

PEMISAHAN MAGNESIUM DARI LARUTAN *BITTERN* DENGAN CARA ELEKTROLISA UNTUK MENGHASILKAN SENYAWA MAGNESIUM HIDROKSIDA

(SEPARATION OF MAGNESIUM FROM *BITTERN* BY ELECTROLYSIS FOR PRODUCING MAGNESIUM HYDROXYDE)

Marihati

Balai Besar Teknologi Pencegahan Pencemaran Industri Semarang

ABSTRAK

Bittern merupakan larutan induk di meja kristalisasi ladang garam yang saat ini masih dibuang atau disirkulasi ke areal penguapan. Telah dilakukan percobaan dengan menggunakan sel elektrolisa 2 kompartemen dengan membran agar-agar yang kemampuan hantaran ionnya ditingkatkan menggunakan asam polikarboksilat, potensial di atur pada 12 volt, sehingga dapat memisahkan ion Mg, K, Na, Cl, SO₄ menjadi Mg(OH)₂, NaOH, dan KOH dalam ruang katoda serta HCl dan H₂SO₄ di ruang anoda. Dengan menggunakan kuat arus 125 mA dan waktu elektrolisa 5 menit diperoleh hasil 5,024 g Mg(OH)₂ /100 g *bittern* dengan kemurnian mencapai rata-rata 99,54%. Dari hasil percobaan terlihat bahwa elektrolisa pada setiap rentang waktu menunjukkan korelasi linier antara massa Mg(OH)₂ dan kuat arus (W-i), sehingga ekstrapolasi ke tingkat kuat arus yang lebih tinggi dapat dilakukan. Dengan demikian hasil percobaan ini dapat diaplikasikan ke skala lapangan yang akan menghasilkan produk bernilai ekonomi tinggi.

Kata kunci : *Bittern*, Magnesium, membran agar-agar, asam polikarboksilat, elektrolisa.

ABSTRACT

Bittern is a mother liquor of NaCl crystallization process in the salt field which is at the moment has not been utilized yet. Experiment on the separation of its Magnesium content has been done by using 2 compartment electrolysis with gelatin made of seaweed impregnated by polycarboxylic acid as a membrane and electric potential was set at 12 volt. The result showed that the process was able to separate Mg, K, Na, as Mg(OH)₂, NaOH, and KOH at the cathode room and HCl, H₂SO₄ at the anode room. By using 125 mA electric current and electrolysis time of 5 minutes, 5.024 g of Mg(OH)₂ can be obtained from 100 g of *bittern*. Purity of the obtained Mg(OH)₂ was 99.54%. Since the correlation between Mg(OH)₂ mass and electric current (i) at any level of current indicated a linear curve, the experiment can be extrapolated to higher current, so the research result can be applied for larger scale.

Keywords : *Bittern*, Magnesium, gelatin, seaweed, polycarboxylic acid, electrolysis.

PENDAHULUAN

Bittern adalah sisa air laut di meja kristalisasi ladang garam yang berupa larutan dengan kepekatan lebih besar dari 30 °Be. Dalam proses pembuatan garam saat ini, biasanya *bittern* ini dibuang atau disirkulasi kembali ke areal penguapan. Menurut Gently (1981), *bittern* mengandung Magnesium Klorida hidrat 270 g/l, Magnesium Sulfat hidrat 161 g/l dan senyawa-senyawa lain seperti Kalium Klorida, Natrium Klorida serta Bromida.

Pada produk garam, senyawa Magnesium merupakan impuritas yang tidak diinginkan karena sifat dari Magnesium yang mudah menyerap air, sehingga bila *bittern* disirkulasi kembali ke areal penguapan maka akan diperoleh garam dengan kandungan NaCl rendah.

Saat ini salah satu perusahaan garam pemerintah telah mencoba mengolah *bittern* menjadi bentuk *bittern* olahan yang di ekspor ke Jepang. Proses yang digunakan adalah teknologi penguapan pada suhu kamar. Salah satu bagian proses ini adalah pendinginan menggunakan *chiller* yang membutuhkan biaya dan ketelitian proses yang tinggi.

Gently juga menyebutkan bahwa dengan proses ekstraksi maka senyawa Magnesium yang ada dalam *bittern* dapat menghasilkan MgO 40 kg/m³ *bittern* atau setara dengan 58 kg Mg(OH)₂/m³ *bittern*. Data Depperindag (1999) memperlihatkan produksi garam rakyat di Indonesia sekitar 1,1 juta ton/tahun yang setara dengan 1,1 juta m³ *bittern*, yang berarti dapat menghasilkan Mg(OH)₂ sekitar 63.000 ton/tahun.

