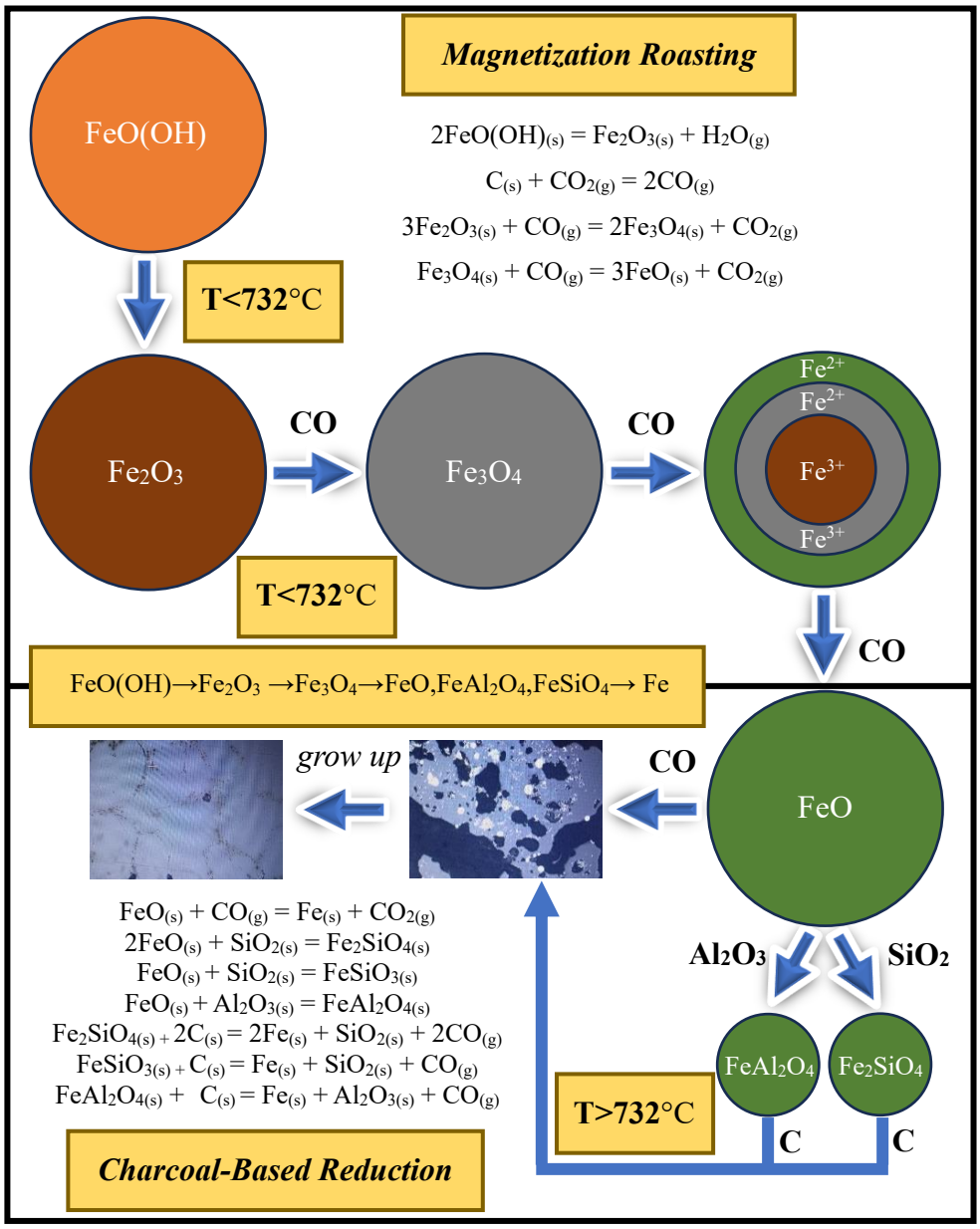
Gambar 4. 3 Hasil Karakterisasi XRD Batu Kapur

4.2 Mekanisme Proses Reduksi Oksida Besi

Mekanisme proses reduksi oksida besi pada Gambar 4.4 berlangsung melalui dua tahap, yaitu *magnetization roasting* pada suhu di bawah 732°C dan *charcoal-based reduction* pada suhu di atas 732°C . Pada tahap awal, mineral besi hidrat mengalami dehidrasi sehingga membentuk Fe_2O_3, kemudian hematit (Fe^{3+}) direduksi secara bertahap oleh gas CO menjadi magnetit (Fe_3O_4) dan selanjutnya

menjadi wustit (FeO), yang ditandai dengan perubahan valensi Fe dari Fe^{3+} menjadi Fe^{2+}. Sebagian FeO bereaksi dengan mineral pengotor seperti SiO_2 dan Al_2O_3 membentuk senyawa kompleks seperti Fe_2SiO_4 (fayalit) dan $FeAl_2O_4$ (spinel). Ketika suhu dinaikkan melebihi 732°C, FeO serta senyawa kompleks tersebut mengalami reduksi lanjut oleh karbon padat maupun gas CO sehingga menghasilkan Fe^0 dalam bentuk partikel logam kecil. Pembentukan Fe^0 ini dipengaruhi oleh difusi gas reduktor menuju permukaan partikel serta difusi oksigen ke arah luar, sehingga laju reduksi sangat bergantung pada temperatur dan waktu penahanan. Partikel besi metalik ini kemudian tumbuh (*grow up*) dan berkumpul sehingga membentuk butiran Fe yang berukuran lebih besar dan bersifat magnetik, sementara sisa SiO_2, Al_2O_3, dan senyawa silikat-aluminosilikat lainnya tetap menjadi fasa *tailing*, memungkinkan pemisahan besi secara efektif melalui proses pemisahan magnetik. Mekanisme ini menggambarkan bagaimana lapisan produk Fe terbentuk secara bertahap, sementara inti Fe_2O_3 terus mengecil karena ikut bereaksi dengan reduktor (CO atau C), sehingga lapisan Fe yang terbentuk di bagian luar semakin menebal dan antarmuka reaksi bergerak ke arah dalam. Berikut adalah langkah-langkah dalam proses reduksi tersebut [59]:

1. Difusi Eksternal: Gas reduktor, dalam hal ini CO, berdifusi melalui lapisan gas ke permukaan lapisan produk padat (Fe).
2. Difusi Internal: Gas CO kemudian berdifusi melalui lapisan produk (Fe) menuju antarmuka reaksi. Selanjutnya, ion besi berdifusi ke dalam melalui lapisan produk Fe.
3. Reaksi Kimia di Antarmuka: Pada tahap ini terjadi penyerapan gas CO, reaksi kimia di antarmuka, serta desorpsi gas oksidasi (CO_2).

