



**Disertasi-RE143561**

**KRISTALISASI MAGNESIUM KARBONAT DARI  
LIMBAH PROSES PEMBUATAN GARAM RAKYAT**

**Mirna Apriani  
03211560010001**

**DOSEN PEMBIMBING:  
Prof. Ir. Wahyono Hadi, M.Sc., PhD.  
Dr. Ali Masduqi, S.T., M.T.**

**PROGRAM DOKTOR  
DEPARTEMEN TEKNIK LINGKUNGAN  
FAKULTAS TEKNIK SIPIL, LINGKUNGAN DAN KEBUMIHAN  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2018**



**Dissertation-RE143561**

**MAGNESIUM CARBONATE CRYSTALLIZATION  
FROM TRADITIONAL SALT PRODUCTION  
WASTEWATER**

**Mirna Apriani  
03211560010001**

**SUPERVISOR:  
Prof. Ir. Wahyono Hadi, M.Sc., PhD.  
Dr. Ali Masduqi, S.T., M.T.**

**DOCTORAL PROGRAM  
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING  
FACULTY OF CIVIL, ENVIRONMENTAL AND GEO-ENGINEERING  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2018**

**LEMBAR PENGESAHAN DISERTASI**

Disertasi disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar  
Doktor (Dr.)  
Di  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

oleh :  
Murni Apriani  
NIP. 0321150010001

Tanggal Ujian : 27 Juli 2018  
Periode Wisuda : September 2018

Disetujui oleh:



1. Prof. Dr. Waluya Hadi, M.Sc., Ph.D. (Pembimbing I)  
NIP. 195001141979031001



2. Dr. Ali Mubandji, S.T., M.T. (Pembimbing II)  
NIP. 195001281994001003



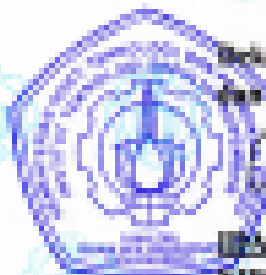
3. Dr. Ir. Agus Slamet, M.Sc. (Penguji)  
NIP. 195008111987011001



4. Prof. Dr. Ir. Ali Alhasy, M.S. (Penguji)  
NIP. 195108041974121001



5. Prof. Dr. Ir. Sri Budjeki, M.T. (Penguji)  
NIP. 195703141986032001



Dekan Fakultas Teknik Sipil, Lingkungan  
dan Kebumihan

  
Dina Wismadewanti, S.T., M.T., Ph.D.  
NIP. 197503121990052001

## KATA PENGANTAR

Bismillahirrahmanirrahiim.

Assalamu 'alaikum warahmatullahi wabarakatuh

Alhamdulillah Robbil 'alamin, puji syukur penyusun panjatkan ke hadirat Allah Swt atas limpahan rahmat, rejeki dan hidayah-Nya, sehingga penyusun dan kita semua dapat melaksanakan seluruh aktivitas termasuk dalam penyusunan Disertasi “Kristalisasi magnesium karbonat dari limbah proses pembuatan garam rakyat” ini dapat terselesaikan.

Penyusun menghaturkan terima kasih yang tidak terhingga kepada Bapak Prof. Ir. Wahyono Hadi, M.Sc., Ph.D sebagai promotor dan Bapak Dr. Ali Masduqi, S.T., M.T., sebagai co-promotor yang telah memberikan arahan, ilmu, bimbingan dan saran dalam penyusunan disertasi hingga selesai, serta suri teladan yang diberikan untuk meningkatkan kualitas penyusun dalam kehidupan beragama, di dalam civitas akademi dan sosial. Sumbangsih yang telah diberikan beliau berdua tidak mungkin dapat dibalas oleh penyusun. Semoga Allah Swt membalas dan memberikan rahmat, berkah dan pahala yang berlimpah kepada beliau berdua. Aamiin yaa Robbal 'alamiin.

Penyusun juga menghaturkan terima kasih yang tidak terhingga kepada Ibu Rahayu Setiawati dan Bapak A.Fatikh (alm), atas doa, pengorbanan, bantuan, teladan dan dorongan semangat untuk menjadi lebih baik. Penyusun juga menyampaikan terima kasih atas doa, bantuan dan dukungan dari R.Wishnu Wardhana, Arie Febrianto, Tri Indarti, Dessy Febriyanti dan para keponakan serta seluruh keluarga penyusun yang selalu memberikan semangat untuk bisa segera menyelesaikan disertasi ini. Semoga Allah Swt senantiasa memberikan rahmat, berkah, kemudahan dan keselamatan di dunia dan akhirat.

Dalam kesempatan ini, penyusun menyampaikan rasa terima kasih kepada yang terhormat:



1. Bapak Dr. Ir. Agus Slamet, M.Sc., Bapak Prof. Dr. Ir. Ali Altway, M.S., dan Ibu Prof. Dr. Ir. Sri Redjeki, M.T., selaku dosen penguji yang telah memberikan ilmu, arahan, saran dan koreksi.
2. Bapak Prof. Ir. Joni Hermana, M.ScES., Ph.D., Rektor ITS dan Ibu IDAA Warmadewanthi, S.T., M.T., Ph.D., Dekan FTSLK ITS.
3. Ibu Dr. Ir. Ellina Sitepu Pandebesie, M.T., selaku Kepala Program Studi Pascasarjana Departemen Teknik Lingkungan FTSLK ITS.
4. Bapak Adhi Yuniarto, S.T., M.T., Ph.D., selaku Kepala Departemen Teknik Lingkungan.
5. Ibu Ipung Fitri Purwanti, S.T., M.T., Ph.D., selaku Sekretaris Program Pascasarjana Departemen Teknik Lingkungan FTSLK ITS.
6. Seluruh Bapak Ibu dosen, laboran dan karyawan Departemen Teknik Lingkungan FTSLK ITS.
7. Bapak Ir. Eko Julianto, M.Sc., MRINA., Direktur PPNS.
8. Bapak Hadi Sutrisno, atas arahan dan bimbingan selama di Laboratorium Teknologi Pengolahan Air.
9. Seluruh jajaran manajemen dan rekan-rekan dosen serta karyawan PPNS.
10. Kementerian Riset Teknologi dan Pendidikan Tinggi, atas bantuan melalui Beasiswa Pendidikan Pascasarjan Dalam Negeri (BPP-DN).
11. Rekan-rekan mahasiswa Program Doktor Departemen Teknik Lingkungan FTSLK ITS, atas kerjasama dan saran-saran yang diberikan.

Akhir kata penyusun memohon maaf yang sebesar-besarnya atas salah dan khilaf selama menjalankan studi di Program Studi Doktor di Departemen Teknik Lingkungan ITS. Penyusun memohon maaf apabila ada sikap dan perkataan yang tidak berkenan.

Penyusun menyadari bahwa masih terdapat kekurangan dalam disertasi ini. Untuk itu, penyusun mengharapkan kritik dan saran yang membangun untuk mengisi kekurangan disertasi ini. Akhir kata, semoga disertasi ini dapat memberikan manfaat bagi semua pihak di masa kini dan yang akan datang.

Surabaya, Agustus 2018  
Penyusun

## DAFTAR ISI

Abstrak.....	i
Abstract.....	iii
Kata Pengantar.....	v
Daftar Isi.....	vii
Daftar Tabel.....	ix
Daftar Gambar .....	x
BAB I Pendahuluan .....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	6
1.3 Tujuan Penelitian.....	7
1.4 Manfaat Penelitian.....	7
1.5 Ruang Lingkup .....	7
BAB II Tinjauan Pustaka .....	9
2.1 Limbah Tambak Garam sebagai Sumber Mineral.....	9
2.2 Tambak Garam Rakyat.....	11
2.2.1 Tahap Persiapan Petak-petak Produksi.....	11
2.2.2 Tahap Proses Produksi Garam.....	13
2.3 Pemanfaatan <i>Bittern</i> .....	14
2.4 Kristalisasi .....	14
2.4.1 Evaporation crystallization (EC) .....	17
2.4.2 Cooling crystallization (CC).....	18
2.4.3 Reaction crystallization (RC) .....	18
2.4.4 Drowning-out crystallization (DC).....	19
2.4.5 Membrane distillation crystallization (MD).....	19
2.5 Fluidized Bed Crystallization (FBC).....	19
2.6 Seed material .....	22
2.7 Kristalisasi Magnesium .....	22
2.8 Presipitasi Kimiawi.....	24

2.9 Keseimbangan Sistem Karbonat .....	25
2.10 Kinetika Reaksi .....	26
2.11 Perpindahan Massa .....	28
2.12 Analisa Dimensi .....	32
2.13 Analisa Bilangan Tak-Berdimensi .....	32
2.14 Kebaruan Penelitian .....	34
BAB III Metoda Penelitian .....	37
3.1 Sampel Limbah Tambak Garam sebagai Sumber Mineral .....	37
3.2 Desain Penelitian .....	39
3.3 Analisis Data .....	43
BAB IV Hasil dan Pembahasan .....	47
4.1 Karakteristik Magnesium Limbah Tambak Garam Rakyat .....	47
4.2 Sintesa Magnesium Karbonat dari Limbah Tambak Garam.....	54
4.2.1 Pengaruh Konsentrasi Awal Magnesium .....	56
4.2.2 Pengaruh pH Operasi .....	57
4.2.3 Karakterisasi Produk Magnesium Karbonat .....	63
4.3 Kinetika Reaksi Kristalisasi Magnesium Karbonat .....	66
4.4 Perpindahan Massa Kristalisasi Magnesium Karbonat.....	76
4.4.1 Koefisien Perpindahan Massa Volumetrik ( $k_L a$ ) .....	76
4.4.2 Analisa Dimensi .....	82
4.4.3 Analisa Bilangan Tak-Berdimensi .....	84
4.5 Uji Coba Reaktor Kontinu Skala Laboratorium .....	86
4.6 State of The Art.....	87
BAB V Kesimpulan dan Saran .....	89
DAFTAR PUSTAKA .....	91
LAMPIRAN.....	101

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Karakteristik kimia bittern dan air laut di beberapa lokasi.....	10
Tabel 3.1 Metoda analisis sampel.....	37
Tabel 3.2 Daftar lokasi sampling.....	39
Tabel 3.3 Karakteristik <i>bittern</i> dari penelitian pendahuluan .....	35
Tabel 4.1 Karateristik fisik air laut.....	47
Tabel 4.2 Karateristik kimiawi air laut.....	48
Tabel 4.3 Karateristik <i>bittern</i> di Camplong Sampang.....	54
Tabel 4.4 Perhitungan meq/L .....	55
Tabel 4.5 Kebutuhan $\text{Na}_2\text{CO}_3$ untuk sintesa magnesium karbonat .....	56
Tabel 4.6 Hasil pengamatan visual warna larutan $\text{MgCl}_2+\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	68
Tabel 4.7 Perhitungan kondisi supersaturasi kristalisasi pada pH 10.....	74
Tabel 4.8 Konsentrasi magnesium per detik selama 90 detik .....	77
Tabel 4.9 Perhitungan untuk mendapatkan $k_{L,a}$ (larutan $\text{MgCl}_2$ ) .....	78
Tabel 4.10 Perhitungan untuk mendapatkan $k_{L,a}$ ( $\text{MgCl}_2+0,01\%$ CMC).....	79
Tabel 4.11 Perhitungan untuk mendapatkan $k_{L,a}$ ( $\text{MgCl}_2+0,02\%$ CMC).....	80
Tabel 4.12 Perhitungan untuk mendapatkan $k_{L,a}$ ( $\text{MgCl}_2+0,03\%$ CMC).....	82
Tabel 4.13 Satuan dan dimensi variabel yang mempengaruhi FBC.....	83
Tabel 4.14 Densitas dan viskositas larutan pada FBC.....	84
Tabel 4.15 Nilai $D_L$ larutan sintetis dengan variasi tanpa dan dengan CMC.....	84
Tabel 4.16 Hasil perhitungan variabel-variabel yang mempengaruhi $k_{L,a}$ .....	85
Tabel 4.17 Perubahan konsentrasi magnesium pada uji coba FBC.....	87

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Ilustrasi tambak garam rakyat .....	11
Gambar 2.2 Tahap-tahap persiapan petak tambak garam .....	12
Gambar 2.3 Diagram fase transisi larutan dan padatan pada kondisi lewat jenuh (Mullin, 2001) .....	15
Gambar 2.4 Proses nukleasi (Mullin, 2001) .....	17
Gambar 2.5 Reaktor FBC .....	20
Gambar 2.6 Morfologi magnesium karbonat hidrat berbentuk <i>plate-block shaped</i> .....	24
Gambar 2.7 Keseimbangan sistem karbonat.....	26
Gambar 2.8 Daya dorong konsentrasi pada kristalisasi (Mullin, 2001) .....	30
Gambar 2.9 Posisi penelitian yang dilakukan.....	35
Gambar 3.1 Lokasi pengambilan sampel di Pulau Madura dan Kabupaten Sidoarjo .....	38
Gambar 3.2 Lokasi pengambilan sampel di Kabupaten Tuban, Lamongan, Gresik dan Kota Surabaya .....	38
Gambar 3.3 Desain penelitian.....	40
Gambar 3.4 Skematik reaktor <i>batch</i> sintesa magnesium karbonat hidrat .....	41
Gambar 3.5 Diagram variasi sintesa magnesium karbonat hidrat .....	41
Gambar 3.6 Skematik reaktor penentuan kinetika reaksi magnesium karbonat .....	42
Gambar 3.7 Diagram variasi percobaan kinetika reaksi .....	42
Gambar 3.8 Skematik reaktor FBC limbah sintetis .....	44
Gambar 3.9 Skematik reaktor FBC limbah tambak garam.....	44
Gambar 4.1 Perubahan Konsentrasi Magnesium selama Proses Kristalisasi di Tambak Garam Jawa Timur.....	49
Gambar 4.2 Perbandingan Konsentrasi Magnesium Tambak Garam di Jawa Timur pada BE 0-30.....	51

Gambar 4.3 Perubahan Konsentrasi Magnesium selama Proses Kristalisasi di Tambak Garam di Sampang, Lamongan dan Pamekasan (sampling musim kemarau) .....	53
Gambar 4.4 <i>Bar graph</i> sebagai Pendekatan Penyisihan Magnesium (meq/L) .....	55
Gambar 4.5 Profil SEM dari Magnesium 10.200 mg/L pada pH 8.....	58
Gambar 4.6 Profil SEM dari Magnesium 10.200 mg/L pada pH 9.....	59
Gambar 4.7 Profil SEM dari Magnesium 10.200 mg/L pada pH 10.....	59
Gambar 4.8 Profil SEM dari Magnesium 20.400 mg/L pada pH 8.....	60
Gambar 4.9 Profil SEM dari Magnesium 20.400 mg/L pada pH 9.....	60
Gambar 4.10 Profil SEM dari Magnesium 20.400 mg/L pada pH 10.....	61
Gambar 4.11 Profil SEM dari Magnesium 40.800 mg/L pada pH 8.....	61
Gambar 4.12 Profil SEM dari Magnesium 40.800 mg/L pada pH 9.....	62
Gambar 4.13 Profil SEM dari Magnesium 40.800 mg/L pada pH 10.....	62
Gambar 4.14 Hasil Analisis XRD dari Sampel Produk 4.5 Dibandingkan dengan Referensi <i>Stick Pattern</i> <i>Nesquehonite</i> .....	64
Gambar 4.15 Hasil Analisis XRD dari Sampel Produk 4.6 Dibandingkan dengan Referensi <i>Stick Pattern</i> <i>Nesquehonite</i> .....	65
Gambar 4.16 Hasil Analisis XRD dari Sampel Produk 4.7 Dibandingkan dengan Referensi <i>Stick Pattern</i> <i>Hydromagnesite</i> .....	65
Gambar 4.17 Hasil Analisis XRD dari Sampel Produk 4.13 Dibandingkan dengan Referensi <i>Stick Pattern Halite</i> .....	66
Gambar 4.18 Hasil XRD Proses Operasi pH 10.....	69
Gambar 4.19 Hasil XRD Proses Operasi pH 11.....	69
Gambar 4.20 Hasil XRD Proses Operasi pH 12.....	70
Gambar 4.21 Hasil XRD Proses Operasi pH 13.....	70
Gambar 4.22 Hasil XRD Proses Operasi pH 14.....	71
Gambar 4.23 Grafik Referensi <i>Magnesium Carbonate Hydrate</i> .....	71

Gambar 4.24 Perbandingan Hasil XRD pH Operasi 10 dengan Referensi .....	72
Gambar 4.25 Grafik Linier Orde 0 Kristalisasi Magnesium Karbonat.....	75
Gambar 4.26 Grafik Linier Orde 1 Kristalisasi Magnesium Karbonat.....	75
Gambar 4.27 Grafik Linier Orde 2 Kristalisasi Magnesium Karbonat.....	76
Gambar 4.28 Grafik Linier Orde 1 (MgCl <sub>2</sub> ) .....	78
Gambar 4.29 Grafik Linier Orde 1 (MgCl <sub>2</sub> +0,01% CMC).....	80
Gambar 4.30 Grafik Linier Orde 1 (MgCl <sub>2</sub> +0,02% CMC).....	81
Gambar 4.31 Grafik Linier Orde 1 (MgCl <sub>2</sub> +0,03% CMC).....	81

# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Limbah proses pembuatan garam adalah larutan garam dari air laut yang telah terkonsentrasi melalui proses evaporasi oleh sinar matahari. Limbah tambak garam berada pada petak kristalisasi terletak di atas kristal garam yang terbentuk. Limbah tambak garam dikenal dengan nama *bittern*. Pemanfaatan limbah tambak garam dikenal dengan nama Nigari di Negara Jepang (Baseggio, 1974; Ayoub *et al.*, 2013; Lychnos *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2010). Komponen utama limbah tambak garam adalah NaCl, MgCl<sub>2</sub> dan MgSO<sub>4</sub> (Estefan 1983). Sedangkan komponen lain adalah Br<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Estefan, 1983; Lee *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2013; Tewari *et al.*, 2003).

Proses produksi garam rakyat terdiri dari beberapa petak yang berisi air laut yang terpapar sinar matahari. Petak tambak garam rakyat terdiri dari petak stabilisasi, evaporasi, konsentrasi dan kristalisasi atau meja garam. Air laut mengalir secara alami dari petak stabilisasi ke petak evaporasi kemudian ke petak konsentrasi dan akhirnya ke petak kristalisasi (Susanto *et al.*, 2015). Pengaliran air laut secara alami dilakukan berdasarkan pengukuran densitas air laut yang dilakukan setiap hari oleh petani garam. Nilai Baume (Be) air laut di petak stabilisasi adalah sebesar 3-5, di petak evaporasi adalah sebesar 6-10. Pada saat air laut mencapai 11 Be maka akan dialirkan ke petak konsentrasi hingga mencapai 22 Be. Pada saat air laut mencapai 22 Be maka akan dialirkan ke petak kristalisasi untuk pembentukan kristal garam. Air laut pada petak kristalisasi memiliki nilai Be sebesar 22-29. Pada proses kristalisasi garam, terdapat larutan kental yang memiliki Be lebih dari 29 dan berada di atas garam yang terbentuk (Susanto *et al.*, 2015; Jhala, 2006). Larutan ini adalah limbah tambak garam yang harus dikeluarkan dari petak kristalisasi agar tidak mempengaruhi kualitas garam. Limbah tambak garam harus dikeluarkan dari petak kristalisasi agar garam yang dihasilkan tidak terasa pahit karena mengandung magnesium tinggi (Lychnos *et al.*, 2010; Dini, 2011). Limbah tambak garam sudah tidak mengandung kalsium



karena telah mengalami pengendapan pada nilai Be sebesar 15-16 yaitu pada petak konsentrasi. Hal ini menjadi kelebihan pada proses *recovery* magnesium apabila menggunakan limbah tambak garam (Apriani *et al.*, 2018a). Kalsium merupakan ion bervalensi dua yang berpotensi menjadi pengganggu dalam *recovery* magnesium (Cipollina *et al.*, 2012).

Secara umum limbah tambak garam dari petak kristalisasi dibuang kembali ke laut melalui saluran yang berada di sekitar tambak garam (Mottershead dan Davidson, 2009; Tewari *et al.*, 2003). Beberapa petani garam ada yang memanfaatkan limbahnya dengan cara mengalirkan ke petak konsentrasi (Susanto *et al.*, 2015). Limbah dimanfaatkan sebagai bahan campuran untuk memperoleh air laut dengan Be tinggi secara cepat. Menurut istilah petani garam Madura metode ini disebut cengan. Namun metode ini dapat memperburuk mutu garam yang dihasilkan. Petani garam hanya bisa memperoleh hasil garam kategori kualitas 2 atau 3 yaitu kadar NaCl di bawah 90% (Muhsoni *et al.*, 2013).

Konsentrasi mineral di dalam limbah tambak garam dapat bersifat 20-30 kali lebih besar daripada air laut (Jhala 2006; Danoun 2007; Hussein *et al.*, 2017). Magnesium fosfat lebih toksik pada kehidupan laut jika dibandingkan dengan NaCl. Limbah tambak garam yang dibuang kembali ke laut dapat mempengaruhi kehidupan di laut (Jhala 2006; Danoun 2007). Limbah memiliki efek toksik akut pada kehidupan akuatik laut karena laut menjadi hipersalinitas dan terjadinya perubahan komposisi ion-ion air laut. Limbah dapat menyebabkan *magnesium toxicosis*, *anoxia* dan keracunan *hydrogen sulphide*. Limbah juga dapat bersifat toksik pada invertebrata seperti udang dan tiram karang (EPA, 2008). Limbah tambak garam dapat menyebabkan gangguan pertumbuhan, penggundulan dan kematian mangrove (Gordon *et al.*, 1995; Tewari *et al.*, 2003).

Limbah tambak garam yang memiliki karakteristik kaya akan mineral berpotensi dimanfaatkan melalui *recovery* sumber mineral murah dari air laut (Estefan 1983; Ayoub *et al.*, 2000; Tewari *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2013). Pemanfaatan limbah tambak garam saat ini adalah digunakan sebagai koagulan dalam pembuatan *tofu* (Kuda dan Yano, 2014). Kandungan magnesium yang tinggi dapat dimanfaatkan untuk menyisahkan nitrogen dan fosfat dari air limbah. Magnesium dalam limbah tambak garam digunakan untuk mengolah air limbah

menjadi *struvite* (Diwani *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2003; Li dan Zhao, 2002). Limbah tambak garam dapat dimanfaatkan sebagai suplemen makanan/minuman sebagai sumber mineral. Limbah diolah menjadi sumber mineral dengan sebutan Nigari di Jepang dengan merek dagang Siotakijiiotennennigari dan Sesanonigari (Haga *et al.*, 2005). Di Indonesia pemanfaatannya telah dipatenkan dalam produk Cardiofit dan Nigarin (Suwarno dan Sembiring, 2005). Di Amerika pemanfaatan limbah menjadi nigari diproduksi oleh perusahaan J.Q. Dickinson.

Mineral magnesium merupakan elemen penting yang diperlukan tubuh manusia untuk menjaga fungsi anggota tubuh manusia. Kekurangan elemen penting dapat menyebabkan ketidaknormalan struktur tubuh dan psikologis manusia. Asupan magnesium mempengaruhi kalsium di dalam tubuh dan sebaliknya. Magnesium mempunyai peran untuk mencegah kalsium masuk ke dalam sel apabila terjadi kelebihan di dalam tubuh. Magnesium mencegah keluarnya kalsium jika terjadi kekurangan kalsium. Kekurangan magnesium berpotensi menyebabkan penyakit kronis (Rosanoff *et al.*, 2016). Kekurangan magnesium dapat menyebabkan meningkatnya risiko terkena penyakit iskemia jantung (Ischemic Heart Disease/IHD) (Joosten *et al.*, 2013; Gobbo *et al.*, 2013). Asupan magnesium yang kurang juga dapat meningkatkan risiko terkena *stroke* ringan (Larsson *et al.*, 2012).

Selain dibutuhkan untuk kesehatan manusia, magnesium dibutuhkan dalam beberapa kegiatan industri. Magnesium hidroksida digunakan pada industri farmasi, *refractory*, desulfurisasi bahan bakar gas serta pengolahan air bersih dan air limbah (Booster *et al.*, 2003). Magnesium hidroksida juga dapat digunakan sebagai *flame-retardant filler* pada material polimer dan anorganik (Zhang *et al.*, 2004; Ciudad *et al.*, 2011). Magnesium karbonat dibutuhkan pada industri kertas, keramik, kosmetik, cat, tinta cetak, farmasi dan sebagai bahan baku bahan kimia berbasis magnesium (Lou *et al.*, 2004).

Beberapa penelitian terdahulu telah melakukan pengolahan limbah tambak garam melalui *recovery* magnesium dalam bentuk magnesium hidroksida dengan proses pengendapan *bittern* (Alamdari *et al.*, 2008). *Recovery* magnesium oksalat dan magnesium karbonat dari *bittern* Salar de Uyuni dilakukan melalui proses pengendapan (Tran *et al.*, 2016, 2013). Salah satu proses produksi nigari

di Indonesia yang telah dilakukan adalah menggunakan metoda pemanasan *bittern* (Suwarno dan Sembiring, 2005).

Tambak garam rakyat di Propinsi Jawa Timur merupakan salah satu zona penyangga penghasil garam terbesar kedua setelah Nusa Tenggara Timur (Kelautan dan Perikanan, 2013). Garam di Indonesia diproduksi sebesar lebih dari 70% melalui proses tradisional di Pulau Jawa (Susanto *et al.*, 2015). Produksi garam tradisional di Propinsi Jawa Timur berada di semua kabupaten di Pulau Madura, Pasuruan, Probolinggo, Sidoarjo, Gresik, Lamongan, Tuban dan Kota Surabaya (Kelautan dan Perikanan, 2013). Limbah tambak garam berpotensi sebagai sumber mineral magnesium dari air laut yang tersedia dalam jumlah besar. Sehingga tambak garam di Jawa Timur dapat dijadikan sebagai lokasi bahan baku *recovery* magnesium dari limbahnya.

Penelitian pendahuluan mengenai karakteristik fisik dan kimia limbah tambak garam di Propinsi Jawa Timur telah dilakukan pada bulan Juli-Agustus 2016. Hasil penelitian pendahuluan menunjukkan kandungan magnesium bervariasi pada nilai 49-28.000 mg/L (Apriani, *et al.*, 2018b). Pemanfaatan limbah tambak garam sebagai sumber mineral akan dilakukan dengan prinsip pengambilan magnesium. Apabila terdapat pengotor seperti timbal dan tembaga yang merupakan logam berat harus dilakukan pengolahan pendahuluan terlebih dahulu. Logam ini dapat terakumulasi pada tubuh manusia dan lingkungan, dapat menyebabkan hipertensi, kegagalan ginjal dan penyakit saraf (Ibrahim *et al.*, 1998; Genç *et al.*, 2003; Blais *et al.*, 2008; Fu dan Wang, 2011).

*Recovery* magnesium pada limbah tambak garam dilakukan menggunakan proses kristalisasi agar dapat memisahkan magnesium dari ion-ion lainnya. Proses kristalisasi adalah pemisahan antara zat padat dan zat cair, melalui pembentukan kristal terlarut dari larutan menjadi kristal padat murni. Hal ini menjadikan kristalisasi merupakan teknik yang efektif untuk *recovery* senyawa yang bermanfaat dan bernilai ekonomi dari limbah (Nathoo *et al.*, 2009; Lu *et al.*, 2017). Beberapa teknik kristalisasi adalah *evaporation*, *cooling*, *reaction*, *drowning-out* dan *membrane distillation*. Teknik kristalisasi yang dapat digunakan untuk *recovery* ion anorganik adalah *reaction crystallization* (RC) (Lu *et al.*, 2017). Teknik RC adalah kristalisasi melalui reaksi antara gas dengan

larutan atau antara beberapa larutan yang dapat menghasilkan zat tidak terlarut. Teknik ini merupakan satu dari teknologi pemisahan yang dapat menghasilkan produk dengan kemurnian tinggi (Huang *et al.*, 2014). RC dapat menghasilkan kristal dalam bentuk hidroksida, karbonat atau sulfida (Chen *et al.*, 2015). Aplikasi RC untuk mendapatkan kristal  $\text{CaCO}_3$  telah dilakukan melalui proses reaksi kimia antara  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dengan  $\text{CaCl}_2$  dan  $\text{NaCl}$ . Larutan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  diperoleh dari *bittern* dan larutan  $\text{CaCl}_2$  dan  $\text{NaCl}$  dari limbah proses soda amoniak (Synowiec dan Bunikowska, 2005). Aplikasi RC untuk mendapatkan  $\text{MgCO}_3$  telah dilakukan melalui *semi batch crystallization* dengan mereaksikan  $\text{Mg(OH)}_2$  dan gas  $\text{CO}_2$  (Han *et al.*, 2014).

Pemisahan padatan dan larutan yang umum terjadi adalah presipitasi, yaitu kombinasi proses koagulasi-flokulasi atau flotasi untuk pemisahan padatan dan larutan (Blais *et al.*, 2008). Pemisahan padatan dan larutan melalui presipitasi menghasilkan lumpur yang memerlukan penanganan lanjutan. Sehingga timbul perkembangan teknologi mengaplikasikan kristalisasi menggunakan *fluidized bed* untuk menghilangkan polutan dan *recovery* produk yang dapat digunakan kembali. Pemisahan melalui *fluidized bed* dapat mengurangi masalah pembuangan lumpur. Aplikasi *fluidized bed crystallization* (FBC) telah banyak dikembangkan untuk menghilangkan kesadahan, flor dan fosfat dari limbah dan *recovery* logam berat. FBC menghasilkan lumpur lebih sedikit dibandingkan presipitasi kimiawi dan memiliki potensi untuk *recovery* dengan biaya murah. Perilaku hidrodinamika yang perlu diperhatikan pada FBC adalah kontak awal pada reaksi dan pengadukan yang merupakan hal penting untuk mengendalikan kualitas dari padatan yang terbentuk (Su *et al.*, 2014b). Penerapan FBC pada teknik RC telah dikembangkan yaitu menghasilkan kristal berupa  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{BaHPO}_4$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  (Chen *et al.*, 2015; Daniel *et al.*, 2015; Su *et al.*, 2014a, 2014b). FBC menggunakan *seed material* sebagai media tempat pertumbuhan kristal. Keberadaan *seed material* dapat membantu terbentuk kristal yang lebih besar (Al-othman dan Demopoulos, 2009). *Seed material* dapat berfungsi sebagai daya pendorong pada pertumbuhan kristal (Pervov, 2015).

Penelitian kristalisasi magnesium karbonat telah dilakukan dengan mereaksikan  $\text{Mg(OH)}_2$  dengan gas  $\text{CO}_2$  dan menjelaskan kinetika reaksi dan

perpindahan massa (Han *et al.*, 2014). Penelitian mengenai magnesium karbonat juga telah dilakukan namun menggunakan proses pengendapan yang banyak menghasilkan lumpur (Guo *et al.*, 2010). Sehingga diperlukan penelitian mengenai *recovery* magnesium karbonat melalui RC menggunakan FBC untuk menekan produksi lumpur. Penelitian ini mempelajari kinetika reaksi dan perpindahan massa dari limbah tambak garam yang bersifat kompleks menjadi magnesium karbonat. Kinetika reaksi dan korelasi empirik akan diperlukan pada saat perencanaan dan optimasi proses kristalisasi dalam aplikasi skala industri. Penelitian mengenai kinetika reaksi dan korelasi empirik pada perpindahan massa kristalisasi  $MgCO_3$  melalui FBC belum ada dan belum ada publikasi ilmiahnya. Kedua hal tersebut menjadi celah untuk dilakukan penelitian tentang kinetika reaksi dan perpindahan massa FBC untuk *recovery*  $MgCO_3$ .

## 1.2. Perumusan Masalah

Tambak garam rakyat selalu menghasilkan limbah pada setiap kegiatan produksinya. Secara umum limbah ini dibuang kembali ke laut oleh petani garam. Limbah tambak ini mempunyai karakteristik mengandung mineral 20-30 kali lipat dibandingkan mineral air laut. Sehingga keberadaan limbah tambak di laut dapat mengganggu keseimbangan lingkungan pada ekosistem laut. Pengolahan limbah dapat dilakukan melalui *recovery* magnesium yang merupakan mineral terbesar ketiga dalam limbah tambak garam. Pengolahan limbah melalui *recovery* akan dapat meningkatkan nilai ekonomi limbah dan air laut sebagai sumber mineral selain memproduksi garam. Pemilihan pengolahan limbah didasarkan pada pertimbangan tidak menghasilkan lumpur yang membutuhkan penanganan lanjutan sehingga dipilih menggunakan FBC. Diperlukan hasil penelitian yang meliputi pada BE dan pH berapa sintesa magnesium karbonat dapat dilakukan, kinetika reaksi pembentukan inti kristal, korelasi empirik perpindahan massa dan kinerja FBC skala laboratorium menggunakan limbah tambak garam. Agar hasil penelitian dapat diaplikasi untuk produksi kristal  $MgCO_3$  dalam skala besar.

### 1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengolah limbah tambak garam melalui *recovery* magnesium karbonat.

Untuk mencapai tujuan penelitian tersebut diperlukan tujuan khusus yaitu:

1. Mengkaji karakteristik limbah tambak garam di Jawa Timur.
2. Menemukan kondisi operasi (pH) dan nilai Be limbah tambak garam yang dapat menghasilkan magnesium karbonat.
3. Menemukan konstanta kecepatan reaksi pembentukan magnesium karbonat.
4. Menemukan koefisien perpindahan massa volumetrik dan menghasilkan korelasi empirik proses kristalisasi magnesium karbonat.
5. Mendapatkan kinerja FBC tanpa dan dengan resirkulasi pada penurunan magnesium dari limbah tambak garam.

### 1.4. Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan temuan baru dalam perkembangan ilmu mengenai sintesa  $MgCO_3$  pada suhu ruang, kinetika reaksi dan korelasi empirik perpindahan massa kristalisasi  $MgCO_3$ . Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat secara praktis sebagai masukan untuk petani garam untuk memanfaatkan limbah tambak garam menjadi produk bernilai ekonomi. Sehingga dapat memberikan kontribusi dalam pembiayaan operasi dan pemeliharaan tambak garam rakyat. Pembentukan  $MgCO_3$  bagi petani garam dapat dilakukan secara sederhana melalui proses pengendapan. Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat untuk desain proses produksi kristal  $MgCO_3$  dalam skala besar melalui korelasi empirik yang dihasilkan.

### 1.5. Ruang Lingkup

Ruang lingkup penelitian ini adalah:

1. Penelitian ini dilakukan pada skala laboratorium.
2. Sampel air tambak diambil dari Kabupaten Sampang melalui pertimbangan bahwa limbah di kabupaten ini belum ada upaya pemanfaatannya.
3. Sampel limbah tambak digunakan untuk melakukan sintesa  $MgCO_3$ .

4. Sampel buatan digunakan untuk mendapatkan koefisien kinetika reaksi dan perpindahan massa kristalisasi  $\text{MgCO}_3$  menggunakan reaktor kontinu (FBC) skala laboratorium.
5. Uji coba reaktor kontinu skala laboratorium menggunakan sampel limbah tambak garam melalui FBC.
6. Limbah tambak garam merupakan air laut terkonsentrasi yang mengandung ion-ion (kation dan anion) yang bermanfaat.
7. Kristal  $\text{MgCO}_3$  dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku konsentrat yang sangat diperlukan dalam industri farmasi dan Air Minum Dalam Kemasan (AMDK).

## **BAB 2**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1.Limbah Tambak Garam sebagai Sumber Mineral**

Limbah tambak garam adalah air laut yang terkonsentrasi alami setelah mengalami evaporasi akibat pemanasan sinar matahari. Limbah tambak garam terdapat di petak kristalisasi berupa cairan yang berada di atas kristal garam yang terbentuk. Sifat fisik limbah tambak garam adalah memiliki Be sama dengan atau lebih besar dari 29. Limbah tambak garam dikenal dengan istilah *bittern* (Baseggio, 1974; Ayoub *et al.*, 2000; Lychnos *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2010). Komponen utama *bittern* adalah mineral seperti natrium, klorida, magnesium, kalsium. Senyawa utama *bittern* adalah NaCl, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> dan CaCl<sub>2</sub> (Estefan, 1983; Tran *et al.*, 2013; Kasedde, 2014; Tran *et al.*, 2016). Kalsium sebagai ion yang berpotensi menjadi pengganggu dalam *recovery* magnesium (Cipollina *et al.*, 2012) dilaporkan telah mengalami pengendapan pada proses pembentukan garam. Kalsium mengalami pengendapan sebagai CaCO<sub>3</sub> dan CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O pada saat air laut mencapai Be sebesar 15-16 yaitu pada petak kristalisasi (Apriani *et al.*, 2018a).

Air laut merupakan bahan baku untuk pembuatan garam rakyat tradisional. Garam adalah hasil kristalisasi air laut di petak-petak tambak pada BE sebesar 25-29. Proses persiapan produksi garam rakyat tradisional akan disajikan pada subbab 2.2. Sifat kimia digambarkan melalui konsentrasi parameter mineral-mineral limbah tambak garam yang nilainya lebih besar daripada konsentrasi air laut. Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengetahui karakteristik limbah tambak garam dan air laut yang dilaporkan pada Tabel 2.1.