Menurut berbagai pustaka, produk Mg(OH)₂ yang diperoleh dari bahan baku air laut ataupun *brine* dapat mempunyai kemurnian tinggi dengan melalui beberapa tahapan proses. Pertama-tama adalah proses pemisahan impuritas berupa senyawa kalsium, silika dan besi dengan cara menambahkan Ca(OH)₂, kemudian endapan yang terjadi dipisahkan dari filtratnya. Langkah berikutnya adalah proses pembentukan Mg(OH)₂ dengan menambahkan Ca(OH)₂ berlebih ke dalam filtrat dengan disertai pengadukan. Untuk menghilangkan sisa impuritas yang terlarut maka campuran tersebut dialirkan ke dalam

thickener dengan penambahan air secara *counter current*. Lapisan bawah *thickener* berupa lumpur encer (*slurry*) yang mengandung Mg(OH)₂ dimasukkan dalam filter sehingga diperoleh padatan yang kemudian dikeringkan sehingga menjadi Mg(OH)₂ kering. Untuk penggunaannya sebagai bahan farmasi maka pengeringan dilakukan dengan jalan menyemprotkan *slurry* ke dalam *spray dryer*.

Masalah utama dalam proses di atas, adalah lambatnya proses pengendapan dan filtrasi dari produk akhir. Penambahan bahan pembentuk *floc* atau penambahan aldehida dapat mempercepat pengendapan, namun di sisi lain akan menurunkan kemurnian Mg(OH)₂ yang dihasilkan. Masalah lainnya yaitu dampak negatif lingkungan yang diakibatkan oleh adanya kelebihan basa yang digunakan dalam pembentukan Mg(OH)₂ agar reaksi berjalan sempurna.

Untuk menghasilkan MgO maka Mg(OH)₂ yang diperoleh dikeringkan lebih lanjut dalam tanur dengan suhu sekitar 200 °C. Sebagai bahan yang bernilai ekonomi tinggi MgO dapat dipakai sebagai isolator, refraktori, pupuk, bahan untuk proses tekstil rayon, pengolah air, pembuatan kertas, bahan alkalis dan farmasi. Agar diperoleh logam magnesium, maka Mg(OH)₂ yang terbentuk tadi direaksikan dengan HCl membentuk MgCl₂ yang kemudian baru bisa dilakukan proses elektrolisis untuk pemisahan Mg dari MgCl₂ nya.

Alternatif lain untuk memperoleh Mg(OH)₂ kemurnian tinggi adalah dengan cara elektrolisis air laut/*brine* yang lebih mudah pengoperasiannya dan tidak mencemari lingkungan. Pada dasarnya elektrolisis adalah suatu peristiwa peruraian bahan oleh adanya aliran listrik dimana unsur kation akan menuju ruang katoda dan unsur anion menuju ruang anoda.

Untuk *bittern* yang mengandung MgCl₂, MgSO₄, NaCl, NaBr, dan KCl, apabila dilakukan proses elektrolisis maka unsur Mg, K, Na akan menuju ruang katoda dan unsur-unsur Cl, Br, dan SO₄ menuju ruang anoda. Pada ruang katoda yang semula berisi air akan terbentuk NaOH dan KOH dalam bentuk larutan serta Mg(OH)₂ dalam bentuk padatan. Sedangkan di ruang anoda terbentuk campuran asam-asam sulfat dan bromida serta gas Cl₂ yang terlepas di udara.

Dalam peristiwa elektrolisa berlaku hukum Faraday yang menyatakan bahwa massa substansi yang terbentuk berbanding lurus dengan banyaknya arus listrik yang melewati larutan, waktu elektrolisa dan berat ekivalen substansi tersebut. Pada penelitian ini akan dicari kondisi operasi berupa kuat arus dan waktu elektrolisa yang diperlukan sehingga diperoleh $Mg(OH)_2$ dalam jumlah tertentu. Selain itu juga untuk mengetahui apakah proses elektrolisa *bittern* yang bertujuan untuk memisahkan unsur Mg yang kemudian membentuk $Mg(OH)_2$ masih mentaati kaidah hukum Faraday meskipun dalam *bittern* mengandung berbagai macam senyawa dengan berat ekivalen yang berbeda-beda.