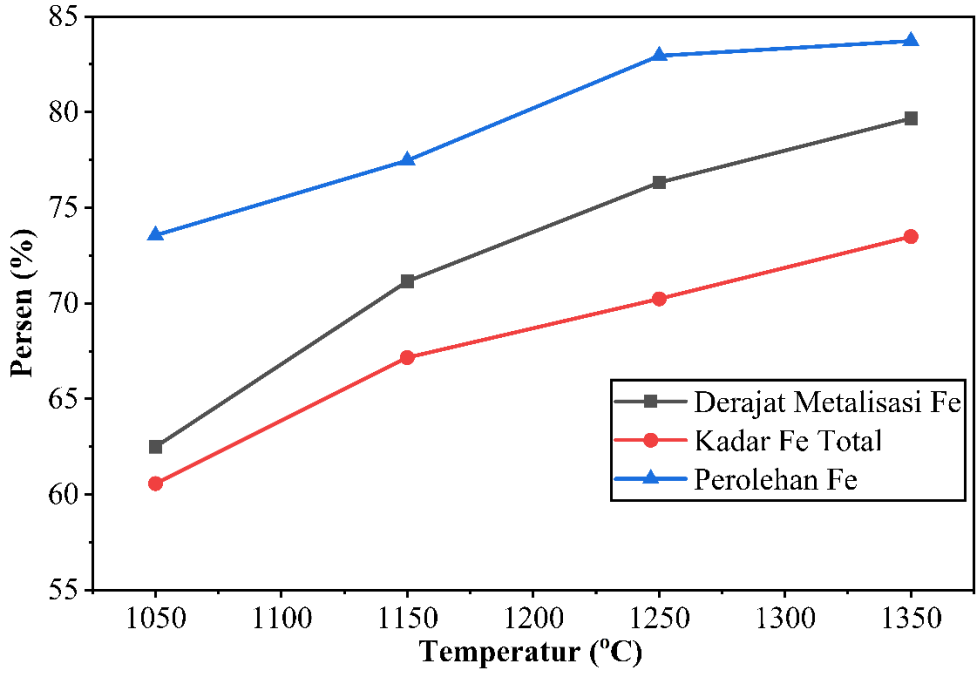


***Gambar 4. 4** Mekanisme Proses Reduksi Besi Oksida dari Residu Bauksit[54]*

4.3 Pengaruh Variasi Temperatur Reduksi Langsung

Variasi temperatur reduksi dilakukan dalam kondisi rasio C/O 1,17 sesuai perhitungan stoikiometri, waktu reduksi 60 menit, dan basisitas 0,95, serta ukuran partikel pemisahan magnetik 74 μm dengan intensitas medan magnet sebesar 2400 Gauss. Hasil uji titrasi untuk menentukan pengaruh temperatur reduksi langsung

terhadap derajat metalisasi Fe, kadar Fe total, dan perolehan Fe yang dapat dilihat pada Gambar 4.5. Hasil uji titrasi menunjukkan bahwa kenaikan temperatur dari 1050°C hingga 1350°C menghasilkan peningkatan untuk ke tiga parameter, yaitu kadar Fe total (60,57% – 73,49%), perolehan Fe (73,56% – 83,72%), dan derajat metalisasi Fe (62,49% – 79,67%).

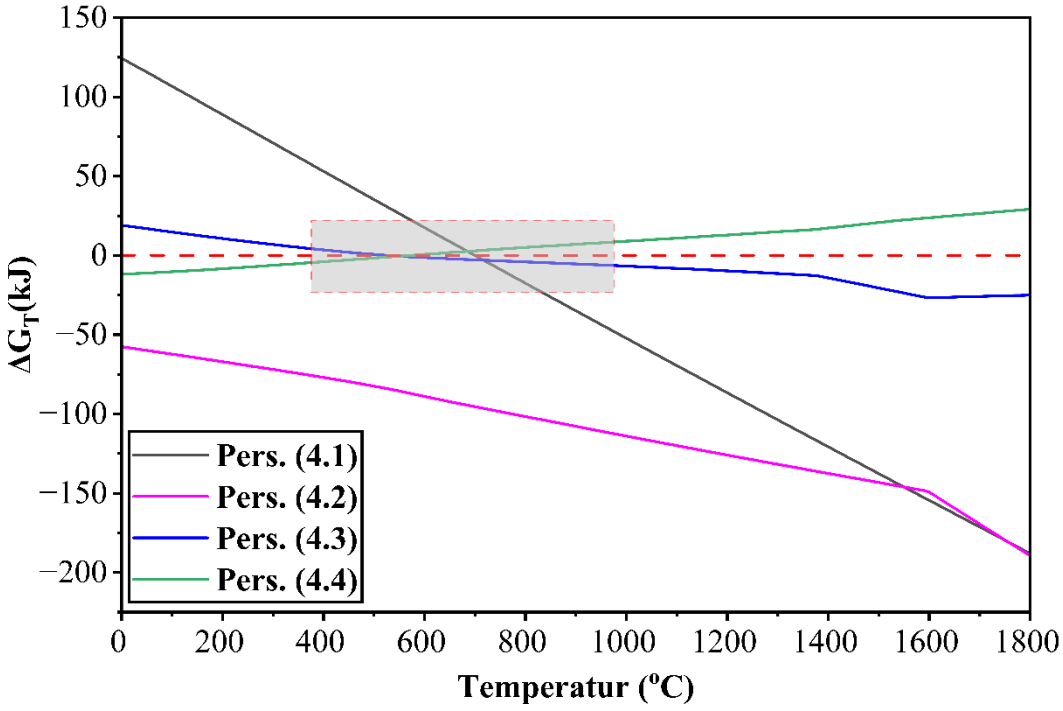


Gambar 4. 5 Pengaruh Temperatur Reduksi Terhadap Kadar Fe Total, Derajat Metalisasi Fe, dan Perolehan Fe

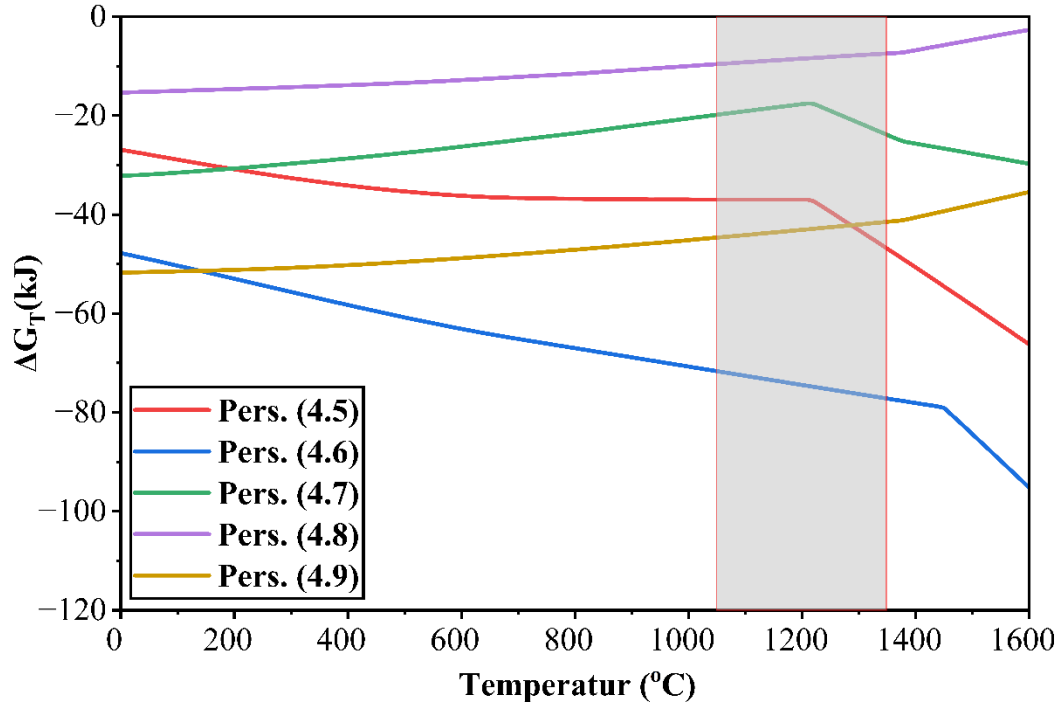
Kenaikan kadar Fe total dan perolehan Fe dengan meningkatnya temperatur reduksi yang disebabkan oleh meningkatnya pemisahan fasa logam dari fasa oksida (*slag*) pada temperatur tinggi. Pada temperatur rendah, sebagian Fe masih terikat dalam bentuk oksida kompleks ($Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$ atau $Fe_2O_3 \cdot SiO_2$), sehingga belum seluruhnya tereduksi. Ketika temperatur meningkat, reaksi reduksi menjadi lebih lengkap, sehingga Fe logam terakumulasi dan kandungan Fe dalam produk logam meningkat. Selain itu, meningkatnya temperatur membantu pertumbukkan partikel