Tabel 2.1. Karakteristik kimia *bittern* dan air laut di beberapa lokasi

Lokasi	Ion-ion (mg/l)													BE	pH	Reference
	$Na^+$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Br^{3+}$	$NH_4^+$	$F^-$	$Cl^-$	$PO_4^{3-}$	$NO_2^-$	$NO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^{2-}$			
Air laut Mesir	10,760	387	1290	413	67	-	-	19,350	-	-	-	2,710	-	-	-	Estefan, 1983
<i>Bittern</i> Mesir	18.729	15.280	95.120	-	3.200	-	-	292.500	-	-	-	113.210	-	-	-	Estefan, 1983
Air laut Singapura	8.850	565	1.248	410	-	-	-	13.467	-	-	-	900	-	-	-	Liu <i>et al.</i> , 2013
Air laut China	10.560	-	1.272	160	-	-	-	18.980	-	-	-	2.560	142	-	-	Yang <i>et al.</i> , 2016
<i>Bittern</i> Danau Katwe, Uganda*	66.700-144.000	11.000-39.400	2,2-66,2	0,24-3,6	398-1.500	-	-	42.600-145.000	-	-	-	31.500-67.400	11.800-21.000	-	-	Kasedde <i>et al.</i> , 2014
Air laut India	10.880	394	1.311	423	-	0,63	-	19.655	1,73	0,47	5,38	2.742	-	3,5	8,15	Tewari <i>et al.</i> , 2003
<i>Bittern</i> India	77.890	7.630	31.740	150	-	1,5	-	191.160	1,0	0,21	0,22	43.230	-	28,5	6,95	Tewari <i>et al.</i> , 2003
Air Laut Jawa Timur Indonesia	2.595-86.826	2,01-35,55	49-6.429	30-1.786	0,001-0,24	0,3-13,13	1,58-3,86	4.000-120.000	0,01-3,37	0,002-0,009	0,1-0,32	644-12.100	-	0-11	6,57-8,3	Apriani <i>et al.</i> , 2018b
<i>Bittern</i> Jawa Timur Indonesia	166.062-181.640	23,23-35,55	14.914-28.714	-	0,002-0,03	0-1	3,18-5,09	256.000-288.000	0-0,76	0,005	0,1-0,27	17.717-46.919	-	28,5-29	6,5-6,7	Apriani <i>et al.</i> , 2018b

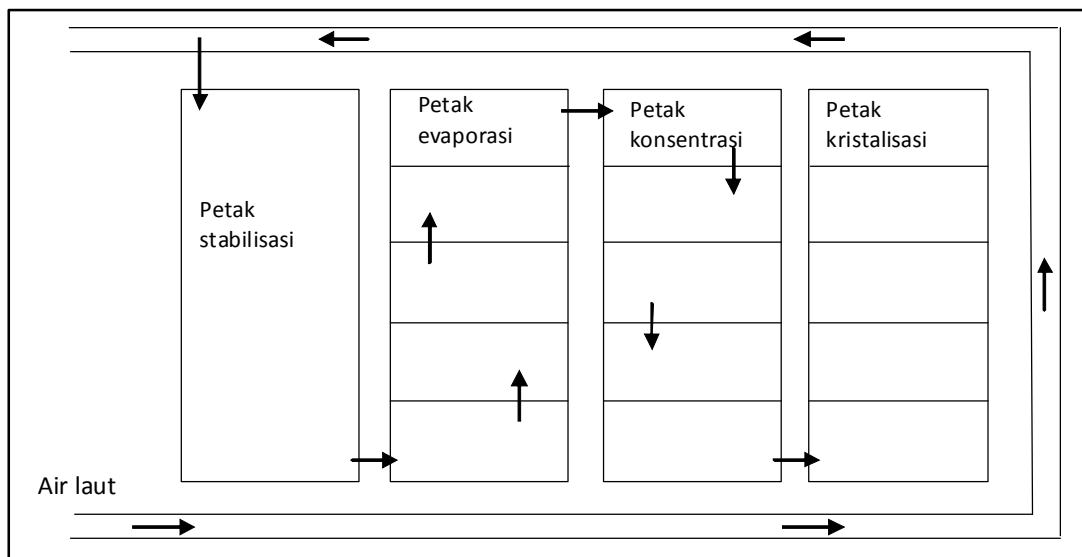
\*Musim hujan

-Tidak terdeteksi

Sumber : Studi pustaka dan hasil analisis

## 2.2. Tambak Garam Rakyat

Proses pada tambak garam rakyat meliputi (i) penampungan air laut yang berfungsi juga sebagai pengendap partikel air laut di petak stabilisasi (ii) evaporasi (iii) konsentrasi (iv) kristalisasi (v) pemanenan garam (Susanto *et al.*, 2015). Tambak garam rakyat secara umum terdiri dari petak-petak yang mempunyai fungsi berbeda. Secara umum petak-petak pada produksi tambak garam rakyat dapat dilihat pada Gambar 2.1. Pengamatan di lapangan dilakukan pada bulan Juli-Agustus 2016 untuk mendapatkan gambaran mengenai persiapan petak dan proses pembuatan garam. Uraian mengenai persiapan petak garam dan proses pembuatan garam rakyat akan diuraikan pada subbab 2.2.1 dan 2.2.2.

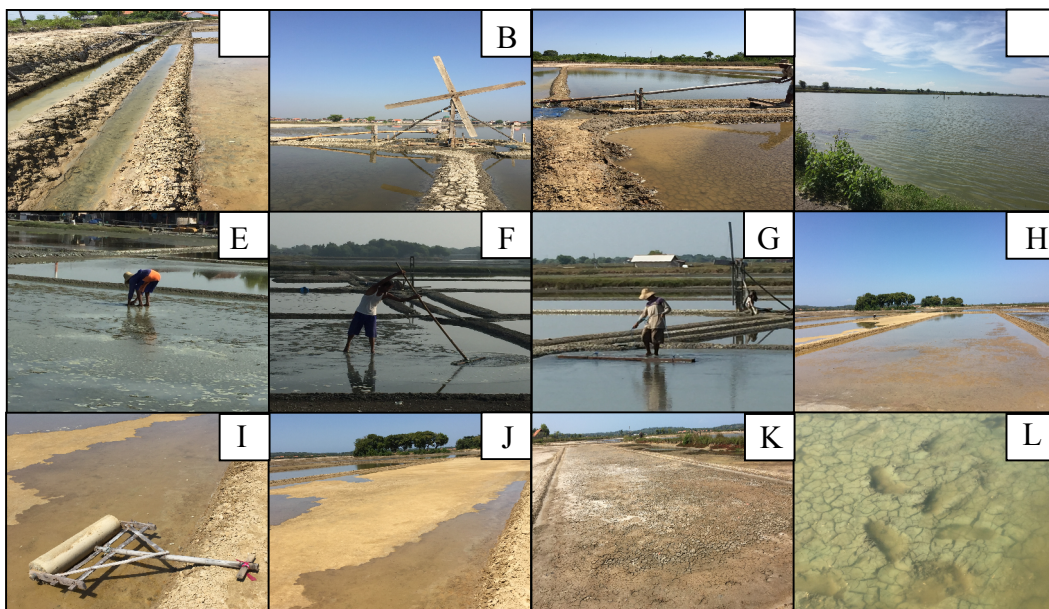


Gambar 2.1 Ilustrasi tambak garam rakyat

### 2.2.1. Tahap Persiapan Petak-petak Produksi

Selama musim hujan tambak garam ada yang dimanfaatkan untuk tambak ikan dan ada yang dibiarkan saja tergenang air. Persiapan petak garam akan dilakukan pada akhir musim hujan. Tahap persiapan petak-petak pembuatan garam tradisional dapat dilihat pada Gambar 2.2. Tahap persiapan petak-petak produksi dapat disajikan melalui uraian berikut ini. Air laut dialirkan ke petak-petak melalui saluran air yang disebut *caren* (A). Pengaliran air di petak-petak menggunakan kincir angin dengan memanfaatkan angin sebagai sumber energi

(B). Apabila tidak ada angin yang menggerakkan kincir air maka pengaliran air ke petak-petak dilakukan dengan cara manual menggunakan gayung oleh tenaga manusia (C). Tahap persiapan untuk proses pembuatan garam dimulai dari mengalirkan sebagian air dari petak dan membersihkan petak dari tanaman-tanaman yang tumbuh selama musim hujan (D). Apabila terdapat lubang-lubang pada petak maka akan dilakukan penutupan terlebih dahulu (E). Kemudian tanah diratakan menggunakan serkot (F) dan kayu panjang (G). Setelah petak diratakan menggunakan serkot dan menutup tanah yang berlubang, petak dikeringkan dengan cara dipanaskan oleh sinar matahari (H). Kemudian petak yang kering dihaluskan permukaannya dengan silinder tradisional yang disebut guluk (I). Setelah permukaan rata (J), petak diisi air laut dan dibiarkan menggenang selama kurang lebih 2 hari. Apabila petak mengalami pecah-pecah kembali (K) atau apabila diinjak masih meninggalkan jejak kaki (L), maka diulang lagi langkah F sampai I. Petak akan siap digunakan apabila permukaan tanah tidak pecah dan apabila diinjak sudah tidak meninggalkan jejak kaki (J).



Gambar 2.2 Tahap-tahap persiapan petak tambak garam

### 2.2.2. Tahap Proses Produksi Garam

Setelah seluruh petak siap digunakan maka tahap selanjutnya adalah pembuatan garam. Air laut yang berada di petak-petak dibiarkan terpapar sinar matahari. Densitas air laut setiap petak akan dipantau terus selama proses aliran air laut di petak garam. Karena keberhasilan garam ditentukan oleh densitas air laut. Densitas air laut diukur menggunakan *hydrometer* yang dinyatakan dalam Be. Pada tahap awal air laut dengan Be rendah (0-5) disebut air muda yang berada pada petak stabilisasi. Air muda ini dialirkan menuju ke petak evaporasi sampai Be meningkat mencapai 6-10. Petak evaporasi juga dikenal dengan istilah peminihan muda. Air dari petak evaporasi kemudian dialirkan menuju petak konsentrasi atau peminihan tua. Air mengalami evaporasi hingga Be mencapai 22-24 yang disebut air tua. Kemudian air tua dialirkan menuju petak kristalisasi dengan nilai Be sebesar 25-29 untuk menghasilkan garam. Pengukuran Be dilakukan secara rutin untuk menjaga kualitas garam yang dihasilkan. Apabila Be telah melebihi 29 maka air tua harus dikeluarkan dari petak kristalisasi karena dapat mengganggu kualitas produksi garam. Garam yang dihasilkan dengan air tua dengan nilai Be lebih dari 29, akan mempunyai rasa pahit. Hal ini disebabkan karena air tua mengandung banyak magnesium. Air tua ini yang merupakan limbah proses pembuatan garam rakyat (Dini, 2011; Susanto *et al.*, 2015; Lychnos *et al.*, 2010). Limbah ini oleh beberapa petani tambak garam dibuang kembali ke laut (Mottershead dan Davidson, 2009; Tewari *et al.*, 2003). Beberapa petani ada yang menggunakannya kembali dengan mencampurnya dengan air muda. Air tua dicampur dengan air laut (air muda) kemudian baru dialirkan ke petak-petak untuk menghasilkan garam. Hal ini dilakukan untuk mempercepat memperoleh air tua. Menurut istilah petani garam Madura metode ini disebut cengean. Namun hal ini dapat mengurangi kualitas garam yang dihasilkan. Garam yang dihasilkan hanya masuk ke dalam kategori kualitas 2 atau 3 dengan kadar NaCl dibawah 90% (Muhsoni *et al.*, 2013).

Proses pembuatan garam terjadi melalui pengaliran air secara gravitasi pada setiap petak. Pada saat air dari petak stabilisasi dialirkan ke petak evaporasi maka caren akan dibuka untuk mengalirkan air laut ke petak stabilisasi. Pada saat air dari petak evaporasi dialirkan ke petak konsentrasi, air dari petak stabilisasi

dialirkan ke petak evaporasi. Pada saat air dari petak konsentrasi dialirkan ke petak kristalisasi, maka air dari petak evaporasi dialirkan ke petak konsentrasi dan caren dibuka untuk mengalir petak stabilisasi. Demikian seterusnya sampai proses kristalisasi terjadi dan proses pengambilan garam selesai.

### **2.3.Pemanfaatan *Bittern***

Produksi garam menghasilkan garam dan air laut terkonsentrasi yang tidak membentuk kristal garam yang disebut *bittern* atau Nigari di Jepang (Ayoub *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2010; Lychnos *et al.*, 2010; Rahman dan Inden, 2012). Nigari mengandung kalsium dan magnesium sehingga dapat digunakan sebagai pupuk untuk memperbaiki kualitas dan menjadi antioksidan untuk hasil panen paprika (Rahman dan Inden, 2012). Nigari dapat dimanfaatkan sebagai sumber magnesium dalam *recovery struvite* dari pengolahan air limbah yang mengandung amoniak dan fosfat (Lee *et al.*, 2003; Li dan Zhao, 2002).

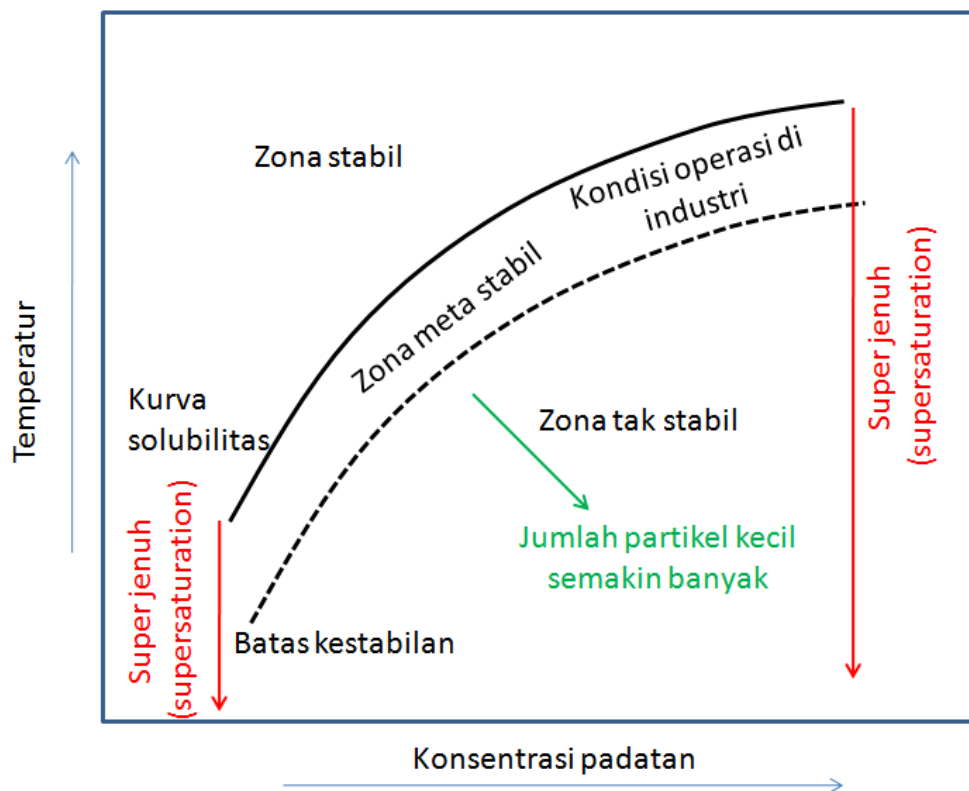
Nigari juga dapat digunakan sebagai koagulan dalam proses pembuatan *tofu* (Kuda dan Yano, 2014) dan sebagai suplemen magnesium (Yokota *et al.*, 2004). Di beberapa negara seperti Indonesia, Jepang dan Amerika terdapat beberapa Nigari yang telah diproduksi. Di Indonesia, Cardiofit atau Nigarin adalah larutan isotonik dari proses pengolahan *bittern* yang merupakan merk dagang dari hak paten Suwarno dan Sembiring (Paten 00200500450). Di Jepang, Siotakijiinotennennigari diproduksi oleh Yuriya-seienjyo Ltd Nagasaki dan Sesanonigari diproduksi oleh Nihon-kaisui Co., Ltd. Tokyo (Haga *et al.*, 2005). Perusahaan bernama J.Q.Dickinson telah memproduksi Nigari yang juga digunakan sebagai suplemen minuman.

### **2.4.Kristalisasi**

Kristalisasi adalah salah satu dari metoda tertua pada operasi kimia sejak tahun 70an untuk menghasilkan, memurnikan atau memisahkan padatan (Chabanon *et al.*, 2016). Kristalisasi merupakan proses perubahan fase dari larutan menjadi padatan/kristal (Myerson, A.S., 2002; Chabanon *et al.*, 2016). Kristalisasi terjadi oleh perubahan suhu dan/atau komposisi (penguapan pelarut, penambahan *antisolvent* dan *seeding*) dari larutan jenuh. Sehingga perpindahan

massa dan/atau proses panas merupakan kunci untuk kristalisasi (Chabanon *et al.*, 2016).

Kristalisasi dapat terjadi pada larutan dengan kondisi lewat jenuh (*supersaturated*) sebagai *driving force* terbentuknya kristal (Charcosset *et al.*, 2010; Drioli *et al.*, 2012). Kondisi *supersaturated* dapat dilakukan melalui beberapa metode yaitu melalui penambahan *antisolvent*, reagen, pendinginan, penguapan dan vakum (Mullin, 2001). Kondisi *supersaturated* dapat terjadi melalui perubahan konsentrasi atau temperatur seperti yang digambarkan melalui diagram pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Diagram fase transisi larutan dan padatan pada kondisi lewat jenuh (Mullin, 2001)

Fase transisi larutan dan padatan dapat terjadi pada 3 (tiga) zona yaitu:

- *Undersaturated*, berada pada zona stabil yaitu konsentrasi molar ion senyawa lebih kecil daripada kelarutannya, sehingga kristal tidak terbentuk.
- *Metastable*, berada pada zona metastabil yaitu konsentrasi molar ion senyawa sama dengan kelarutannya, sehingga larutan telah mengalami

proses saturasi. Namun nukleasi spontan tidak terjadi, sehingga pada zona ini dapat ditambahkan *seed material* untuk memicu pembentukan kristal.

- *Oversaturated/supersaturated*, berada pada zona labil yaitu konsentrasi molar ion senyawa telah melebihi nilai keseimbangan sehingga nukleasi spontan dapat terbentuk.

*Saturation index* (SI) atau indeks saturasi didefinisikan sebagai rasio *ionic activity product* (IAP) dibanding dengan kelarutan produk ( $K_{sp}$ ). Nilai SI dapat dihitung menggunakan rumus:

$$SI = \log \left( \frac{IAP}{K_{sp}} \right) \quad (2.1)$$

Menurut Song *et al.*, (2002), SI merupakan indikator yang baik untuk menentukan *driving force* termodinamik pada pengendapan.

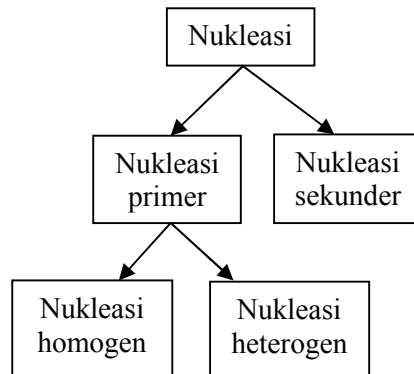
Ketika,

- $SI = 0$ , maka larutan berada dalam fase kesetimbangan
- $SI < 0$ , maka larutan berada dalam fase *undersaturated*, sehingga tidak mungkin terjadi presipitasi
- $SI > 0$ , maka larutan berada dalam fase *supersaturated*, sehingga nukleasi spontan dapat terbentuk.

Kondisi supersaturasi pada saat proses kristalisasi  $MgCO_3$  dapat dihitung menggunakan persamaan berikut ini:

$$\text{supersaturasi} = \frac{[Mg^{2+}][CO_3^{2-}] - K_{sp}}{K_{sp}} \quad (2.2)$$

Nukleasi adalah proses awal kristalisasi yaitu proses awal terbentuknya kristal baru. Nukleasi dapat terbentuk melalui pemicu berupa pengadukan dan pemberian *driving force*. Nukleasi dapat dibedakan menjadi 2 (dua) yaitu nukleasi primer dan nukleasi sekunder seperti disajikan pada Gambar 2.4. Nukleasi primer terdiri dari nukleasi homogen dan heterogen. Nukleasi homogen merupakan nukleasi yang terbentuk secara spontan pada kondisi supersaturasi. Nukleasi heterogen adalah nukleasi yang terbentuk adanya pemicu material lain seperti pasir. Nukleasi sekunder adalah nukleasi yang terjadi akibat induksi dari jenis kristal tersebut (Mullin, 2001).



Gambar 2.4. Proses nukleasi (Mullin, 2001)

Setelah nukleasi maka kristal yang terdapat di larutan akan membesar seiring waktu akibat penambahan ion dari larutan yang mengalami supersaturasi (Myerson, 2002). Hal ini merupakan terjadinya pertumbuhan kristal yaitu proses zat terlarut berpindah ke permukaan kristal dan berorientasi ke dalam kisi kristal (*lattice*) (Wiechers *et al.*, 1975). Waktu induksi pada kristalisasi merupakan waktu antara tercapainya kondisi supersaturasi dan awal mulai terbentuk kristal (Profio *et al.*, 2009). Beberapa metode kristalisasi dapat diuraikan melalui subbab berikut ini.

#### 2.4.1. *Evaporation Crystallization (EC)*

Kristalisasi dengan pemanasan (EC) adalah kristalisasi yang terjadi melalui proses pemanasan. Zat pelarut akan terpisah dari zat terlarut melalui perlakuan dengan pemanasan. Zat terlarut akan terpisah dari larutan dengan membentuk kristal padat. Pada suhu tertentu, zat pelarut pada larutan jenuh dapat menguap dengan bantuan energi panas yang diberikan dari luar. Melalui penguapan zat pelarut secara bertahap, maka larutan akan mencapai kondisi jenuh. Penguapan yang terjadi pada pelarut secara terus menerus akan menyebabkan terbentuknya kristal zat terlarut dari larutan jenuhnya. Contoh kristalisasi melalui pemanasan adalah pembentukan garam melalui proses pemanasan matahari secara alami (Lu *et al.*, 2017).



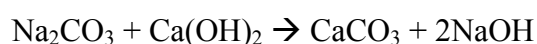
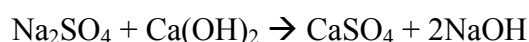
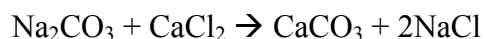
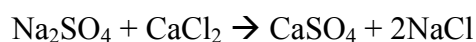
#### 2.4.2. *Cooling Crystallization (CC)*

Kristalisasi dengan pendinginan (CC) adalah kristalisasi yang terjadi melalui proses pendinginan. Kristalisasi ini dilakukan untuk larutan yang memiliki nilai kelarutan yang sangat dipengaruhi oleh temperatur (Tung *et al.*, 2008). Nilai kelarutannya akan bertambah jika terjadi penambahan temperatur. Pembentukan kristal pada proses ini terjadi melalui proses pendinginan untuk mendapatkan kondisi jenuh. Contoh penerapan proses ini adalah pendinginan limbah industri yang mengandung salinitas tinggi untuk mendapatkan kristal ammonium sulfat (Jiao dan Jiao, 2015).

#### 2.4.3. *Reaction Crystallization (RC)*

Kristalisasi reaksi adalah proses pemisahan yang dapat terjadi melalui reaksi antara gas dan larutan atau antara larutan dan larutan. Kristalisasi ini merupakan salah satu metoda yang dapat menghasilkan produk dengan nilai kemurnian tinggi (Huang *et al.*, 2014). Kristalisasi reaksi dapat digunakan untuk *recovery* ion-ion anorganik dan menghilangkan logam berat. Proses kristalisasi reaksi membutuhkan bahan kimia untuk menghasilkan kristal (Lu *et al.*, 2017).

Aplikasi kristalisasi reaksi kimia telah dilakukan untuk mendapatkan kristal CaSO<sub>4</sub> melalui reaksi antara limbah tambak garam dan industri soda amonium. Limbah tambak garam digunakan sebagai sumber Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan limbah industri soda sebagai sumber CaCl<sub>2</sub> dan NaCl. Melalui kristalisasi reaksi kimia limbah tersebut akan dihasilkan presipitasi CaSO<sub>4</sub> dan CaCO<sub>3</sub>. Kristalisasi ini terjadi melalui proses sebagai berikut (Synowiec dan Bunikowska, 2005):



Kristalisasi reaksi juga telah dilakukan untuk mendapatkan kristal *struvite* dalam mengolah melalui *recovery* NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> dari air limbah peternakan (Rahman *et al.*, 2014, 2011). Kristalisasi reaksi dapat menghasilkan kristal dalam bentuk sulfida atau karbonat. Kristalisasi reaksi pada air limbah mengandung Zn dan Cu dapat menghasilkan ZnS dan CuS. Proses ini dapat terjadi melalui penambahan Na<sub>2</sub>S atau NaHS pada air limbah (Jansen 1978,

1989). Kristalisasi dalam bentuk karbonat dapat dilakukan melalui penambahan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pada air limbah yang mengandung Pb sehingga terbentuk kristal  $\text{PbCO}_3$  (Chen *et al.*, 2015).

#### **2.4.4. Drowning-out Crystallization (DC)**

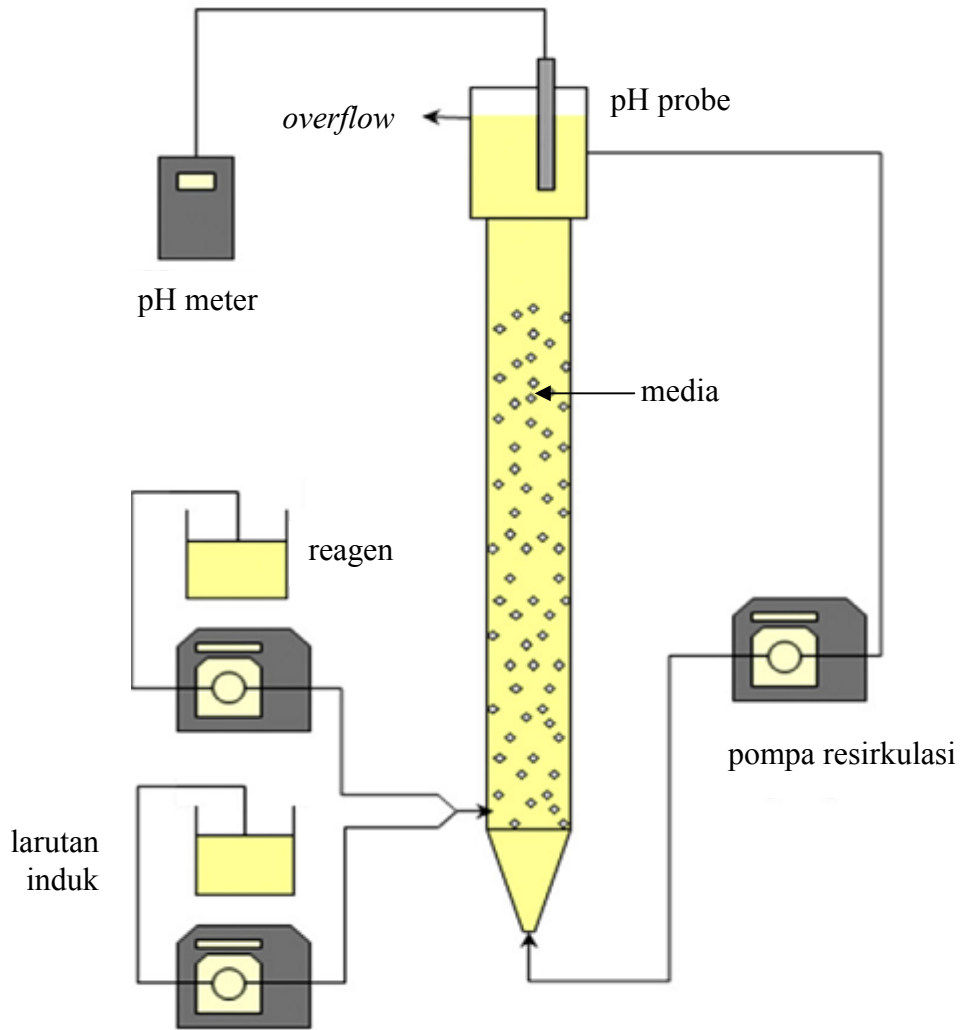
Kristalisasi menggunakan metoda DC adalah kristalisasi akibat adanya penambahan zat dari luar untuk mencapai pemisahan dalam bentuk kristal. Zat yang ditambahkan untuk pembentukan kristal dapat berupa gas, cair atau padat. Zat penambah ini sering disebut sebagai *antisolvent*, pengencer, presipitan, *salting-out agent* atau *watering-out agent*. Setelah penambahan zat tersebut, kelarutan senyawa tertentu akan menurun secara signifikan dan terbentuk kristal dari larutan (Berry *et al.*, 1997; Taboada *et al.*, 2007).

#### **2.4.5. Membrane Distillation Crystallization (MD)**

Kristalisasi menggunakan metoda MD merupakan proses *hybrid* membran distilasi dan kristalisasi. MD adalah proses pemisahan menggunakan *driving force* berupa termal yang terintegrasi pada teknologi membran dan distilasi. Prinsip pada MD adalah pemisahan dengan memanfaatkan pemisahan uap air dengan air terkonsentrasi melalui pori-pori membran. Uap air dapat melakukan penetrasi melewati pori-pori membrane hidrofobik, namun menghambat penetrasi air, sehingga terjadi pemisahan dari larutan terkonsentrasi (Shin dan Sohn, 2016).

### **2.5. Fluidized Bed Crystallization (FBC)**

FBC telah banyak digunakan untuk operasi kimia karena dapat menyediakan luas permukaan yang besar. FBC memiliki keunggulan dibandingkan presipitasi karena menggunakan bahan kimia yang lebih sedikit dan kristal yang dihasilkan mengandung sedikit air (Chen dan Yu, 2000.). FBC telah diaplikasikan pada pembentukan kristal magnesium fosfat (*struvite*) dan kristal kalsium sebagai  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{CaF}_2$  (Aldaco *et al.*, 2007; Hirasawa *et al.*, 2002; Segev *et al.*, 2013; Su *et al.*, 2014b). Reaktor FBC secara umum terdiri dari pompa (untuk memompa reagen, larutan induk dan resirkulasi larutan), media (*seed material*) dan pH meter. Gambar reaktor FBC dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Reaktor FBC

Prinsip pengoperasian FBC menggunakan sistem hidrolika pencucian filter cepat (*backwash*) agar media terfluidisasi melalui kecepatan tertentu. FBC menggunakan sistem aliran dari bawah ke atas sehingga ketinggian media akan mengalami ekspansi pada saat pengoperasian FBC. Persamaan-persamaan yang digunakan untuk perhitungan FBC diuraikan berikut ini.

Kecepatan mengendap partikel padatan dan berbentuk bulat:

$$v_s = \left[ \frac{4g(\rho_p - \rho)d_{eq}}{3C_D\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

$$C_D = \frac{24}{N_{Re}} \quad (2.4)$$

$$N_{Re} = \frac{\varphi v_s d_{eq}}{\vartheta} \quad (2.5)$$

Keterangan :

$v_s$  = kecepatan mengendap partikel       $\varphi$  = faktor bentuk  
 $g$  = percepatan gravitasi                       $\vartheta$  = viskositas kinematis  
 $\rho_p$  = specific gravity partikel               $\rho$  = massa jenis fluida  
 $d_{eq}$  = diameter partikel ekuivalen       $C_D$  = coefficient drag  
 $N_{Re}$  = Reynold's number

Kecepatan, porositas media, ketinggian media terfluidisasi:

$$v_{up} = v_s (\varepsilon)^{4,5} \quad (2.6)$$

$$\varepsilon_e = \left( \frac{v_{up}}{v_s} \right)^{0,22} \quad (2.7)$$

$$L_e = L \frac{(1-\varepsilon)}{(1-\varepsilon_e)} \quad (2.8)$$

Keterangan:

$\varepsilon_e$  = porositas media ekspansi               $\varepsilon$  = porositas media  
 $v_{up}$  = kecepatan upflow                       $L$  = ketinggian media  
 $L_e$  = ketinggian ekspansi

FBC adalah merupakan salah satu penerapan kristalisasi reaksi (RC). FBC telah banyak dilakukan para peneliti sebelumnya diantaranya adalah pembuatan kristal magnesium fosfat. Larutan yang direaksikan pada FBC adalah air limbah sintetis yang mengandung fosfat dan larutan sintetis mengandung magnesium. FBC dioperasikan pada suhu ruang untuk menghasilkan kristal magnesium fosfat. Efisiensi penghilangan fosfat pada proses ini dapat mencapai 93% dengan menggunakan *seed material* berupa magnesium fosfat (Su *et al.*, 2014c).

*Recovery* barium dalam bentuk kristal BaHPO<sub>4</sub> menggunakan FBC mendapatkan nilai efisiensi penghilangan sebesar 98% dengan pH operasi 8,4-8,8. Efisiensi terbesar ini dilakukan pada rasio molar Ba/P sebesar 1. RC pada proses ini adalah pencampuran antara larutan limbah sintetis yang mengandung fosfat

dan barium klorida. Pada hasil penelitian menunjukkan penambahan *seed material* pada FBC barium ini tidak membawa pengaruh signifikan (Su *et al.*, 2014a).

## **2.6. Seed Material**

*Seed material* adalah media yang terdapat pada FBC yang berperilaku seperti fluida. Media ini berfungsi sebagai tempat pertumbuhan kristal. Kristalisasi menggunakan *seed material* akan menghasilkan diameter dan ketebalan kristal yang lebih besar dibandingkan tanpa *seed material*. Pembentukan kristal  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tanpa *seed* berukuran panjang 50  $\mu\text{m}$  dan tebal 5  $\mu\text{m}$ , sedangkan dengan menggunakan *seed* kristal berukuran panjang 100  $\mu\text{m}$  dan tebal 20  $\mu\text{m}$  (Al-othman dan Demopoulos, 2009). Penggunaan *seed* dapat membantu untuk menjadi energi pendorong dalam pertumbuhan kristal (Pervov, 2015). Penggunaan *seed material* selain berfungsi dapat memperbesar ukuran kristal pada proses induksi juga berperan sebagai pembawa presipitat untuk proses penghilangannya (Daniel *et al.*, 2015). Setelah kristal terbentuk pada *seed material* maka akan membentuk *pellet* pada dasar reaktor FBC. Pada interval tertentu *pellet* akan dikeluarkan melalui *valve* pada dasar reaktor. *Pellet* dapat dimanfaatkan kembali oleh industri (Schagen *et al.*, 2008).

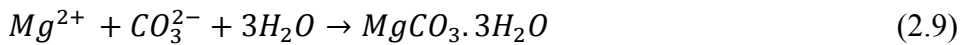
## **2.7. Kristalisasi Magnesium**

Kristalisasi magnesium dari larutan sintesis  $\text{MgCl}_2$  menghasilkan kristal  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  yang terbentuk pada pH operasi sebesar 11,4 (Gao *et al.*, 2008). Penelitian sebelumnya pernah dilakukan dengan membandingkan antara pembentukan kristal  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  menggunakan *bittern* dan larutan sintesis. Dilaporkan bahwa menggunakan *bittern* memiliki kecepatan pertumbuhan kristal lebih rendah daripada larutan sintesis. Hal ini disebabkan karena adanya gangguan yang terdapat pada *bittern* berupa adanya kalsium (Alamdari *et al.*, 2008).

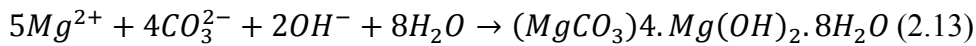
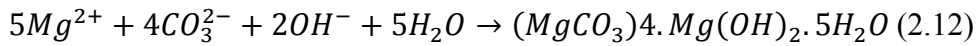
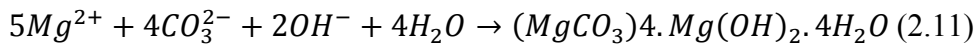
Prinsip kristalisasi magnesium adalah dengan menginisiasi terjadinya pembentukan dalam bentuk ion  $\text{CO}_3$  dan  $\text{OH}$ . Kelarutan  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  adalah rendah dan jika melebihi nilai kelarutannya maka akan terbentuk kristal. Dosis bahan kimia untuk menghilangkan ion ini memiliki peran mendasar pada pengembangan

metoda yang didasarkan pada keseimbangan kimia dengan sistem karbonat (Wiechers *et al.*, 1975).