BAHAN DAN METODA

Bahan

Bahan yang diperlukan untuk elektrolisa meliputi larutan *bittern* yang diperoleh dari salah satu industri garam pemerintah, akuades, indikator phenolphthalein dan bahan kimia untuk pengujian.

Alat

Sel elektrolisa yang terdiri dari :

- Ruang anoda dan katoda dengan elektroda grafit yang tahan terhadap kadar garam tinggi.
- Sekat membran dari asam polikarboksilat dicampur agar-agar dengan ketebalan 0,8 cm. Pemakaian membran ini didasarkan pada pertimbangan bahwa agar-agar lebih murah dari membran sintetik, mudah didapat, mudah dibersihkan dan diganti jika aus. Sedangkan asam polikarboksilat berfungsi membantu kation supaya lebih mudah menembus membran agar-agar. Ketebalan 0,8 cm secara teknis merupakan ketebalan optimum, karena bila ketebalan kurang dari 0,8 cm akan sukar mengisikan cairan membran ke dalam sekat, jika lebih tebal dari 0,8 cm akan meninggikan resistensi listrik, yang menyebabkan turunnya kuat arus sehingga perolehan massa $Mg(OH)_2$ dapat berkurang.
- 2 set multimeter
- Pencatu daya 7 A
- Alat-alat pengujian dan pengukuran untuk uji *bittern* serta hasil penelitian.

Metoda

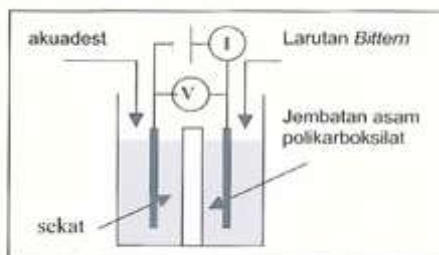
Elektrolisa *bittern* dilakukan dalam skala laboratorium dengan variasi kuat arus dan waktu elektrolisa. Potensial di tetapkan pada 12 volt dan volume *bittern* 300 ml tiap ulangan. Variasi kuat arus diambil mulai dari 5 mA sampai 180 mA, yang merupakan kuat arus maksimum dari alat, dengan interval kuat arus 5 mA. Rentang nilai kuat arus dan waktu elektrolisa 5, 10, 20, 30, 40, 50 dan 60 menit diambil untuk mengetahui apakah pada rentang tersebut sistem elektrolisa mengikuti hukum Faraday di mana W (massa substansi) = $f(i)$ berkorelasi linier.

Analisa *bittern* dilakukan untuk mengetahui kandungan awal K, Na, Mg, Cl, SO_4 dan analisa hasil elektrolisa meliputi kemurnian $Mg(OH)_2$ yang terbentuk serta Na, K dalam ruangan katoda yang dilakukan secara gravimetri.

Cara kerja

Alat elektrolisa 2-kompartemen dikonstruksikan seperti pada Gambar 1. Membran yang terbuat dari asam polikarboksilat dan agar-agar (hasil penelitian Rahmanto dkk) dipasang di bagian tengah sel. Anoda dan katoda dipasang saling bersebelahan dengan sekat membran. Untuk menjalankan elektrolisa anoda maupun katoda dihubungkan dengan pencatu daya. Multimeter dipasang untuk mengawasi potensial listrik eksternal maupun kuat arus yang mengalir melalui sel elektrolisa.

Tepat satu liter cairan *Bittern* diuapkan hingga volume tinggal 750 ml tepat, lalu diambil 300 ml dan dituangkan ke dalam kompartemen anoda. Akuades sebanyak 300 ml tepat dituangkan ke dalam kompartemen



Gambar 1. Sel 2-kompartemen

katoda. Sebanyak 5 ml indikator phenolphthalein dibubuhkan ke kompartemen katoda. Elektrolisa dijalankan dengan cara menghubungkan elektroda ke kutub-kutub pencahu daya. Potensial diatur konstan 12 volt, dan dilakukan ulangan sebanyak 10 kali untuk masing-masing percobaan. $Mg(OH)_2$ yang terbentuk kemudian dikeringkan dalam oven suhu 105 °C.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Perolehan $Mg(OH)_2$