Fe logam kecil menjadi partikel yang lebih besar, sehingga mudah dipisahkan secara magnetik. Derajat metalisasi Fe menunjukkan sejauh mana oksida besi (Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO) telah direduksi menjadi Fe logam. Kenaikan ini terjadi karena proses reduksi oksida besi merupakan reaksi endotermik. Artinya, semakin tinggi temperatur, semakin banyak FeO yang tereduksi menjadi Fe logam. Laju kenaikan terjadi signifikan ketika temperatur reduksi dari 1050 - 1250°C, namun ketika temperatur reduksi di atas 1250°C, derajat metalisasi masih naik tetapi mulai atau sedikit melandai. Kecenderungan pelandaian ini mengindikasikan adanya keterbatasan reaksi akibat perubahan kondisi fasa pada sistem**.** Hal ini FeO yang dihasilkan dari oksida besi dalam residu bauksit mudah bereaksi dengan SiO_2, sehingga membentuk fasa fayalit (Fe_2SiO_4). Fasa fayalit menunjukkan fasa cair pada temperatur tinggi karena titik leburnya 1205°C, dan fasa cair tersebut menjebak sebagian residu bauksit dan partikel karbon sehingga mencegah terjadinya kontak antara fasa padat dan fasa gas, yang menghambat peningkatan derajat metalisasi Fe [56].

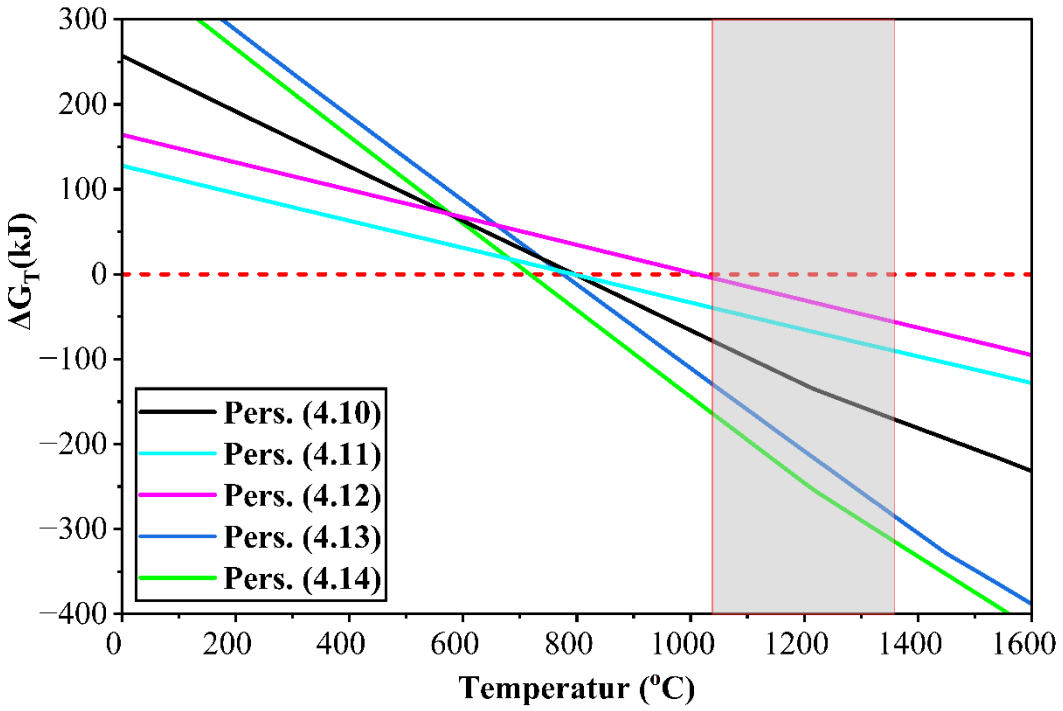
Untuk menganalisis proses reduksi langsung berbasis arang cangkang sawit dari residu bauksit, dapat dilakukan perhitungan termodinamika berdasarkan energi bebas Gibbs standar (ΔG_T) menggunakan perangkat lunak *HSC Chemistry 6.0.* Semua reaksi potensial antara oksida besi, karbon, karbon monoksida, karbon dioksida, dan oksida pengotor (SiO_2, Al_2O_3, CaO) dihitung dalam rentang temperatur 0 –1800°C. Reaksi (4.1) hingga (4.14) dan nilai $\Delta G°$ yang sesuai ditunjukkan pada Tabel 4.5 dan hasil perhitungan perubahan ΔG_T terhadap temperatur digambarkan pada Gambar 4.6 (a–c).


150
100
50
0
−50
−100
−150
−200
ΔG_T(kJ)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
Temperatur (°C)
Pers. (4.1)
Pers. (4.2)
Pers. (4.3)
Pers. (4.4)

(a)


0
−20
−40
−60
−80
−100
−120
ΔG_T(kJ)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
Temperatur (°C)
Pers. (4.5)
Pers. (4.6)
Pers. (4.7)
Pers. (4.8)
Pers. (4.9)

(b)



(c)

Gambar 4. 6 Termodinamika Reaksi (a) Reduksi Oksida Besi, (b) Oksida Besi dengan Oksida Pengotor dan (c) Reduksi Lanjutan

Pada proses reduksi langsung ini dilakukan analisa termodinamika. Pada Gambar 4.6(a) ini menunjukkan bahwa grafik reaksi (4.1) − (4.4) merupakan reaksi *Boudouard* dan rangkaian tahapan reduksi $Fe_2O_4 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$. Pada reaksi (4.2) memiliki $\Delta G_T < 0$ pada rentang temperatur 25 – 1800°C, serta pada reaksi (4.1) dan (4.3) memiliki $\Delta G_T < 0$ terjadi ketika temperatur >700°C dan >530°C pada masing-masing reaksi. Sedangkan pada reaksi (4.4) memiliki $\Delta G_T < 0$ terjadi ketika temperatur <570°C, lalu di temperatur yang lebih tinggi membuat nilai ΔG_T menjadi kurang negatif (>0). Reaksi-reaksi yang memiliki nilai $\Delta G_T < 0$ artinya, reaksi-reaksi tersebut dapat berlangsung secara spontan. Pada Gambar 4.6 (b) menampilkan nilai ΔG_T pada reaksi antara oksida besi dengan oksida pengotor

(CaO, SiO_2, Al_2O_3) yang membentuk fasa baru seperti, fayalit, spinel, dan kalsium-oksida besi pada persamaan (4.5) – (4.9). Artinya, fasa fayalit (Fe_2SiO_4) dan spinel ($FeAl_2O_4$) dapat terbentuk pada temperatur tinggi. Fasa-fasa ini bersifat stabil dan sulit direduksi lebih lanjut menjadi Fe logam, sehingga pada temperatur yang terlalu tinggi, derajat metalisasi Fe dapat menurun akibat terperangkapnya Fe dalam bentuk silikat dan spinel. Sedangkan pada Gambar 4.6(c) menunjukkan bahwa reaksi (4.10) – (4.14) merupakan tahap lanjutan, yaitu ketika sistem sudah mencapai temperatur tinggi dan gas CO melimpah, maka Fe yang masih dalam bentuk senyawa atau oksida bisa direduksi kembali menjadi Fe logam.

