

Pemurnian NaCl dengan Penambahan Bahan Pengikat *Impurities* pada Garam Krosok dan Garam Kuwu dengan Rekrystalisasi Secara Penguapan dan Penambahan Gas HCl

Dewi Anggia Murni^a, Gunawan^a, Rum Hastuti^{a*}

^a Analytical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang 50275

* Corresponding author: rum.hastuti@live.undip.ac.id

Article Info	Abstract
<p>Keywords: Salt, ammonium carbonate, HCl gas, impurities Ca²⁺ and Mg²⁺</p>	<p>Table salt is a basic additive that is used to meet daily food and as industrial raw materials. Separation of salts from impurities is still a problem especially for removing Ca²⁺ and Mg²⁺ impurity. The aim of this study was to compare the evaporation and precipitation method with the addition of HCl gas to salt purification and to determine the effect of ammonium carbonate (NH₄)₂CO₃ addition in the removal Ca²⁺ and Mg²⁺ ions. The best method was determined by comparing the results obtained between the salt evaporation method and the precipitation method with the addition of HCl gas, which had previously been recrystallized by adding impurity binder such as CaO, Ba(OH)₂ and (NH₄)₂CO₃. The removal of Ca²⁺ and Mg²⁺ was done by adding (NH₄)₂CO₃ with a volume variation of 0.8; 1.6; 2.4; 3.2 and 4 mL. The results showed that purification by HCl gas addition method resulted in higher NaCl content of 99.52% (krosok salt) and 99.25% (Bledug kuwu salt) while evaporation method yielded 98.53% (krosok salt) and 98.70% (Bledug kuwu salt). The lowest Ca²⁺ and Mg²⁺ impurity concentrations were obtained in the addition of (NH₄)₂CO₃ i.e. 3.2 ml 8.6 ppm (krosok salt) and 9.04 ppm Ca²⁺ (Bledug kuwu salt). The concentration of Mg²⁺ was 5.6 ppm (salt krosok) and 7.36 ppm (Bledug kuwu salt).</p>
<p>Kata kunci: Garam, amonium karbonat, gas HCl, pengotor Ca²⁺ dan Mg²⁺</p>	<p>Abstrak</p> <p>Garam meja adalah aditif pokok yang digunakan untuk memenuhi makanan sehari-hari dan sebagai bahan baku industri. Pemisahan garam dari kotoran masih menjadi masalah terutama ion pengotor Ca²⁺ dan Mg²⁺. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk membandingkan metode penguapan dan pengendapan dengan penambahan gas HCl pada pemurnian garam dan untuk mengetahui pengaruh penambahan amonium karbonat (NH₄)₂CO₃ dalam penghilangan ion Ca²⁺ dan Mg²⁺ dalam pemurnian garam. Metode terbaik ditentukan dengan membandingkan hasil yang diperoleh antara metode penguapan garam dan metode pengendapan dengan penambahan gas HCl, yang sebelumnya telah direkrystalisasi dengan menambahkan pengikat pengotor seperti CaO, Ba(OH)₂ dan (NH₄)₂CO₃. Penghilangan Ca²⁺ dan Mg²⁺ dilakukan dengan menambahkan (NH₄)₂CO₃ dengan variasi volume 0,8; 1,6; 2,4; 3,2 dan 4 mL. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pemurnian dengan metode penambahan gas HCl menghasilkan kadar NaCl yang lebih tinggi yaitu 99,52% (garam krosok) dan 99,25% (garam Bledug kuwu) sedangkan metode penguapan menghasilkan 98,53% (garam krosok) dan 98,70% (Bledug kuwu garam). Konsentrasi pengotor Ca²⁺ dan Mg²⁺ terendah diperoleh pada penambahan (NH₄)₂CO₃ yaitu 3,2 ml 8,6 ppm (garam krosok) dan 9,04 ppm Ca²⁺ (garam Bledug kuwu). Konsentrasi Mg²⁺ adalah 5,6 ppm (garam krosok) dan 7,36 ppm (garam Bledug kuwu).</p>

1. Pendahuluan

Garam merupakan kebutuhan pokok manusia yang dipergunakan untuk pemenuhan konsumsi aditif bahan pangan sehari-hari, dan sebagai bahan baku dalam

perindustrian. Industri klor alkali adalah salah satu industri yang menggunakan natrium klorida (garam) sebagai bahan baku pembuatan klor (Cl₂) dan natrium hidroksida (NaOH). Pemisahan garam dari pengotornya saat ini masih menjadi permasalahan terutama pengotor

Ca^{2+} dan Mg^{2+} yang menyebabkan timbulnya endapan pada membran pada proses elektrolisa larutan garam. Tujuan penelitian ini adalah membandingkan metode penguapan dan pengendapan dengan penambahan gas HCl pada pemurnian garam dan menentukan pengaruh penambahan ammonium karbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pada penghilangan Ca^{2+} dan Mg^{2+} dalam pemurnian garam.