Menurut Tran *et al.*, (2016), sintesa magnesium karbonat dapat berupa senyawa yang berbeda-beda seperti *nesquehonite* ( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ), *dypingite* ( $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$  atau  $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ) dan *hydromagnesite* ( $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ). Reaksi yang dapat terjadi pada sintesa magnesium karbonat dari *bittern* adalah sebagai berikut:

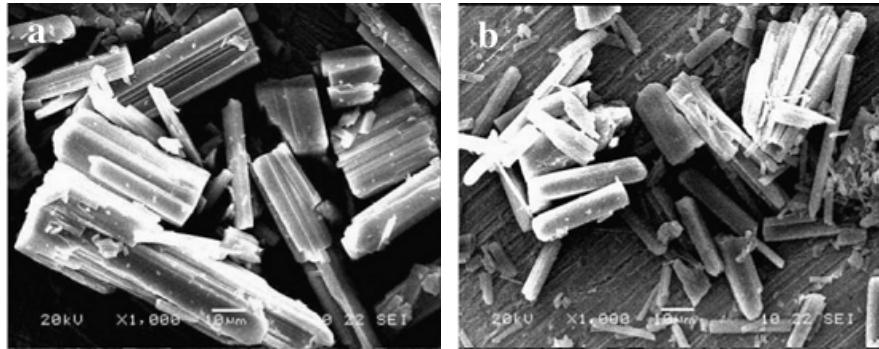


Jika terjadi kelebihan  $CO_3^{2-}$  maka akan terjadi reaksi:



Pada persamaan reaksi kimia di atas ketika ditambahkan  $CO_3^{2-}$  pertama kali dapat terbentuk *nesquehonite* ( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ) seperti pada persamaan (2.9). Pada kondisi  $CO_3^{2-}$  berlebih akan mengakibatkan pembentukan  $OH^-$  dan  $HCO_3^-$  seperti yang dituliskan pada persamaan (2.10) dimana kesetimbangan bergeser ke arah kanan persamaan reaksi.  $OH^-$  yang terbentuk karena kelebihan  $CO_3^{2-}$  akan mengambil peran dalam pembentukan  $Mg(OH)_2$ . Bentuk dari *hydrated magnesium carbonate* (HMC) seperti yang tertulis pada persamaan (2.11) adalah *hydromagnesite* ( $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ), persamaan (2.12) dan persamaan (2.13) adalah *dypingite* dengan kandungan  $H_2O$  yang berbeda. *Solubility* magnesium karbonat sebesar 0,18 g/100 g  $H_2O$  (Lide, 2003).

Morfologi magnesium karbonat hidrat *nesquehonite* melalui pengujian *Scanning Electron Microscopy* (SEM) memiliki karakteristik sebagai kristal *plate-block shaped* pada 25°C. Morfologi kristal dapat dipengaruhi oleh temperatur reaksi yaitu kristal *fan-shaped* pada 50°C dan *small rod* pada 75° C (Guo *et al.*, 2010). Morfologi magnesium karbonat menggunakan pengujian SEM dengan perbesaran 1.000x pada 20 kV dapat ditunjukkan pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Morfologi magnesium karbonat hidrat berbentuk *plate-block shaped*

## 2.8.Presipitasi Kimiawi

Presipitasi kimiawi adalah proses pembentukan endapan (presipitat) dari bahan-bahan terlarut dan tersuspensi dengan penambahan bahan kimia (Masduqi dan Assomadi, 2016). Menurut Hendricks (2006), proses presipitasi dari ion dalam larutan sampai terbentuk presipitat (endapan) terdiri dari beberapa langkah. Diawali menentukan anion/kation yang akan diendapkan dalam bentuk karbonat atau hidroksida, menentukan pengadukan yang sesuai agar terjadi kontak antara anion dan kation agar terbentuk presipitat kemudian dilanjutkan proses pengendapan. Pengadukan dapat dilakukan dengan *paddle* agar dalam larutan terjadi turbulensi sehingga dapat terbentuk flok yang akan mengendap. Untuk besi dapat mengendap dalam bentuk presipitasi hidroksida sebagai  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  atau sebagai presipitasi karbonat sebagai  $\text{FeCO}_3$ . Untuk menentukan apakah presipitat hidroksida atau presipitat karbonat yang terbentuk dapat mengendap atau tidak, adalah ditentukan dari nilai hasil kali kelarutan presipitat dibandingkan dengan nilai konstantan hasil kali kelarutan ( $K_{sp}$ ). Apabila nilai hasil kali kelarutan lebih besar daripada nilai  $K_{sp}$ , maka terjadi endapan.

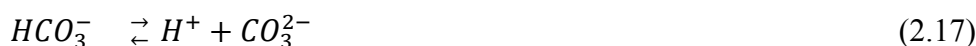
Presipitasi atau pengendapan merupakan *subclass* dari kristalisasi, yaitu pemisahan padatan dari larutan. Presipitasi dikategorikan melalui adanya pembentukan senyawa terlarut dan kondisi supersaturasi melalui reaksi kimia, proses terjadi cepat dan pembentukan padatan berukuran kecil. Apabila senyawa mempunyai kelarutan sangat rendah, maka untuk menciptakan kondisi supersaturasi tinggi secara cepat dapat dilakukan melalui pencampuran dua reaktan. Pada kondisi supersaturasi tinggi, presipitasi akan terjadi secara cepat dan

akan menghasilkan banyak *nuclei* (inti kristal). Namun pada kondisi ini tidak akan terjadi pembentukan kristal karena tidak terdapat cukup waktu untuk terjadinya pertumbuhan kristal (Giulietti *et al.*, 2011). Presipitasi dapat disebut sebagai proses kristalisasi cepat, yang menghasilkan padatan yang terbentuk dari kondisi supersaturasi melalui pencampuran reaktan. Perbedaan mendasar antara presipitasi dan kristalisasi terdapat pada produk yang dihasilkan. Presipitasi menghasilkan presipitat yang dapat membentuk zat terlarut kembali apabila berada pada kondisi awal sebelum terjadi presipitasi (Mullin, 2001).

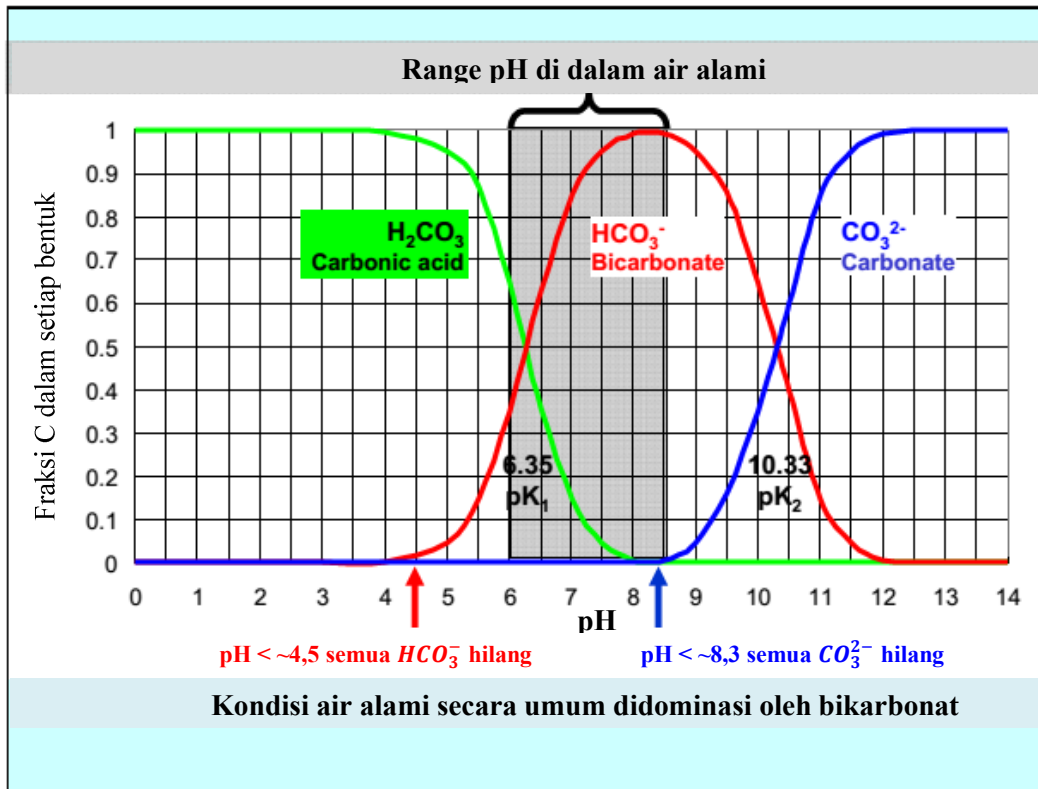
Perbedaan secara visual dapat dilihat pada larutan yang mengalami proses presipitasi atau kristalisasi. Proses presipitasi akan menghasilkan larutan yang memiliki kekeruhan yang bertambah tinggi. Hal ini disebabkan karena adanya pembentukan presipitat (*nuclei*) yang tinggi, pada kondisi supersaturasi terlalu tinggi. Jika supersaturasi terlalu rendah, maka nukleasi dan pertumbuhan kristal tidak akan terbentuk. Sehingga perubahan kekeruhan larutan dapat digunakan sebagai pedoman untuk membedakan antara proses presipitasi dengan kristalisasi (Chen dan Yu, 2000.).

## 2.9. Keseimbangan Sistem Karbonat

Keseimbangan karbonat dalam air dipengaruhi derajat keasamaan (pH), pada pH rendah (< 4,5) air yang mengandung  $CO_2$  terlarut akan bereaksi dengan  $H_2O$  membentuk  $H_2CO_3$ . Semakin meningkatnya pH maka  $H_2CO_3$  yang terbentuk akan mengalami disosiasi menjadi  $HCO_3^-$  pada pH antara 4,5 sampai 8,3. Pada pH 8,3 ke atas  $HCO_3^-$  akan berubah menjadi  $CO_3^{2-}$ . Keseimbangan sistem karbonat dapat dilihat pada Gambar 2.7. Persamaan reaksi keseimbangan sistem karbonat dalam air adalah sebagai berikut:







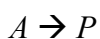
Sumber : Fetter, 2001; Kalf, 2002

Gambar 2.7 Keseimbangan sistem karbonat

## 2.10. Kinetika Reaksi

Kinetika merupakan bagian pembahasan yang memiliki fokus kepada laju reaksi kimia. Kinetika reaksi proses kimia perlu diperhatikan karena umumnya suatu reaksi kimia akan bermakna jika berlangsung dalam laju reaksi yang bermakna. Apabila laju dan mekanisme reaksi dapat diketahui, maka reaksi akan dapat dikendalikan (Masduqi dan Assomadi, 2016). Kinetika dapat digunakan untuk memperbaiki hasil produksi. Kinetika sangat bermanfaat untuk desain dan optimisasi proses industri. Informasi kinetika diperlukan untuk mengembangkan reaksi dari skala laboratorium ke skala besar dalam proses industri (Alamdari *et al.*, 2008).

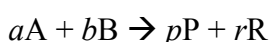
Laju reaksi didefinisikan sebagai perubahan konsentrasi reaktan atau produk terhadap waktu. Jika terjadi reaksi berikut:



Maka laju reaksi dapat ditulis secara matematis sebagai berikut:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} \quad (2.18)$$

Berdasarkan persamaan (2.19) maka laju pengurangan konsentrasi  $A$  (reaktan) sama dengan laju penambahan  $P$  (produk). Penentuan laju reaksi berdasarkan pada stoikiometri dan berbasis jumlah mol reaktan yang harus membentuk produk. Laju reaksi untuk perubahan 2 konsentrasi reaktan atau produk yang memiliki persamaan reaksi berikut:



maka laju reaksi secara matematis dapat ditulis sebagai berikut:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{r} \frac{d[R]}{dt} \quad (2.19)$$

Penentuan laju reaksi juga dapat ditentukan menggunakan kinetika dengan orde reaksi (pangkat reaksi). Laju reaksi dapat ditulis sebagai berikut:

$$\text{laju reaksi} = k[A]^m[B]^n \quad (2.20)$$

Persamaan (2.20) menunjukkan laju reaksi dipengaruhi oleh konstanta laju reaksi ( $k$ ) dan konsentrasi reaktan ( $A$  dan  $B$ ). Bilangan  $m$  adalah orde/tingkat reaksi terhadap  $A$  dan  $n$  adalah orde/tingkat reaksi terhadap  $B$ . Jika persamaan (2.18) dan persamaan (2.20) disubstitusi maka menjadi persamaan:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m \quad (2.21)$$

Persamaan (2.21) dapat ditulis dalam bentuk notasi lain dengan mengganti  $[A]$  dengan  $c$  yang menunjukkan nilai konsentrasi, yaitu:

$$r = -\frac{d[c]}{dt} = kc^m \quad (2.22)$$

Reaksi orde 0 memiliki nilai  $m$  sebesar 0 sehingga persamaan menjadi:

$$\frac{dc}{dt} = -k \quad (2.23)$$

Jika diintegrasikan, maka persamaan menjadi:

$$\int_{C_0}^C dC = -\int_0^t k \cdot dt \quad (2.24)$$

$$C - C_0 = -k \cdot t \quad (2.25)$$

$$C = -k \cdot t + C_0 \quad (2.26)$$

Reaksi orde 1 memiliki nilai  $m$  sebesar 1 sehingga persamaan menjadi:

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (2.27)$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = - \int_0^t k \cdot dt \quad (2.28)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot t \quad (2.29)$$

$$\ln C = -k \cdot t + \ln C_0 \quad (2.30)$$

Reaksi orde 2 memiliki nilai  $m$  sebesar 2 sehingga persamaan menjadi:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^2 \quad (2.31)$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = - \int_0^t k \cdot dt \quad (2.32)$$

$$- \left[ \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right] = -k \cdot t \quad (2.33)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k \cdot t \quad (2.34)$$

Keterangan:

$C_0$  = konsentrasi awal (*supersaturated*)

$C$  = konsentrasi pada waktu ke  $t$

$k$  = konstanta laju reaksi

$t$  = waktu reaksi

## 2.11. Perpindahan Massa

Kristalisasi terjadi diawali dengan adanya nukleasi (terbentuknya inti kristal) kemudian dilanjutkan dengan pertumbuhan kristal. Model pertumbuhan kristal dapat digambarkan melalui dua tahap, yaitu proses difusi dan penyusunan geometri kristal (*crystal lattice*). Proses difusi adalah proses di mana molekul zat terlarut (*solute*) dari *bulk* berpindah dari fase liquid ke permukaan solid. Penyusunan geometri kristal yaitu terjadi pada reaksi orde satu, di mana molekul zat terlarut membentuk geometri kristal. Daya dorong (*driving force*) yang dibutuhkan pada kristalisasi adalah untuk proses difusi dan proses reaksi permukaan. Skematik *driving force* untuk difusi dan proses reaksi permukaan dapat digambarkan melalui Gambar 2.8. Kedua tahap proses tersebut bisa terjadi

apabila terdapat *driving force* berupa perbedaan konsentrasi, yang dapat digambarkan melalui persamaan (Berthoud, 1912; Valetton, 1924):

$$\frac{dm}{dt} = k_d A(c - c_i) \text{ (difusi)} \quad (2.35)$$

dan

$$\frac{dm}{dt} = k_r A(c_i - c^*) \text{ (reaksi permukaan)} \quad (2.36)$$

dimana:

$m$  = massa solid yang terbentuk pada saat  $t$  (waktu)

$k_d$  = koefisien perpindahan massa difusi

$k_r$  = konstanta laju untuk reaksi permukaan

$A$  = luas permukaan kristal

$c$  = konsentrasi *solute* (*supersaturated*)

$c_i$  = konsentrasi *solute* di dalam larutan pada *interface* kristal-larutan

$c^*$  = konsentrasi *equilibrium saturated*

Persamaan (2.35) dan persamaan (2.36) tidak mudah diterapkan dalam aplikasi di lapangan karena adanya kesulitan dalam menghitung konsentrasi *interface* kristal-larutan. Sehingga untuk memudahkan perhitungan nilai  $c_i$  dihilangkan menjadi *driving force* konsentrasi total ( $c - c^*$ ) yang lebih mudah diukur. Secara umum persamaan kristalisasi yang didasari oleh *driving force* total dapat dituliskan melalui persamaan (Mullin, 2001):

$$\frac{dm}{dt} = K_G A(c - c^*)^g \quad (2.37)$$

dimana:

$K_G$  = koefisien pertumbuhan kristal total

$g$  = orde proses pertumbuhan kristal total

Apabila  $g = 1$  dan reaksi permukaan juga terjadi pada orde 1, konsentrasi *interface* kristal-larutan ( $c_i$ ) dapat dieliminasi dari persamaan (2.35) dan (2.36) melalui proses berikut:

$$k_d A(c - c_i) = k_r A(c_i - c^*) \quad (2.38)$$

$$k_d(c - c_i) = k_r(c_i - c^*) \quad (2.39)$$

$$c_i = \frac{k_d c + k_r c^*}{k_d + k_r} \quad (2.40)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_d A \left[ c - \frac{k_d c + k_r c^*}{k_d + k_r} \right] \quad (2.41)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k_d A}{k_d + k_r} [k_d c + k_r c - k_d c - k_r c^*] \quad (2.42)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k_d k_r A}{k_d + k_r} (c - c^*) \quad (2.43)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A}{1/k_r + 1/k_d} (c - c^*) \quad (2.44)$$

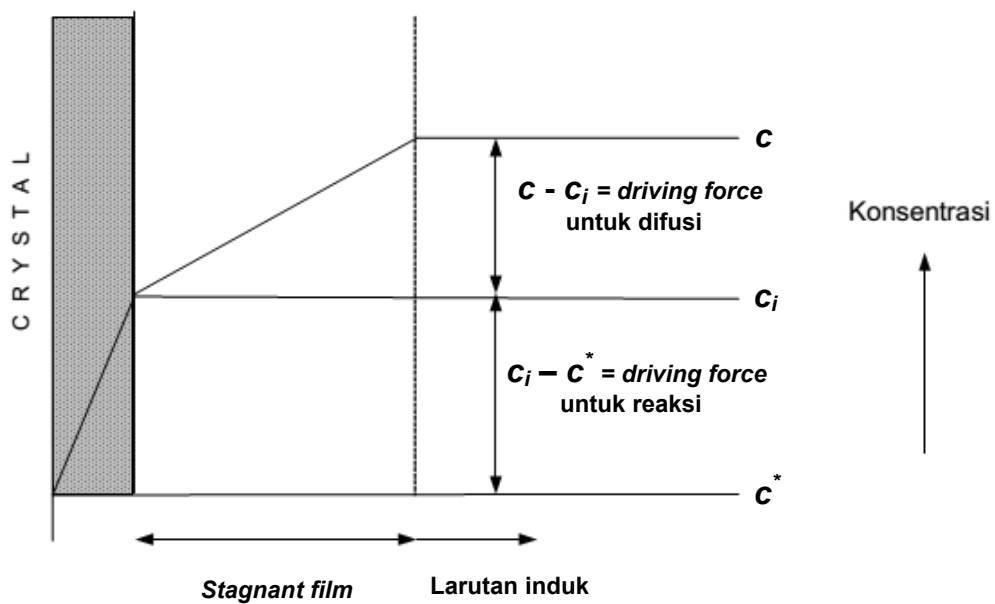
Persamaan reaksi pada pertumbuhan kristal menjadi:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A(c - c^*)}{1/k_d + 1/k_r} \quad (2.45)$$

dimana:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (2.46)$$

$$K_G = \frac{k_d k_r}{k_d + k_r} \quad (2.47)$$



Gambar 2.8 Daya dorong konsentrasi pada kristalisasi (Mullin, 2001)

Secara umum pertumbuhan kristal ditunjukkan dengan adanya persamaan yang dipengaruhi koefisien perpindahan massa ( $k_L$ ) dan luas permukaan bidang perpindahan kristal. Pada saat membentuk *crystal lattice* reaksi yang terjadi merupakan reaksi orde 1 (Berthoud, 1912; Valetton, 1924), sehingga dengan menggunakan notasi ( $k_L$ ) maka persamaan (2.32) menjadi

$$\frac{dm}{dt} = k_L A (c - c^*) \quad (2.48)$$

Keterangan:

$$\frac{dm}{dt} = \text{pertumbuhan kristal per satuan waktu}$$

$k_L$  = koefisien perpindahan massa

$A$  = luas permukaan kristal

Nilai koefisien perpindahan massa bergantung pada geometri sistem dimana perpindahan massa tersebut terjadi. Selain itu penentuan luas permukaan mengalami kesulitan dalam pengukurannya, sehingga koefisien perpindahan massa dijadikan satu dengan luas menjadi koefisien perpindahan massa volumetrik ( $k_L a$ ) (Yuan *et al.*, 2015). Sehingga untuk persamaan yang akan digunakan dalam pertumbuhan massa kristalisasi di dalam *fluidized bed* menjadi:

$$\frac{dc}{dt} = -k_L a. (c - c^*) \quad (2.49)$$

$$\int_0^c \frac{dc}{(c-c^*)} = - \int_0^\tau k_L a. d\tau \quad (2.50)$$

$$\ln \frac{c}{c^*} = -k_L a. \tau \quad (2.51)$$

$$\ln c = -k_L a. \tau + \ln c^* \quad (2.52)$$

dimana:

$k_L a$  = koefisien perpindahan massa volumetrik

$\tau$  = waktu tinggal

Koefisien perpindahan massa ( $k_L$ ) menggambarkan tingkat kemudahan suatu senyawa untuk berpindah dari suatu fase ke fase yang lain. Koefisien perpindahan massa dipengaruhi oleh sifat fisik cairan, viskositas, densitas, koefisien difusi zat terlarut dalam cairan, bentuk dan ukuran alat. Koefisien difusi zat terlarut ( $D_L$ ) dipengaruhi temperatur, viskositas, laju alir dan jenis pelarut. Perhitungan koefisien difusi fase cair zat terlarut dan pelarut ( $D_L$ ) menggunakan persamaan The Wilke-Chang sebagai berikut (Geankoplis, 2003):

$$D_L = 1,173 \times 10^{-16}. (\varphi M_B)^{1/2}. \frac{T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (2.53)$$

$$V_A = \frac{\text{molar massa}}{\text{massa jenis}} \quad (2.54)$$

Keterangan:

$T$  = temperatur (K)

$\mu_B = \text{viskositas (kg/m detik)}$

$V_A = \text{molar volume solute (m}^3/\text{kg mol)}$

$\varphi = \text{association parameter (2,6 untuk air)}$

$M_B = \text{berat molekul solvent (18,02)}$

## 2.12. Analisa Dimensi

Analisa dimensi menggunakan Buckingham  $\pi$  theorem digunakan untuk mendapatkan pendekatan yang menggambarkan hubungan antar variabel pada suatu proses. Variabel-variabel yang digunakan dalam percobaan di laboratorium diketahui mempengaruhi proses, namun belum diketahui hubungan antara masing-masing variabel tersebut. Metoda Buckingham  $\pi$  theorem diawali dengan membuat daftar variabel apa saja yang mempengaruhi proses, kemudian menentukan parameter bilangan-tak berdimensi yang dapat digabungkan (Geankoplis, 2003).

## 2.13. Analisa Bilangan Tak-Berdimensi

Perpindahan massa dideskripsikan dengan analisis bilangan tak-berdimensi dalam bentuk korelasi empirik antar bilangan terhadap variabel-variabel yang berpengaruh (Jördening dan Buchhloz, 2005). Bilangan tak-berdimensi dapat digunakan untuk beberapa skala sistem. Bilangan yang biasa digunakan dalam korelasi perpindahan massa adalah bilangan Reynolds dan bilangan Schmidt (Arogo *et al.*, 1999).

Variabel-variabel yang memberikan pengaruh terhadap harga  $k_L a$  pada proses perpindahan massa fase cair kristalisasi dalam *fluidized bed crystallization* adalah koefisien difusi fase cair ( $D_L$ ), kecepatan aliran, diameter partikel, densitas dan viskositas. Hubungan antara variabel-variabel tersebut dapat dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut:

$$k_L a = f(D_L, d_{eq}, v, \rho, \mu) \quad (2.55)$$

Analisis dimensional menggunakan metoda Buckingham (Arogo *et al.*, 1999). untuk persamaan pada kristalisasi menggunakan FBC ini adalah sebagai berikut:

$$\frac{k_L a \cdot d_{eq}}{v} = f\left(\frac{1}{N_{Pe}}, N_{Re}\right) \quad (2.56)$$

$$\frac{k_L a \cdot d_{eq}}{v} = C_k \left(\frac{1}{N_{Sch}} \cdot \frac{1}{N_{Re}}\right)^a (N_{Re})^b \quad (2.57)$$

$$\text{Log} \frac{k_L a \cdot d_{eq}}{v} = \log C_k + a \log\left(\frac{1}{N_{Sch}} \cdot \frac{1}{N_{Re}}\right) + b \log N_{Re} \quad (2.58)$$

$$\frac{k_L a \cdot d_{eq}}{v} = C_k \cdot \left(\frac{D_L}{d_{eq} \cdot v}, \frac{d_{eq} \cdot v \cdot \rho}{\mu}\right) \quad (2.59)$$

### **Bilangan Reynolds ( $N_{Re}$ )**

Bilangan Reynolds menggambarkan keadaan aliran di dalam fluida kristalisasi menggunakan reaktor *fluidized bed*. Perhitungan Bilangan Reynolds menggunakan persamaan berikut ini:

$$N_{Re} = \frac{d_{eq} \cdot v \cdot \rho}{\mu} \quad (2.60)$$

$d_{eq}$  = diameter ekuivalen seed (cm)

$v$  = kecepatan aliran di dalam *fluidized bed* (cm/detik)

$\rho$  = densitas (g/mL)

$\mu$  = viskositas (g/cm. detik)

### **Bilangan Schimdt ( $N_{Sch}$ )**

Bilangan Schimdt digunakan untuk menggambarkan sifat fluida untuk korelasi difusi massa. Persamaan untuk mendapatkan Bilangan Schimdt adalah sebagai berikut:

$$N_{Sch} = \frac{\mu}{D_L \cdot \rho} \quad (2.61)$$

### **Bilangan Pécelet ( $N_{Pe}$ )**

Bilangan Pécelet merupakan bilangan tak-berdimensi yang menunjukkan hubungan antara perpindahan konvektif dan difusif. Persamaan yang digunakan untuk menunjukkan hubungan perpindahan konvektif dan difusif adalah sebagai berikut:

$$N_{Pe} = \frac{\text{perpindahan konvektif}}{\text{perpindahan difusif}} \quad (2.62)$$

$$N_{Pe} = \frac{L \cdot v}{D_L} \quad (2.63)$$

$L$  = karakteristik panjang



$D_L = \text{difusi zat terlarut}$

Karakteristik panjang bisa diganti dengan ukuran diameter *seed material* sehingga persamaan menjadi:

$$N_{Pe} = \frac{d_{eq} \cdot v}{D_L} \quad (2.64)$$

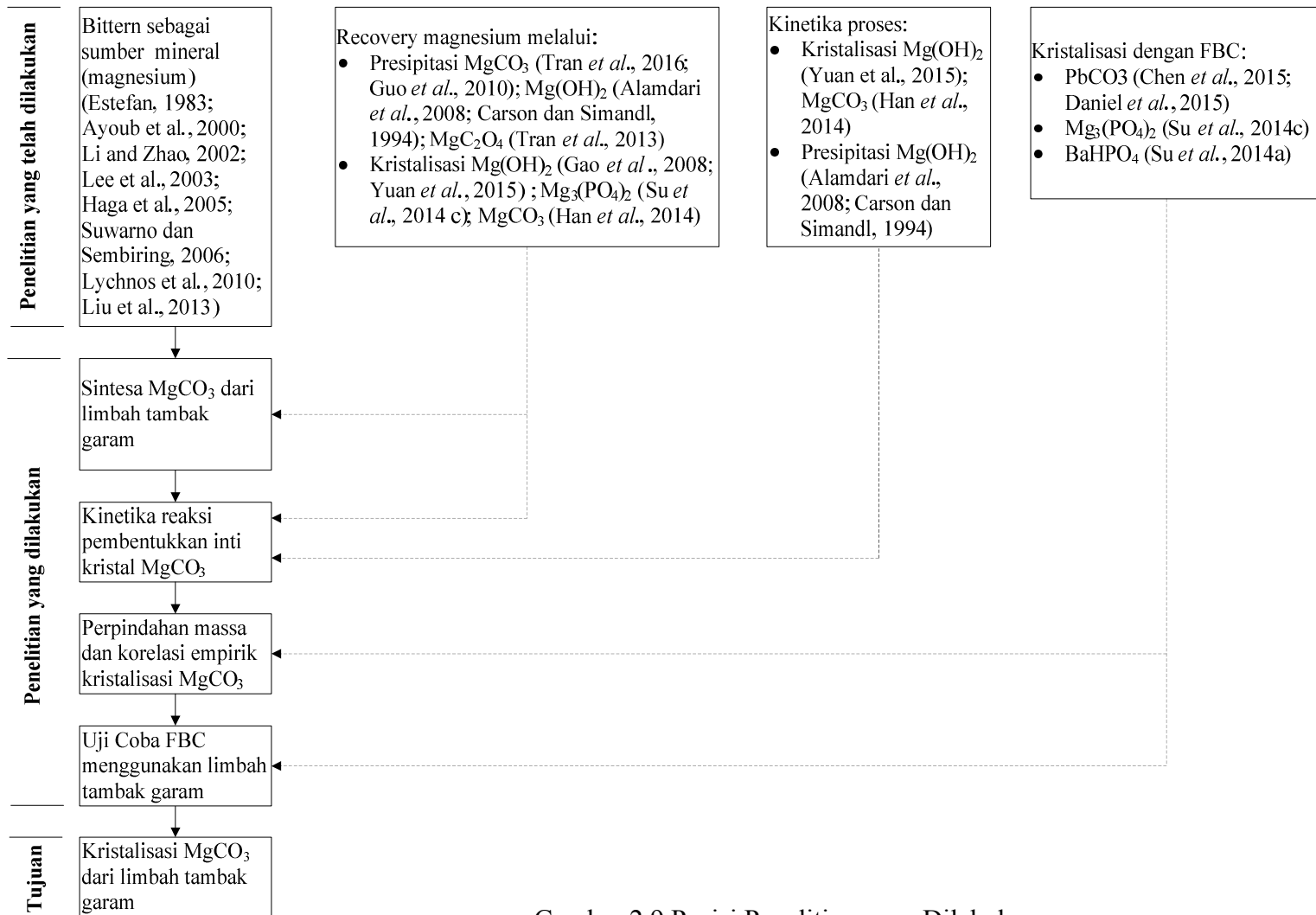
Berdasarkan persamaan 2.58 dan 2.59, maka dapat dituliskan

$$\frac{d_{eq} \cdot v \cdot \rho}{\mu} \cdot \frac{\mu}{D_L \cdot \rho} = \frac{d_{eq} \cdot v}{D_L} = N_{Pe} \quad (2.65)$$

#### 2.14. Kebaruan Penelitian

Penelitian yang telah ada menunjukkan pemanfaatan limbah tambak garam sebagai sumber mineral telah dilakukan (Estefan, 1983; Ayoub *et al.*, 2000; Li dan Zhao, 2002; Lee *et al.*, 2003; Haga *et al.*, 2005; Suwarno dan Sembiring, 2006; Lychnos *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2013). Sumber mineral yang telah ada disebut Nigari (Rahman dan Inden, 2012; Kuda dan Yano, 2014; Suwarno dan Sembiring, 2005; Yokota *et al.*, 2014). Penelitian mengenai *recovery* magnesium juga telah dilakukan untuk menghasilkan padatan  $Mg(OH)_2$ ,  $MgCO_3$ ,  $Mg_3(PO_4)_2$ ,  $MgC_2O_4$  baik melalui presipitasi maupun kristalisasi (Alamdari *et al.*, 2008; Gao *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2010; Su *et al.*, 2014c; Tran *et al.*, 2016, 2013; Yuan *et al.*, 2015). Namun penelitian tentang sintesa  $MgCO_3$  menggunakan limbah tambak garam pada suhu ruang, kristalisasi  $MgCO_3$  menggunakan FBC, kinetika reaksi nukleasi, koefisien perpindahan massa volumetrik dan korelasi empirik pada kristalisasi reaksi dari magnesium dengan  $Na_2CO_3$  untuk menghasilkan  $MgCO_3$  belum dilakukan dan belum ada publikasi ilmiahnya.

Penelitian ini merupakan upaya pertama untuk melakukan sintesa  $MgCO_3$  dan kristalisasi dengan FBC menggunakan limbah asli pada suhu ruang. Penelitian ini juga upaya pertama untuk menemukan konstanta kecepatan reaksi nukleasi dan korelasi empirik proses kristalisasi reaksi  $MgCO_3$  agar dapat memberi kontribusi pada desain produksi dalam skala besar. Hal tersebut yang menjadi kebaruan (*novelty*) penelitian ini, dan menempatkan penelitian ini sebagai penemuan dan pengembangan dari penelitian-penelitian sebelumnya. Posisi penelitian terkait pengambilan magnesium dalam bentuk kristal melalui presipitasi dan kristalisasi dapat dilihat pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9 Posisi Penelitian yang Dilakukan



**“Halaman ini sengaja dikosongkan”**

## BAB 3

### METODA PENELITIAN

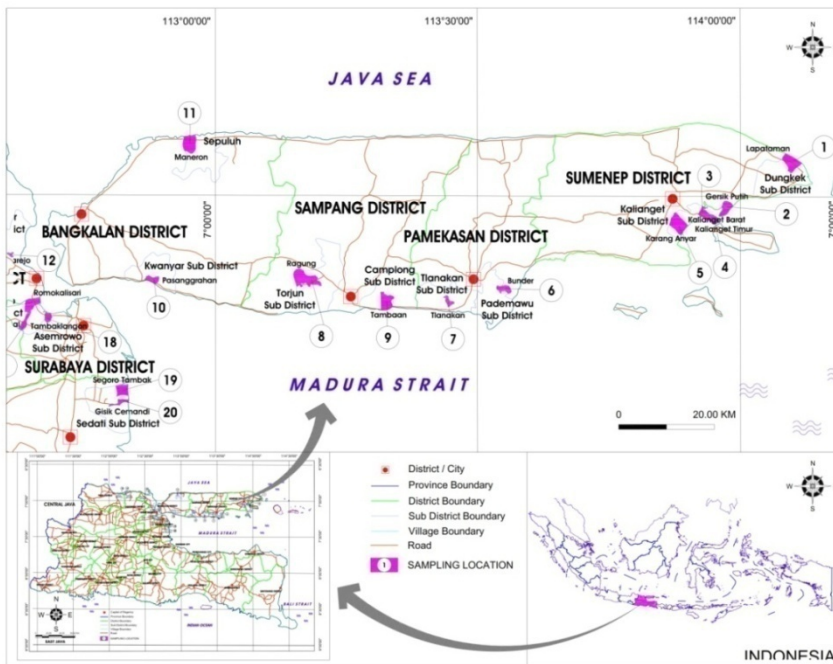
#### 3.1. Sampel Limbah Tambak Garam sebagai Sumber Mineral

Pengambilan sampel dilakukan di tambak garam di Kota Surabaya, Kabupaten Gresik, Lamongan, Tuban, Sidoarjo dan Pulau Madura. Pengambilan sampel pada penelitian pendahuluan telah dilakukan pada bulan Juli-Agustus 2016 agar dapat mengetahui karakteristik untuk menentukan jenis pengolahannya. Pengambilan sampel pada masing-masing tambak garam dilakukan pada petak yang pada saat itu memiliki nilai BE tertinggi. Hal ini disebabkan karena pada waktu pengambilan sampel, tambak tidak beroperasi karena pada saat itu sedang mengalami musim kemarau basah. Sehingga pada saat pengambilan sampel pada beberapa lokasi, air lautnya belum mengalami evaporasi alami karena masih terdapat hujan. Pengambilan sampel pada musim kemarau dilakukan untuk memverifikasi data karakteristik limbah tambak yang telah didapatkan pada saat kemarau basah. Pemilihan lokasi sampel pada saat musim kemarau berdasarkan hasil penelitian pendahuluan yaitu pada lokasi tambak yang memiliki magnesium terbesar. Analisis karakteristik fisik dan kimia dilakukan di Laboratorium Teknologi Pengolahan Air dan Laboratorium Manajemen Lingkungan Departemen Teknik Lingkungan ITS. Ringkasan metode analisis sampel disajikan dalam Tabel 3.1.