Tabel 4. 5 Reaksi-Reaksi yang Terjadi Selama Proses Reduksi Langsung

Persamaan	**Reaksi**
4.1	$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$
4.2	$3Fe_2O_{3(s)} + CO_{(g)} \rightarrow 2Fe_3O_{4(s)} + CO_{2(g)}$
4.3	$Fe_3O_{4(s)} + CO_{(g)} \rightarrow 3FeO_{(s)} + CO_{2(g)}$
4.4	$FeO_{(s)} + CO_{(g)} \rightarrow Fe_{(s)} + CO_{2(g)}$
4.5	$CaO_{(s)} + Fe_2O_{3(s)} \rightarrow CaO{\bullet}Fe_2O_{3(s)}$
4.6	$2CaO_{(s)} + Fe_2O_{3(s)} \rightarrow 2CaO{\bullet}Fe_2O_{3(s)}$
4.7	$2FeO_{(s)} + SiO_{2(s)} \rightarrow Fe_2SiO_{4(s)}$
4.8	$FeO_{(s)} + SiO_{2(s)} \rightarrow FeSiO_{3(s)}$
4.9	$FeO_{(s)} + Al_2O_{3(s)} \rightarrow FeAl_2O_{4(s)}$
4.10	$CaO{\bullet}Fe_2O_{3(s)} + 3C_{(s)} = 2Fe_{(s)} + CaO_{(s)} + 3CO_{(g)}$
4.11	$2CaO{\bullet}Fe_2O_{3(s)} + 3C_{(s)} = 2Fe_{(s)} + 2CaO_{(s)} + 3CO_{(g)}$
4.12	$Fe_2SiO_{4(s)} + 2C_{(s)} = 2Fe_{(s)} + SiO_{2(s)} + 2CO_{(g)}$

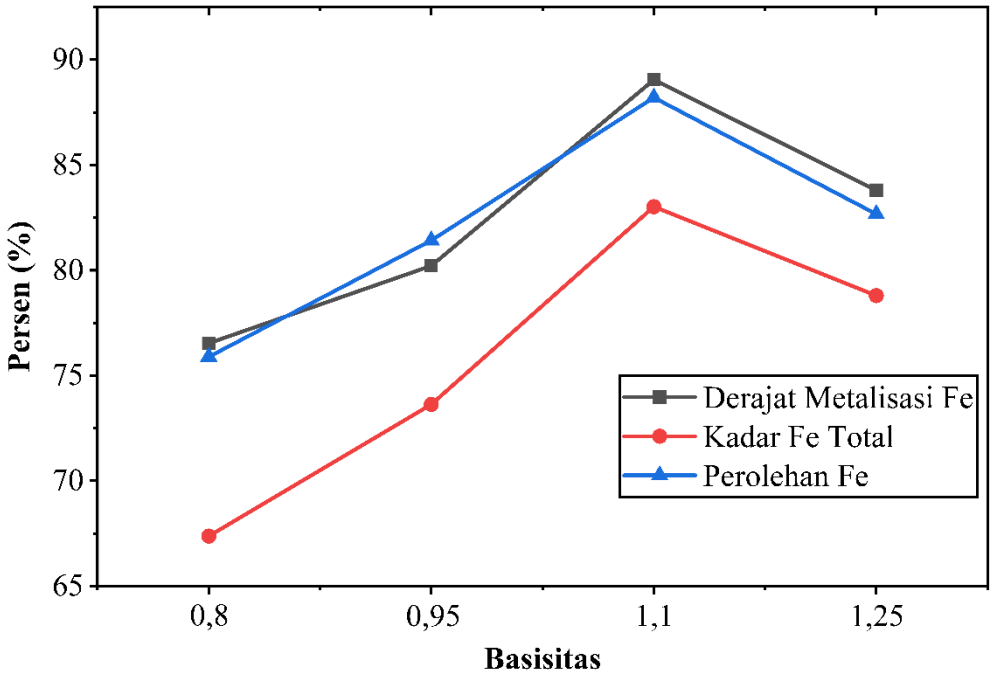
Tabel 4.5 Lanjutan

Persamaan	Reaksi
4.13	$FeSiO_{3(s)} + C_{(s)} = Fe_{(s)} + SiO_{2(s)} + CO_{(g)}$
4.14	$FeAl_2O_{4(s)} + C_{(s)} = Fe_{(s)} + Al_2O_{3(s)} + CO_{(g)}$

4.4 Pengaruh Variasi Basisitas

Variasi basisitas yang berbeda dilakukan dalam kondisi rasio C/O 1,17, waktu reduksi 60 menit, temperatur reduksi 1300°C, dan ukuran partikel pemisahan magnetik 74 μm dengan intensitas medan magnet sebesar 2400 Gauss, serta variasi basisitas, yaitu 0,8; 0,95; 1,1; dan 1,25. Gambar 4.7 merupakan hasil uji titrasi untuk menentukan pengaruh temperatur reduksi terhadap derajat metalisasi Fe, kadar Fe total, dan perolehan Fe. Pada Gambar 4.7 menunjukkan bahwa dengan peningkatan basisitas dari 0,8 hingga 1,1 dapat meningkatkan nilai derajat metalisasi Fe (76,54% - 89,05%), kadar Fe total (67,38% - 83,02%), dan perolehan Fe (75,89% - 90,06%). Namun, ketika basisitas dinaikkan menjadi 1,25 didapatkan nilai derajat metalisasi Fe, kadar Fe total, dan perolehan Fe menjadi turun yaitu 83,94%; 74,33%; dan 82,43%. Hal ini disebabkan oleh oksida basa, yaitu CaO bersifat melepaskan ion oksigen bebas (O^{2-}) ke dalam *slag*, menurunkan viskositas, dan mempermudah reaksi reduksi terjadi, sedangkan oksida asam seperti SiO_2 dan Al_2O_3 cenderung mengikat oksigen, dan meningkatkan viskositas *slag*, dan menghambat difusi gas reduktor [60]. CaO yang bersifat basa menggantikan FeO dari fasa kompleks seperti Fe_2SiO_4, sehingga FeO dapat kembali direduksi menjadi Fe logam. Namun, dengan penambahan CaO yang berlebih dapat menyebabkan *slag* menjadi heterogen dan