Pemurnian larutan garam perlu dilakukan mengingat banyaknya impuritas yang terdapat di dalamnya. Impuritas yang terdapat dalam larutan garam meliputi senyawa yang bersifat higroskopis yaitu MgCl_2 , CaCl_2 , MgSO_4 dan CaSO_4 , dan beberapa zat yang bersifat reduktor seperti Fe, Cu, Zn dan beberapa senyawa organik [1]. Impuritas-impuritas tersebut dapat bereaksi dengan ion hidroksil (OH^-) sehingga membentuk endapan putih $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ yang akan menutupi permukaan membran sehingga dapat menghambat penyebaran ion Na^+ dari anoda ke katoda [2]. Selain itu, akibat lain yang dapat ditimbulkan oleh endapan tersebut diantaranya menurunnya produksi akibat turunnya efisiensi membran, naiknya konsumsi power listrik akibat naiknya tekanan membran serta turunnya umur membran sehingga harus sering dilakukan penggantian sel membran dalam electrolyzer. Spesifikasi larutan garam sebagai umpan electrolyzer adalah NaCl 300 ± 20 gram/liter, $\text{Ca}^{2+} \leq 12$ ppm, $\text{Mg}^{2+} \leq 12$ ppm dan TSS ≤ 7 ppm [3].

2. Bahan dan Metode

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah garam (sodium klorida), yaitu yaitu garam krosok (A) dan garam Bledug kuwu (B). Selain itu ada beberapa bahan lain yang digunakan dalam penelitian ini yaitu CaO, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1 M sebagai pengendap ion pengotor seperti Ca^{2+} dan Mg^{2+} , NaOH 0,1 N, aquadest serta beberapa reagent kimia yang digunakan untuk analisa konsentrasi residu Ca^{2+} dan Mg^{2+} .

Penelitian dibagi dalam 3 tahap, pertama karakterisasi sampel garam yaitu penentuan NaCl dan identifikasi ion pengotor Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} dan CO_3^{2-} , kedua membandingkan metode pemurnian garam dan ketiga penentuan pengaruh penambahan ammonium karbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pada penghilangan Ca^{2+} dan Mg^{2+} dalam pemurnian garam. Penentuan metode pemurnian garam dilakukan dengan membandingkan hasil garam yang diperoleh dengan metode penguapan dan metode pengendapan dengan penambahan gas HCl, yang sebelumnya telah direkristalisasi dengan menambahkan bahan pengikat impurities seperti CaO, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Penghilangan pengotor Ca^{2+} dan Mg^{2+} dilakukan dengan menambahkan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dengan variasi volume 0,8; 1,6; 2,4; 3,2 dan 4 mL dan untuk mengetahui penurunan kadar Ca^{2+} dan Mg^{2+} dilakukan dengan analisis menggunakan AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*).

3. Hasil dan Pembahasan

Hasil penelitian meliputi karakterisasi sampel garam dapur, kadar NaCl dan identifikasi ion-ion pengotor dalam garam, proses pemurnian garam

menggunakan bahan pengikat pengotor dan proses rekristalisasi garam yang dilakukan dengan 2 cara yaitu dengan penguapan dan penambahan gas HCl, serta pengaruh penambahan ammonium karbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pada penghilangan Ca^{2+} dan Mg^{2+} dalam pemurnian garam.