Tabel 1. Perolehan $Mg(OH)_2$

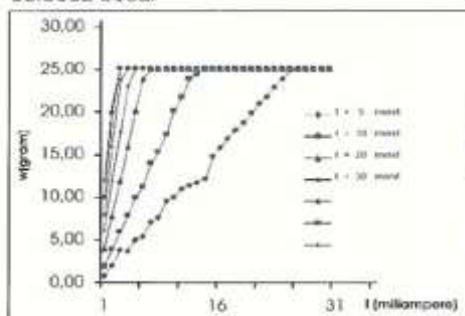
(Nilai rata-rata dari 10 kali ulangan)

i (mA) \ t (min)	Perolehan $Mg(OH)_2$ (dalam gram)						
	05	10	20	30	40	50	60
05	0,92	1,98	4,09	6,12	7,98	9,98	12,01
10	2,07	4,03	7,92	11,95	15,93	19,90	20,67
15	3,92	6,02	11,92	17,78	23,78	25,12	25,08
20	3,76	7,92	15,93	23,08	25,12	25,08	25,12
25	5,04	10,01	20,28	25,12	25,12	25,08	25,10
30	5,52	11,31	23,96	25,08	25,12	25,08	25,12
35	7,19	14,04	25,12	25,12	25,12	25,08	25,12
40	7,68	15,37	25,10	25,12	25,10	25,10	25,12
45	9,64	17,40	25,12	25,12	25,10	25,10	25,08
50	10,03	20,17	25,12	25,12	25,12	25,10	25,08
55	11,11	21,82	25,10	25,10	25,10	25,10	25,12
60	11,42	23,89	25,12	25,08	25,10	25,10	25,10
65	11,81	24,50	25,10	25,12	25,10	25,12	25,08
70	12,23	25,12	25,08	25,10	25,12	25,10	25,08
75	14,87	25,12	25,08	25,12	25,12	25,12	25,08
80	15,84	25,08	25,10	25,12	25,08	25,10	25,12
85	16,94	25,12	25,10	25,12	25,08	25,10	25,12
90	17,97	25,08	25,12	25,10	25,08	25,10	25,08
95	18,88	25,08	25,12	25,10	25,08	25,08	25,10
100	19,91	25,08	25,12	25,10	25,08	25,08	25,12
105	20,99	25,12	25,08	25,12	25,08	25,12	25,10
110	21,87	25,12	25,08	25,10	25,10	25,12	25,10
115	22,88	25,12	25,12	25,12	25,12	25,12	25,08
120	23,89	25,12	25,12	25,10	25,12	25,08	25,12
125	25,04	25,12	25,08	25,10	25,08	25,10	25,10
130	25,08	25,10	25,08	25,08	25,10	25,10	25,12
135	25,08	25,08	25,08	25,08	25,12	25,08	25,12
140	25,12	25,08	25,10	25,10	25,10	25,10	25,12
145	25,10	25,08	25,10	25,08	25,10	25,08	25,10
150	25,12	25,10	25,10	25,10	25,12	25,08	25,12
155	25,12	25,12	25,12	25,12	25,12	25,08	25,10
160	25,08	25,10	25,10	25,12	25,12	25,12	25,12
165	25,10	25,12	25,12	25,12	25,10	25,12	25,12
170	25,10	25,12	25,10	25,12	25,12	25,12	25,12
175	25,08	25,12	25,10	25,10	25,08	25,12	25,12
180	25,12	25,08	25,10	25,12	25,08	25,08	25,12

Catatan: Tebal membran polikarboksilat-agar 0,8 cm

Hasil yang dipaparkan pada Tabel 1 diungkapkan melalui grafik perolehan $Mg(OH)_2$ (dalam gram) versus kuat arus (dalam miliampere) pada Gambar 2, yaitu hasil elektrolisa untuk sistem *batch*, menunjukkan fakta yang cukup menarik. Makin tinggi kuat arus (i) yang dialirkan ke dalam sel, elektrolisa memberikan hasil $Mg(OH)_2$ maksimal pada t_{elektrolisa} lebih singkat. Kuat arus 5 mA, misalnya, memberikan hasil maksimum ± 25,12 gram setelah mencapai lama waktu 60 menit. Setelah 60 menit, massa endapan $Mg(OH)_2$ nyaris tidak bertambah lagi. Sebaliknya, kuat arus 140 mA, yang mengalir selama 5 menit sudah dapat menghasilkan ± 25,12 gram pula. Lebih dari 5 menit, pertambahan massa $Mg(OH)_2$ tidak lagi terjadi. Demikian pula kuat arus 35 mA yang mengalir selama 20 menit juga menghasilkan ± 25,12 gram endapan $Mg(OH)_2$.