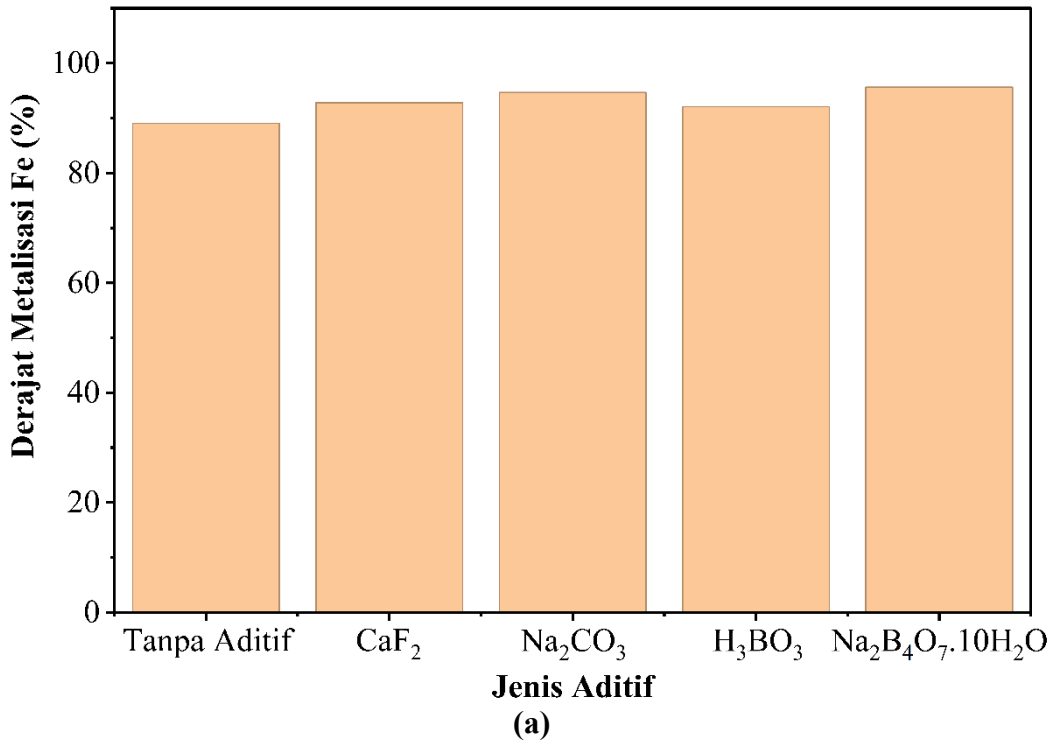
viskositasnya meningkat sehingga pemisahan Fe logam dan *slag* menjadi sulit, serta rasio perolehan Fe kembali menurun [57].



Gambar 4. 7 Pengaruh Temperatur Reduksi Terhadap Kadar Fe Total, Derajat Metalisasi Fe, dan Perolehan Fe

4.5 Pengaruh Variasi Jenis Aditif

Variasi jenis aditif yang berbeda dilakukan dalam kondisi rasio C/O 1,17, waktu reduksi 60 menit, temperatur reduksi 1350°C, basisitas 1,1 dan ukuran partikel pemisahan magnetik 74 µm dengan intensitas medan magnet sebesar 2400 Gauss, serta variasi jenis aditif yang digunakan yaitu CaF_2, Na_2CO_3, H_3BO_3, dan $Na_2B_4O_7.10H_2O$. Gambar 4.8 menunjukkan pengaruh penambahan berbagai jenis aditif terhadap nilai derajat metalisasi Fe, kadar Fe total, dan perolehan Fe pada proses reduksi.



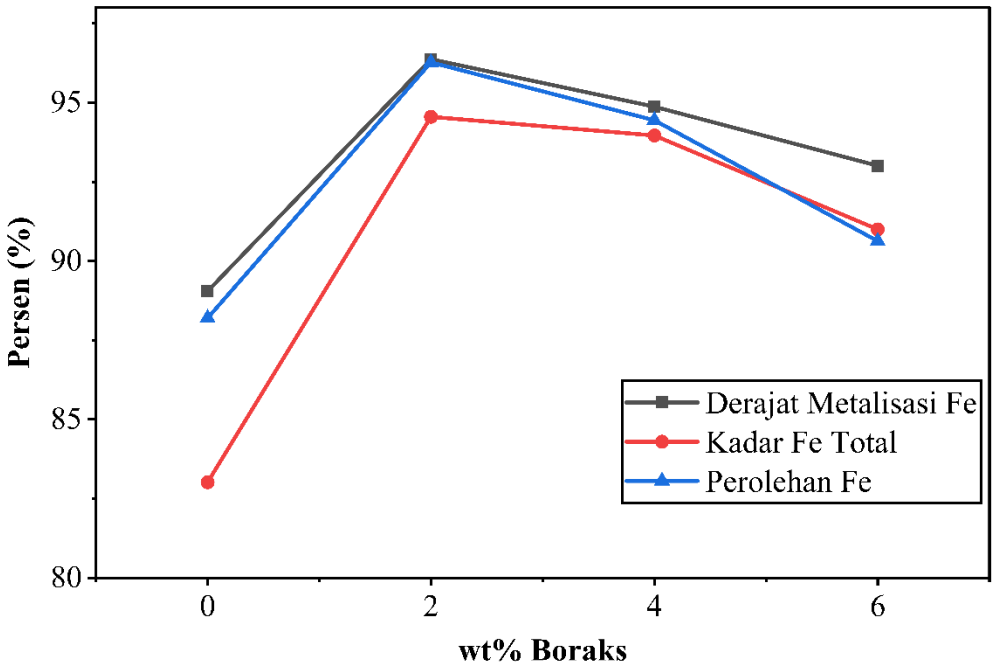
Gambar 4. 8 Pengaruh Jenis Aditif Terhadap (a) Derajat Metalisasi Fe, serta (b) Kadar Fe Total dan Perolehan Fe

Berdasarkan hasil yang diperoleh, terlihat bahwa sampel tanpa aditif memiliki nilai derajat metalisasi Fe sebesar 89,05%, kadar Fe total 83,02%, dan perolehan Fe 88,20%. Dengan adanya penambahan aditif seperti CaF_2, Na_2CO_3, H_3BO_3, dan $Na_2B_4O_7.10H_2O$ masing-masing dapat meningkatkan nilai derajat metalisasi Fe menjadi (92,8%; 94,66%; 92,05%; dan 95,62%), kadar Fe total (88,52%; 90,58%; 88,1%; dan 93,49%), dan perolehan Fe (92,89%; 93,41%; 91,57; dan 96,76%). Peningkatan nilai-nilai dari parameter tersebut menunjukkan bahwa penambahan aditif berfungsi sebagai fluks yang menurunkan titik lebur *slag* [61] dan meningkatkan mobilitas ion serta perpindahan massa antara fasa padat dan gas, sehingga reaksi reduksi Fe_2O_3 menjadi Fe berlangsung lebih efisien [62][63]. Selain itu, keberadaan aditif juga mempercepat pembentukan fasa cair pada temperatur reduksi dan berperan dalam proses aglomerasi dan pertumbuhan partikel Fe logam. Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa boraks merupakan aditif paling optimal dalam meningkatkan derajat metalisasi Fe, kadar Fe total, dan perolehan Fe.

Secara teoritis, efektivitas boraks disebabkan oleh perannya yang ganda, yaitu sebagai pelarut oksida logam dan sebagai penurun viskositas *slag*. Ketika dipanaskan, boraks terurai menjadi Na_2O dan B_2O_3, komponen Na_2O menurunkan viskositas *slag* dengan membentuk senyawa kompleks dengan silika, sedangkan B_2O_3 berperan meningkatkan homogenitas fasa cair [64]. Kondisi ini memperlancar pelepasan oksigen dari FeO dan mempermudah pemisahan antara logam dan *slag*. Akibatnya, fraksi Fe logam yang terbentuk menjadi lebih dominan dan mudah dipisahkan secara magnetik pada tahap pasca reduksi. Secara keseluruhan, urutan efektivitas jenis aditif terhadap peningkatan derajat metalisasi Fe, kadar dan perolehan Fe yaitu $Na_2B_4O_7.10H_2O > Na_2CO_3 > CaF_2 > H_3BO_3$.