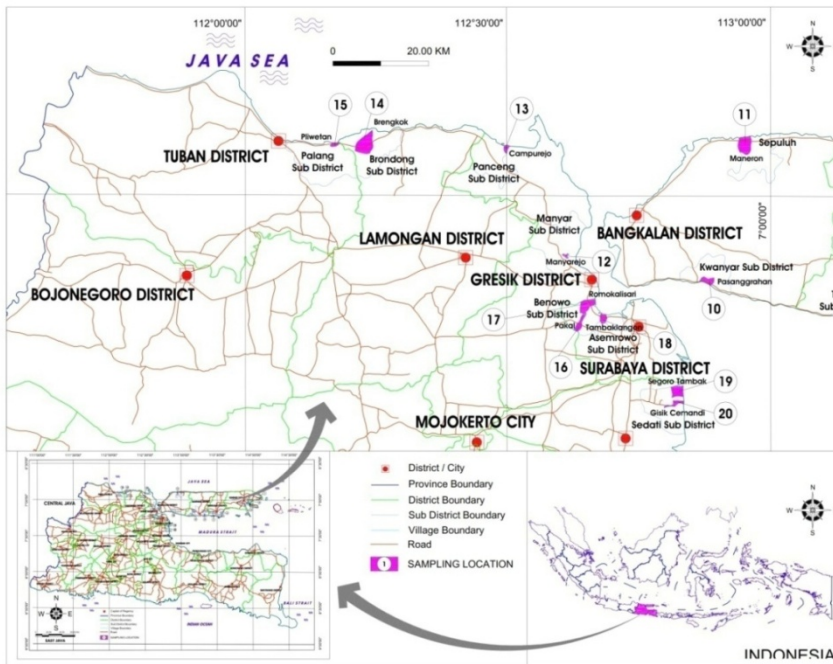
Tabel 3.1. Metode analisis sampel

Parameter	Metode Analisis
$Ca^{2+}, Mg^{2+}$	<i>Complexometry</i>
$Cl^{-}$	<i>Argentometry</i>
$I^{-}$	<i>Iodometry</i>
$F^{-}, NO_2^{-}, NO_3^{-}, NH_4^{+}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}$	<i>Spectrophotometry</i>

Gambar 3.1 dan 3.2 menunjukkan peta pengambilan lokasi sampel tambak garam di Jawa Timur. Daftar lokasi pengambilan sampel disajikan dalam Tabel 3.2



Gambar 3.1 Lokasi pengambilan sampel di Pulau Madura dan Kabupaten Sidoarjo



Gambar 3.2 Lokasi pengambilan sampel di Kabupaten Tuban, Lamongan, Gresik dan Kota Surabaya

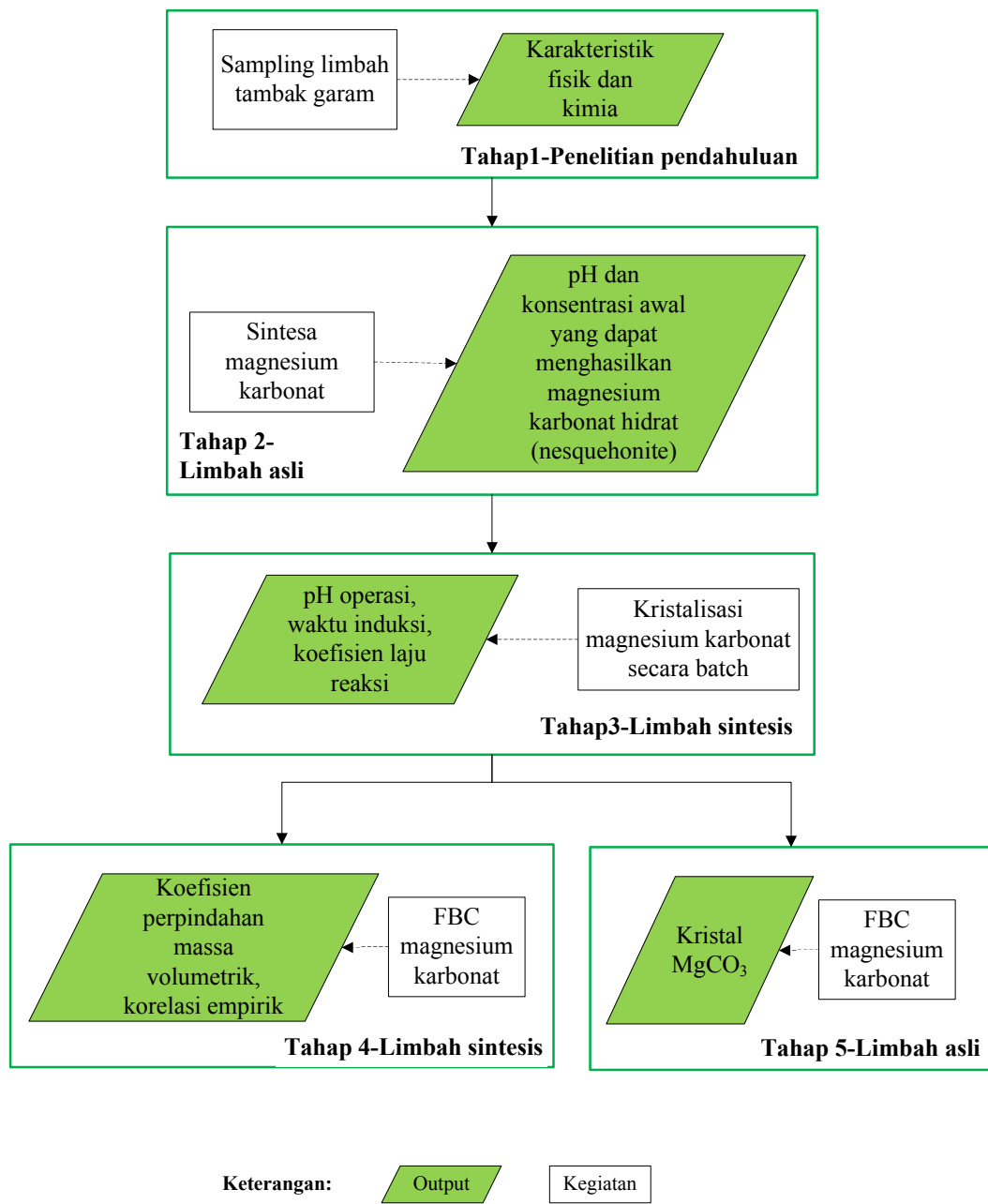
Tabel 3.2 Daftar lokasi sampling

Lokasi	Kabupaten/Kota	Kecamatan	Desa
1	Sumenep	Dungkek	Lapa Taman
2	Sumenep	Gapura	Gersik Putih
3	Sumenep	Kalianget	Kalianget Timur
4	Sumenep	Kalianget	Kalianget Barat
5	Sumenep	Kalianget	Kalanganjar
6	Pamekasan	Pademawu	Bunder
7	Pamekasan	Tlanakan	Tlanakan
8	Sampang	Torjun	Ragung
9	Sampang	Camplong	Tamba'an
10	Bangkalan	Kwanyar	Pesanggrahan
11	Bangkalan	Sepulu	Maneron
12	Gresik	Manyar	Manyarejo
13	Gresik	Panceng	Campurejo
14	Lamongan	Brondong	Brengkok
15	Tuban	Palang	Pliwetan
16	Surabaya	Pakal	Benowo
17	Surabaya	Benowo	Romokalisari
18	Surabaya	Asemrowo	Tambak Langgon
19	Sidoarjo	Sedati	Tambak Segoro
20	Sidoarjo	Sedati	Gisik Cemandi

### 3.2.Desain Penelitian

Untuk mencapai tujuan penelitian yang telah dijelaskan sebelumnya, maka penelitian dilaksanakan dalam 5 (lima) tahap. Desain penelitian secara singkat dapat dilihat pada Gambar 3.3.

Percobaan pendahuluan (tahap 1) bertujuan untuk menentukan lokasi sampling limbah tambak garam sebagai bahan baku magnesium karbonat. Sampel limbah tambak garam pada percobaan pendahuluan ini diambil dari 20 lokasi tambak garam di Jawa Timur seperti dijelaskan pada bagian 3.1.

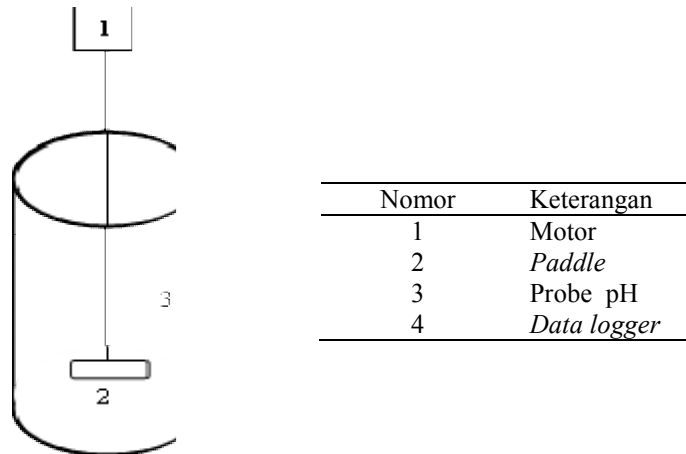


Gambar 3.3. Desain Penelitian

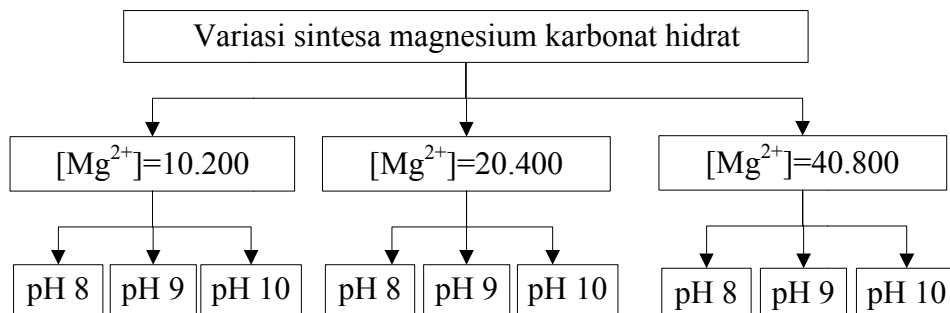
Tahap 2 adalah melakukan sintesa magnesium karbonat hidrat secara *batch* di laboratorium. Percobaan ini bertujuan untuk mendapatkan kondisi operasi yang dapat menghasilkan magnesium karbonat hidrat (*nesquehonite*). Sintesa magnesium karbonat hidrat ini menggunakan limbah asli dan ditambahkan dengan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dalam bentuk serbuk sebagai sumber karbonat. Pengaturan pH operasi dilakukan menggunakan HCl 3N dan NaOH 3N. Reaktor yang digunakan adalah gelas *beaker* 1 L pada suhu ruang. Skematik reaktor yang digunakan dapat



dilihat pada gambar 3.4. Sintesa dilakukan melalui proses pengadukan dengan gradient kecepatan sebesar 20 detik<sup>-1</sup> selama 30 menit menggunakan *paddle* pada pH operasi 8-10 (Tran *et al.* 2016). Variasi penelitian dipresentasikan dalam bentuk gambar yang dapat dilihat pada Gambar 3.5.



Gambar 3.4. Skematik reaktor *batch* sintesa magnesium karbonat hidrat

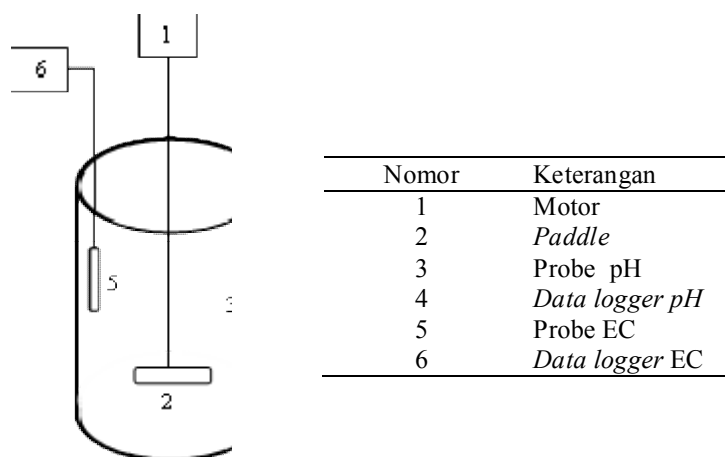


Gambar 3.5 Diagram variasi sintesa magnesium karbonat hidrat

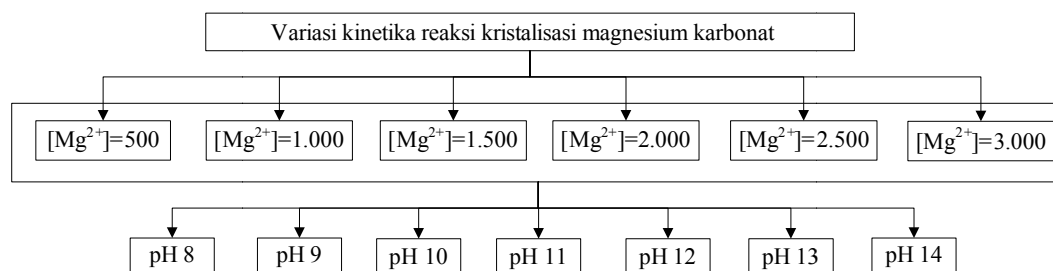
Morfologi kristal diobservasi menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *Energy dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS) (Phenom ProX-15,0 kV) yang dikonfirmasi dengan *X-ray diffraction* (XRD) (Siemens D5000-40kV-30mA) .

Tahap 3 adalah percobaan untuk mendapatkan persamaan kinetika reaksi kristalisasi magnesium karbonat hidrat. Tahap ini menggunakan limbah sintesis dari MgCl<sub>2</sub> (Merck) sebagai sumber magnesium agar tidak terganggu dengan

adanya ion-ion lain. Sumber karbonat didapatkan melalui penambahan larutan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sebagai sumber karbonat yang terlebih dahulu diatur pHnya sehingga mencapai 7-9. Pengaturan pH selama operasi menggunakan HCl 3N dan NaOH 3N. Konsentrasi yang digunakan adalah sebesar 500-3.000 mg/L, disesuaikan dengan kemampuan alat ukur *electroconductivity* (EC) yang tersedia. Perubahan konsentrasi magnesium selama proses diukur melalui sensor EC dan dicatat melalui *data logger*. Perilaku pH selama proses diukur melalui sensor pH dan dicatat melalui *data logger* yang digunakan untuk menghitung konsentrasi karbonat. Skematik reaktor yang digunakan pada tahap 3 dapat dilihat pada Gambar 3.6. Variasi percobaan tahap 3 dipresentasikan dalam bentuk gambar yang dapat dilihat pada Gambar 3.7.



Gambar 3.6. Skematik reaktor penentuan kinetika reaksi magnesium karbonat



Gambar 3.7 Diagram variasi percobaan kinetika reaksi

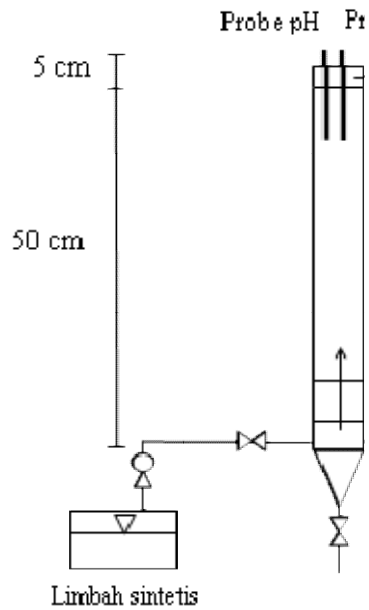
Tahap 4 yaitu kristalisasi menggunakan reaktor FBC menggunakan limbah sintesis untuk mengkaji perpindahan massa. FBC menggunakan limbah

sintetis digunakan untuk mendapatkan koefisien perpindahan massa volumetrik dari larutan menjadi padatan kristal magnesium karbonat. Kondisi operasi untuk percobaan perpindahan massa dilakukan pada pH operasi 10 dan menggunakan konsentrasi awal magnesium sebesar 3.000 mg/L. Hal ini berdasarkan hasil tahap 3 yang menunjukkan bahwa kristal magnesium karbonat dapat dihasilkan dari kondisi operasi dengan variasi tersebut. FBC pada tahap percobaan ini menggunakan *seed material* berupa magnesium karbonat yang telah dilakukan pengayakan menggunakan mesh 200. Variasi pada percobaan ini adalah viskositas, yang dilakukan dengan menambahkan *carboxyl methyl cellulose* (CMC) untuk menambah viskositas larutan  $MgCl_2$ . Variasi percobaan terdiri dari larutan  $MgCl_2$  asli, larutan  $MgCl_2$  ditambah CMC dengan variasi penambahan sebesar 0,01%, 0,02% dan 0,03%. Perhitungan kecepatan minimum pada FBC menggunakan limbah sintetis dapat dilihat pada Lampiran 5. Skematik reaktor yang digunakan pada percobaan tahap 4 untuk pengamatan perpindahan massa dapat dilihat pada Gambar 3.8.

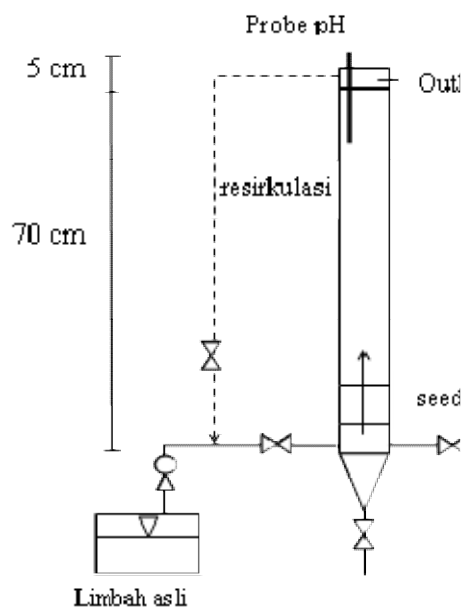
Tahap 5 adalah melakukan uji coba reaktor FBC menggunakan limbah tambak garam. Skematik reaktor kontinu FBC pada tahap ini dapat dilihat pada Gambar 3.9. Reaktor dilengkapi dengan probe pH yang terhubung dengan *data logger* untuk mencatat pH selama operasi. Uji coba reaktor menggunakan limbah asli pada konsentrasi awal magnesium sebesar 22.000 mg/L dengan pH operasi sebesar 8. Hal ini berdasarkan hasil dari percobaan tahap 2 sintesa magnesium karbonat dapat dihasilkan dengan kondisi operasi seperti tersebut di atas.

#### 1.6. Analisis Data

Analisis data yang dilakukan terbagi dalam tahapan penelitian yang dilakukan. Analisis pada tahap pendahuluan dilakukan menggunakan analisis *trend* linier atau eksponensial untuk menunjukkan perilaku konsentrasi magnesium. Perilaku perubahan magnesium dilakukan pencatatan mulai dari pembuatan garam sampai dengan pemanenan garam.



Gambar 3.8 Skematik reaktor FBC limbah sintetis



Gambar 3.9 Skematik reaktor FBC limbah tambak garam

Analisis data pada tahap kristalisasi secara *batch* dilakukan untuk mendapatkan korelasi antara daya hantar listrik dengan konsentrasi magnesium. Daya hantar listrik dibaca oleh sensor yang kemudian direkam melalui *data logger*. Analisis korelasi ini menggunakan Analisa Regresi untuk mendapatkan formula korelasi antara daya hantar listrik dengan konsentrasi magnesium. Untuk

menentukan koefisien laju reaksi pada tahap ini menggunakan pendekatan orde 0, 1 dan 2. Pada masing-masing orde dihitung nilai  $R^2$  menggunakan Analisa Regresi dengan menambahkan analisis *trend*. Kemudian dipilih orde reaksi yang memiliki nilai  $R^2$  paling mendekati 1, maka dapat ditentukan koefisien kecepatan reaksinya dari nilai *slope*.

Perhitungan koefisien perpindahan massa volumetrik dilakukan menggunakan data perubahan konsentrasi magnesium selama proses menggunakan sensor EC yang terhubung dengan *data logger*. Analisis data pada kajian perpindahan massa, diawali dengan analisa dimensi menggunakan pendekatan *Buckingham's  $\pi$  Theorem* dan Bilangan Tak-Berdimensi. Kemudian setelah didapatkan hubungan parameter-parameter yang mempengaruhi FBC maka menggunakan analisa regresi *multi variate* untuk mendapatkan korelasi empirik. Analisa regresi ini dilakukan antara nilai  $\frac{K_{La}.d_{eq}}{v}$  sebagai sumbu y dan nilai  $\frac{1}{N_{Sch}} \cdot \frac{1}{N_{Re}}$  dan  $N_{Re}$  sebagai sumbu x.

**“Halaman ini sengaja dikosongkan”**

## BAB 4

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1. Karakteristik Magnesium Limbah Tambak Garam Rakyat

Penelitian untuk mendapatkan karakteristik magnesium dilakukan di ilayah Pulau Madura di pesisir selatan dan Pulau Jawa di pesisir utara. Tambak garam di pesisir selatan Pulau Madura memanfaatkan sumber air laut dari Selat Madura. Sedangkan tambak garam di pesisir utara Pulau Jawa mendapatkan sumber air laut dari Laut Jawa. Lokasi sampling di Pulau Madura adalah Kabupaten Sumenep, Pamekasan, Sampang dan Bangkalan. Lokasi sampling di Pulau Jawa adalah Kabupaten Tuban, Lamongan, Gresik, Sidoarjo dan Surabaya. Hasil penelitian pendahuluan mengenai karakteristik air laut sebagai sumber bahan baku dan limbah produksi garam rakyat dapat dilihat pada Tabel 4.1 dan Tabel 4.2.

Tabel 4.1. Karakteristik fisik air laut

Lokasi sampling	Kabupaten/ Kota	Kecamatan	Desa	$^{\circ}BE$	$pH$	Salinitas (ppt)
1	Sumenep	Dungkek	Lapa Taman	0	7.08	6.79
2	Sumenep	Gapura	Gersik Putih	0	7.7	10
3	Sumenep	Kalianget	Kalianget Timur	0	7.5	7.6
4	Sumenep	Kalianget	Kalianget Barat	0	8.3	4.09
5	Sumenep	Kalianget	Kalanganyar	4	7.25	31.9
6	Pamekasan	Pademawu	Bunder	0	8.35	10.1
7	Pamekasan	Tlanakan	Tlanakan	3	8.05	28.4
8	Sampang	Torjun	Ragung	8	6.75	57.4
9	Sampang	Camplong	Tamba'an	10	6.57	76.3
10	Bangkalan	Kwanyar	Pesanggrahan	5	7.35	38.6
11	Bangkalan	Sepulu	Maneron	3	7.7	20.8
12	Gresik	Manyar	Manyarejo	4	7.9	23.9
13	Gresik	Panceng	Campurejo	3	7.7	24.7
14	Lamongan	Brondong	Brengkok	4	8.3	33.7
15	Tuban	Palang	Pliwetan	11	7.3	77.2
16	Surabaya	Pakal	Benowo	5	7.1	49.9
17	Surabaya	Benowo	Romokalisari	5	7.4	39.3
18	Surabaya	Asemrowo	Tambak Langgon	5	7.45	34.6
19	Sidoarjo	Sedati	Tambak Segoro	0	6.8	26.9
20	Sidoarjo	Sedati	Gisik Cemandi	3	6.75	31.2

Sumber: Hasil sampling Bulan Juli-Agustus, 2016

Tabel 4.2. Karakteristik kimiawi air laut

Lokasi Sampling	Konsentrasi ion (mg/L)											
	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$NH_4^+$	$F^-$	$Cl^-$	$I^-$	$NO_2^-$	$NO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$	
1	3.374	123	57	0,39	2,44	5,200	2,31	0,005	-	644	-	
2	4.670	128	91	-	2,7	7,200	2,41	0,009	0,12	2.726	-	
3	166.062	14.914	-	1	3,18	256,000	3,12	0,005	0,1	46.919	-	
4	2.595	49	30	-	2,62	4,000	2,28	0,006	-	5.291	3,37	
5	14.790	498	160	0,36	2,87	22,800	2,8	0,002	0,32	3.051	-	
6	5.060	99	69	0,42	2,81	7,800	2,52	0,008	-	751	2,84	
7	12.975	399	171	0,51	2,96	20,000	2,61	0,004	-	2.618	-	
8	6.490	3.300	1.714	-	2,42	10,000	1,83	-	0,15	9.544	-	
9	86.826	6.986	1.786	0,3	3,86	28,800	3,08	-	0,32	8.964	-	
10	7.005	2.751	1.014	-	2,48	10,800	1,96	-	0,23	7.581	-	
11	3.244	1.440	800	0,45	2,18	5,000	1,48	-	0,13	5.178	-	
12	17.640	1.766	286	0,51	1,58	27,200	3,63	-	0,12	5.167	0,03	
13	181.640	28.714	-	-	5,09	280,000	14,13	-	0,27	17.717	0,76	
14	19.720	1.903	486	0,45	2,18	30,400	4,06	-	0,31	4.676	-	
15	77.846	6.429	1.286	0,68	3,62	120,000	6,56	-	0,29	12.100	0,01	
16	62.277	6.343	1.143	0,86	3,56	96,000	11,7	-	0,14	9.384	0,01	
17	21.530	2.280	1.257	0,61	2,51	33,200	6,02	-	0,2	5.464	0,03	
18	21.537	2.143	543	0,64	2,24	33,200	4,04	-	0,15	3.859	0,01	
19	12.974	1.817	229	4,57	2,92	20,000	2,09	-	0,22	5.285	0,38	
20	15.569	2.143	114	13,13	3,08	24,000	2,57	-	0,3	6.865	0,78	

Sumber: Hasil sampling bulan Juli-Agustus, 2016

Berdasarkan hasil penelitian pendahuluan, dapat ditentukan pemilihan lokasi di tiap kabupaten/kota yang berpotensi mengandung magnesium tertinggi. Lokasi tambak garam yang berpotensi mengandung magnesium tertinggi dari beberapa tambak garam di tiap kabupaten/kota adalah:

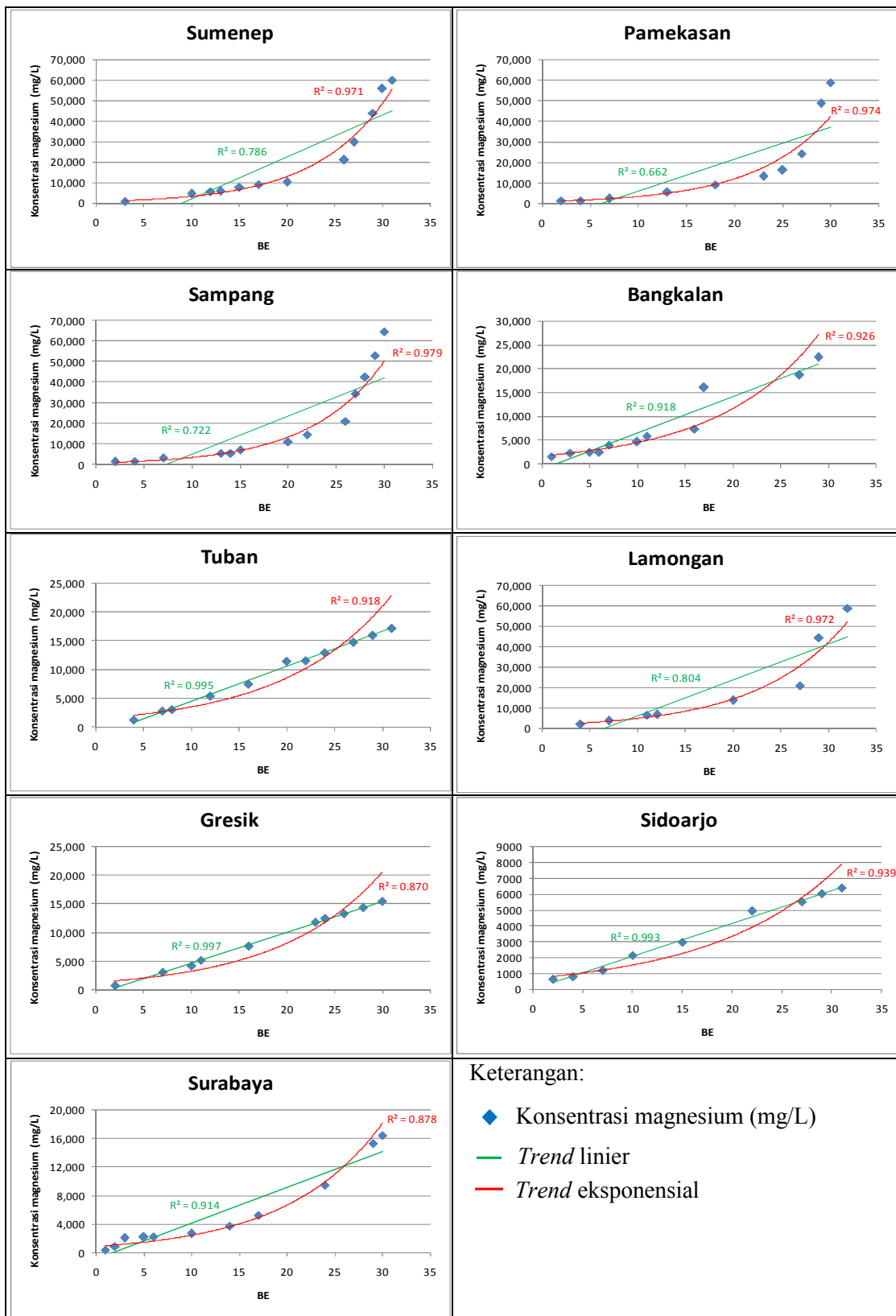
- Desa Kalianget Timur-Sumenep
- Desa Tlanakan-Pamekasan
- Desa Tambaan-Sampang
- Desa Pesanggrahan-Bangkalan
- Desa Campurejo-Gresik
- Desa Gisik Cemandi-Sidoarjo
- Kelurahan Benowo-Surabaya.

Pengujian karakteristik konsentrasi magnesium dilakukan melalui analisis konsentrasi per petak mulai dari petak stabilisasi sampai dengan petak kristalisasi serta limbahnya. Hasil analisis konsentrasi magnesium dapat disajikan pada Gambar 4.1.

### Kabupaten Sumenep

Pengukuran konsentrasi magnesium pada tambak garam di Kabupaten Sumenep mulai pada Be 3 sebesar 1.000 mg/L sampai Be 29 sebesar 44.100 mg/L. Air laut dengan Be 30 sebagai limbah tambak garam mencapai konsentrasi sebesar 56.000 mg/L.





Gambar 4.1 Perubahan Konsentrasi Magnesium selama Proses Kristalisasi di Tambak Garam Jawa Timur

### **Kabupaten Pamekasan**

Pengukuran konsentrasi magnesium pada tambak garam Desa Tlanakan dilakukan pada Be 2 sebesar 1.307 mg/L pada petak stabilisasi. Pada petak kristalisasi dengan Be 29, konsentrasi magnesium mencapai 48.643 mg/L. Limbah tambak garam dengan Be 30 memiliki nilai konsentrasi sebesar 58.714 mg/L.

### **Kabupaten Sampang**

Konsentrasi magnesium pada tambak Garam Desa Tambaan Camplong dilakukan mulai Be 2 sebesar 1.350 mg/L. Pada Be 29 konsentrasi meningkat mencapai 53.057 mg/L dan pada Be 30 limbah tambak garam mencapai sebesar 64.729 mg/L.

### **Kabupaten Bangkalan**

Tambak garam Pesangrahan Kwanyar memiliki konsentrasi magnesium sebesar 471 mg/L pada Be 1. Pada Be 29 konsentrasi mengalami peningkatan hingga mencapai 18.664 mg/L. Limbah tambak garam pada Be 30 memiliki nilai konsentrasi sebesar 22.397 mg/L.

### **Kabupaten Tuban**

Konsentrasi pada tambak garam di Desa Pliwetan Palang pada Be 4 sebesar 1.179 mg/L dan pada Be 29 mengalami kenaikan menjadi 16026 mg/L. Tambak garam di Tuban ini menghasilkan limbah sebesar 17.245 mg/L pada Be 31.

### **Kabupaten Lamongan**

Limbah tambak garam Brengkok di Kecamatan Brondong memiliki magnesium sebesar 58.714 mg/L pada Be 32 yang berasal dari nilai awal sebesar 2.154 mg/L pada Be 4. Sedangkan pada Be 29 di petak kristalisasi konsentrasi magnesium sebesar 44.507 mg/L.

### **Kabupaten Gresik**

Konsentrasi magnesium di tambak garam Campurejo Panceng sebesar 686 mg/L pada Be 2 dan 14.373 mg/L pada Be 28 di petak kristalisasi. Limbah yang dihasilkan dari proses produksi garam pada Be 30 mengalami peningkatan hingga mencapai sebesar 15.458 mg/L.

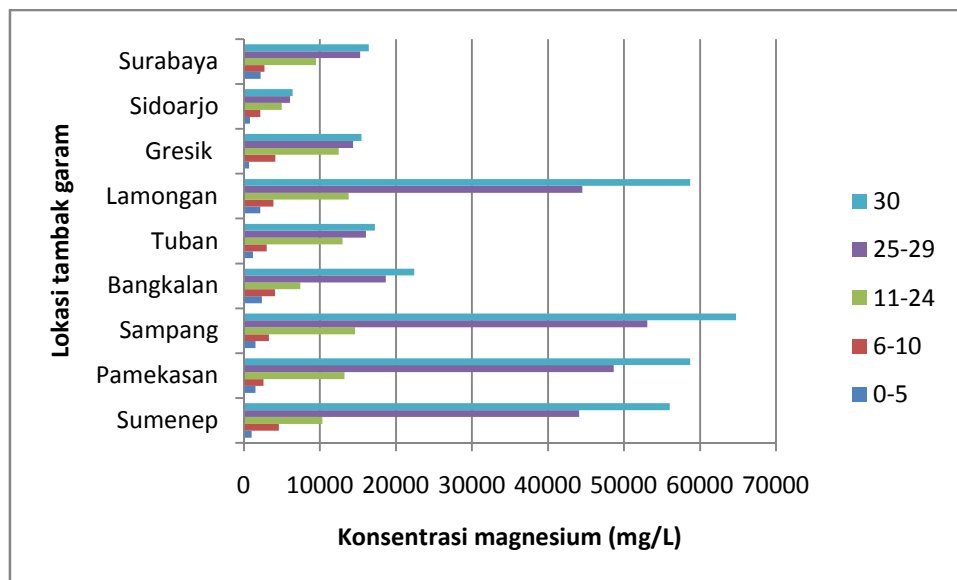
## Kabupaten Sidoarjo

Tambak garam Gisik Cemandi Sedati memiliki nilai magnesium sebesar 642 mg/L pada Be 2 dan 6.051 mg/L pada Be 29. Sedangkan limbah yang dihasilkan memiliki konsentrasi magnesium sebesar 6.414 mg/L.

## Kota Surabaya

Air laut sebagai sumber tambak garam di Kelurahan Benowo mengandung magnesium sebesar 364 mg/L pada Be 1. Air laut mengalami peningkatan Be sampai 29 dengan konsentrasi magnesium sebesar 15.275 mg/L. Sedangkan air laut yang menjadi limbah tambak setelah mengalami pemanasan sehingga menjadi Be 30 mencapai konsentrasi magnesium sebesar 16.421 mg/L.

Pemilihan lokasi yang memiliki magnesium terbesar dilakukan dengan membandingkan nilai konsentrasi magnesium dari beberapa lokasi. Gambar 4.2 menampilkan perilaku konsentrasi magnesium pada Be 0-5, 6-10, 11-24, 25-29 dan Be >29 dari semua lokasi tambak. Selain melalui membandingkan konsentrasi magnesium dari semua lokasi, pemilihan juga dilakukan melalui analisis kecenderungan (*trend*) dari perilaku magnesium.



Gambar 4.2 Perbandingan Konsentrasi Magnesium Tambak Garam di Jawa Timur pada Be 0-30

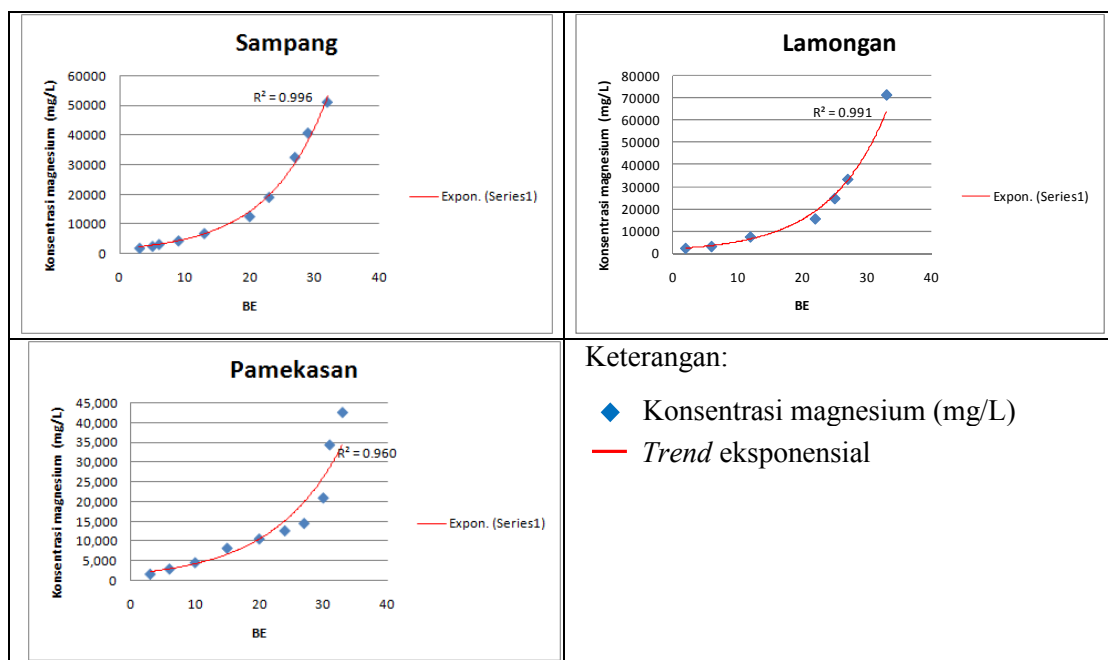
Hasil analisis menggunakan Gambar 4.2 didapatkan bahwa limbah tambak garam yang memiliki magnesium terbesar adalah Sampang dengan nilai lebih dari 60.000 mg/L pada Be 30. Tambak garam di Pamekasan dan Lamongan memiliki nilai magnesium terbesar kedua yaitu sebesar 58.714 mg/L pada Be 30 dan 32.

Analisis kecenderungan (*trend*) dilakukan pada perilaku magnesium setiap lokasi untuk mengetahui lokasi mana yang memiliki kecenderungan peningkatan dengan cepat. Analisis *trend* dilakukan menggunakan metoda linier dan eksponensial dengan membandingkan nilai koefisien determinasi ( $R^2$ ) dari setiap metoda. Analisis *trend* setiap lokasi dapat disajikan pada Gambar 4.1. Menurut analisis *trend* perilaku magnesium di tambak garam terdapat dua jenis kecenderungan yaitu linier dan eksponensial. Model *trend* digambarkan melalui garis berwarna hijau untuk linier dan merah untuk eksponensial. Pemilihan model *trend* yang mendekati keadaan sebenarnya ditentukan melalui nilai koefisien determinasi ( $R^2$ ). Koefisien determinasi merupakan parameter untuk mengetahui *goodness of fit* dari model memiliki nilai 0-1. Semakin mendekati 1 maka pendekatan persamaan model lebih mendekati keadaan sebenarnya. Lokasi tambak yang memiliki model *trend* linier yaitu Pliwetan-Tuban, Brengkok-Lamongan, Cmpurejo-Gresik, Gisik Cemandi-Sidoarjo dan Benowo-Surabaya. Lokasi tambak yang memiliki model *trend* eksponensial adalah Kalianget Timur-Sumenep, Tlanakan-Pamekasan, Tambaan-Sampang dan Pesanggrahan-Bangkalan.