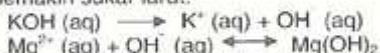
Dari hasil percobaan terlihat bahwa, elektrolisa pada setiap rentang waktu dapat memberikan kurva W-i linier, sehingga ekstrapolasi ke nilai kuat arus i lebih tinggi lagi dapat dilakukan. Ekstrapolasi ke i lebih tinggi memberikan arti sangat penting berkaitan dengan kepentingan *scale up* peralatan elektrolisa ke skala lapangan. Selain itu dari percobaan ini juga diketahui bahwa pemisahan magnesium dari *bittern* masih mengikuti kaidah hukum Faraday yang menyatakan bahwa massa substansi yang terbentuk berbanding lurus dengan berat ekuivalen substansi tersebut, walaupun dalam *bittern* mengandung senyawa-senyawa lain dengan berat ekuivalen yang berbeda-beda.



Gambar 2 . Grafik perolehan $Mg(OH)_2$ (dalam gram) sebagai fungsi waktu elektrolisa t (dalam menit) Sistem *Batch*, 2 kompartemen

Kemurnian Mg(OH)₂

Nampak pada Tabel 2. bahwa kemurnian produk Mg(OH)₂ sangat tinggi, 99,04 – 99,86 %, tanpa bergantung pada kuat arus maupun lama waktu elektrolisa. Berdasarkan fakta demikian, ekstrapolasi dapat memberikan kemurnian yang kurang lebih sama bila elektrolisa ditingkatkan ke skala lapangan. Pembentukan KOH selama elektrolisa bukannya mencemari produk Mg(OH)₂, namun sebaliknya justru menjadi fasilitator pengendapan Mg(OH)₂, semakin banyak KOH terbentuk, semakin banyak pula keberadaan OH⁻ di dalam kompartemen katoda. Peningkatan konsentrasi OH⁻ menggeser kesetimbangan jauh ke kanan, sesuai dengan persamaan reaksi berikut, sehingga Mg(OH)₂ menjadi semakin sukar larut.



Basa Mg(OH)₂ yang terbentuk pun mengendap seluruhnya. Magnesium, kalium, natrium, klorida, dan sulfat dapat dipisahkan secara sempurna

Efisiensi Proses

Dari hasil analisa *bittern* awal diketahui kandungan Mg²⁺ rata-rata 3,27 g/100 g *bittern* setara dengan 7,902 g Mg(OH)₂/100 g *bittern*, sedangkan dari hasil percobaan Mg(OH)₂ yang terbentuk sebanyak 25,12 g/500 g atau 5,024 g/100 g. Hal ini menunjukkan bahwa efisiensi elektrolisa sebesar 63,5 %. Tabel 4 yang memaparkan kandungan K⁺ dan Na⁺

Tabel 2. Kemurnian Mg(OH)₂ hasil elektrolisa.

No.	Kondisi Elektrolisa	% Air	%MgO (adbb)	%MgO (adbk)	% Mg	%Mg(OH) ₂
1.	15 mA, 50 mm	49,05	35,09	68,87	41,32	99,86
2.	15 mA, 60 mm	50,03	34,13	68,30	40,98	99,04
3.	20 mA, 40 mm	25,18	51,32	66,59	41,15	99,46
4.	25 mA, 30 mm	40,03	41,28	68,83	41,30	99,81
5.	35 mA, 20 mm	45,56	37,29	68,50	41,10	99,32
6.	65 mA, 10 mm	44,98	37,76	68,63	41,18	99,51
7.	125 mA, 5 mm	40,54	40,92	68,62	41,29	99,79

Keterangan : sampel (hasil pemekatan ½ kali cairan *bittern* berukuran 300 ml per ulangan.