4.6 Pengaruh Variasi Wt% Boraks

Variasi jenis aditif yang berbeda dilakukan dalam kondisi rasio C/O 1,17, waktu reduksi 60 menit, temperatur reduksi 1350°C, basisitas 1,1 dan ukuran partikel pemisahan magnetik 74 µm dengan intensitas medan magnet sebesar 2400 Gauss, serta vaariasi wt% boraks yaitu 0%, 2%, 4%, dan 6%. Hasil uji titrasi ini dilakukan untuk menentukan wt% boraks terhadap derajat metalisasi Fe, kadar Fe total, dan perolehan Fe. Pada Gambar 4.9 menunjukkan bahwa penambahan boraks dari 0 wt% ke 2 wt% mengalami peningkatan, yaitu kadar Fe total (83,02% – 94,55%), perolehan Fe (88,2% – 96,27%), dan derajat metalisasi Fe (89,05% – 96,37%). Peningkatan ini menunjukkan bahwa boraks pada kadar optimal yaitu 2 wt% berperan dalam memperbaiki proses reduksi besi. Setelah melewati kadar optimal yaitu pada 4 wt% dan 6 wt%, terjadi penurunan bertahap pada nilai derajat metalisasi Fe, kadar Fe total, dan perolehan Fe.



Gambar 4. 9 *Pengaruh wt% Boraks Terhadap Derajat Metalisasi* Fe*, Kadar Fe Total dan Perolehan Fe*

Peningkatan derajat metalisasi Fe, kadar Fe total, dan perolehan Fe pada penambahan 2 wt% boraks disebabkan boraks berperan sebagai agen fluks yang menurunkan titik leleh *slag* dan viskositas fasa cair selama proses reduksi. Hal ini mempercepat difusi gas reduktor (CO) ke dalam partikel oksida besi dan mempermudah pemisahan antara fasa logam (Fe) dan fasa *slag*. Boraks dapat terurai pada suhu 1150°C yang menghasilkan Na_2O yang kemudian bereaksi dengan SiO_2 dan Al_2O_3 untuk menggantikan FeO dalam senyawa kompleks seperti $FeO•SiO_2$ atau $FeO•Al_2O_3$ sehingga FeO dapat tereduksi lebih lanjut menjadi Fe metalik [58]. Dengan demikian, ketersediaan FeO bebas dalam sistem meningkat, yang secara langsung meningkatkan peluang terjadinya reaksi reduksi lanjutan menjadi Fe^0. Reaksi yang terjadi sebagai berikut:

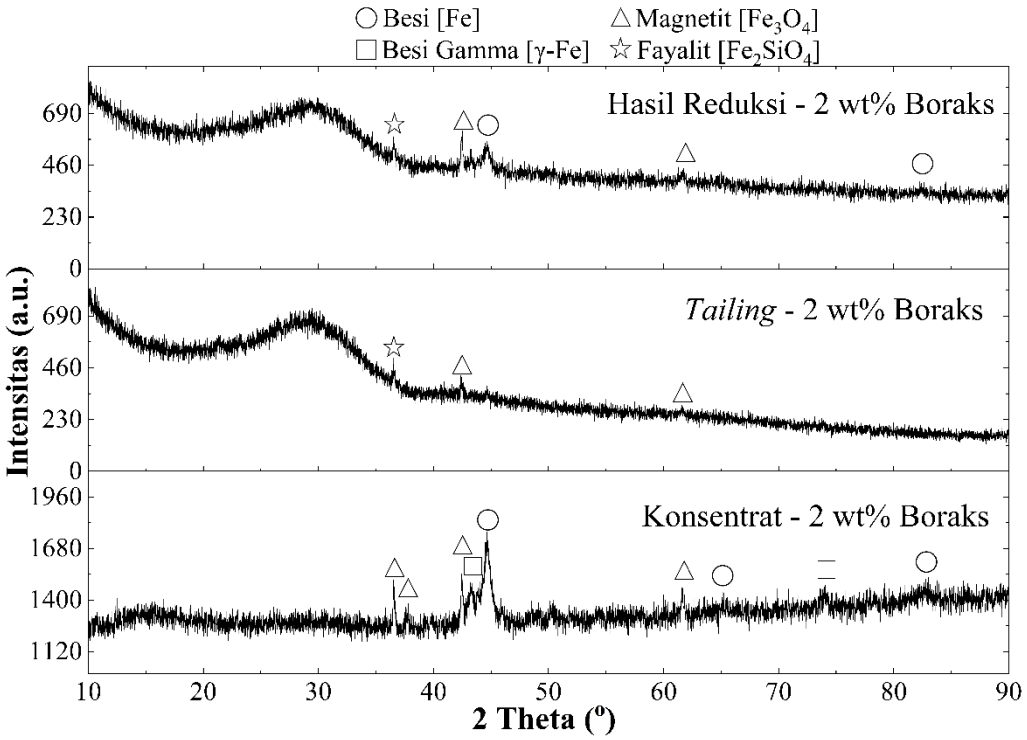
$$2FeO•SiO_2 + Na_2O \rightarrow Na_2O•SiO_2 + 2FeO \quad (4.15)$$

$$2FeO•Al_2O_3 + Na_2O \rightarrow Na_2O•Al_2O_3 + 2FeO \quad (4.16)$$

Selain itu, aditif boraks mengandung kelompok atom $[BO_3]$, di mana ion B^{3+} menarik elektron valensi Si–O–Si dalam proses pengolahan reduksi, yang menyebabkan pemutusan beberapa ikatan Si–O–Si [65]. Hal ini menyebabkan pemisahan SiO_2 dan FeO, yang mempercepat transformasi FeO menjadi Fe. Namun, pada penambahan boraks di atas 2 wt%, derajat metalisasi Fe, kadar Fe total, dan perolehan Fe menurun kembali. Hal ini disebabkan oleh terbentuknya fasa cair berlebih dari senyawa Na^+ dan B^{3+} dengan titik leleh rendah yang melapisi permukaan partikel reduksi. Lapisan ini menghalangi difusi gas reduktor (CO) ke dalam partikel dan menghambat kontak langsung antara FeO dan karbon, sehingga reaksi reduksi FeO → Fe terhambat [58].

4.7 Analisa Fasa Mineral pada Hasil Reduksi, Konsentrat, dan *Tailing*

Proses reduksi langsung pada residu bauksit menggunakan arang cangkang sawit sebagai reduktor dan batu kapur sebagai fluks, serta penambahan 2 wt% boraks bertujuan untuk menurunkan titik leleh dan viskositas *slag* sehingga pelelehan dan pemisahan fasa logam terhadap *slag* menjadi lebih mudah. Evaluasi keberhasilan proses reduksi dan pemisahan fasa dilakukan melalui analisis fasa mineral yang terbentuk pada produk hasil reduksi. Analisis ini dilakukan untuk mengidentifikasi transformasi oksida besi menjadi fasa magnetik atau logam, serta distribusi fasa silikat dan kalsium pada *slag*. Selain itu, perbandingan pola difraksi dan fasa-fasa yang muncul antara hasil reduksi, konsentrat, dan *tailing* dapat dilihat pada Gambar 4.10.



Gambar 4. 10 Hasil Karakterisasi XRD pada Reduksi Langsung, Konsentrat, dan *Tailing*

Berdasarkan Gambar 4. 10 pola difraksi sinar-X hasil reduksi langsung dengan penambahan 2 wt% boraks terlihat terbentuknya fasa besi metalik (Fe) dan magnetit (Fe_3O_4) sebagai fasa dominan, yang mengindikasikan bahwa proses reduksi oksida besi dari residu bauksit berlangsung secara efektif. Keberadaan puncak Fe menunjukkan bahwa sebagian oksida besi telah tereduksi hingga tingkat logam, sementara magnetit muncul sebagai fasa antara yang umum terbentuk pada kondisi reduksi berbasis karbon. Intensitas puncak magnetit yang masih teramati mengindikasikan bahwa proses reduksi belum sepenuhnya mencapai reduksi total ke besi logam. Pada pola XRD hasil reduksi langsung dan *tailing* terlihat adanya puncak lebar (*broad peak*) pada rentang sudut difraksi sekitar 20°– 35° (2θ), yang mengindikasikan keberadaan fasa amorf. Berdasarkan komposisi kimia residu bauksit dan batu kapur, fasa amorf ini terutama tersusun oleh silika (SiO_2) bersama dengan oksida lain seperti Al_2O_3, CaO, dan TiO_2. Oksida-oksida tersebut masuk ke dalam *slag* selama proses reduksi dan membentuk struktur kaca (*glass phase*) akibat pendinginan cepat setelah reduksi. Selain itu, terdapat juga mineral besi yang tertinggal di dalam *tailing*, yaitu besi yang tidak tereduksi sepenuhnya dalam bentuk fasa magnetit (Fe_3O_4) dan fasa fayalit (Fe_2SiO_4) yang terbentuk akibat reaksi antara oksida besi dan silika selama proses reduksi.