*Trend* linier memiliki sifat meningkat atau menurun secara linier, sedangkan *trend* eksponensial memiliki sifat meningkat secara cepat berlipat ganda. Sehingga jika hasil yang diharapkan adalah hasil yang paling besar, maka perlu dipilih *trend* eksponensial. Hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Cipollina *et al.*, (2014), kenaikan konsentrasi magnesium di tambak garam pada petak kristalisasi bisa mencapai sebesar 900%. *Trend* eksponensial terjadi di semua tambak di Pulau Madura dengan nilai  $R^2$  di atas 0,9. Nilai  $R^2$  terbesar terdapat di tambak garam Tambaan-Sampang yaitu sebesar 0,979, kemudian diikuti di Tlanakan-Pamekasan.

Berdasarkan hasil analisis yang mengacu pada nilai konsentrasi magnesium di limbah tambak garam paling besar dan *trend* eksponensial, maka

ditentukan lokasi terpilih adalah Tambaan-Sampang. Namun karena data yang diuraikan di atas adalah berdasarkan air laut yang dipanaskan di laboratorium, sehingga diperlukan kajian karakteristik secara nyata pada saat musim kemarau. Kajian karakteristik limbah tambak garam dilakukan melalui pengambilan sampel pada musim kemarau untuk membandingkan dengan hasil pemanasan di laboratorium. Pengambilan sampel dilakukan di lokasi yang memiliki nilai magnesium tertinggi dari hasil uji karakteristik yang telah dilakukan pada langkah sebelumnya. Lokasi sampel pada pengujian karakteristik limbah pada musim kemarau adalah di Tambaan-Sampang, Tlanakan-Pamekasan dan Brengkok-Lamongan. Hasil pengujian ketiga lokasi tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.3 yang menunjukkan kenaikan magnesium memiliki *trend* eksponensial. Hal ini menunjukkan bahwa hasil pemanasan air laut di laboratorium memiliki hasil yang identik dengan kondisi nyata pada musim kemarau.



Gambar 4.3 Perubahan Konsentrasi Magnesium selama Proses Kristalisasi di Tambak Garam di Sampang, Lamongan dan Pamekasan (sampling musim kemarau)

#### 4.2.Sintesa Magnesium Karbonat dari Limbah Tambak Garam Rakyat

Sintesa magnesium karbonat dari limbah tambak garam rakyat yang diambil dari Kabupaten Sampang, Jawa Timur. Karakteristik limbah tambak garam (*bittern*) dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Karakteristik *bittern* di Camplong Sampang

Parameter	Konsentrasi (mg/L)	Massa atom	mmol/L
Mg	40.800	24	1.700
Na	112.000	23	4.869,57
K	32	39	0,82
NH4	0,19	18	0,011
H			0,00000032
<b>Total kation</b>			6.570,40
HCO3	890,6	61	14,60
SO4	66.584	96	693,58
Cl	210.000	35,5	5.915,49
I	2,28	127	0,02
OH			0,00000032
<b>Total anion</b>			6.623,69

Tabel 4.3 menyajikan karakteristik dan jumlah kation-anion *bittern* dalam satuan mmol/L. Perhitungan keseimbangan kation-anion pada *bittern* dapat diuraikan pada perhitungan sebagai berikut :

Jumlah kation = 6.570,40 mmol/L

Jumlah anion = 6.623,69 mmol/L

Kelebihan anion = 6.623,69 – 6.570,40 = 53,29 → 0,8% dari total anion

#### Perhitungan untuk kebutuhan $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (berdasarkan persamaan stokiometri)

Mengadopsi teori pengolahan untuk menyisahkan kesadahan (kesadahan magnesium), untuk perhitungan kebutuhan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  menggunakan bantuan *bar graph*. Melalui pendekatan *bar graph* akan diketahui magnesium yang berada di dalam limbah tambak garam akan bereaksi dengan anion apa saja. Pada *bar graph*, kation disusun berdasarkan urutan sebagai berikut:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , kemudian diikuti dengan kation valensi 1. Anion disusun berdasarkan urutan  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, kemudian diikuti dengan anion valensi 1. Satuan setiap anion dan kation dalam *bar graph* menggunakan mol equivalen/L (meq/L) (Droste, 1997). *Bar graph* akan disajikan pada Gambar 4.4 dengan perhitungan yang disajikan pada Tabel 4.4.

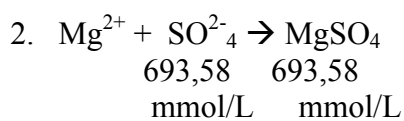
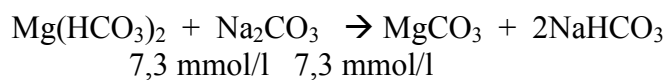
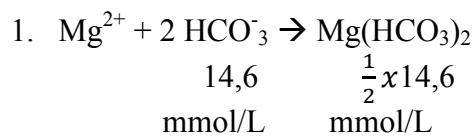
Tabel 4.4 Perhitungan meq/L

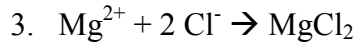
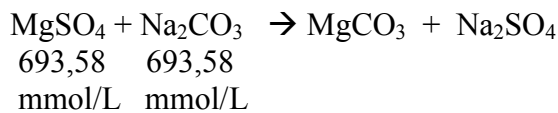
Parameter	konsentrasi (mg/l)	Massa atom	Valensi	meq/L
Mg <sup>2+</sup>	40.800	24	2	3.400
Na <sup>+</sup>	112.000	23	1	4.869,56
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	890,6	61	1	14,6
Cl <sup>-</sup>	210.000	35,5	1	5.915,49
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	66.583,7	96	2	1.387,16

		3400,0	7317,3
Mg		Na	
HCO3	SO4	Cl	
14,6	1401,8	1998,2	3917,3

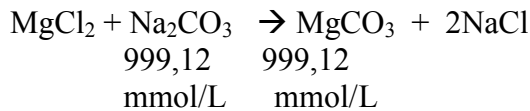
Gambar 4.4 *Bar graph* sebagai Pendekatan Penyisihan Magnesium (meq/L)

Berdasarkan *bar graph* pada Gambar 4.4 maka dapat dituliskan persamaan reaksi yang terjadi dalam penyisihan magnesium adalah sebagai berikut:





Sisa Mg setelah bereaksi pada no 1 dan 2 = 1.700 mmol/L – (7,3+693,58) = 999,12 mmol/L, akan bereaksi dengan Cl



Total kebutuhan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  adalah  $1692,7 \text{ mmol/L} \times 106 = 179.426,2 \text{ mg/L}$ .

Hasil perhitungan kebutuhan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  untuk variasi konsentrasi 10.200 – 40.800 mg/L dapat disajikan pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5. Kebutuhan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  untuk sintesa magnesium karbonat

Konsentrasi awal magnesium (mg/L)	Kebutuhan $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (g)
40.800	179,4
20.400	89,7
10.200	44,85

#### 4.2.1 Pengaruh Konsentrasi Awal Magnesium

Sintesa magnesium karbonat dilakukan melalui reaksi antara magnesium dengan natrium karbonat. Konsentrasi awal magnesium dilakukan pada 3 (tiga) variasi yaitu 10.200, 20.400 dan 40.800 mg/L pada nilai Be masing-masing 22, 27 dan 32. Pengaruh konsentrasi awal magnesium pada morfologi kristal yang terbentuk dapat dilihat pada Gambar 4.5-4.13. Peningkatan konsentrasi awal magnesium mempengaruhi morfologi kristal yang terbentuk. Pada Gambar 4.5-4.10 menunjukkan bahwa pada konsentrasi 10.200 dan 20.400 mg/L menghasilkan kristal magnesium karbonat jenis *plate-block shaped*.

Morfologi magnesium karbonat yang dihasilkan ini telah sesuai dengan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh (Guo *et al.*, 2010; Han *et al.*, 2014; Tran *et al.*, 2016) yang dapat dilihat pada Gambar 2.6. Namun pada konsentrasi awal magnesium sebesar 40.800 mg/L tidak ditemukan kristal yang identik dengan kristal magnesium karbonat hidrat. Kristal yang dihasilkan berdasarkan analisis



SEM adalah *cubic crystal*. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4.11-4.13 yang menunjukkan bahwa konsentrasi awal magnesium mempengaruhi morfologi kristal.

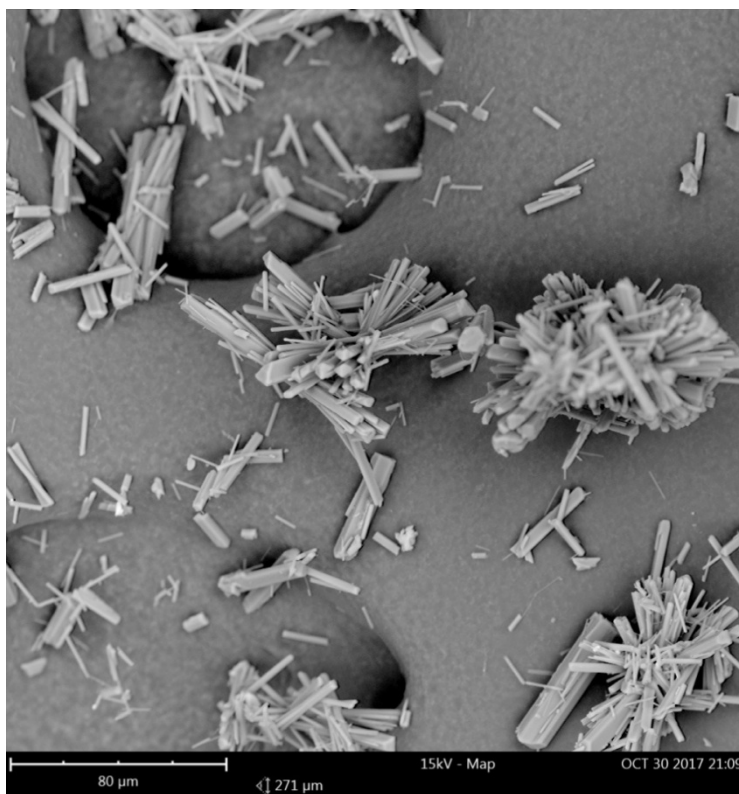
Konsentrasi awal magnesium mempengaruhi penyebaran natrium karbonat di dalam larutan. Konsentrasi awal magnesium yang besar menunjukkan nilai  $Be$  yang besar. Semakin besar nilai  $Be$  maka larutan akan semakin kental (Lychnos *et al.*, 2012). Tercatat nilai  $Be$  pada konsentrasi sebesar 40.800 mg/L memiliki nilai  $Be$  sebesar 32. Kekentalan dapat mempengaruhi terbentuknya kristal magnesium karbonat hidrat. Hal ini disebabkan karena pada proses kristalisasi terbentuknya padatan dari larutan terjadi melalui proses difusi. Pada saat kristal mengalami pertumbuhan dari larutan supersaturasi, *solute* meninggalkan larutan melalui *interface solid-liquid* dan membentuk bagian kristal. Pertumbuhan kristal secara bertahap melalui pertumbuhan molekul *single solute*, ion atau atom sampai menjadi *crystal lattice*. Setelah *solute* berdifusi dari fasa cair ke daerah *interface*, maka akan teradsorpsi pada permukaan padatan membentuk kristal.

Pada konsentrasi magnesium awal sebesar 40.800 mg/L merupakan larutan yang kental sehingga menjadi penghalang pencampuran magnesium dengan natrium karbonat. Sehingga *interface* menjadi tertutup yang menyebabkan transport difusi *solute* magnesium ke *interface solid-liquid* tidak dapat dilakukan (Wang *et al.*, 2011). Berdasarkan morfologi kristal yang dihasilkan yaitu berbentuk *cubic crystal*, maka dapat diindikasikan kristal yang terbentuk adalah kristal garam natrium klorida (Radenović *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2015).

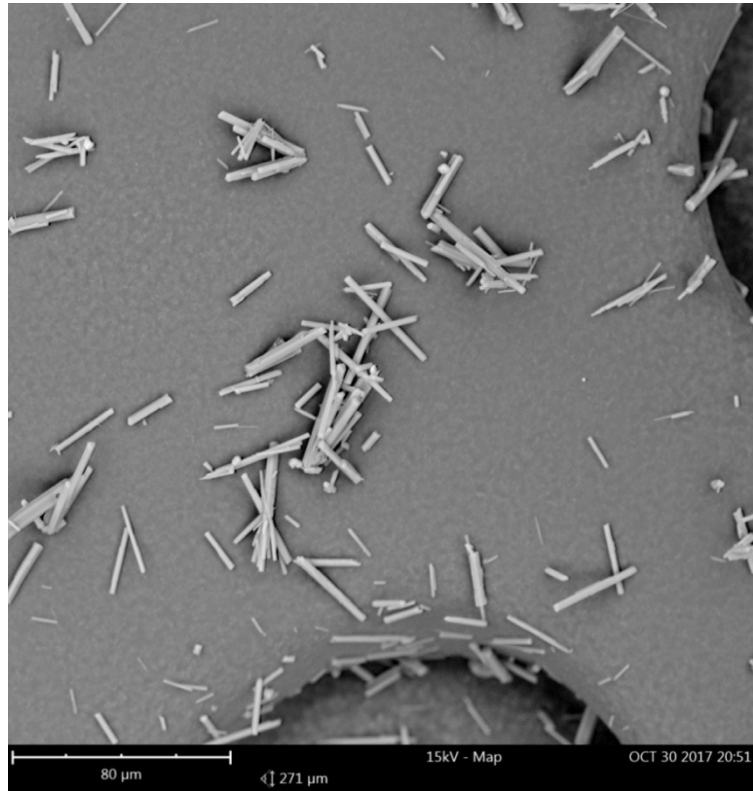
#### 4.2.2 Pengaruh pH operasi

Pengaruh pH terhadap kristal yang terbentuk dapat dilihat pada Gambar 4.5-4.10 yaitu pada konsentrasi awal magnesium sebesar 10.200-20.400 mg/L. Gambar 4.5-4.10 menunjukkan bahwa semakin tinggi nilai pH maka kristal yang terbentuk memiliki morfologi tetap (*plate-block shaped*). Namun kristal yang terbentuk pada pH 8 dan 9 mengindikasikan terbentuknya kristal dalam bentuk sekumpulan batang-batang kristal. Pada pH 10 kristal yang terbentuk tidak berada dalam sekumpulan kristal. Menurut (Hao dan Al-Tabbaa, 2014), pada pH lebih

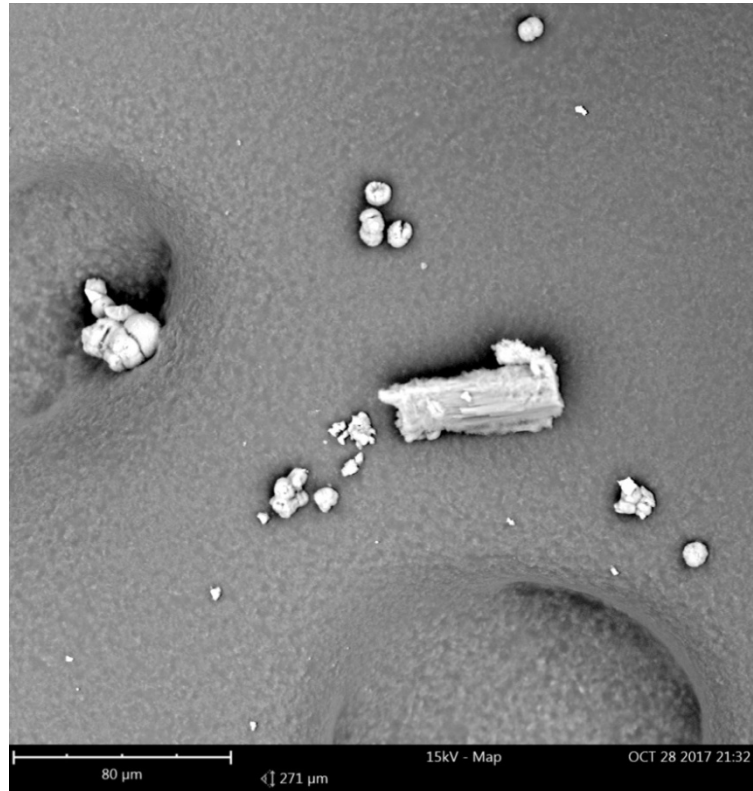
rendah kondisi larutan didominasi oleh bikarbonat sehingga inti kristal cenderung untuk berkumpul membentuk partikel yang lebih besar. Sedangkan pada pH yang lebih tinggi, kecepatan nukleasi semakin meningkat sehingga menyebabkan kristal yang terbentuk menjadi padatan yang tidak bergerombol. Pada Gambar 4.11-4.13 tidak masuk dalam pembahasan pengaruh pH karena morfologi kristal yang dihasilkan tidak identik dengan kristal magnesium karbonat hidrat.



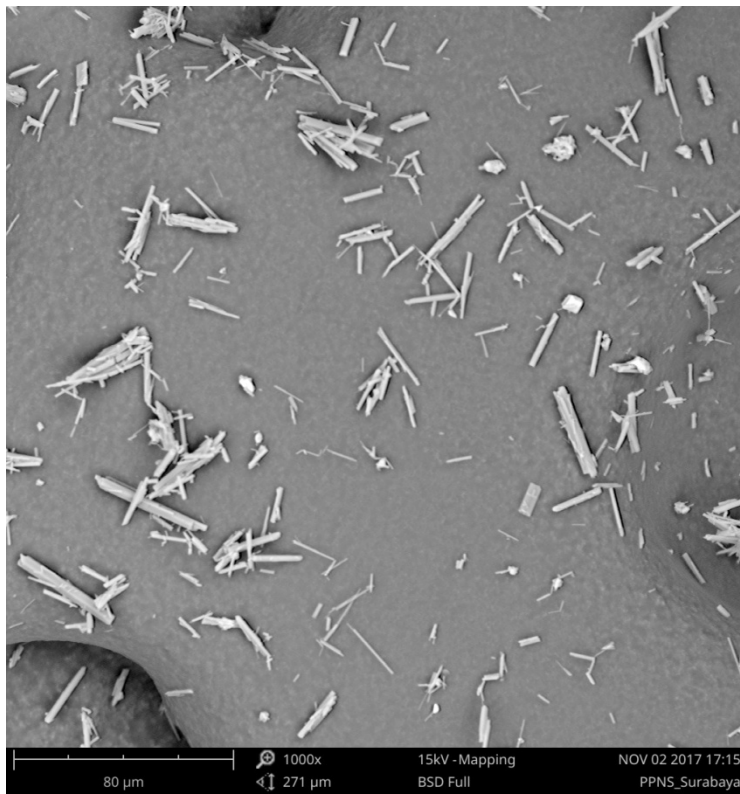
Gambar 4.5 Profil SEM dari Magnesium 10.200 mg/L pada pH 8



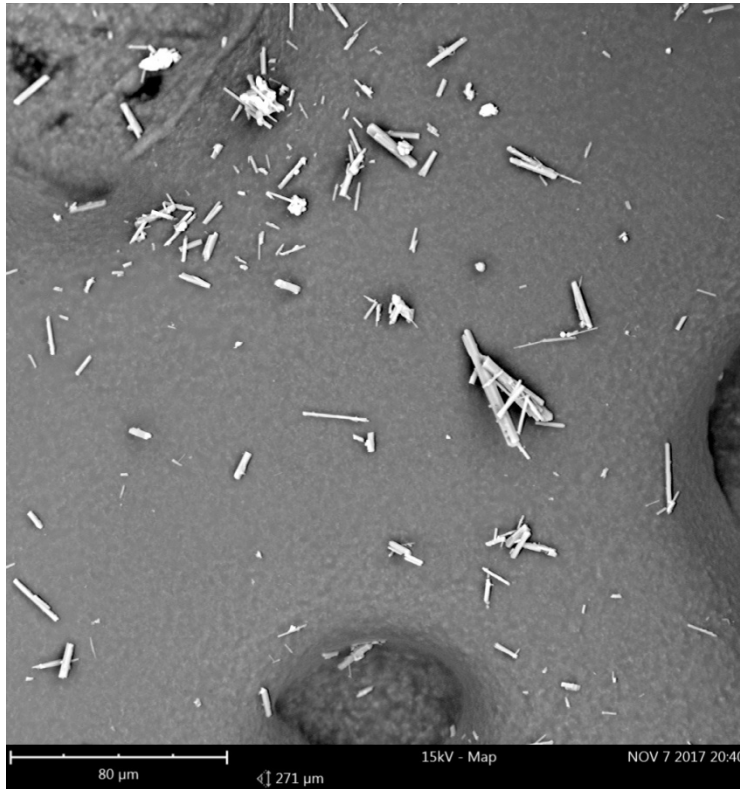
Gambar 4.6 Profil SEM dari Magnesium 10.200 mg/L pada pH 9



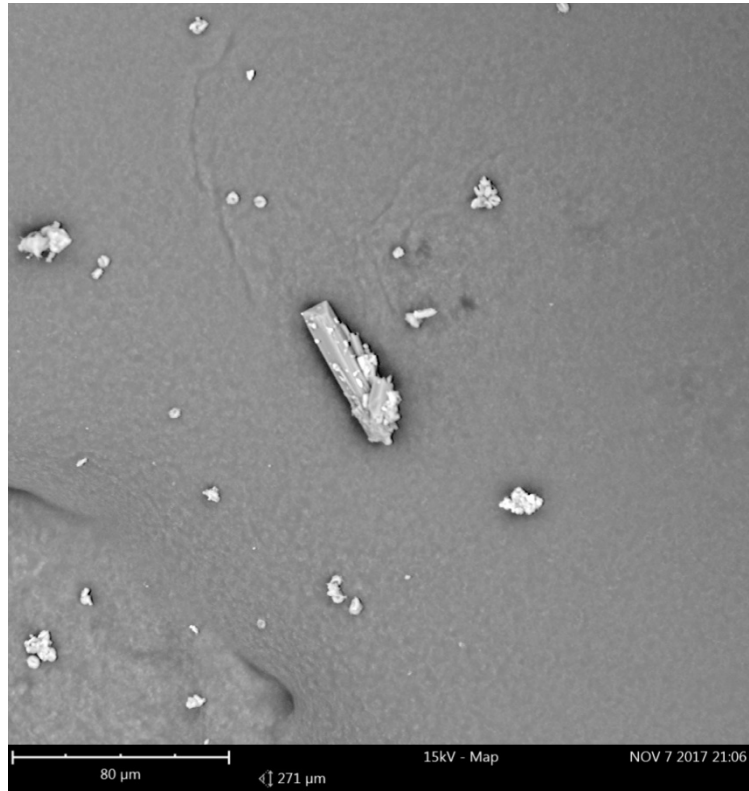
Gambar 4.7 Profil SEM dari Magnesium 10.200 mg/L pada pH 10



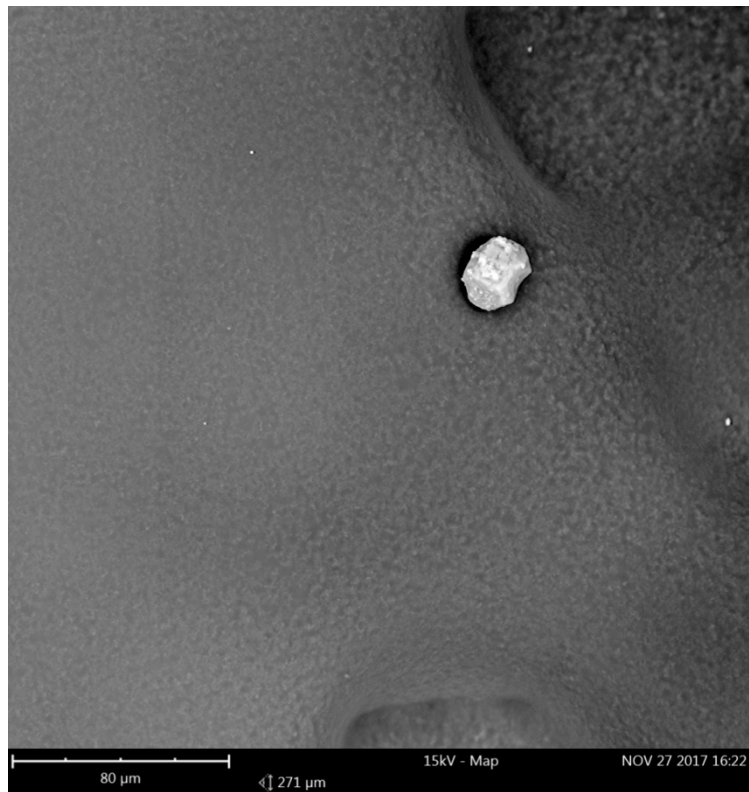
Gambar 4.8 Profil SEM dari Magnesium 20.400 mg/L pada pH 8



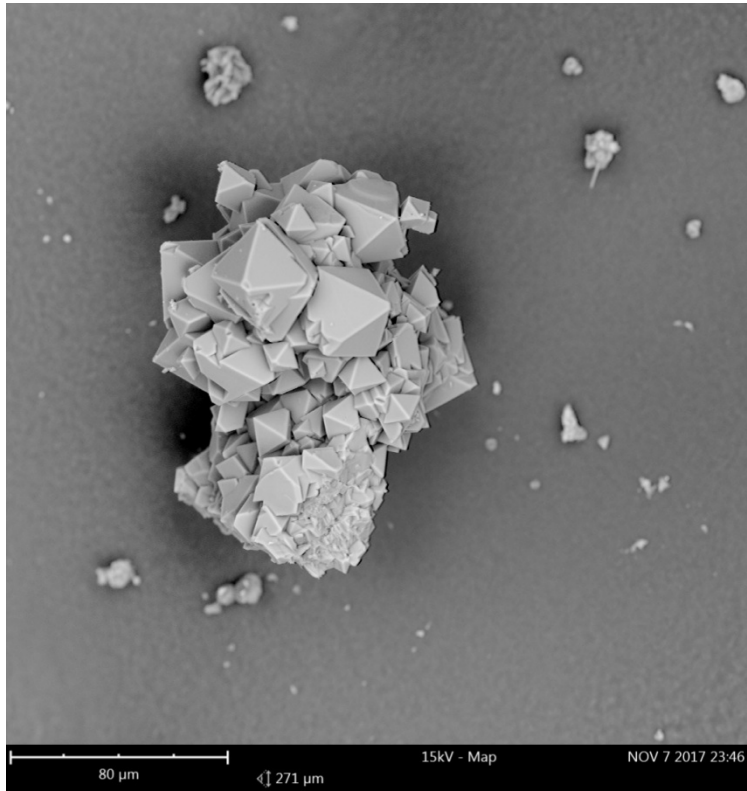
Gambar 4.9 Profil SEM dari Magnesium 20.400 mg/L pada pH 9



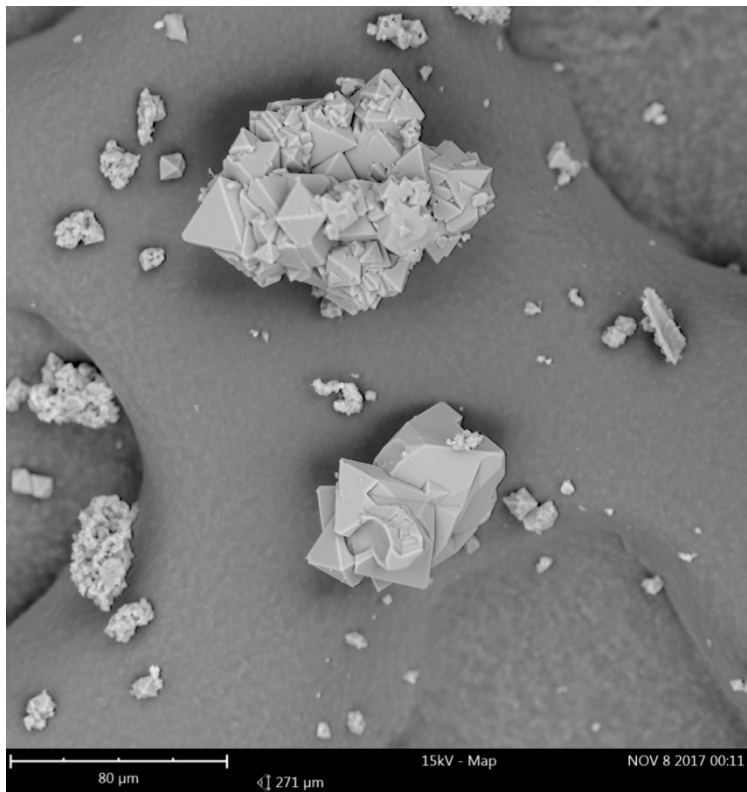
Gambar 4.10 Profil SEM dari Magnesium 20.400 mg/L pada pH 10



Gambar 4.11 Profil SEM dari Magnesium 40.800 mg/L pada pH 8



Gambar 4.12 Profil SEM dari Magnesium 40.800 mg/L pada pH 9



Gambar 4.13 Profil SEM dari Magnesium 40.800 mg/L pada pH 10

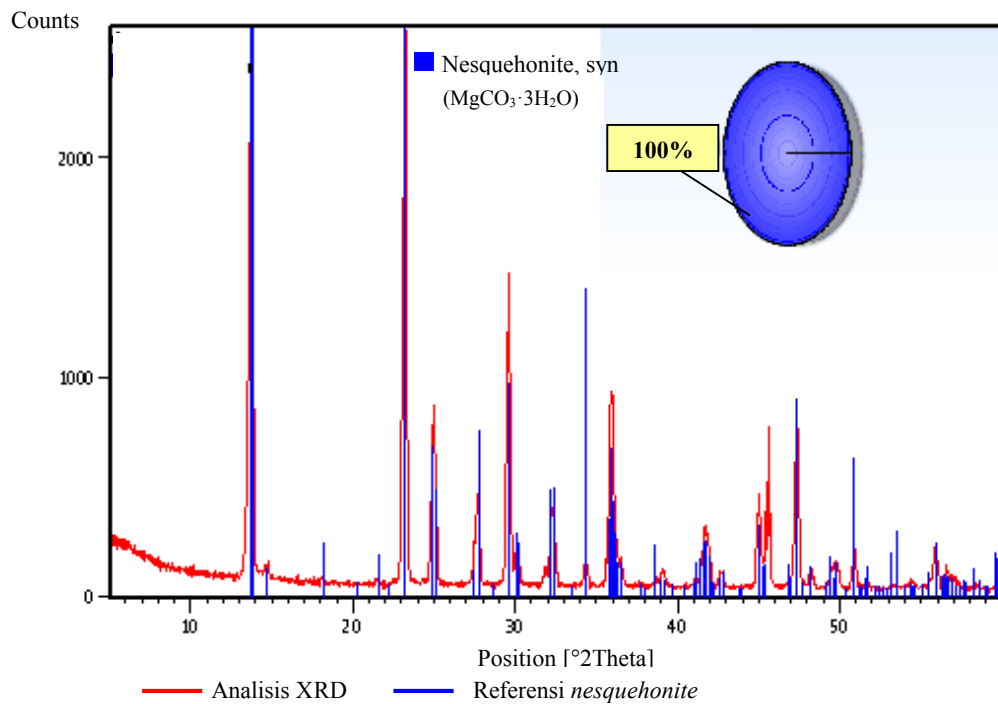
### 4.2.3. Karakterisasi produk magnesium karbonat

Analisis XRD dilakukan untuk memverifikasi produk yang dihasilkan dari reaksi antara *bittern* dengan natrium karbonat pada suhu ruang (27°C). Identifikasi XRD dilakukan pada sampel produk yang memiliki morfologi kristal *plate-block shaped* yang mengindikasikan terbentuk kristal magnesium karbonat hidrat (Guo *et al.*, 2010; Han *et al.*, 2014). Kondisi operasi yang menghasilkan kristal *plate-block shaped* adalah reaksi antara magnesium yang memiliki konsentrasi awal sebesar 10.200-20.400 mg/L dengan natrium karbonat pada pH 8-10. Gambar 4.14 menunjukkan hasil analisis XRD dibandingkan dengan referensi dari sampel produk yang mewakili bentuk *plate-block shaped* dari Gambar 4.5. Analisis XRD menyatakan bahwa produk yang dihasilkan sesuai dengan kode referensi 01-070-1433, dihitung berdasarkan *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* menggunakan POWD-12++. Hasil analisis XRD sampel Gambar 4.5 dikonfirmasi dengan referensi *nesquehonite* dalam bentuk *stick pattern* dapat dilihat pada Gambar 4.14. Hal ini menunjukkan bahwa puncak-puncak dari grafik hasil analisis XRD (warna merah) identik dengan grafik referensi (warna biru). Hal ini mengindikasikan sintesa magnesium karbonat pada pH 8 dengan konsentrasi awal magnesium sebesar 10.200 mg/L menghasilkan *nesquehonite* ( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ).

Gambar 4.15 menunjukkan perbandingan hasil analisis XRD sampel produk Gambar 4.6 identik dengan grafik referensi 01-070-1433. Hal ini menunjukkan bahwa kristalisasi magnesium pada pH 9 dengan konsentrasi awal sebesar 10.200 mg/L menghasilkan *nesquehonite* ( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ). Hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya bahwa pada reaksi kristalisasi yang terjadi pada suhu 0°C – 50°C akan terbentuk mineral karbonat berupa  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  (Guo *et al.*, 2010; Xiong dan Lord, 2008; Apriani *et al.*, 2018c).

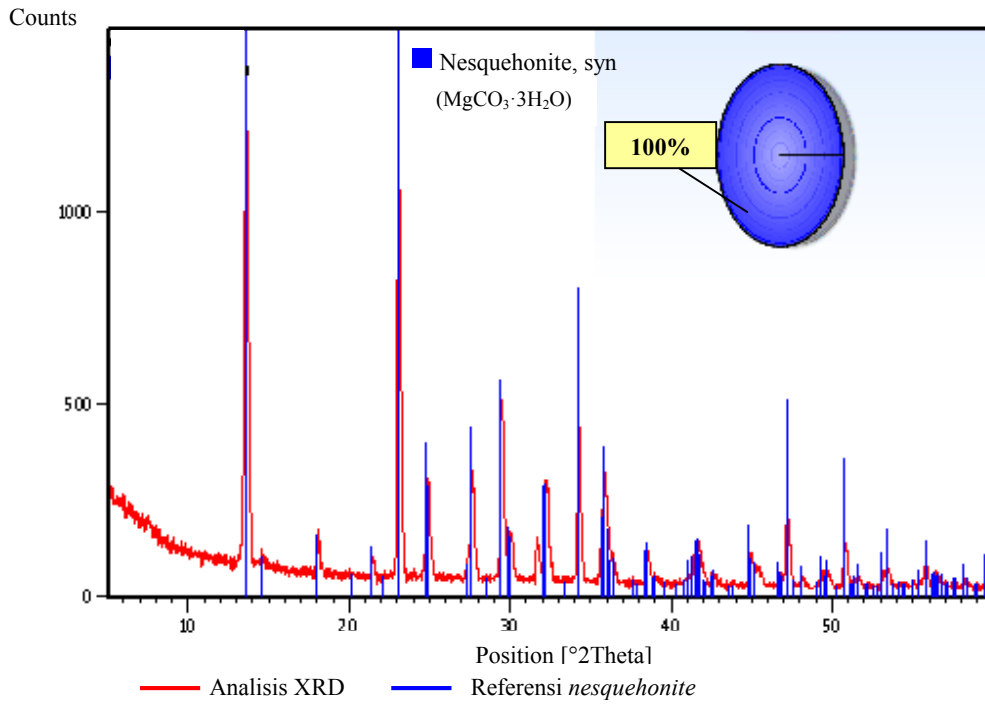
Analisis XRD dilakukan pada sampel produk yang dihasilkan dengan kondisi operasi pH 10 pada konsentrasi awal magnesium sebesar 10.200 mg/L. Hasil perhitungan berdasarkan *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* menggunakan POWD-12++ dengan kode referensi 01-070-1177 diperoleh produk dengan formula kimia  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$ . Pola analisis XRD yang dibandingkan dengan referensi 01-070-1177 dalam bentuk *stick pattern* dapat dilihat pada Gambar 4.16. Berdasarkan kode referensi 01-070-1177 dapat

dikonfirmasi bahwa produk yang dihasilkan adalah *hydromagnesite* ( $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ). Namun dari hasil XRD tersebut juga menunjukkan bahwa terbentuknya *hydromagnesite* juga disertai senyawa lain yang berpeluang menjadi pengganggu. Pada kondisi operasi pH 10, maka jumlah  $OH^-$  dalam larutan akan lebih besar jika dibandingkan dengan kondisi operasi pH 8-9. Menurut Tran *et al.*, (2016), apabila dalam larutan terdapat  $OH^-$ , maka akan berperan untuk membentuk  $Mg(OH)_2$ . Sehingga persamaan reaksi kimia yang terjadi pada pH 10 menurut persamaan 2.11 adalah  $5Mg^{2+} + 4CO_3^{2-} + 2OH^- + 4H_2O \rightarrow (MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ .

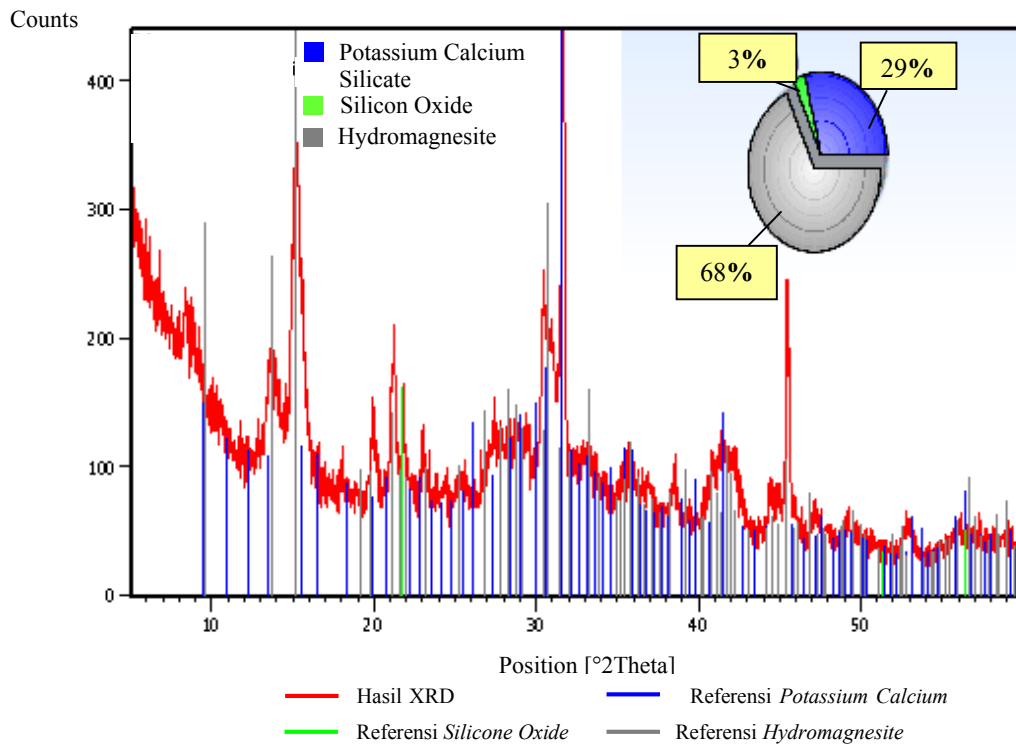


Gambar 4.14. Hasil Analisis XRD dari Sampel Produk 4.5 Dibandingkan dengan Referensi *Stick Pattern Nesquehonite*

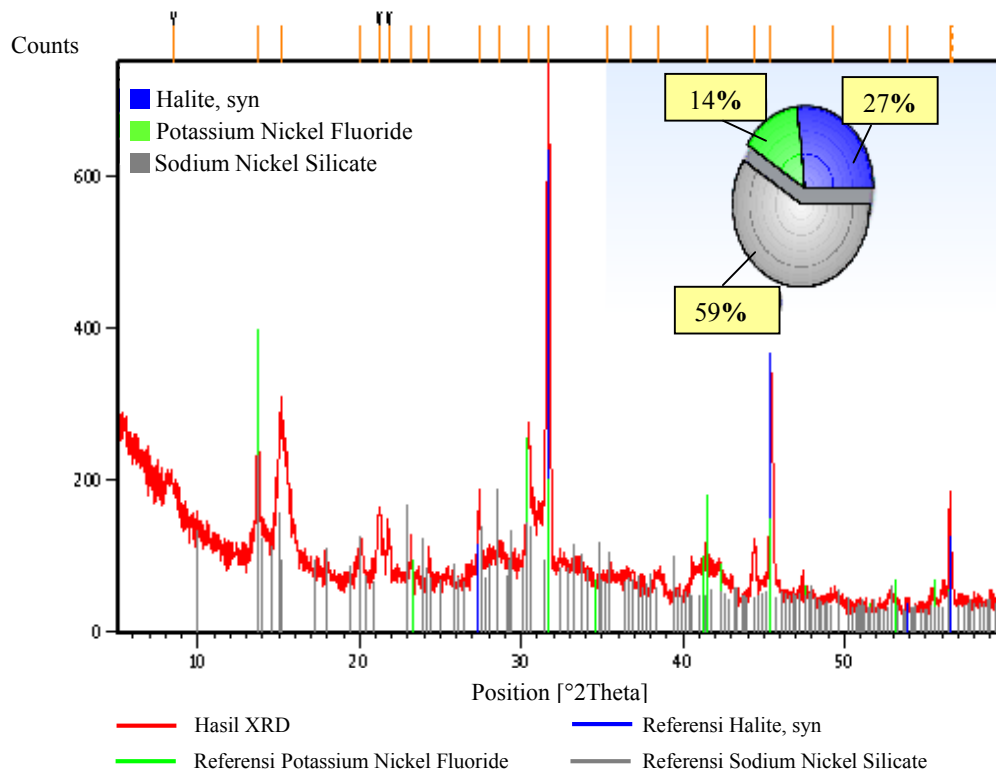




Gambar 4.15 Hasil Analisis XRD dari Sampel Produk 4.6 Dibandingkan dengan Referensi *Stick Pattern Nesquehonite*



Gambar 4.16 Hasil Analisis XRD dari Sampel Produk 4.7 Dibandingkan dengan Referensi *Stick Pattern Hydromagnesite*



Gambar 4.17 Hasil Analisis XRD dari Sampel Produk 4.13 Dibandingkan dengan Referensi *Stick Pattern Halite*

Sampel produk yang memiliki morfologi *cubic crystal* yang dihasilkan dari konsentrasi awal magnesium 40.800 mg/L juga dikonfirmasi melalui analisis XRD. Gambar 4.17 menunjukkan sampel produk hasil operasi pada pH 10 dibandingkan dengan grafik referensi. Hasil perhitungan berdasarkan *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* menggunakan POWD-12++ dengan kode referensi 01-071-4661 diperoleh produk dengan formula kimia  $NaCl$ . Gambar 4.17 menunjukkan bahwa puncak-puncak hasil XRD lebih identik dengan grafik referensi *sodium chloride*.

### 4.3.Kinetika Reaksi Kristalisasi Magnesium Karbonat

Percobaan kinetika reaksi kristalisasi magnesium karbonat dilakukan pada pH operasi 8, 9, 10, 11, 12, 13 dan 14 dengan variasi konsentrasi awal magnesium sebesar 500, 1.000, 1.500, 2.000, 2.500 dan 3.000 mg/L. Percobaan ini menggunakan larutan  $MgCl_2$  ditambah dengan reagen  $Na_2CO_3$  yang telah

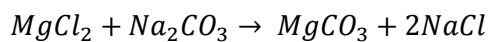
diatur pH nya sesuai dengan variasi pH operasi. Kristalisasi akan terjadi apabila pada proses pengoperasiannya dapat terbentuk kondisi supersaturasi antara magnesium dan karbonat (Alamdari *et al.*, 2008). Perhitungan pembuatan larutan sintesis dan penambahan karbonat agar dapat mencapai kondisi supersaturasi dapat dilihat pada contoh berikut ini. Kebutuhan larutan sintesis  $MgCl_2$  dan karbonat untuk mencapai kondisi supersaturasi pada setiap variasi percobaan dapat dilihat pada Tabel 1 Lampiran 1. Contoh perhitungan pembuatan larutan sintesis dengan konsentrasi awal magnesium sebesar 3.000 mg/L dapat dilihat pada uraian sebagai berikut.

Larutan sintesis magnesium 3.000 mg/L dibuat dari  $MgCl_2$  sebesar :

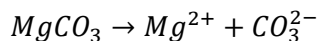
$$3000 \times \frac{203,00}{24} = 25.416,3 \frac{mg}{L} = 25,416 \text{ g/L}$$

$$Mol \text{ } MgCl_2 = \frac{25,416}{203,33} = 0,125 \text{ mol}$$

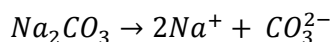
Persamaan reaksi kimia yang terjadi pada proses kristalisasi menggunakan limbah sintesis adalah:



$$0,125 \text{ mol} \qquad \qquad 0,125 \text{ mol}$$



$$0,125 \text{ mol} \quad 0,125 \text{ mol} \quad 0,125 \text{ mol}$$



$$0,125 \text{ mol} \quad 0,125 \text{ mol} \quad 0,125 \text{ mol}$$

Kebutuhan penambahan reagen  $Na_2CO_3$  berdasarkan persamaan reaksi kimia:

$$0,125 \times 106 = 13,25 \text{ g/L.}$$

Perhitungan untuk mengetahui apakah melalui  $Na_2CO_3$  pada perhitungan di atas dapat mencapai kondisi supersaturasi menggunakan persamaan (2.2) adalah sebagai berikut:

$$Supersaturasi = \frac{[Mg^{2+}][CO_3^{2-}] - K_{sp}}{K_{sp}} = \frac{0,125 \times 0,125 - 1 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-5}} = 1.561$$

Berdasarkan perhitungan, kondisi supersaturasi sebagai persyaratan dapat terjadinya kristalisasi dapat diperoleh melalui kombinasi penambahan di atas.

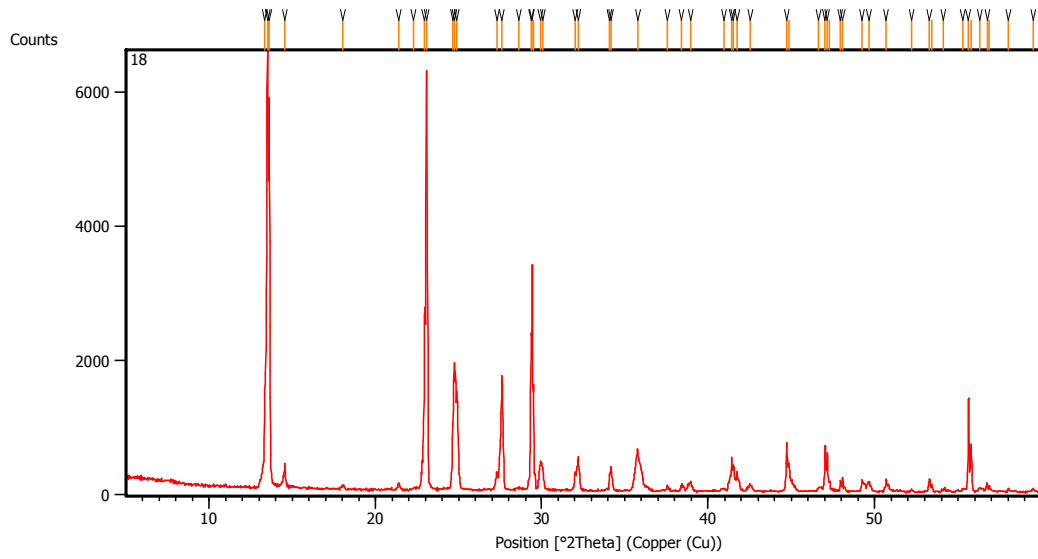
Hasil pengamatan visual dari percobaan kinetika reaksi kristalisasi ini dapat dilihat pada Tabel 4.6 berikut ini.

Tabel 4.6. Hasil pengamatan visual warna larutan  $MgCl_2+Na_2CO_3$

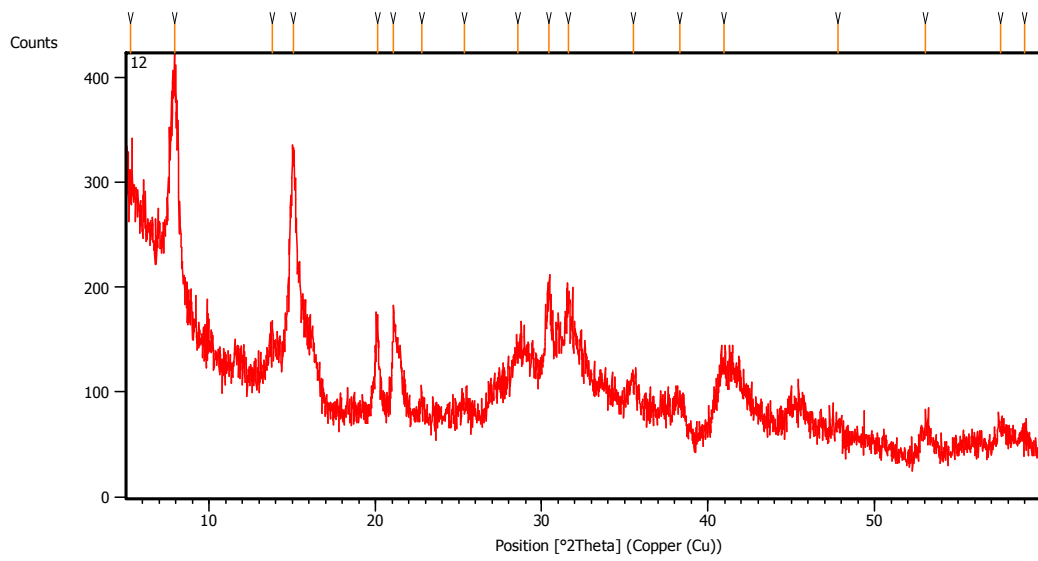
[Mg <sup>2+</sup> ] mg/L	pH						
	8	9	10	11	12	13	14
500	Bening	Bening	Bening	Putih	Putih	Putih	Putih
1000	Bening	Bening	Bening	Putih	Putih	Putih	Putih
1500	Bening	Bening	Bening	Putih	Putih	Putih	Putih
2000	Bening	Bening	Bening	Putih	Putih	Putih	Putih
2500	Bening	Bening	Bening	Putih	Putih	Putih	Putih
3000	Bening	Bening	Putih	Putih	Putih	Putih	Putih

Pada pH operasi 8 dan 9 untuk semua variasi konsentrasi awal magnesium didapatkan campuran larutan  $MgCl_2$  dan  $Na_2CO_3$  berwarna bening. Hal ini menunjukkan proses kristalisasi pada kondisi operasi pH 8 dan 9 tidak akan dapat terjadi. Pada pH 10 untuk variasi konsentrasi awal magnesium 500 - 2.500 mg/L juga didapatkan campuran larutan  $MgCl_2$  dan  $Na_2CO_3$  berwarna bening. Sedangkan campuran larutan  $Na_2CO_3$  dan  $MgCl_2$  sebesar 3.000 menghasilkan warna putih. Pada pH operasi 11-14 menghasilkan warna putih dari pencampuran larutan  $MgCl_2$  dan  $Na_2CO_3$  untuk semua variasi konsentrasi awal magnesium.

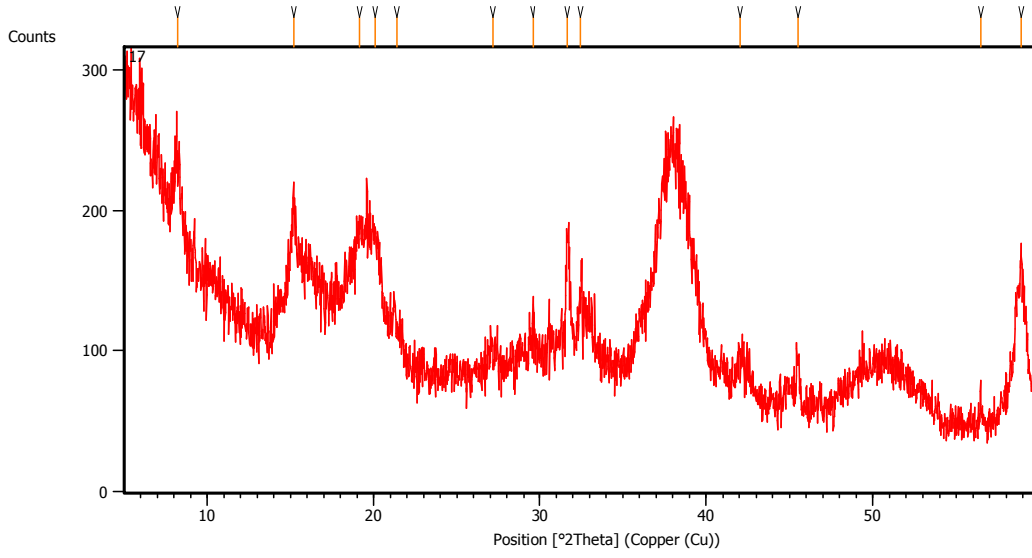
Analisis XRD dilakukan untuk memverifikasi produk dari proses operasi pada pH 10-14 dengan konsentrasi awal magnesium sebesar 3.000 mg/L. Hasil analisis XRD dapat dilihat pada Gambar 4.18-4.23 yang kemudian dibandingkan dengan grafik referensi dari magnesium karbonat pada Gambar 4.24.



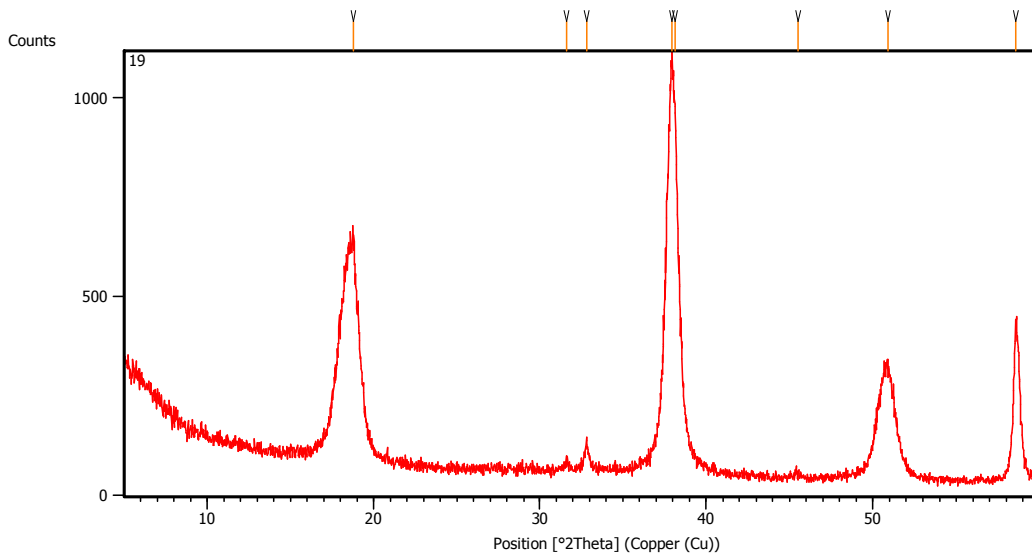
Gambar 4.18 Hasil XRD Proses Operasi pH 10



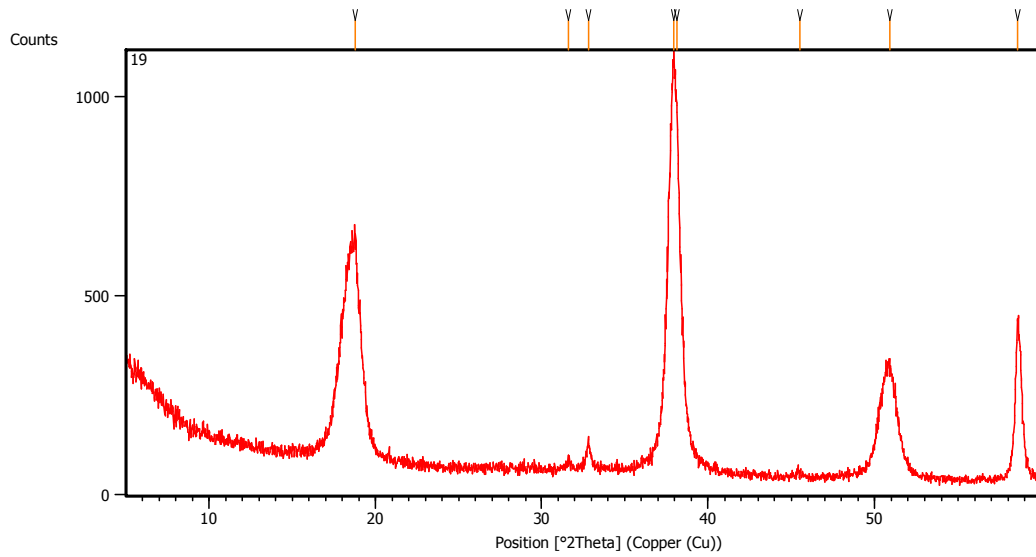
Gambar 4.19 Hasil XRD Proses Operasi pH 11



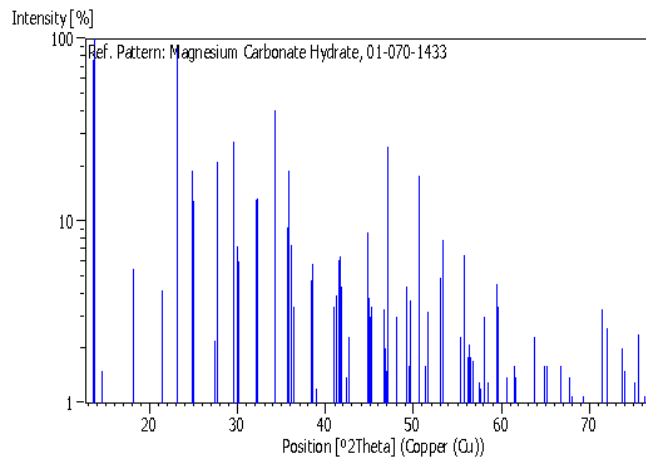
Gambar 4.20 Hasil XRD Proses Operasi pH 12



Gambar 4.21 Hasil XRD Proses Operasi 13

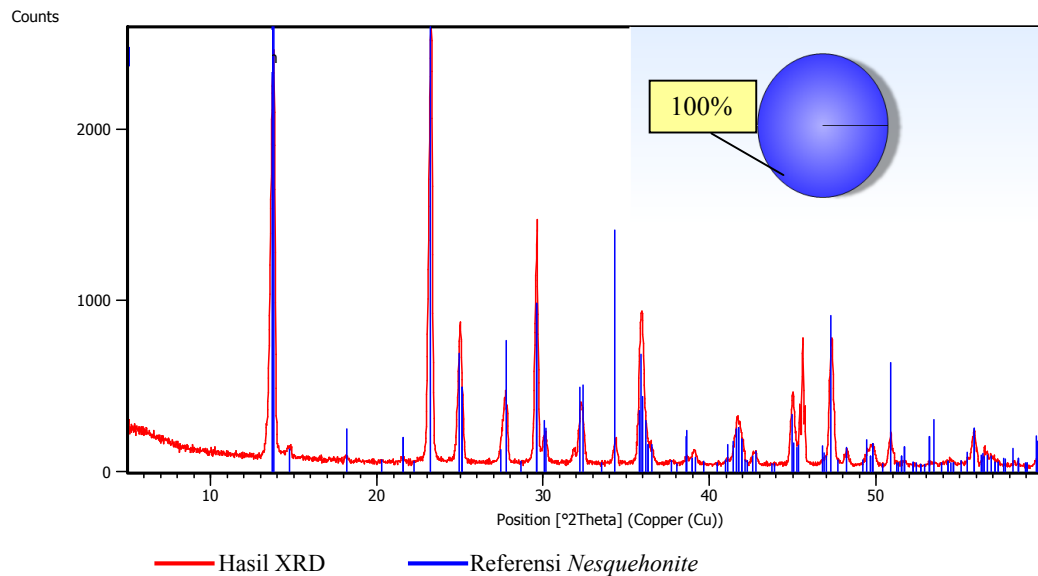


Gambar 4.22 Hasil XRD Proses Operasi 14



Gambar 4.23 Grafik Referensi *Magnesium Carbonate Hydrate*

Berdasarkan grafik referensi 01-070-1433 pada Gambar 4.23 hasil XRD yang paling identik adalah Gambar 4.18 yaitu pada pH operasi 10. Perbandingan hasil XRD dengan grafik referensi dapat dilihat pada Gambar 4.24 yang menunjukkan magnesium karbonat dapat dihasilkan dari proses ini.



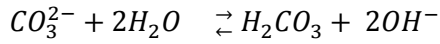
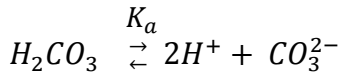
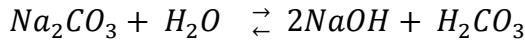
Gambar 4.24 Perbandingan Hasil XRD pH Operasi 10 dengan Referensi

Kinetika reaksi dihitung dari pH operasi dan konsentrasi awal yang menghasilkan magnesium karbonat yaitu pH 10 dan konsentrasi 3.000 mg/L. Perubahan konsentrasi magnesium diperoleh dari pencatatan nilai daya hantar listrik yang terbaca oleh sensor dan tercatat di dalam excel. Kalibrasi nilai daya hantar listrik terhadap konsentrasi magnesium dilakukan menggunakan analisa regresi melalui minitab 16. Analisa regresi pada kalibrasi daya hantar listrik terhadap konsentrasi magnesium dijelaskan secara rinci pada Lampiran 2. Berdasarkan hasil analisis regresi maka untuk perhitungan nilai konsentrasi magnesium (mg/L) menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$\text{konsentrasi magnesium} = 197 + (267 \times \text{daya hantar listrik}) \quad (4.1)$$

Perhitungan kondisi supersaturasi selain membutuhkan nilai konsentrasi magnesium juga nilai konsentrasi karbonat saat proses kristalisasi. Nilai konsentrasi magnesium telah didapatkan dari kalibrasi nilai daya hantar listrik yang terbaca melalui sensor yang terekam dengan *data logger*. Nilai karbonat dapat diperoleh dari nilai pH yang terbaca melalui sensor pH yang terekam dengan *data logger*. Persamaan reaksi kimia yang dapat dijadikan dasar perhitungan konsentrasi karbonat dari nilai pH terukur adalah sebagai berikut:





$$\text{Proton balance: } H^+ + \frac{1}{2}[H_2CO_3] = [OH^-]$$

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{2\{[OH^-] - [H^+]\}} = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{2\left\{\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]\right\}} \quad (4.2)$$

$$K_a = 4 \times 10^{-7}; K_w = 1 \times 10^{-14}$$

Berikut contoh perhitungan untuk mendapatkan nilai karbonat:

$$pH = 10,1; [H^+] = 10^{-10,1} = 7,94 \times 10^{-11}$$

Menggunakan persamaan yang didapatkan dari persamaan reaksi kimia di atas, maka dapat diperoleh besaran karbonat pada proses operasi pH 10,1 adalah sebesar 1,37 mol/L. Sedangkan magnesium pada saat proses operasi pH 10,1 adalah sebesar 0,081745 mol/L. Perhitungan untuk mengetahui kondisi supersaturasi menggunakan persamaan (2.2) berikut ini

$$\text{Supersaturasi} = \frac{[Mg^{2+}][CO_3^{2-}] - K_{sp}}{K_{sp}} = \frac{0,082 \times 1,37 - 1 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-5}} = 11.166$$

Perhitungan kondisi supersaturasi selama proses kristalisasi pada pH 10 dapat dilihat pada Tabel 4.7.

Berdasarkan hasil perhitungan pada Tabel 4.7 nilai supersaturasi adalah sebesar 4.129 – 11.166, sehingga dapat diketahui bahwa proses kristalisasi dapat terjadi. Penentuan kinetika reaksi dari proses kristalisasi magnesium karbonat dilakukan melalui perhitungan berbasis kinetika dengan orde reaksi. Gambar 4.25-4.27 menunjukkan perilaku perubahan konsentrasi magnesium (perhitungan pada Tabel 4.7) digambarkan dalam grafik linier untuk menentukan orde reaksi yang sesuai.

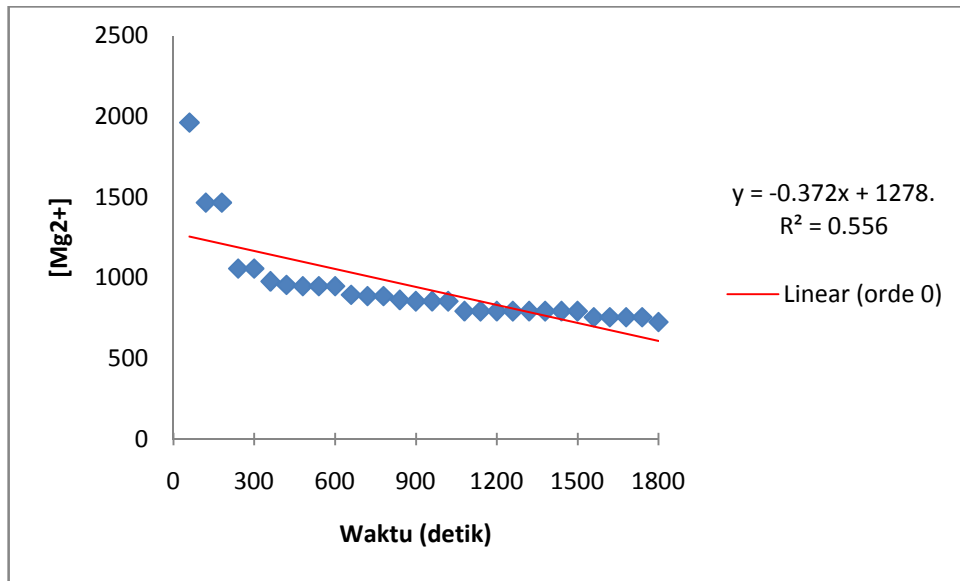
Tabel 4.7 Perhitungan kondisi supersaturasi kristalisasi pada pH 10

Detik ke-	DHL	[Mg <sup>2+</sup> ]	ln[Mg <sup>2+</sup> ]	1/[Mg <sup>2+</sup> ]	pH	[H]	Ka	Kw	mol CO3	mol Mg	Ksp	supersaturated	SI
60	6,61	1961,87	7,58165	0,00051	10,1	7,94E-11	4,31E-07	1E-14	1,36618	0,081745	0,00001	11166,75753	4,048
120	4,75	1465,25	7,28978	0,000682	10,08	8,32E-11	4,31E-07	1E-14	1,24597	0,061052	0,00001	7605,895562	3,881
180	4,75	1465,25	7,28978	0,000682	10,09	8,13E-11	4,31E-07	1E-14	1,30469	0,061052	0,00001	7964,397753	3,901
240	3,22	1056,74	6,96294	0,000946	10,09	8,13E-11	4,31E-07	1E-14	1,30469	0,044031	0,00001	5743,654101	3,759
300	3,22	1056,74	6,96294	0,000946	10,08	8,32E-11	4,31E-07	1E-14	1,24597	0,044031	0,00001	5485,101905	3,739
360	2,92	976,64	6,88412	0,001024	10,08	8,32E-11	4,31E-07	1E-14	1,24597	0,040693	0,00001	5069,260011	3,705
420	2,84	955,28	6,862	0,001047	10,08	8,32E-11	4,31E-07	1E-14	1,24597	0,039803	0,00001	4958,36884	3,695
480	2,81	947,27	6,85358	0,001056	10,09	8,13E-11	4,31E-07	1E-14	1,30469	0,03947	0,00001	5148,552861	3,712
540	2,81	947,27	6,85358	0,001056	10,08	8,32E-11	4,31E-07	1E-14	1,24597	0,03947	0,00001	4916,784651	3,692
600	2,81	947,27	6,85358	0,001056	10,08	8,32E-11	4,31E-07	1E-14	1,24597	0,03947	0,00001	4916,784651	3,692
660	2,61	893,87	6,79556	0,001119	10,08	8,32E-11	4,31E-07	1E-14	1,24597	0,037245	0,00001	4639,556721	3,667
720	2,58	885,86	6,78656	0,001129	10,07	8,51E-11	4,31E-07	1E-14	1,18989	0,036911	0,00001	4390,984528	3,643
780	2,58	885,86	6,78656	0,001129	10,08	8,32E-11	4,31E-07	1E-14	1,24597	0,036911	0,00001	4597,972532	3,663
840	2,49	861,83	6,75906	0,00116	10,08	8,32E-11	4,31E-07	1E-14	1,24597	0,03591	0,00001	4473,219964	3,651
900	2,46	853,82	6,74972	0,001171	10,09	8,13E-11	4,31E-07	1E-14	1,30469	0,035576	0,00001	4640,539607	3,667
960	2,46	853,82	6,74972	0,001171	10,09	8,13E-11	4,31E-07	1E-14	1,30469	0,035576	0,00001	4640,539607	3,667
1020	2,46	853,82	6,74972	0,001171	10,09	8,13E-11	4,31E-07	1E-14	1,30469	0,035576	0,00001	4640,539607	3,667
1080	2,23	792,41	6,67508	0,001262	10,09	8,13E-11	4,31E-07	1E-14	1,30469	0,033017	0,00001	4306,702326	3,634
1140	2,23	792,41	6,67508	0,001262	10,1	7,94E-11	4,31E-07	1E-14	1,36618	0,033017	0,00001	4509,718217	3,654
1200	2,23	792,41	6,67508	0,001262	10,1	7,94E-11	4,31E-07	1E-14	1,36618	0,033017	0,00001	4509,718217	3,654
1260	2,23	792,41	6,67508	0,001262	10,09	8,13E-11	4,31E-07	1E-14	1,30469	0,033017	0,00001	4306,702326	3,634
1320	2,23	792,41	6,67508	0,001262	10,09	8,13E-11	4,31E-07	1E-14	1,30469	0,033017	0,00001	4306,702326	3,634
1380	2,23	792,41	6,67508	0,001262	10,09	8,13E-11	4,31E-07	1E-14	1,30469	0,033017	0,00001	4306,702326	3,634
1440	2,23	792,41	6,67508	0,001262	10,09	8,13E-11	4,31E-07	1E-14	1,30469	0,033017	0,00001	4306,702326	3,634
1500	2,23	792,41	6,67508	0,001262	10,09	8,13E-11	4,31E-07	1E-14	1,30469	0,033017	0,00001	4306,702326	3,634
1560	2,09	755,03	6,62676	0,001324	10,09	8,13E-11	4,31E-07	1E-14	1,30469	0,03146	0,00001	4103,497025	3,613
1620	2,09	755,03	6,62676	0,001324	10,1	7,94E-11	4,31E-07	1E-14	1,36618	0,03146	0,00001	4296,936138	3,633
1680	2,09	755,03	6,62676	0,001324	10,1	7,94E-11	4,31E-07	1E-14	1,36618	0,03146	0,00001	4296,936138	3,633
1740	2,09	755,03	6,62676	0,001324	10,1	7,94E-11	4,31E-07	1E-14	1,36618	0,03146	0,00001	4296,936138	3,633
1800	1,98	725,66	6,58708	0,001378	10,1	7,94E-11	4,31E-07	1E-14	1,36618	0,030236	0,00001	4129,750219	3,616

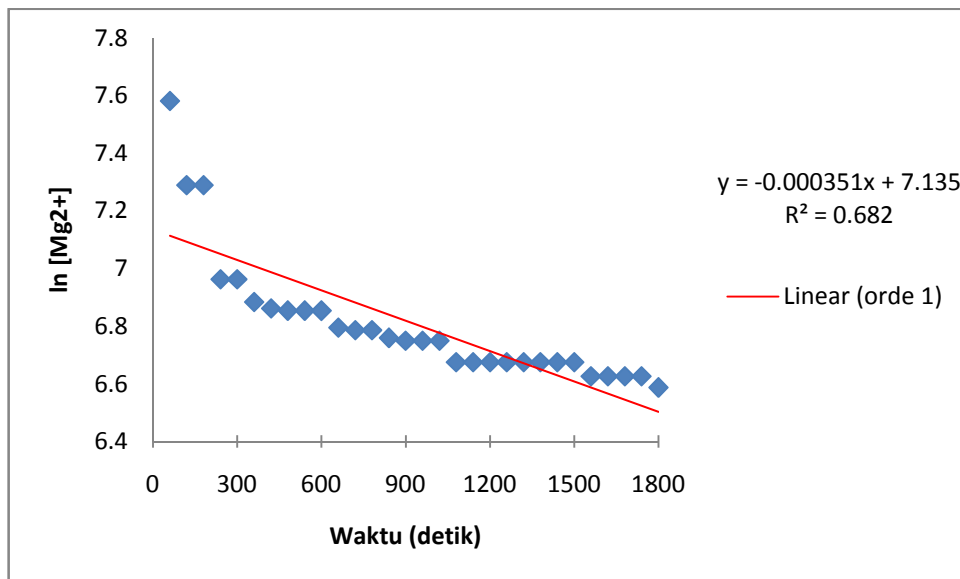
Grafik yang mempunyai kecenderungan garis lurus atau nilai R<sup>2</sup> paling mendekati 1 adalah orde 2 (Gambar 4.27) yaitu sebesar 0,794. Nilai slope dari persamaan linier orde 2 adalah sebesar 3 x 10<sup>-7</sup>. Mengacu pada persamaan (2.31)-(2.34) maka persamaan kinetika reaksi proses kristalisasi magnesium karbonat secara *batch* pada pH 10 adalah:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + (3 \times 10^{-7}) \cdot t. \quad (4.3)$$

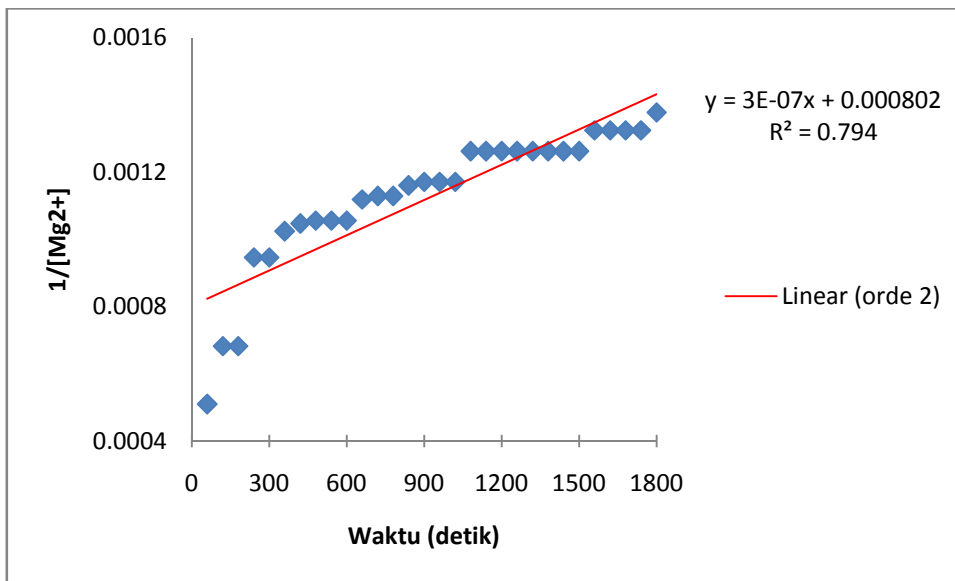
Waktu induksi dapat ditentukan dari waktu yang dibutuhkan pada saat terjadi penurunan konsentrasi pertama kali (Alamdari *et al.*, 2008). Tabel 4.8 menunjukkan bahwa konsentrasi magnesium mengalami penurunan pertama kali yaitu pada detik ke-50. Konsentrasi pada detik ke-50 menjadi sebesar 1.465 mg/L konsentrasi awal sebesar 1.960 mg/L. Sehingga dapat ditentukan waktu induksi kristalisasi magnesium karbonat pada pH operasi 10 adalah sebesar 50 detik.