Tabel 3 . Kadar Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, K⁺ dan Cl dalam larutan *bittern* awal

% Ca ²⁺	% Mg ²⁺	% SO ₄ ²⁻	% K ⁺	% Na ⁺	% Cl
0,026	3,27	6,28	0,07	6,83	14,92

Tabel 4 . Analisa Na dan K dalam larutan di ruang katoda

No.	Kode	K ⁺	Na ⁺	Keterangan
1.	K - A1	0,048	4,25	125 mA, 5 menit
2.	K - A2	0,046	4,08	65 mA, 10 menit
3.	K - A3	0,044	4,10	35 mA, 20 menit
4.	K - A4	0,044	4,08	25 mA, 30 menit
5.	K - A5	0,044	4,08	20 mA, 40 menit
6.	K - A6	0,042	4,08	15 mA, 50 menit

dalam larutan yang ada di ruang katoda juga menunjukkan hasil yang hampir sama dimana efisiensi K⁺ = 68,1% dan Na⁺ = 62,6 %. Menurut Purwanto dan Syamsul Huda (2006), salah satu penyebab rendahnya efisiensi dari reaksi elektrokimia adalah konsentrasi larutan yang tidak tetap selama terjadinya reaksi. Pada penelitian ini percobaan elektrolisa dilakukan secara *batch* atau dengan perkataan lain konsentrasi larutannya tidak tetap; dalam hal ini semakin lama reaksi berlangsung makin rendah konsentrasi larutannya sehingga mempengaruhi efisiensi elektrolisa.

Proses elektrolisa secara kontinu dengan pengaturan aliran yang cermat dapat menaikkan efisiensi elektrolisa yang disebabkan oleh konsentrasi larutan yang tidak tetap ini.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

1. Hasil percobaan memperlihatkan sel elektrolisa 2-kompartemen dengan membran asam polikarboksilat berpendukung gel agar-agar dapat memisahkan ion-ion magnesium, kalium, natrium, klor dan sulfat dari larutan *bittern*. Kondisi operasi elektrolisa yang diambil adalah kuat arus 125 mA dan waktu 5 menit.
2. Dengan sistem *batch* efisiensi elektrolisa untuk pemisahan Mg sebesar 63,5 %, untuk pemisahan Kalium sebesar 60,1 % dan untuk pemisahan Na sebesar 62,6 %.
3. Kemurnian Mg(OH)₂ hasil elektrolisa rata-rata 99,54%
4. Hasil percobaan yang memberikan data kurva w - t linier untuk pemisahan Mg pada setiap rentang waktu menunjukkan bahwa pemisahan Mg dari larutan *bittern* yang mengandung ion-ion lain masih menaati hukum Faraday.
5. Dapat dilakukan *scale up* peralatan elektrolisa ke skala lapangan.

Saran

1. Penelitian dapat ditindaklanjuti dalam skala lapangan dengan sistem kontinu dilengkapi dengan absorber gas Cl_2 yang keluar selama elektrolisa berlangsung.
2. Dalam penelitian lanjutan tersebut disamping diperoleh efisiensi pengambilan Mg^{++} yang cukup tinggi juga perlu dikaji secara mendalam kemungkinan pemanfaatan K^+ , Na^+ dan Mg^{++} sisa hasil elektrolisa untuk bahan suplemen minuman isotonik.

DAFTAR PUSTAKA

1. Anonymous, Magnesium Production EPS Report 9/AP/6, Environment Canada, Ottawa, 2004
2. Depperindag, "Pemetaan dan perencanaan program pengembangan petani garam dan peng-garap" 1999.
3. Jia QX, Wang H, Lin Y, Li Y, Foltyn SR, dePaula R, Stan L, and Arendt PN, Materials and processes of Metal-Oxide Film for Coated Conductors, DOE Wire Workshop, Florida, 2005.
4. "Encyclopedia of Science Technology" Mc. Graw Hill volume 10 8th edition, MC GM W Hill, New York, Washington, Tokyo, copy right 1997.
5. MM P Genty and G Chabert "Indonesia Timor Kupang Site" Compagniedes Salins duMidi et Des Salins de Lest Dept Cooperation Technique France, 1981.
6. PT. Garam "Laporan perjalanan peninjauan ke Jepang" 2004.
7. Purwanto, Syamsul H. "Elektroplating" Gramedia 2006.
8. Rahmanto WH, Haris A, Santosa SJ, Siswanta D, Imobilisasi Asam Humat Tanah Gambut pada Kitin Cangkang Kepiting untuk Pengambilan Perak, Nikel, dan Krom dalam limbah Cair, Laporan Penelitian Hibah Pekerti II – DP2M Dikti, Universitas Diponegoro, Semarang, 2004
9. Rieger PH, Electrochemistry, 2nd ed, Chapoah & Hall, New York, 1994.
10. Robert A. Meyers. "Encyclopedia of Physical Science and Technology volume 5 2nd edition, Academic Press, Inc San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto. Copyright 1992.