Pada pola XRD konsentrat, intensitas puncak Fe dan Fe_3O_4 meningkat secara signifikan dibandingkan dengan hasil reduksi awal, yang menandakan bahwa proses pemisahan magnetik berhasil memperkaya fasa besi dan fasa magnetik ke dalam fraksi konsentrat. Selain itu, terdeteksinya fasa γ-Fe menunjukkan bahwa sebagian besi berada dalam struktur austenit akibat kondisi temperatur tinggi selama reduksi dan kemungkinan terstabilisasi oleh kandungan karbon yang berasal

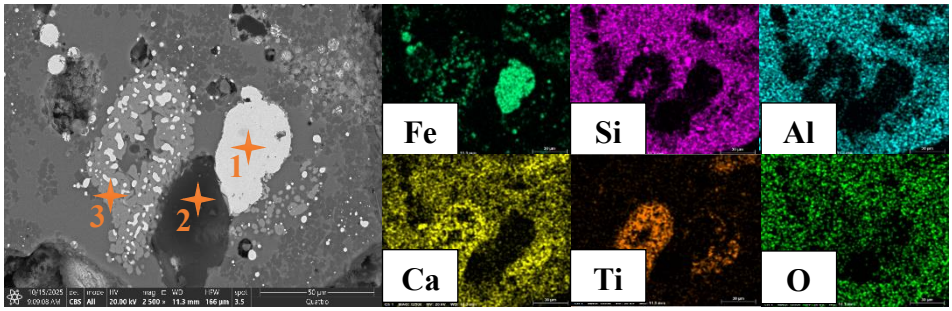
dari arang cangkang sawit. Kehadiran fasa ini juga mengindikasikan kondisi reduksi yang cukup kuat serta kontak yang baik antara reduktor dan oksida besi.

4.8 Pengaruh Boraks terhadap Morfologi pada Hasil Reduksi

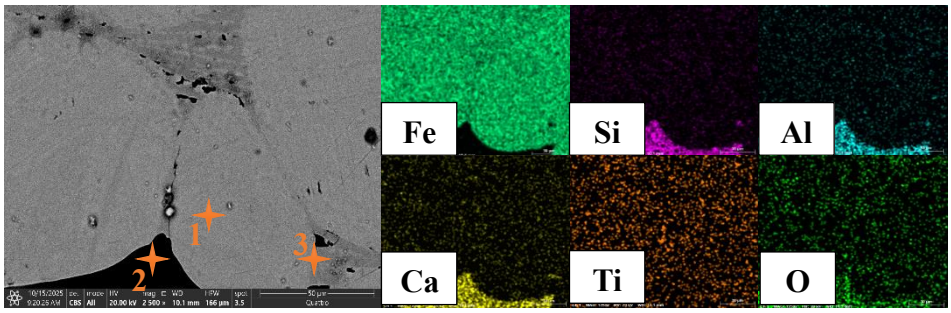
Hasil karakterisasi SEM dan EDS *mapping* pada Gambar 4.11 menunjukkan gambar morfologi permukaan dan persebaran unsur dari sampel hasil reduksi residu bauksit. Gambar 4.11 (a) merupakan sampel hasil reduksi residu bauksit tanpa aditif, sedangkan Gambar 4.11 (b) merupakan sampel hasil reduksi residu bauksit dengan penambahan boraks 2 wt%. Hasil SEM tanpa aditif terlihat bahwa morfologi sampel masih tidak homogen dan terdapat banyak rongga. Adanya area berwarna putih yang menunjukkan keberadaan partikel Fe metal yang terbentuk dan area lainnya yang berwarna gelap merupakan pengotor, seperti Ca, Si, Al, dan Ti. Berdasarkan Hasil EDS *mapping* menunjukkan bahwa sebagian besar Fe masih berasosiasi dengan oksigen dan unsur pengotor lainnya. Persebaran ini menunjukkan bahwa Fe belum sepenuhnya tereduksi menjadi logam murni, tetapi masih terikat dalam bentuk fasa oksida seperti magnetit, fayalit, atau spinel. Hal ini mengindikasikan bahwa proses reduksi Fe_2O_3 masih belum berlangsung sepenuhnya akibat keterbatasan difusi dan kontak antarpartikel reduktor dengan oksida logam.

Sebaliknya, hasil SEM dengan penambahan boraks 2 wt% terlihat bahwa morfologi sampel adanya aglomerasi partikel Fe metal yang berukuran lebih besar. Hal ini menandakan bahwa penambahan boraks 2 wt% berperan dalam mempercepat proses penyatuan partikel logam Fe selama reduksi. Berdasarkan

EDS *mapping* menunjukkan bahwa unsur Fe tersebar lebih merata dan luas, menunjukkan terbentuknya partikel logam Fe yang lebih dominan. Sementara unsur Ca, Si, Al, dan Ti terlihat di daerah berbeda, menunjukkan bahwa unsur-unsur tersebut telah berpindah ke dalam fasa *slag*.



(a)



(b)

Gambar 4. 11 Morfologi SEM dan EDS Mapping pada Produk Reduksi Langsung (a) Tanpa Aditif dan (b) 2 wt% Boraks

Pada Gambar 4.11 (a) menunjukkan hasil EDS untuk *point* 1 memiliki kandungan Fe yang sangat tinggi yaitu 82,10 wt% dan sedikit unsur C yaitu 15,76 wt%, menunjukkan bahwa titik ini merupakan fasa logam Fe metal. Kandungan C kecil menunjukkan sisa reduktor yang mungkin masih melekat pada permukaan logam. Pada *point* 2 memiliki kadar Fe yang sangat rendah yaitu 2,79 wt% tetapi unsur Ca (24,54 wt%) dan Ti (39,79 wt%). Morfologi di area ini tampak gelap dan berpori, menandakan area pengotor atau *slag*. Sementara itu, *point* 3 menunjukkan kadar Fe rendah yaitu 5,34 wt% dengan kandungan Al (3,11 wt%) dan Ca (27,18 wt%). Keberadaan fasa ini menandakan bahwa sebagian besar unsur Al dan Si tidak

tereduksi dan tetap berada di fasa *slag*. Morfologi di area ini terlihat lebih gelap, sesuai dengan karakter optik mineral silikat yang umumnya non-konduktif. Fasa yang terbentuk pada *point* 2 dan *point* 3 ini berupa amorf yang tersusun antara mineral CaO, SiO_2, $Al2O_3$, dan TiO_2, hal ini sesuai hasil XRD pada Gambar 4.10.