Gambar 4.25 Grafik Linier Orde 0 Kristalisasi Magnesium Karbonat



Gambar 4.26 Grafik Linier Orde 1 Kristalisasi Magnesium Karbonat



Gambar 4.27 Grafik Linier Orde 2 Kristalisasi Magnesium Karbonat

## 5. Perpindahan Massa Kristalisasi Magnesium Karbonat

### 4.4.1 Koefisien Perpindahan Massa Volumetrik ( $k_{La}$ )

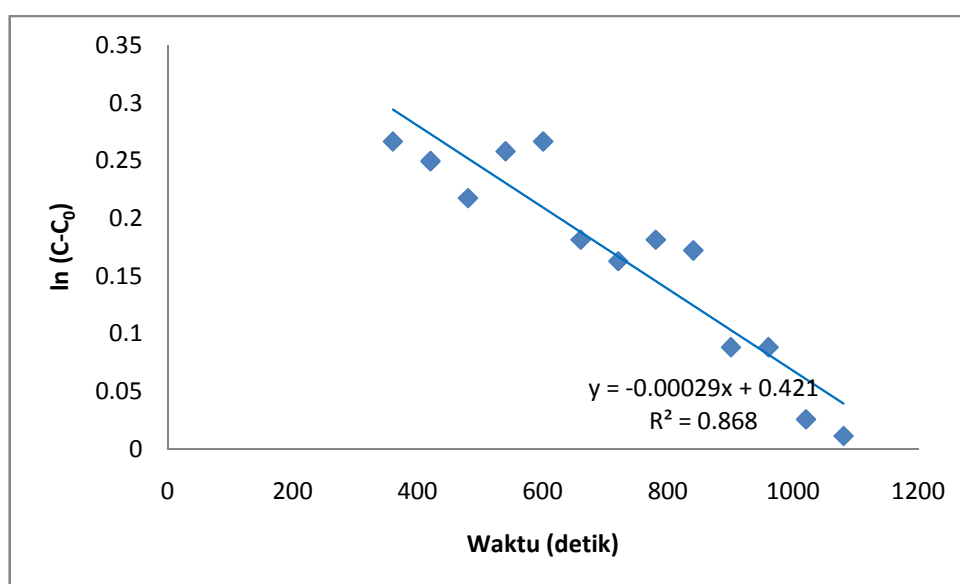
Transfer massa pada proses kristalisasi magnesium karbonat diamati melalui reaktor *fluidized bed crystallization* (FBC) menggunakan limbah sintesis  $MgCl_2$ . Perhitungan kecepatan minimal dan debit aliran pada FBC dapat dilihat pada Lampiran 5 bagian A. FBC menggunakan limbah sintesis dengan variasi tingkat kekentalan melalui penambahan *carboxymethyl cellulose* (CMC) sebesar 0,01%, 0,02% dan 0,03%. Perubahan konsentrasi magnesium dan pH yang terjadi pada reaktor FBC selama pengoperasiannya direkam melalui *data logger*. Tabel 4.9 menyajikan perubahan konsentrasi magnesium selama proses di FBC. Penentuan koefisien perpindahan massa volumetrik ( $k_{La}$ ) menggunakan pendekatan perhitungan berbasis orde menggunakan data yang terdapat pada Tabel 4.9. Perhitungan koefisien perpindahan massa volumetrik menggunakan data konsentrasi magnesium yang digambarkan dengan pendekatan linier orde 1. Grafik linier untuk menentukan  $k_{La}$  dapat dilihat pada Gambar 4.28.

Tabel 4.8 Konsentrasi magnesium per detik selama 90 detik

Detik ke-	[Mg <sup>2+</sup> ]	Detik ke-	[Mg <sup>2+</sup> ]	Detik ke-	[Mg <sup>2+</sup> ]
1	1961,87	31	1961,87	61	1465,25
2	1961,87	32	1961,87	62	1465,25
3	1961,87	33	1961,87	63	1465,25
4	1961,87	34	1961,87	64	1465,25
5	1961,87	35	1961,87	65	1465,25
6	1961,87	36	1961,87	66	1465,25
7	1961,87	37	1961,87	67	1465,25
8	1961,87	38	1961,87	68	1465,25
9	1961,87	39	1961,87	69	1465,25
10	1961,87	40	1961,87	70	1465,25
11	1961,87	41	1961,87	71	1465,25
12	1961,87	42	1961,87	72	1465,25
13	1961,87	43	1961,87	73	1465,25
14	1961,87	44	1961,87	74	1465,25
15	1961,87	45	1961,87	75	1465,25
16	1961,87	46	1961,87	76	1465,25
17	1961,87	47	1961,87	77	1465,25
18	1961,87	48	1961,87	78	1465,25
19	1961,87	49	1961,87	79	1465,25
20	1961,87	50	1465,25	80	1465,25
21	1961,87	51	1465,25	81	1465,25
22	1961,87	52	1465,25	82	1465,25
23	1961,87	53	1465,25	83	1465,25
24	1961,87	54	1465,25	84	1465,25
25	1961,87	55	1465,25	85	1465,25
26	1961,87	56	1465,25	86	1465,25
27	1961,87	57	1465,25	87	1465,25
28	1961,87	58	1465,25	88	1465,25
29	1961,87	59	1465,25	89	1465,25
30	1961,87	60	1465,25	90	1465,25

Tabel 4.9 Perhitungan untuk mendapatkan  $k_L a$   
(larutan  $MgCl_2$ )

detik ke-	$[Mg^{2+}] = c$	$\ln(c-c^*)$
60	1038	0,347
120	1000,67	0,310
180	984,65	0,294
240	949,94	0,258
300	947,27	0,256
360	939,26	0,247
420	931,25	0,238
480	869,84	0,170
540	861,83	0,161
600	853,82	0,152
660	792,41	0,077
720	792,41	0,077
780	744,35	0,014
840	733,67	0
900	733,67	0
960	733,67	0



Gambar 4.28 Grafik Linier Orde 1 ( $MgCl_2$ )

Koefisien perpindahan massa volumetrik dapat ditentukan dari nilai *slope* pada Gambar 4.28 yaitu sebesar 0,00029 dengan nilai  $R^2$  sebesar 0,868.

Persamaan yang diperoleh dengan mengacu pada persamaan 2.49-2.52 adalah

$$\ln c = -0,00029 \cdot \tau + \ln c^* \quad (4.4)$$

Penentuan koefisien perpindahan massa volumetrik proses FBC menggunakan limbah sintetis dengan penambahan 0,01% CMC ditentukan melalui perhitungan pada Tabel 4.10. Gambar 4.29 menunjukkan perubahan konsentrasi magnesium yang terjadi pada proses FBC. Grafik linier yang menghasilkan nilai  $R^2$  sebesar 0,779 memiliki nilai *slope* sebesar 0,0002, sehingga persamaannya adalah

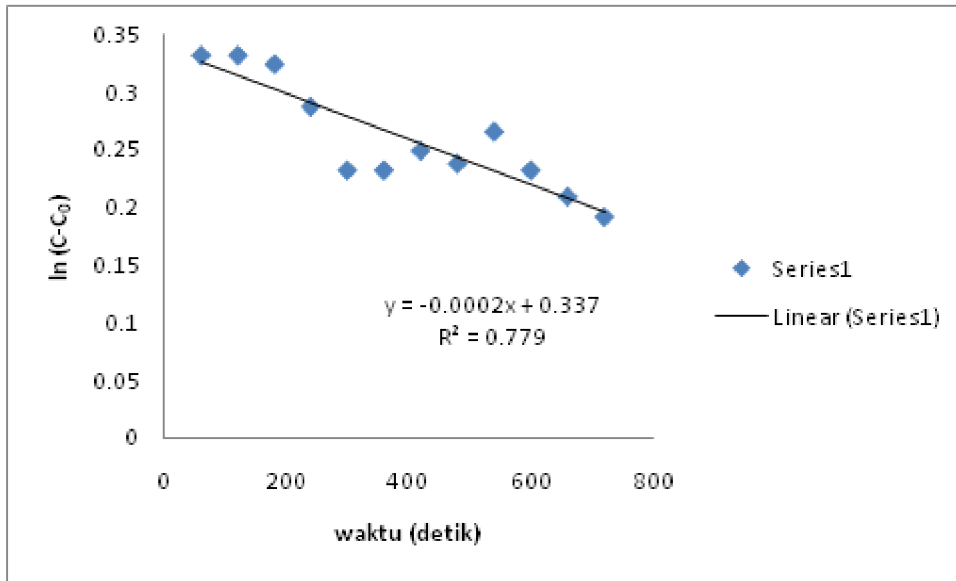
$$\ln c = -0,0002. \tau + \ln c^* \quad (4.5)$$

Tabel 4.10 Perhitungan untuk mendapatkan  $k_{1a}$  ( $MgCl_2+0,01\%$  CMC)

detik ke-	$[Mg^{2+}] = c$	$\ln (c-c^*)$
60	1038,05	0,333
120	1038,05	0,333
180	1030,04	0,325
240	992,66	0,288
300	939,26	0,233
360	939,26	0,233
420	955,28	0,249
480	944,6	0,238
540	971,3	0,266
600	939,26	0,233
660	917,9	0,210
720	901,88	0,192
780	765,71	0,028
840	744,35	0
900	744,35	0
960	744,35	0

Tabel 4.11 menunjukkan perhitungan untuk mendapatkan koefisien perpindahan massa volumetrik pada limbah sintetis dengan penambahan 0,02% CMC. Koefisien perpindahan massa volumetrik pada FBC dapat ditentukan melalui Gambar 4.30. Nilai  $R^2$  sebesar 0,921 menunjukkan *slope* sebesar 0,00018, sehingga persamaan yang mengacu pada Gambar 4.30 adalah

$$\ln c = -0,00018. \tau + \ln c^* \quad (4.6)$$

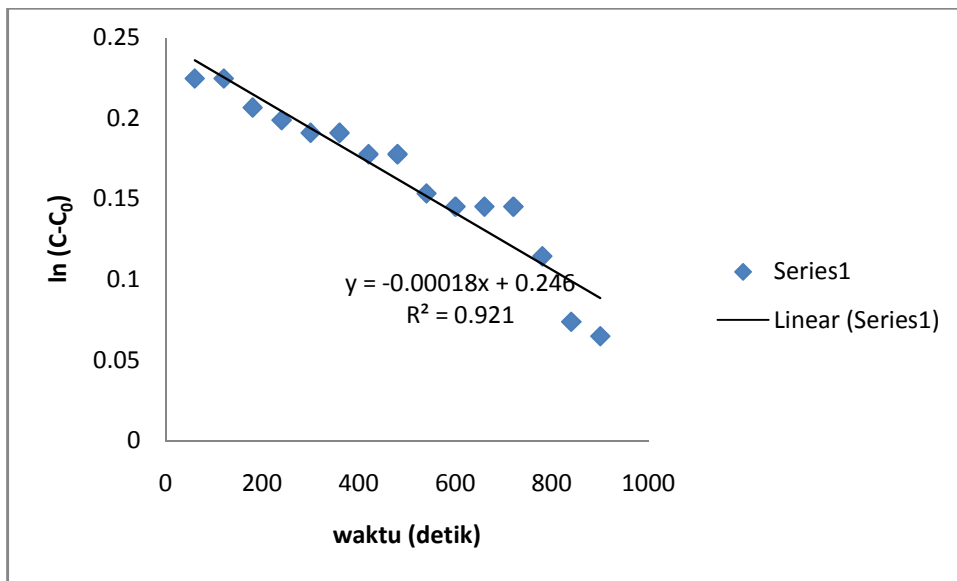


Gambar 4.29 Grafik Linier Orde 1 ( $\text{MgCl}_2 + 0,01\% \text{ CMC}$ )

Tabel 4.11 Perhitungan untuk mendapatkan  $k_L a$  ( $\text{MgCl}_2 + 0,02\% \text{ CMC}$ )

detik ke-	$[\text{Mg}^{2+}] = c$	$\ln(c-c^*)$
60	1048,73	0,225
120	1048,73	0,225
180	1030,04	0,207
240	1022,03	0,199
300	1014,02	0,191
360	1014,02	0,191
420	1000,67	0,178
480	1000,67	0,178
540	976,64	0,153
600	968,63	0,145
660	968,63	0,145
720	968,63	0,145
780	939,26	0,114
840	901,88	0,074
900	893,87	0,065
960	837,8	0
1020	837,8	0
1080	837,8	0

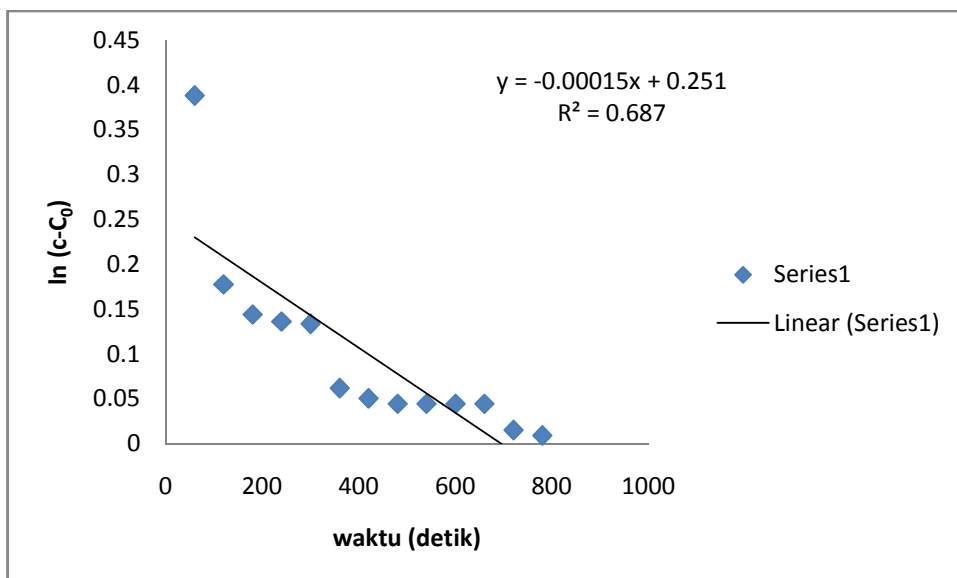




Gambar 4.30 Grafik Linier Orde 1 (MgCl<sub>2</sub> + 0,02% CMC)

Perubahan konsentrasi pada kristalisasi menggunakan limbah sintesis dengan penambahan 0,03% CMC dapat dilihat melalui Tabel 4.12 dan Gambar 4.31. Nilai R<sup>2</sup> sebesar 0,687 menunjukkan nilai k<sub>L</sub>a pada FBC dengan penambahan 0,03% CMC adalah sebesar 0,00015. Persamaan yang dihasilkan adalah

$$\ln c = -0,00018. \tau + \ln c^* \quad (4.7)$$



Gambar 4.31 Grafik Linier Orde 1 (MgCl<sub>2</sub> + 0,03% CMC)

Tabel 4.12 Perhitungan untuk mendapatkan  $k_L a$  (dari  $MgCl_2 + 0,03\%$  CMC)

detik ke-	$[Mg^{2+}] = c$	$\ln(c-c^*)$
60	1294,37	0,388
120	1048,73	0,178
180	1014,02	0,144
240	1006,01	0,136
300	1003,34	0,134
360	933,92	0,062
420	923,24	0,050
480	917,9	0,045
540	917,9	0,045
600	917,9	0,045
660	917,9	0,045
720	891,2	0,015
780	885,86	0,009
840	877,85	0
900	877,85	0
960	877,85	0

#### 4.4.2 Analisa Dimensi

Analisa dimensi menggunakan Buckingham  $\pi$  theorem digunakan untuk mendapatkan pendekatan yang menggambarkan hubungan antar variabel pada suatu proses. Analisa dimensi ditentukan dari variabel yang mempengaruhi koefisien perpindahan massa volumetrik ( $k_L a$ ) yaitu diameter *seed*, kecepatan aliran reaktor, densitas, viskositas dan koefisien difusi zat cair. Berdasarkan variabel-variabel yang mempengaruhi tersebut maka dapat dituliskan persamaan sebagai berikut:

$$k_L a = f(D_L, d_{eq}, v, \rho, \mu)$$

$$n = 6 (K_L a, D_L, d_{eq}, v, \rho, \mu)$$

$$m = 3 (M, L, t)$$

$$r = n - m = 6 - 3 = 3 \rightarrow 3\pi$$

Untuk memudahkan melakukan analisa dimensi maka setiap variabel dituliskan unit dan dimensinya seperti yang tertulis pada Tabel 4.13.

Tabel 4.13 Satuan dan dimensi variabel yang mempengaruhi FBC

Variabel	$k_L a$	$d_{eq}$	$v$	$\rho$	$\mu$	$D_L$
Satuan	1/detik	cm	cm/detik	g/cm <sup>3</sup>	g/cm.detik	cm <sup>2</sup> /detik
Dimensi	$t^{-1}$	$L$	$Lt^{-1}$	$ML^{-3}$	$ML^{-1}t^{-1}$	$L^2t^{-1}$

$$\pi_1 = d_{eq}^a \cdot v^b \cdot \mu^c \cdot K_L a = L^a \cdot (Lt^{-1})^b \cdot (ML^{-1}t^{-1})^c \cdot (t^{-1})$$

$$M \rightarrow c = 0$$

$$L \rightarrow a + b - c = 0$$

$$t \rightarrow -b - c - 1 = 0$$

$$c = 0, \text{ maka } -b - 0 - 1 = 0 \rightarrow b = -1$$

$$c = 0; b = -1, \text{ maka } a - 1 - 0 = 0 \rightarrow a = 1$$

$$\pi_1 = d_{eq}^{-1} v^{-1} \mu^0 K_L a = \frac{K_L a \cdot d_{eq}}{v} \quad (4.8)$$

$$\pi_2 = d_{eq}^a \cdot v^b \cdot \mu^c \cdot D_L = L^a \cdot (Lt^{-1})^b \cdot (ML^{-1}t^{-1})^c \cdot (L^2t^{-1})$$

$$M \rightarrow c = 0$$

$$L \rightarrow a + b - c + 2 = 0$$

$$t \rightarrow -b - c - 1 = 0$$

$$c = 0, \text{ maka } -b - 0 - 1 = 0 \rightarrow b = -1$$

$$c = 0; b = -1, \text{ maka } a - 1 - 0 + 2 = 0 \rightarrow a = -1$$

$$\pi_2 = d_{eq}^{-1} v^{-1} \mu^0 D_L = \frac{d_{eq}^{-1} D_L}{v} = \frac{D_L}{d_{eq} \cdot v} \quad (4.9)$$

$$\pi_3 = d_{eq}^a \cdot v^b \cdot \mu^c \cdot \rho = L^a \cdot (Lt^{-1})^b \cdot (ML^{-1}t^{-1})^c \cdot (ML^{-3})$$

$$M \rightarrow c + 1 = 0 \rightarrow c = -1$$

$$L \rightarrow a + b - c - 3 = 0$$

$$t \rightarrow -b - c = 0$$

$$c = -1, \text{ maka } -b - (-1) = 0 \rightarrow b = 1$$

$$c = -1; b = 1, \text{ maka } a + 1 - (-1) - 3 = 0 \rightarrow a = 1$$

$$\pi_3 = d_{eq}^1 \cdot v^1 \cdot \mu^{-1} \cdot \rho = \frac{d_{eq} \cdot v \cdot \rho}{\mu} \quad (4.10)$$

$$\pi_1 = f \cdot (\pi_2 \cdot \pi_3) \text{ atau } \pi_1 = A \cdot \pi_2^B \cdot \pi_3^C \quad (4.11)$$

#### 4.4.3 Analisa Bilangan-Tak Berdimensi

Hasil analisa dimensi menunjukkan bahwa variabel yang berpengaruh pada koefisien perpindahan massa volumetrik adalah koefisien difusi fase cair zat terlarut dan pelarut, diameter *seed*, viskositas, densitas dan laju aliran di dalam reaktor. Perhitungan koefisien difusi fase cair menggunakan data temperatur limbah sintetis, viskositas dan volume molar larutan. Data viskositas diperoleh melalui pengukuran masing-masing limbah sintetis berdasarkan variasi penelitian yang dilakukan (tanpa dan dengan penambahan CMC). Tabel 4.14 menunjukkan data hasil pengukuran densitas dan viskositas dari masing-masing larutan yang digunakan dalam FBC. Pengukuran densitas dan viskositas diuraikan secara detail pada Lampiran 3.

Perhitungan untuk mendapatkan  $D_L$  menggunakan persamaan (2.53) dan persamaan (2.54) untuk mendapatkan nilai molar volume *solute*.

$$V_A = \frac{84,3139 \text{ g/mol}}{2,96 \text{ g/cm}^3} = 28,48 \text{ cm}^3/\text{mol} = 28,48 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg mol}$$

Perhitungan  $D_L$  untuk larutan sintetis  $\text{MgCl}_2$  tanpa penambahan CMC adalah

$$D_L = 1,173 \times 10^{-16} \cdot (2,56 \cdot 18,02)^{1/2} \cdot \frac{(23+273)}{0,08 \cdot (28,48 \times 10^{-6})^{0,6}} = 1,503 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{detik}$$

Perhitungan  $D_L$  untuk larutan sintetis  $\text{MgCl}_2$  dengan variasi penambahan CMC dapat dilihat pada Tabel 4.15.

Tabel 4.14 Densitas dan viskositas larutan pada FBC

Larutan yang diukur	densitas (g/mL)	viskositas (kg/cm. detik)
Larutan sintetis	0,99155	0,00085485
Larutan sintetis + CMC 0,01%	0,99255	0,001445319
Larutan sintetis + CMC 0,02%	0,99273	0,001623017
Larutan sintetis + CMC 0,03%	0,99292	0,003084844

Tabel 4.15 Nilai  $D_L$  larutan sintetis dengan variasi tanpa dan dengan CMC

Larutan $\text{MgCl}_2$	viskositas (kg/m detik)	$V_A$ ( $\text{m}^3/\text{kg mol}$ )	T (K)	$D_L$ ( $\text{m}^2/\text{detik}$ )
tanpa CMC	0,0855	2,84844E-05	300	1,50275E-09
+ 0,01% CMC	0,1445	2,84844E-05	300	8,88821E-10
+ 0,02% CMC	0,1623	2,84844E-05	300	7,91507E-10
+ 0,03% CMC	0,3085	2,84844E-05	300	4,16432E-10

Menurut hasil analisa dimensi diketahui bahwa terdapat korelasi dalam bentuk  $\pi_1 = f. (\pi_2. \pi_3)$  atau  $\pi_1 = A. \pi_2^B. \pi_3^C$ .

Untuk melakukan analisa bilangan tak-berdimensi maka  $\pi$  akan dituliskan dalam bentuk bilangan tak-berdimensi menjadi sebagai berikut

$$\frac{k_L a. d_{eq}}{v} = f. \left( \frac{D_L}{d_{eq}.v}, \frac{d_{eq}.v.\rho}{\mu} \right) \quad (4.12)$$

$$\frac{k_L a. d_{eq}}{v} = A. \left( \frac{D_L}{d_{eq}.v} \right)^B . \left( \frac{d_{eq}.v.\rho}{\mu} \right)^C \quad (4.13)$$

Mengacu persamaan (2.60), (2.61) dan (2.65), maka bilangan tak-berdimensi dapat ditulis sebagai berikut

$$\frac{k_L a. d_{eq}}{v} = A. \left( \frac{D_L}{d_{eq}.v} \right)^B . \left( \frac{d_{eq}.v.\rho}{\mu} \right)^C = A. \left( \frac{1}{N_{Pe}} \right)^B . (N_{Re})^C \quad (4.14)$$

$$\frac{k_L a. d_{eq}}{v} = A. \left( \frac{1}{N_{Sch}} . \frac{1}{N_{Re}} \right)^B . (N_{Re})^C \quad (4.15)$$

Hasil perhitungan variabel-variabel yang mempengaruhi  $k_L a$  untuk setiap variasi larutan yang digunakan pada FBC magnesium karbonat dapat dilihat pada Tabel 4.16. Untuk mendapatkan koefisien dari korelasi empirik bilangan tak-berdimensi maka  $\pi_1$  dijadikan nilai Y,  $\pi_2$  dan  $\pi_3$  merupakan nilai  $X_1$  dan  $X_2$ . Persamaan garis antara nilai Y dan X diselesaikan menggunakan analisa regresi *multi variate*.

Tabel 4.16. Hasil perhitungan variabel-variabel yang mempengaruhi  $k_L a$

Larutan MgCl <sub>2</sub>	kLa	k <sub>L</sub> a . d <sub>eq</sub> / v (A)	(1/N <sub>Sch</sub> ) . (1/N <sub>Re</sub> ) (B)	N <sub>Re</sub> (C)	Log A	Log B	Log C
tanpa CMC	0,00029	4,7283E-05	8,8645E-11	20	-4,3253	-10,0523	1,3010
+ 0,01% CMC	0,0002	5,5556E-05	4,1305E-11	15	-4,2553	-10,3840	1,1761
+ 0,02% CMC	0,00018	5,6250E-05	3,4820E-11	14	-4,2499	-10,4582	1,1461
+ 0,03% CMC	0,00015	8,6538E-05	1,0378E-11	13	-4,0628	-10,9839	1,1139

Hasil pengolahan menggunakan analisa regresi *multi variate* dapat dilihat pada uraian berupa *summary output* pada Lampiran 4. Berdasarkan hasil analisis regresi linier *multi variate* didapatkan *intercept* = -8,77; variabel  $X_1 = -0,38$ ; variabel  $X_2 = 0,49$ , maka persamaan bilangan tak-berdimensi:

$$\frac{k_L a. d_{eq}}{v} = 1,69 \times 10^{-9} . \left( \frac{1}{N_{Pe}} \right)^{-0,38} . (N_{Re})^{0,49} \quad (4.16)$$

$$\frac{k_{La}.d_{eq}}{v} = 1,69 \times 10^{-9} \cdot \left( \frac{1}{N_{Sch}} \cdot \frac{1}{N_{Re}} \right)^{-0,38} \cdot (N_{Re})^{0,49} \quad (4.17)$$

$$\frac{k_{La}.d_{eq}}{v} = 1,69 \times 10^{-9} \cdot (N_{Sch})^{0,38} \cdot (N_{Re})^{0,38} \cdot (N_{Re})^{0,49} \quad (4.18)$$

Persamaan korelasi empirik bilangan tak berdimensi menjadi

$$\frac{k_{La}.d_{eq}}{v} = 1,69 \times 10^{-9} \cdot (N_{Sch})^{0,38} \cdot (N_{Re})^{0,87} \quad (4.19)$$

$$\text{Atau } \pi_1 = 1,69 \times 10^{-9} \cdot \pi_2^{0,38} \cdot \pi_3^{0,87} \quad (4.20)$$

#### 4.5 Uji Coba Reaktor Kontinu Skala Laboratorium

Uji coba reaktor kontinu skala laboratorium melalui reaktor *Fluidized Bed Crystallization* (FBC) menggunakan limbah asli. Kondisi operasi yang digunakan untuk uji coba FBC berdasarkan hasil pada percobaan mengenai sintesa magnesium karbonat. Kondisi operasi kristalisasi menggunakan pH 8 dengan konsentrasi magnesium awal sebesar 22.285 mg/L. Perhitungan kecepatan minimum dan debit aliran agar FBC dapat berjalan sesuai desain kriteria dapat dilihat pada Lampiran 5 bagian B. Tabel 4.17 menunjukkan perubahan konsentrasi magnesium pada operasi FBC selama 60 menit tanpa resirkulasi dan 60 menit berikutnya dengan resirkulasi. Besaran penurunan selama 60 menit beroperasi sebesar 82,7% yaitu sebesar 3.857 mg/L dimulai pada menit ke 25. Besaran penurunan selama 120 menit beroperasi dengan resirkulasi sebesar 92,3% sehingga magnesium yang tersisa menjadi 1.714 mg/L. Hal ini menunjukkan bahwa dengan adanya resirkulasi pada FBC menggunakan *seed* material pasir, dapat menaikkan persentase penurunan konsentrasi seperti yang telah dilaporkan oleh Chen dan Yu, 2000; Daniel *et al.*, 2015.

Tabel 4.17 Perubahan konsentrasi magnesium pada uji coba FBC

Tanpa Resirkulasi		Dengan Resirkulasi	
Waktu ke- (menit)	Konsentrasi magnesium (mg/L)	Waktu ke- (menit)	Konsentrasi magnesium (mg/L)
0	22.285	70	3.857
5	19.714	75	3.857
10	16.285	80	16.285
15	8.571	85	3.429
20	4.285	90	3.429
25	3.857	95	3.000
30	3.857	100	2.134
35	3.857	105	1.714
40	3.857	110	1.714
45	3.857	115	1.714
60	3.857	120	1.714

#### 4.6 State of The Art

Penelitian ini merupakan kajian dasar mengenai kristalisasi reaksi dalam upaya melakukan *recovery* magnesium karbonat dari limbah tambak garam rakyat. Kristalisasi magnesium karbonat dapat terjadi apabila larutan berada dalam kondisi *supersaturated* dan berada pada pH yang tepat. Pembentukan inti kristal dalam reaktor *batch* dapat terjadi secara spontan tanpa penambahan *seed material*. Namun dalam reaktor kontinu FBC diperlukan penambahan *seed material* sebagai media pertumbuhan kristal. Kristalisasi menggunakan limbah sintesis  $MgCl_2$  untuk mendapatkan korelasi empirik dilakukan pada pH operasi 10. Kristalisasi dilakukan dengan menambahkan larutan  $Na_2CO_3$  yang telah diatur menggunakan HCl agar pH mejadi 9. Korelasi empirik kristalisasi magnesium karbonat menggunakan FBC yang dihasilkan dapat digunakan untuk aplikasi desain *scale up*. Desain FBC untuk skala yang lebih besar dapat menggunakan persamaan  $\frac{k_L a \cdot d_{eq}}{v} = 1,69 \times 10^{-9} \cdot (N_{Sch})^{0,38} \cdot (N_{Re})^{0,87}$ .

*Recovery* magnesium karbonat dapat diterapkan secara sederhana oleh petani garam melalui proses sintesa dengan cara pengendapan. Limbah tambak garam yang memiliki Be di atas 29 perlu diencerkan sehingga menjadi Be 22-27. Sintesa *nesquehonite* ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) dilakukan dengan menambahkan serbuk  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dan dilakukan pengadukan dengan gradient kecepatan sebesar 20 detik<sup>-1</sup> pada pH 8-9.



## BAB 5

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, dapat disimpulkan bahwa magnesium dalam limbah tambak garam dapat diolah melalui *recovery* yang ditentukan oleh nilai Be dan pH operasi dengan penambahan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Kesimpulan secara rinci dari penelitian adalah:

1. Karakteristik limbah tambak garam di Jawa Timur memiliki nilai konsentrasi magnesium sebesar 40.800-80.400 mg/L pada Be 29-34.
2. Sintesa magnesium karbonat *nesquehonite* dihasilkan melalui proses kristalisasi dengan kondisi operasi pH 8-9 dan konsentrasi awal magnesium sebesar 10.200-20.400 mg/L pada Be 22-27.
3. Konstanta kecepatan reaksi kristalisasi magnesium karbonat sebesar  $3 \times 10^{-7}$  didapatkan dari grafik linier orde 2 yang memiliki nilai  $R^2$  sebesar 0,794.
4. Koefisien perpindahan massa volumetrik kristalisasi magnesium karbonat yang diperoleh pada variasi limbah sintesis tanpa CMC; dengan penambahan CMC sebesar 0,01%: 0,02% dan 0,03% adalah 0,00029; 0,0002; 0,00018 dan 0,00015.

Korelasi empirik yang dinyatakan dalam Bilangan Schmidt dan Bilangan Reynold, dengan  $R^2$  sebesar 0,99:

$$\frac{k_L a \cdot d_{eq}}{v} = 1,69 \times 10^{-9} \cdot (N_{Sch})^{0,38} \cdot (N_{Re})^{0,87}.$$

5. Kinerja FBC menggunakan limbah tambak garam memiliki persentase penurunan magnesium sebesar 82,7% tanpa resirkulasi dan 92,3% dengan resirkulasi.

#### 5.2. Saran

Berdasarkan pembahasan dan kesimpulan, untuk melengkapi informasi dapat dilakukan penelitian selanjutnya mengenai:

1. Pengaruh temperatur pada kristalisasi magnesium karbonat.

2. Waktu yang diperlukan untuk mencapai panen kristal magnesium karbonat menggunakan FBC.
3. Evaluasi perubahan konsentrasi magnesium pada setiap petak selama proses kristalisasi dalam tambak garam.

## DAFTAR PUSTAKA

- Alamdari, A., Rahimpour, M.R., Esfandiari, N., dan Nourafkan, E., 2008. Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea bittern. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(2), pp.215–221.
- Aldaco, R., Garea, A., dan Irabien, A., 2007. Particle growth kinetics of calcium fluoride in a fluidized bed reactor. *Chemical engineering science*, 62(11), pp.2958–2966.
- Al-othman, A., dan Demopoulos, G.P., 2009. Gypsum crystallization and hydrochloric acid regeneration by reaction of calcium chloride solution with sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, 96(1-2), pp.95–102. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.08.010>.
- Apriani, M., Masduqi, A., dan Hadi, W., 2018. Investigation on calcium and magnesium in traditional salt plots: promoting utilization waste by-product. *International Journal of Geomate*, 15(49), pp.130 -136. <https://doi.org/10.21660/2018.49.06331>.
- Apriani, M., Hadi, W., dan Masduqi, A., 2018. Physicochemical properties of sea water and bittern in Indonesia: quality improvement and potential resources utilization for marine environmental sustainability. *Journal of Ecological Engineering*, 19(3), pp.1–10. <https://doi.org/10.12911/22998993/86150>.
- Apriani, M., Hadi, W., dan Masduqi, A., 2018. Synthesis of Magnesium Carbonate Polymorphs from Indonesia Traditional Salt Production Wastewater. *EnvironmentAsia*, 11(2), pp.140-148. doi:10.14456/ea.2018.29.
- Arogo, J., Zhang, R.H., Riskowski, G.L., Christianson, L.L., dan Day, D.L., 1999. Mass Transfer Coefficient of Ammonia in Liquid Swine Manure and Aqueous Solution. *J. Agric. Engng Res.* 73, pp.77-86.
- Ayoub, G.M., Merhebi, F., Acra, A., El-Fadel, M., dan Koopman, B., 2000. Seawater bittern for the treatment of alkalized industrial effluents. *Water Research*, 34(2), pp.640-656.
- Baseggio G, 1974. The composition of seawater and its concentrates (A H Coogan, ed). *Fourth Symposium on Salt*, 2, pp. 251-258.
- Berry, D.A., Dye, S.R., dan Ng, K.M., 1997. Synthesis of drowning out crystallization based separations. *AIChE journal*, 43(1), pp.91–103.
- Berthoud, A., 1912. Theorie de la formation des faces d'un crystal. *Journal de Chimique Physique*, 10, pp.624-635.