Pada Gambar 4.11 (b) menunjukkan hasil EDS di *point* 1 bahwa kadar Fe yang meningkat signifikan yaitu 94,77 wt% dengan hanya sedikit unsur lain, menandakan bahwa area ini merupakan fasa Fe metal murni dengan tingkat reduksi yang lebih sempurna dibandingkan tanpa aditif. Hal ini menjelaskan kenapa morfologi pada area ini terlihat padat dan terang, menandakan terbentuknya butiran logam Fe berukuran besar. Pada *point* 2 juga menunjukkan kadar Fe yang tinggi yaitu 90,84 wt% dengan sedikit kandungan C (7,69 wt%) dan Si (0,40 wt%), yang menunjukkan area Fe metal yang mungkin masih terlapisi sisa karbon atau oksida tipis di permukaan. Sementara itu, *point* 3 menunjukkan kadar Fe yang rendah yaitu 2,70 wt% tetapi mengandung Si (12,74 wt%), Al (8,07 wt%), dan Ca (22,95 wt%), menunjukkan fasa *slag*. Titik-titik yang diberi penanda (*point* 1, 2, dan 3) merepresentasikan area yang dianalisis menggunakan EDS untuk mengetahui komposisi unsur dominan pada tiap fasa yang dapat dilihat pada Tabel 4.6.

Tabel 4. 6 Hasil EDS *Point* pada Produk Reduksi Langsung

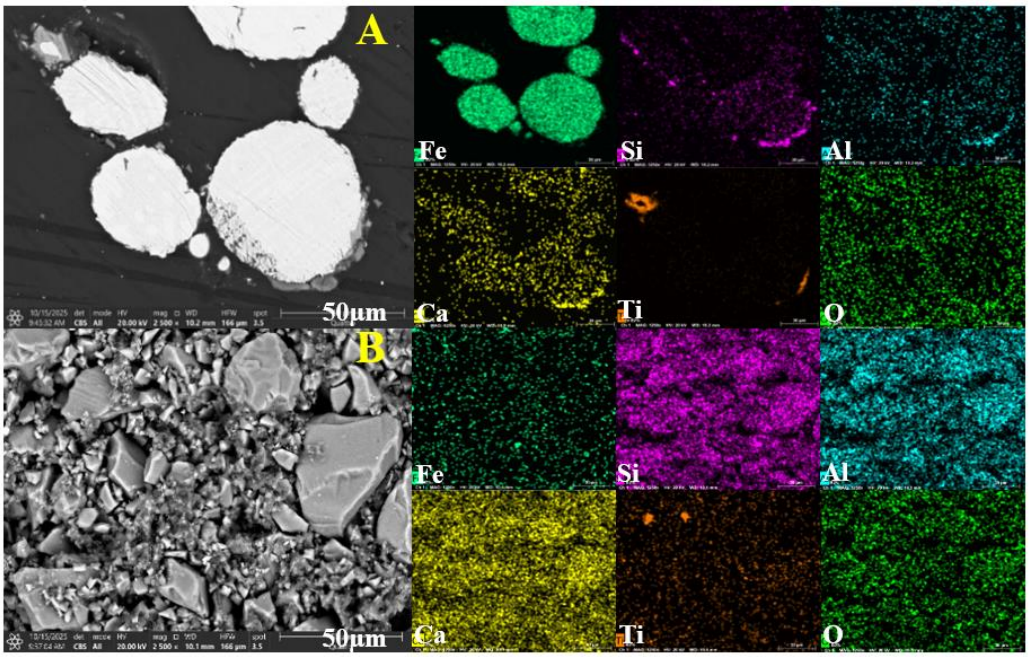
Point		**Unsur (wt%)**					
		Fe	**C**	**Si**	**Al**	**Ca**	**Ti**
Tanpa Aditif	1	82,10	15,76	0,16	-	0,33	0,29
	2	2,79	10,81	0,36	0,31	24,54	39,79
	3	5,34	3,93	3,03	3,11	27,18	4,61

Tabel 4. 6 Lanjutan

Point		Unsur (wt%)					
		Fe	**C**	**Si**	**Al**	**Ca**	**Ti**
Boraks 2 wt%	1	94,77	4,41	0,37	0,01	0,02	-
	2	90,84	7,69	0,40	0,06	0,15	0,14
	3	2,70	3,95	12,74	8,07	22,95	1,61

4.9 Analisa Morfologi pada Konsentrat dan *Tailing*

Gambar 4.12 memperlihatkan hasil analisa SEM dan EDS *mapping* pada sampel hasil proses pemisahan magnetik, yaitu (a) konsentrat dan (b) *tailing*. Pada Gambar 4.12 (a), morfologi menunjukkan butiran dengan bentuk bulat dan permukaan halus yang umumnya merupakan ciri dari fasa Fe logam atau okisda besi hasil reduksi yang berhasil terpisahkan dalam fraksi magnetik. Hasil pemetaan unsur EDS *mapping* memperlihatkan distribusi unsur Fe yang dominan dan homogen di area yang berwarna putih, sementara unsur Si, Al, Ti, dan Ca menunjukkan intensitas yang jauh lebih rendah dan tersebar area di pinggir Fe logam dengan warna abu gelap. Distribusi oksigen (O) tampak berikatan pada sebagian partikel yang menandakan bahwa sebagian Fe masih berada dalam bentuk oksida yaitu Fe_3O_4. Pada Gambar 4.12 (b) menunjukkan morfologi yang jauh lebih kompleks dengan permukaan kasar, tidak teratur, dan ukuran partikel yang beragam. Hasil EDS *mapping* memperlihatkan bahwa persebaran unsur Fe tidak dominan pada *tailing*, melainkan unsur Si, Al, Ca, dan Ti yang dominan pada *tailing*. Hal ini menunjukkan bahwa fasa yang terbentuk fasa amorf. Struktur amorf merupakan kondisi zat pada yang atom-atom penyusunnya tidak tersusun secara teratur.



Gambar 4. 12 Morfologi SEM dan EDS *Mapping* pada (a) Konsentrat (b) *Tailing*

Tabel 4. 7 Hasil EDS Spektrum pada Residu Bauksit dan *Tailing*

Residu Bauksit		***Tailing***	
Unsur LTJ	**Kadar**	**Unsur LTJ**	**Kadar**
Sc	0,03%	Sc	0,13%
Ce	0,06%	Ce	0,12%

Tabel 4.7 merupakan Hasil EDS spektrum unsur LTJ yaitu skandium dan serium yang berada dalam residu bauksit dan *tailing*. Berdasarkan hasil EDS spektrum menunjukkan bahwa terjadi peningkatan kadar LTJ dari residu bauksit ke *tailing*. Hal ini dapat terjadi karena matriks LTJ dalam residu bauksit terdistribusi sebagai unsur isomorfik dalam fasa aluminosilikat. Hal ini disebabkan oleh kemiripan radius ionik dan valensi Sc^{3+} dengan Al^{3+} sehingga Sc dapat

menggantikan posisi Al dalam kisi mineral aluminosilikat [55][66]. Sebagian kecil LTJ juga terdapat dalam bentuk teradsorpsi ionik pada permukaan partikel residu bauksit atau sebagai senyawa ionik dalam kisi mineral. Dengan kata lain, LTJ tidak hadir sebagai mineral oksida tersendiri, melainkan terdispersi di dalam struktur mineral non-magnetik (pengotor) yang sulit terlarut [26]. Proses reduksi dengan arang cangkang sawit dan batu kapur dapat mengubah oksida besi menjadi fasa magnetik (Fe^0 dan Fe_3O_4), memisahkan Fe secara magnetik, sedangkan Sc tetap di fase non-magnetik. Fraksi *tailing* setelah pemisahan magnetik mengandung kadar Sc dan Ce masing-masing adalah 0,13% dan 0,12% sehingga dapat dimanfaatkan untuk proses lanjutan seperti pelindian asam, *extraction solvent*, dan *deep eutectic solvent* guna mengekstraksi LTJ.