- Blais, J.F. Djedidi, Z., Cheikh, R. Ben, Tyagi, R.D., dan Mercier, G., 2008. Metals Precipitation from Effluents: Review. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 12(3), pp.135–149. doi:10.1061/(ASCE)1090-025X(2008)12:3(135).
- Booster, J.L., Van Sandwijk, A., dan Reuter, M.A., 2003. Conversion of magnesium fluoride to magnesium hydroxide. *Minerals Engineering*, 16(3), pp.273–281.
- Carson, R.C., dan Simandl, J., 1994. Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from seawater using slaked dolomite. *Minerals engineering*, 7(4), pp.511-517.
- Chabanon, E., Mangin, D., dan Charcosset, C., 2016. Membranes and crystallization processes: State of the art and prospects. *Journal of Membrane Science*, 509, pp.57–67. doi:10.1016/j.memsci.2016.02.051.
- Charcosset, C. Kieffer, R., Mangin, D., dan Puel, F., 2010. Coupling between membrane processes and crystallization operations. *Industrial & engineering chemistry research*, 49(12), pp.5489–5495.
- Chen, C.S., Shih, Y.J., dan Huang, Y.H., 2015. Remediation of lead (Pb(II)) wastewater through recovery of lead carbonate in a fluidized-bed homogeneous crystallization (FBHC) system. *Chemical Engineering Journal*, 279, pp.120–128.
- Chen, J.P., dan Yu, H., 2000. Lead removal from synthetic wastewater by crystallization in a fluidized-bed reactor. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 35(6), pp.817-835.
- Cipollina, A., Misseri, A., Staiti, G.D., Galia, A., Micale, G., dan Scialdone, O., 2012. Integrated production of fresh water, sea salt and magnesium from sea water. *Desalination and Water Treatment*, 49, pp.390–403. doi:10.1080/19443994.2012.699340.
- Cipollina, A., Bevacqua, M., Dolcimascolo, P., Tamburini, A., Brucato, A., Glade, H., Buetherb, L., dan Micale, G., 2014. Reactive crystallisation process for magnesium recovery from concentrated brines. *Desalination and Water Treatment*, 55(9), pp.2377-2388. doi: 10.1080/19443994.2014.947771.
- Ciudad, A., Lacasta, A.M., Haurie, L., Formosa, J., dan Chimenos, J., 2011. Improvement of passive fire protection in a gypsum panel by adding inorganic fillers: Experiment and theory. *Applied Thermal Engineering*, 31(17), pp.3971–3978.

- Daniel, M., Luna, G. De, Bellotindos, L.M., Asiao, R.N., dan Lu, M., 2015. Removal and recovery of lead in a fluidized-bed reactor by crystallization process. *Hydrometallurgy*, 155, pp.6–12..
- Danoun, R., 2007. Desalination plants: potential impacts of brine discharge on marine life The Ocean Technology Group. University of Sydney, Australia.
- Dini, P., 2011. Proses Pembentukan Kristalisasi Garam. Jakarta: Badan Riset Kelautan dan Perikanan DKP.
- Diwani, G. El., Rafie, Sh. El., Ibiari, N.N. El., dan El-aila, H.I., 2007. Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer 214, 200–214. doi:10.1016/j.desal.2006.08.019.
- Drioli, E., Profio, G. Di., dan Curcio, E., 2012. Progress in membrane crystallization. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(2), pp.178–182. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2012.03.005>.
- Droste, R.L., 1997. *Theory and practice of water and wastewater treatment*. John Wiley & Sons, Canada, USA.
- EPA, 2006, Yannarie Solar Salt East Coast of Exmouth Gulf, Report 1295, Environmental Protection Authority, Western Australia
- Estefan, S.F., 1983. Controlled phase equilibria for the chemical utilization of sea-bitterns. *Hydrometallurgy*, 10(1), pp.39–45. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304386X83900750>.
- Fetter, C.W., 2001. Applied Hydrogeology, 4<sup>th</sup> edition, Prentice-Hall, New Jersey, USA.
- Fu, F., dan Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), pp.407–418. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- Gao, Y., Wang, H., Su, Y., Shen, Q., dan Wang, D., 2008. Influence of magnesium source on the crystallization behaviors of magnesium hydroxide. *Journal of Crystal Growth*, 310, 3771–3778. doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.05.032.
- Genç, Ö., Soysal, L., Bayramoğlu, G., Arıca, M.Y., dan Bektaş, S., 2003. Procion Green H-4G immobilized poly (hydroxyethylmethacrylate/chitosan) composite membranes for heavy metal removal. *Journal of hazardous materials*, 97(1), pp.111-125.

- Geankoplis, C.J., 1993. *Transport processes and unit operations*. 3<sup>rd</sup> edition. Prentice-Hall of India, New Delhi, India.
- Giulietti, M., Seckler, M.M., Derenzo, S., Ré, M.I., dan Cekinski, E., 2001. Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 18(4), pp.423–440.
- Gobbo, L.C. Del, Imamura, F., Wu, J.H.Y., Otto, M.C.D.O., dan Chiuve, S.E., 2013. Circulating and dietary magnesium and risk of cardiovascular disease: a systematic review and meta-analysis of prospective studies. *The American journal of clinical nutrition*, 98(1), pp.160–173.
- Gordon, D.M., Bougher, A.R., LeProvost, M.I., dan Bradley, J.S., 1995. Use of models for detecting and monitoring change in a mangrove ecosystem in Northwestern Australia. *Environment International*, 21(5), pp.605–618.
- Guo, M., Li, Q., Ye, X., dan Wu, Z., 2010. Magnesium carbonate precipitation under the influence of polyacrylamide. *Powder Technology*, 200, pp.46–51. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2010.02.006>.
- Haga, M., Niino, Y., Nishimura, H., dan Seki, H., 2005. Quality of bittern products. *J. Cookery Sci. Jpn*, 38, pp.281-285.
- Han, B., Qu, H., Niemi, H., Sha, Z., dan Louhi-Kultanen, M., 2014. Mass Transfer and Kinetics Study of Heterogeneous Semi-Batch Precipitation of Magnesium Carbonate. *Chemical Engineering & Technology*, 37(8), pp.1363-1368.
- Hao, R., dan Al-Tabbaa, A., 2014. A CCS mineralization process: Investigation of the production of magnesium carbonates from magnesium chloride solution. *Energy Procedia*. doi:10.1016/j.egypro.2014.11.838.
- Hendricks, D.W., 2006. *Water treatment unit processes*. CFC Press Taylor & Francis Group, New York, USA.
- Hirasawa, I., Kaneko, S., Kanai, Y., Hosoya, S., Okuyama, K., dan Kamahara, T., 2002. Crystallization phenomena of magnesium ammonium phosphate (MAP) in a fluidized-bed-type crystallizer. *Journal of Crystal Growth*, 237, pp.2183-2187.
- Huang, H., Xiao, D., Pang, R., Han, C., dan Ding, L., 2014. Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with struvite crystallization. *Chemical Engineering Journal*, 256, pp.431-438.
- Hussein, A.A., Zohdy, K., dan Abdelkreem, M., 2017. Seawater Bittern a Precursor for Magnesium Chloride Separation: Discussion and

Assessment of Case Studies. *International Journal of Waste Resources*, 7(1), pp.1–6. doi:10.4172/2252-5211.1000267.

- Ibrahim, E.H., Denizli, A., Bektaş, S., Genç, Ö., dan Pişkin, E., 1998. Cadmium removal from human plasma by Cibacron Blue F3GA and thionein incorporated into polymeric microspheres. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 720(1), pp.217-224.
- Janssen, C.W., 1978. Process for the removal of metals, in particular heavy metals, from waste water. US, US0279964.
- Janssen, C.W., 1989. Process for the removal of metals, in particular heavy metals, from waste water. US, US4861493.
- Jördening, H.J., dan Buchhloz, K., 2005. High-rate Anaerobic Wastewater Treatment Environmental Biotechnology. Concepts and Applications. Edited by Jördening, H.J. & Winter, J. ISBN: 3-527-30585-8.
- Jhala, D.S., 2006. Designing of a saltwork friendly to environment. *Proceeding of the 1<sup>st</sup> International Conference on the Ecological Importance of Solar Saltworks (CEISSA 06)*, (October), pp.20–22.
- Jiao, W.T., dan Jiao, W.X., 2015. Purifying industrial high salt waste-water involves freezing and recycling sodium sulfate waste-water, discharging brine into freezer, controlling temperature, cooling precipitated sodium sulfate, and evaporating brine. Chinese Patent No. CN105110542-A.
- Joosten, M.M., Gansevoort, R.T., Mukamal, K.J., van der Harst, P., Geleijnse, J.M., Feskens, E.J.M., Navis, G., Bakker, S.J.L., dan Group, P.S., 2013. Urinary and plasma magnesium and risk of ischemic heart disease. *The American journal of clinical nutrition*, 97(6), pp.1299–1306.
- Kalff, J., 2002. *Limnology*, Prentice Hall, New Jersey, USA.
- Kasedde, H., Kirabira, J.B., Bäbler, M.U., Tilliander, A., dan Jonsson, S., 2014. Characterization of brines and evaporites of Lake Katwe, Uganda. *Journal of African Earth Sciences*, 91, pp.55-65.
- Kementerian Kelautan dan Perikanan, 2013. Profil kelautan dan perikanan propinsi Jawa Timur untuk mendukung industrialisasi kelautan perikanan, Pusat Data, Statistik dan Informasi Kementerian Kelautan dan Perikanan.
- Kuda, T., dan Yano, T., 2014. Mineral composition of seawater bittern nigari products and their effects on changing of browning and antioxidant activity in the glucose/lysine Maillard reaction. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 172(6), pp.2989–2997.

- Larsson, S.C., Orsini, N., dan Wolk, A., 2012. Dietary magnesium intake and risk of stroke: a meta-analysis of prospective studies. *The American journal of clinical nutrition*, 95(2), pp.362–366.
- Lee, S.I., Weon, S.Y., Lee, C.W., dan Koopman, B., 2003. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere*, 51(4), pp.265-271.
- Li, X.Z., dan Zhao, Q.L., 2002. MAP precipitation from landfill leachate and seawater bittern waste. *Environmental technology*, 23(9), pp.989-1000.
- Li, N., Yin, F., Sun, W., Zhang, C., dan Shi, Y., 2010. Turbidity study of solar ponds utilizing seawater as salt source. *Solar Energy*, 84(2), pp.289-295.
- Lide, D.R., 2003. *Handbook of chemistry and physics*, CFC Press LLC, USA.
- Liu, B., Giannis, A., Zhang, J., Chang, V.W.C., dan Wang, J.Y., 2013. Characterization of induced struvite formation from source-separated urine using seawater and brine as magnesium sources. *Chemosphere*, 93(11), pp.2738-2747.
- Lou, Z., Chen, Q., Zhu, Y., Zhang, Y., dan Gao, J., 2004. Growth of Magnesium Carbonate Single Crystal in Supercritical Carbon Dioxide– Molten Sodium System. *Crystal growth & design*, 4(3), pp.415-417.
- Lu, H., Wang, J., Wang, T., Wang, N., Bao, Y., dan Hao, H., 2017. Crystallization techniques in wastewater treatment: An overview of applications. *Chemosphere*, 173, pp.474-484.
- Lychnos, G., Fletcher, J.P., dan Davies, P. A., 2010. Properties of seawater bitterns with regard to liquid-desiccant cooling. *Desalination*, 250(1), pp.172–178. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.11.019>.
- Lychnos, G., Amdouni, R., dan Davies, P.A., 2012. Concentrated seawater brines for use in solar-powered desiccant cooling cycles. *RSC Adv.* 2, 7978. doi:10.1039/c2ra21414h
- Masduqi, A., dan Assomadi, A.F., 2016. *Operasi & proses pengolahan air*. Edisi kedua, ITS Press, Surabaya, Indonesia.
- Myerson, A.S., 2002. *Handbook of Industrial Crystallization*, 2<sup>nd</sup> edition, Butterworth-Heinemann, USA.
- Mottershead, R., dan Davidson, P., 2009. the Yannarie Solar Project: Design of a Solar Saltfield in Western Australia To Safeguard the Natural Environment. *Global Nest Journal*, 11(1), pp.10–18.



- Muhsoni, F.F., Effendy, M., Sidik, R.F., dan Haryo, T., 2013. *Jurnal Ilmu Kelautan*, 9(2), Prodi Ilmu Kelautan Universitas Trunojoyo Madura.
- Mullin, J.W., 2001. *Crystallization*, 4<sup>th</sup> edition, Butterworth-Heinemann, United Kingdom.
- Nathoo, J., Jivanji, R., dan Lewis, A E., 2009. Freezing your brines off: Eutectic Freeze Crystallization for brine treatment. *International Mine Water Conference*, (October), pp.431–437.
- Pervov, A.G., 2015. Precipitation of calcium carbonate in reverse osmosis retentate flow by means of seeded techniques—A tool to increase recovery. *Desalination*, 368, pp.140–151.
- Profio, G.Di., Curcio, E., Ferraro, S., Stabile, C., dan Drioli, E., 2009. Effect of supersaturation control and heterogeneous nucleation on porous membrane surfaces in the crystallization of L-glutamic acid polymorphs. *Crystal Growth and Design*, 9(5), pp.2179–2186.
- Radenović, N., van Enkevort, W., Kaminski, D., Heijna, M., dan Vlieg, E., 2005. Structure of the {111} NaCl crystal surface grown from solution in the presence of CdCl<sub>2</sub>. *Surface Science*, 599, pp.196–206. doi:10.1016/j.susc.2005.10.004.
- Rahman, M.J., dan Inden, H., 2012. Antioxidant Content and Quality of Fruits as Affected by Nigari, an Effluent of Salt Industries, and Fruit Ages of Sweet Pepper (*Capsicum annum* L.). *Journal of Agricultural Science (1916-9752)*, 4(10), pp.105–114.
- Rahman, M.M., Salleh, M.A.M., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M.M., dan Ra, C.S., 2014. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization—A review. *Arabian journal of chemistry*, 7(1), pp.139-155.
- Rahman, M.M., Liu, Y., Kwag, J.H., dan Ra, C., 2011. Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil. *Journal of hazardous materials*, 186(2), pp.2026-2030.
- Rosanoff, A., Dai, Q., dan Shapses, S.A., 2016. Essential Nutrient Interactions: Does Low or Suboptimal Magnesium Status Interact with Vitamin D and/or Calcium Status? *Advances in Nutrition: An International Review Journal*, 7(1), pp.25–43.
- Schagen, K. V., Rietveld, L., Babuška, R., dan Baars, E., 2008. Control of the fluidised bed in the pellet softening process. *Chemical Engineering Science*, 63(5), pp.1390–1400. doi:10.1016/j.ces.2007.07.027.

- Segev, R., Hasson, D., dan Semiat, R., 2013. Modeling CaCO<sub>3</sub> precipitation in fluidized bed CO<sub>2</sub> stripping desalination process. *Desalination*, 311, pp.192–197.
- Shin, Y., dan Sohn, J., 2016. Mechanisms for scale formation in simultaneous membrane distillation crystallization: Effect of flow rate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35, pp.318–324. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.01.009>.
- Song, Y.H., Hahn, H.H., dan Hoffman, E., 2002. Effect of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery: A thermodynamic evaluation. *Chemosphere*, 48(10), pp. 1029-1034.
- Su, C.C., Reano, R.L., Dalida, M.L.P., dan Lu, M.C., 2014. Barium recovery by crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, Ba/P molar ratio and seed. *Chemosphere*, 105, pp.100-105.
- Su, C.C., Abarca, R.R.M., de Luna, M.D.G., dan Lu, M.C., 2014. Phosphate recovery from fluidized-bed wastewater by struvite crystallization technology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(5), pp.2395-2402.
- Su, C.C., Dulfo, L.D., Dalida, M.L.P., dan Lu, M.C., 2014. Magnesium phosphate crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, Mg: P molar ratio and seed. *Separation and Purification Technology*, 125, pp.90-96.
- Susanto, H., Rokhati, N., dan Santosa, G.W., 2015. Development of Traditional Salt Production Process for Improving Product Quantity and Quality in Jepara District, Central Java, Indonesia. *Procedia Environmental Sciences*, 23, pp.175–178.
- Suwarno, J., dan Sembiring, N., 2005. Sari Air Laut (Cardiofit) atau Nigarin. Kementrian Hukum dan HAM. Paten Indonesia 00200500450.
- Synowiec, P.M., dan Bunikowska, B., 2005. Application of crystallization with chemical reaction in the process of waste brine purifying in evaporative sodium chloride production. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(7), pp.2273–2280.
- Taboada, M.E., Graber, T.A., Cisternas, L.A., Cheng, Y.S., dan Ng, K.M., 2007. Process Design for Drowning-Out Crystallization of Lithium Hydroxide Monohydrate. *Chemical Engineering Research and Design*, 85(9), pp.1325–1330. doi:10.1205/cherd06251.
- Tewari, A., Joshi, H. V, Raghunathan, C., Trivedi, R.H., dan Ghosh, P.K., 2003. The effect of sea brine and bittern on survival and growth of mangrove

- Avicennia marina (Dicotyledones : Avicenniaceae). *Indian Journal and Marine Sciences*, 32(1), pp.52–56.
- Tran, K.T., Van Luong, T., An, J.W., Kang, D.J., Kim, M.J., dan Tran, T., 2013. Recovery of magnesium from Uyuni salar brine as high purity magnesium oxalate. *Hydrometallurgy*, 138, pp.93-99.
- Tran, K.T., Han, K.S., Kim, S.J., Kim, M.J., dan Tran, T., 2016. Recovery of magnesium from Uyuni salar brine as hydrated magnesium carbonate. *Hydrometallurgy*, 160, pp.106-114.
- Tung, H.H., Paul, E.L., Midler, M., dan McCauley, J.A., 2008. Crystallization of Organic Compounds: An Industrial Perspective. John Wiley&Sons, Inc. Hoboken, New Jersey.
- Valeton, J.J.P., 1924. Wachstum und Auflösung der Kristalle. *Zeitschrift für Kristallographie*, 59, 483.
- Wang, H., Xu, X., dan Zhu, G., 2015. Landscape changes and a salt production sustainable approach in the state of salt pan area decreasing on the coast of Tianjin, China. *Sustain.*, 7, pp.10078–10097. doi:10.3390/su70810078.
- Wang, P., Li, C., Gong, H., Wang, H., dan Liu, J., 2011. Morphology control and growth mechanism of magnesium hydroxide nanoparticles via a simple wet precipitation method. *Ceram. Int.*, 37, pp.3365–3370. doi:10.1016/j.ceramint.2011.05.138.
- Wiechers, H.N.S., Sturrock, P., dan Marais G.V.R., 1975. Calcium carbonate crystallization kinetics. *Water Reseach*, 9, pp.835–845.
- Xiong, Y., dan Lord, A.S., 2008. Experimental investigations of the reaction path in the MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system in solutions with various ionic strengths, and their applications to nuclear waste isolation. *Appl. Geochemistry*, 23, pp.1634–1659. doi:10.1016/j.apgeochem.2007.12.035.
- Yokota, K., Kato, M., Lister, F., Ii, H., Hayakawa, T., Kikuta, T., Kageyama, S., dan Tajima, N., 2004. Clinical efficacy of magnesium supplementation in patients with type 2 diabetes. *Journal of the American College of Nutrition*, 23(5), pp.506S-509S.
- De Yoreo, J.J., dan Vekilov, P.G., 2003. Principles of crystal nucleation and growth. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 54(1), pp.57–93.
- Yuan, Q., Lu, Z., Zhang, P., Luo, X., Ren, X., dan Golden, T.D., 2015. Study of the synthesis and crystallization kinetics of magnesium hydroxide. *Materials Chemistry and Physics*, 162, pp.734–742. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.048>.

Zhang, Q., Tian, M., Wu, Y., Lin, G., dan Zhang, L., 2004. Effect of particle size on the properties of Mg (OH)<sub>2</sub>-filled rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(6), pp.2341-2346.

**Lampiran 1. Perhitungan kebutuhan  $MgCl_2$  untuk pembuatan larutan sintetis dan  $Na_2CO_3$  untuk pembuatan kondisi supersaturasi**

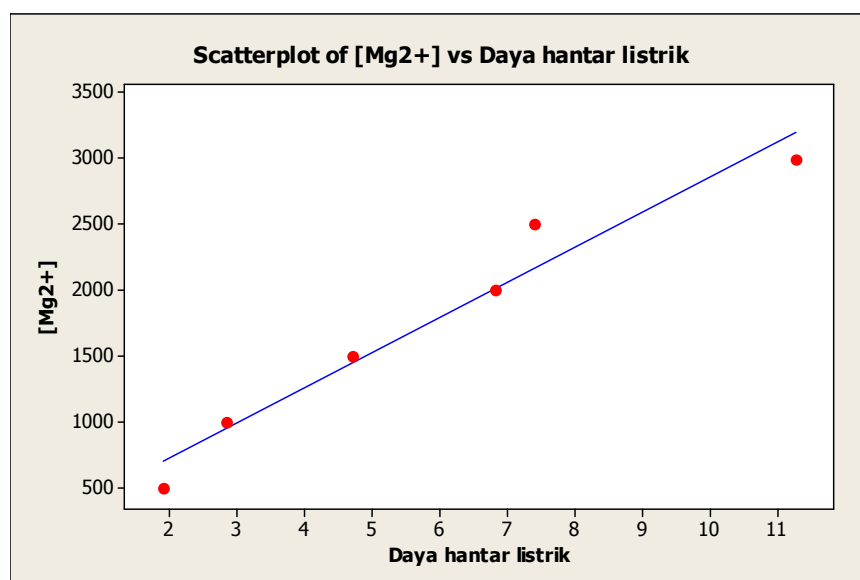
Tabel 1. Perhitungan Kebutuhan  $MgCl_2$  dan  $Na_2CO_3$

$Mg^{2+}$ (mg/L)	$MgCl_2$ (g/L)	Ksp $MgCO_3$	$MgCl_2$ (mol)	$MgCO_3$ (mol)	$Mg^{2+}$ (mol)	$CO_3^{2-}$ (mol)	Super saturated	$Na_2CO_3$ (g/L)
500	4,2	1,00E-05	0,021	0,021	0,021	0,021	42,40	2,2
1000	8,5	1,00E-05	0,042	0,042	0,042	0,042	172,61	4,4
1500	12,7	1,00E-05	0,063	0,063	0,063	0,063	389,63	6,6
2000	16,9	1,00E-05	0,083	0,083	0,083	0,083	693,44	8,8
2500	21,2	1,00E-05	0,104	0,104	0,104	0,104	1084,07	11,0
3000	25,4	1,00E-05	0,125	0,125	0,125	0,125	1561,50	13,3

**Lampiran 2. Analisa regresi kalibrasi nilai daya hantar listrik terhadap konsentrasi magnesium**

Tabel 2 pengukuran daya hantar listrik terhadap konsentrasi  $\text{MgCl}_2$

Daya hantar listrik	$[\text{MgCl}_2]$ (mg/L)
1,90	500
2,84	1.000
4,70	1.500
6,81	2.000
7,40	2.500
11,27	3.000



Gambar 1. *Scatter plot* daya hantar listrik dengan  $[\text{Mg}^{2+}]$

Analisa regresi menggunakan Minitab 16 dapat dilihat pada uraian berikut ini:

4/27/2018 2:07:13 PM

Welcome to Minitab, press F1 for help.

### Scatterplot of [Mg2+] vs Daya hantar listrik

### Regression Analysis: [Mg2+] versus Daya hantar listrik

The regression equation is  
[Mg2+] = 197 + 267 Daya hantar listrik

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	196.8	190.8	1.03	0.361
Daya hantar listrik	266.87	28.88	9.24	0.001

S = 221.253 R-Sq = 95.5% R-Sq(adj) = 94.4%

#### Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	4179188	4179188	85.37	0.001
Residual Error	4	195812	48953		
Total	5	4375000			

Berdasarkan hasil analisis statistika menggunakan analisa regresi didapatkan bahwa persamaan antara daya hantar listrik dengan konsentrasi magnesium (mg/L) adalah sebagai berikut:

$$\text{konsentrasi magnesium} = 197 + (267 \times \text{daya hantar listrik})$$

### Lampiran 3. Perhitungan viskositas dan densitas masing-masing variasi limbah sintesis

Pengukuran viskositas menggunakan viskometer *Ostwald*, dengan melakukan pengukuran waktu yang dibutuhkan sejumlah tertentu larutan untuk mengalir melalui pipa kapiler dengan gaya yang disebabkan oleh berat cairan tersebut. Perhitungan viskositas dapat menggunakan persamaan berikut :

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2}$$

$\mu_1$  = viskositas air

$\mu_2$  = viskositas larutan yang diukur

$\rho_1$  = densitas air

$\rho_2$  = densitas larutan yang diukur

$t_1$  = waktu alir air

$t_2$  = waktu alir larutan yang diukur

Pengukuran densitas larutan menggunakan piknometer dan menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$\rho_{\text{larutan}} = \frac{m_p - m_{pk}}{v_p}$$

$\rho_{\text{larutan}}$  = densitas larutan (g/mL)

$m_p$  = massa piknometer + larutan ( g )

$m_{pk}$  = massa piknometer kosong ( g )

$v_p$  = volume piknometer (mL)

Hasil pengukuran densitas dan viskositas dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3 Hasil pengukuran densitas dan viskositas pada proses FBC

Larutan yang diukur	$m_{pk}$ (g)	$m_p$ (g)	$m_p - m_{pk}$ (g)	$v_p$ (mL)	$\rho$ (g/mL)	$t_1$ (detik)	$t_2$ (detik)	$\mu_1$ (g/cm. detik)	$\mu_2$ (g/cm. detik)
Larutan aquades	12,4744	22,3899	9,9155	10	0,99155	3,28	3,28	0,00085485	0,0008549
Larutan sintesis	12,4744	22,3899	9,9155	10	0,99155	3,28	3,28	0,00085485	0,0008549
Larutan sintesis + CMC 0,01%	12,4744	22,3999	9,9255	10	0,99255	3,28	5,54	0,00085485	0,0014453
Larutan sintesis + CMC 0,02%	12,4744	22,4017	9,9273	10	0,99273	3,28	6,22	0,00085485	0,001623
Larutan sintesis + CMC 0,03%	12,4744	22,4036	9,9292	10	0,99292	3,28	11,82	0,00085485	0,0030848



## Lampiran 4. Perhitungan pada analisa bilangan tak-berdimensi

Tabel 4 Hasil Perhitungan analisa bilangan tak-berdimensi

Larutan MgCl <sub>2</sub>	kLa	$k_L a \cdot d_{eq} / v$ (A)	$(1/N_{Sch}) \cdot (1/N_{Re})$ (B)	$N_{Re}$ (C)	Log A	Log B	Log C
tanpa CMC	0,00029	4,7283E-05	8,8645E-11	20	-4,3253	-10,0523	1,3010
+ 0,01% CMC	0,0002	5,5556E-05	4,1305E-11	15	-4,2553	-10,3840	1,1761
+ 0,02% CMC	0,00018	5,6250E-05	3,4820E-11	14	-4,2499	-10,4582	1,1461
+ 0,03% CMC	0,00015	8,6538E-05	1,0378E-11	13	-4,0628	-10,9839	1,1139

Analisis regresi *multivariate* menggunakan excel untuk mendapatkan bilangan-tak berdimensi dapat dilihat pada uraian berikut:

SUMMARY OUTPUT

Regression Statistics	
Multiple R	0,999553668
R Square	0,999107535
Adjusted R Square	0,997322604
Standard Error	0,005815533
Observations	4

ANOVA

	df	SS	MS	F	Significance F
Regression	2	0,037861684	0,0189308	559,746	0,02987416
Residual	1	3,38204E-05	3,382E-05		
Total	3	0,037895505			

	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Lower 95,0%	Upper 95,0%
Intercept	-8,77093673	0,291578365	-30,08089	0,02116	-12,4757911	-12,4757911	-5,066082336
X Variable 1	-0,37907149	0,018663085	-20,311298	0,03132	-0,61620847	-0,61620847	-0,141934511
X Variable 2	0,488812552	0,087917545	5,5598976	0,11329	-0,62828578	-0,62828578	1,60591088

## Lampiran 5 Perhitungan FBC

### A. FBC limbah sintesis menggunakan *seed* magnesium karbonat

Data media:

- Diameter partikel  $d_{eq} = 0,075$  cm
- Faktor bentuk  $\varphi = 0,82$
- Porositas = 0,5
- Densitas magnesium karbonat =  $3,1$  kg/m<sup>3</sup>

Data limbah sintesis:

- Densitas = 0,99155 g/mL
- Viskositas = 0,000855 g/m.detik

Perhitungan NRe

$$N_{Re} = \frac{\varphi v_s d \rho}{\vartheta} = \frac{0,82 \times V_s \times 0,075 \times 0,99155}{0,000855} = 71,33 v_s$$

$$C_D = \frac{24}{N_{Re}} = \frac{24}{71,33 v_s}$$

$$v_s = \left[ \frac{4,981}{3 C_D} (S_s - 1) d \right]^{1/2} = \left[ \frac{4,981}{3 \cdot \frac{24}{71,33 \cdot v_s}} \cdot (3,1 - 0,99155) \cdot 0,075 \right]^{1/2}$$

$$v_s = \left[ 2,07 \cdot \frac{71,33}{24} \cdot v_s \right]^{1/2}$$

$$v_s^2 = 6,1 \cdot v_s$$

$$v_s = 6,1 \text{ cm/detik}$$

- Tinggi media 1cm ( $L$ )
- Kenaikan tinggi ekspansi sebesar 15%,

Maka tinggi ekspansi ( $L_e$ )

$$L_e = (15\% \times 1) + 1 = 1,15 \text{ cm}$$

$$L_e = L \frac{(1-\varepsilon)}{(1-\varepsilon_e)}$$

Porositas ekspansi media ( $\varepsilon_e$ )

$$\varepsilon_e = \frac{L_e - (L \cdot (1 - \varepsilon))}{L_e} = \frac{1,15 - (1 \times (1 - 0,5))}{1,15} = 0,56$$

Kecepatan *upflow* ( $v_{up}$ )

$$\varepsilon_e = \left(\frac{v_{up}}{v_s}\right)^{0,22}$$

$$v_{up} = \varepsilon_e^{\frac{1}{0,22}} \cdot v_s = 0,56^{\frac{1}{0,22}} \cdot 6,1 = 0,46 \text{ cm/detik}$$

Diameter FBC = 4,5 cm ; luas = 15,9 cm<sup>2</sup>

Debit FBC = kecepatan x luas = 0,46 cm/detik x 15,9 cm<sup>2</sup> = 7,3 cm<sup>3</sup>/detik

## B. FBC limbah asli menggunakan *seed* pasir

Data media:

- Diameter partikel  $d_{eq} = 0,2$  cm
- Faktor bentuk  $\varphi = 0,82$
- Porositas = 0,4
- Densitas pasir = 2,65 kg/m<sup>3</sup>

Data limbah tambak garam (25% limbah garam):

- Densitas = 1,08 g/mL
- Viskositas = 0,001132 g/m.detik

Perhitungan NRe

$$N_{Re} = \frac{\varphi v_s d \rho}{\vartheta} = \frac{0,82 \times V_s \times 0,2 \times 1,08}{0,001132} = 156,6 v_s$$

$$C_D = \frac{24}{N_{Re}} = \frac{24}{156,6 v_s}$$

$$v_s = \left[ \frac{4 \cdot 9,81}{3 C_D} (S_s - 1) d \right]^{1/2} = \left[ \frac{4 \cdot 9,81}{3 \cdot \frac{24}{156,6 \cdot v_s}} \cdot (2,65 - 1) \cdot 0,2 \right]^{1/2}$$

$$= \left[ 4,1 \cdot \frac{156,6}{24} \cdot v_s \right]^{1/2}$$

$$v_s^2 = 26,8 \cdot v_s$$

$$v_s = 26,8 \text{ cm/detik}$$

- Tinggi media 2,5 cm
- Kenaikan tinggi ekspansi sebesar 15%,

Maka tinggi ekspansi ( $L_e$ )

$$L_e = (15\% \times 2,5) + 2,5 = 2,875 \text{ cm}$$

$$L_e = L \frac{(1-\varepsilon)}{(1-\varepsilon_e)}$$

Porositas ekspansi media ( $\varepsilon_e$ )

$$\varepsilon_e = \frac{L_e - (L \cdot (1 - \varepsilon))}{L_e} = \frac{2,875 - (2,5 \times (1 - 0,4))}{2,875} = 0,48$$

Kecepatan *upflow* ( $v_{up}$ )

$$\varepsilon_e = \left(\frac{v_{up}}{v_s}\right)^{0,22}$$

$$v_{up} = \varepsilon_e^{\frac{1}{0,22}} \cdot v_s = 0,48^{\frac{1}{0,22}} \cdot 26,8 = 0,94 \text{ cm/detik}$$

Diameter FBC = 2,5 cm ; luas = 4,9 cm<sup>2</sup>

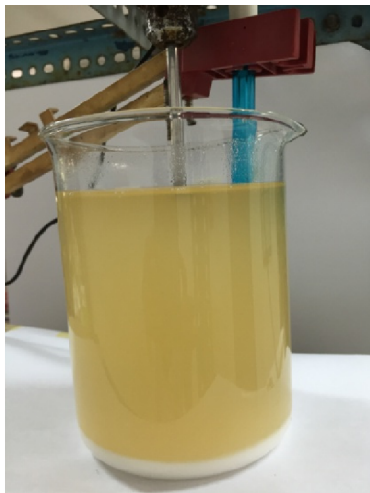
Debit FBC = kecepatan x luas = 0,94 cm/detik x 4,9 cm<sup>2</sup> = 4,6 cm<sup>3</sup>/detik

## Lampiran 6 Dokumentasi Penelitian

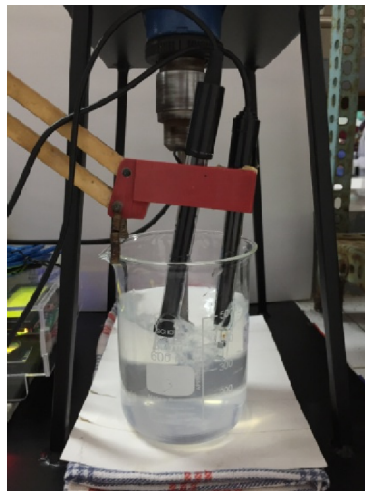
### Tahap 1



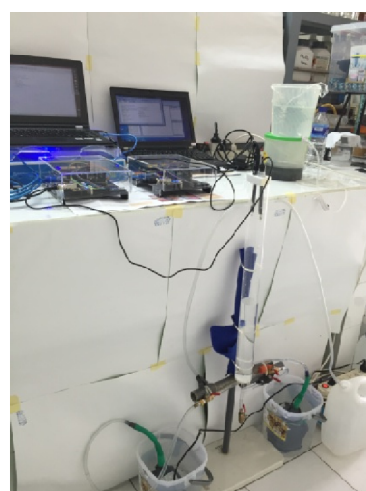
### Tahap 2



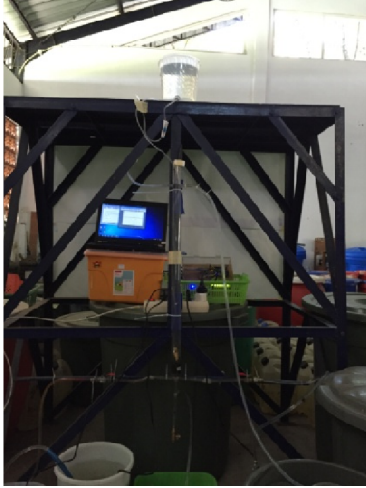
### Tahap 3



### Tahap 4



## Tahap 5



## Biodata Penulis

### Data personal

Nama : Mirna Apriani  
Tempat, tanggal lahir : Surabaya, 14 April 1978  
Pekerjaan : Dosen  
Institusi : Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya  
Alamat institusi : Jalan Teknik Kimia Kampus ITS Sukolilo  
Surabaya  
Email : [mirnaapriani@ppns.ac.id](mailto:mirnaapriani@ppns.ac.id)  
[mirnaapriani@gmail.com](mailto:mirnaapriani@gmail.com)

### Pendidikan Formal

1. SD Negeri Margorejo I, Surabaya (1984-1990)
2. SMP Negeri 4 Surabaya (1990-1993)
3. SMA Negeri 5 Surabaya (1993-1996)
4. S-1 Teknik Lingkungan, ITS-Surabaya (1996-2001)
5. S-2 Teknik Lingkungan ITS-Surabaya (2010-2012)

### Publikasi Ilmiah Selama Masa Studi Program Doktor

#### A. Jurnal Nasional

1. Mirna Apriani, Ahmad Rizeki, Agung Nugroho, (2016), **Analisis Risiko Kegagalan dan Basic Cause Kebocoran pada Tangki Penyimpanan Amonia**, Jurnal Purifikasi, Vol. 16, No. 2, hal. 102-110.

#### B. Jurnal Internasional

1. Mirna Apriani, Ali Masduqi, Wahyono Hadi, (2016), **Degradation of organic, iron, color and turbidity from peat water**, ARPN Journal of Engineering & Applied Sciences, Vol. 11, No. 13, pp. 8132-8138.
2. Mirna Apriani, Wahyono Hadi, Ali Masduqi, (2018), **Synthesis of Magnesium Carbonate Polymorphs from Indonesia Traditional Salt Production Wastewater**, EnvironmentAsia, Vol. 11, No. 2, pp. 140-148.
3. Mirna Apriani, Wahyono Hadi, Ali Masduqi, (2018), **Physicochemical Properties of Sea Water and Bittern in Indonesia: Quality Improvement and Potential Resources Utilization for Marine Environmental Sustainability**, Journal of Ecological Engineering, Vol. 19, No. 3, pp. 1-10.
4. Mirna Apriani, Ali Masduqi, Wahyono Hadi, (2018), **Investigation on Calcium and Magnesium in Traditional Salt Plots: Promoting Utilization Waste by-Product**, International Journal of Geomate, Vol.15, No. 49, pp. 130 -136.



### C. Pertemuan Ilmiah

1. Mirna Apriani, Wahyono Hadi, Ali Masduqi, (2017), *A New Concept for Marine Environmental Sustainability through Recovery of Magnesium Carbonate from Traditional Salt Production Wastewater*, 5<sup>th</sup> International Conference on Environmental Engineering, 24<sup>th</sup> October 2017, ITS-Surabaya.
2. Mirna Apriani, Ali Masduqi, Wahyono Hadi, (2018), *Kinetics of Magnesium Carbonate Crystallization for Traditional Salt Production Wastewater Recovery*, 4<sup>th</sup> International Seminar on Science and Technology, 9<sup>th</sup> August 2018, ITS-Surabaya.