Tabel 1. Kondisi sampel mula-mula

Garam	Kadar NaCl	Ca^{2+}	Mg^{2+}
G. krosok (A)	88,76%	0,0125%	0,00325%
G. Kuwu (B)	90,38%	0,0425%	0,00625%

Tabel 2. Hasil pemurnian garam dengan metode penguapan

Garam	Kadar NaCl	Ca^{2+}	Mg^{2+}
(A1)	98,53 %	0,00256%	0,00063%
(B1)	98,70 %	0,0156%	0,00032%

Tabel 3. Hasil pemurnian garan dengan penambahan gas HCl

Garam	Kadar NaCl	Ca^{2+}	Mg^{2+}
(A2)	99,52 %	0,00138%	0,000073%
(B2)	99,25 %	0,00210%	0,000066%

Konsentrasi impuritas Ca^{2+} dan Mg^{2+} mengalami penurunan yang sangat besar setelah dilakukan pemisahan dengan menggunakan bahan pengikat impurities serta dengan pemurnian NaCl menggunakan metode penguapan dan penambahan gas HCl, tetapi perolehan konsentrasi impuritas dengan menggunakan penambahan gas HCl lebih kecil dibandingkan dengan pemurnian dengan penguapan, hal ini karena saat proses pemberian ion senama Cl^- yang bereaksi dengan NaCl akan lebih banyak membentuk NaCl kembali seperti sistem kesetimbangannya dibandingkan dengan berikatan dengan ion positif lainnya yang sebelumnya juga telah dipisahkan dengan bahan pengikat pengotor.

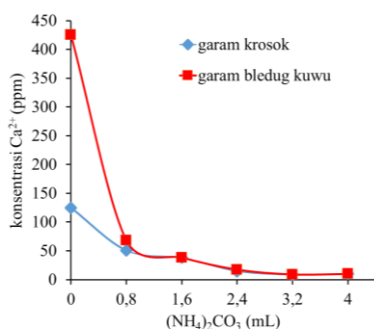
Metode pemurnian NaCl dengan penambahan gas HCl dengan prinsip ion senama menghasilkan garam yang lebih murni dengan kandungan pengotor yang lebih sedikit dibandingkan dengan metode penguapan yang memiliki konsentrasi impuritas yang lebih besar dan kemurnian NaCl yang lebih kecil.

Penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bertujuan untuk menghilangkan pengotor Ca^{2+} sebagai CaCO_3 dan Mg^{2+} sebagai MgCO_3 . Pengendapan mulai terjadi jika tetapan hasil kali kelarutan (K_{sp}) dalam keadaan sebenarnya merupakan nilai akhir yang dicapai oleh hasil kali ion ketika keseimbangan tercapai antara fase padat dari garam yang hanya sedikit larut, oleh karena itu hasil kali ion berbeda dengan hasil kali kelarutan (K_{sp}), sistem itu akan berusaha menyesuaikan dirinya sendiri sehingga hasil kali ion mencapai hasil kali kelarutan (K_{sp}). Jadi untuk dapat membentuk endapan CaCO_3 dan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hasil kali ion harus dibuat lebih besar dari hasil kali kelarutannya, yaitu dengan menambahkan ion sekutunya.

Tabel 4. Kadar pengotor sisa Ca^{2+} dan Mg^{2+} pada berbagai variasi penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ setelah pemurnian NaCl

Volume $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (mL)	Garam Krosok		Garam Bledug Kuwu	
	Ca^{2+} (ppm)	Mg^{2+} (ppm)	Ca^{2+} (ppm)	Mg^{2+} (ppm)
0	125	32,5	425	62,5
0,8	50,8	11,48	68,4	24,2
1,6	37,8	7,26	38,4	10,54
2,4	14,6	4,4	17,4	6,86
3,2	8,6	5,6	9,04	7,36
4,0	10,2	6,5	9,86	7,78

Kadar impuritis dalam larutan garam relatif cukup besar penurunannya setelah dilakukan penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Kadar Ca^{2+} dan Mg^{2+} larutan garam mula-mula sebelum ditambahkan dengan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pada garam krosok 125 ppm untuk Ca^{2+} dan 32,5 ppm untuk Mg^{2+} sedangkan pada garam bledug kuwu memiliki kadar impuritas yang lebih tinggi sebesar 425 ppm untuk Ca^{2+} dan 62,5 ppm untuk Mg^{2+} . Penurunan kadar impuritas terjadi relatif sangat besar setelah larutan garam ditambahkan dengan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sebesar 0,8; 1,6; 2,4 dan 3,2 mL. Sedangkan pada penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sebesar 4,0 mL impuritis relatif tidak mengalami penurunan kadar lagi karena impuritis tersebut sulit untuk mengendap, hal ini terlihat dari hasil percobaan di mana sebagian endapan terapung pada bagian atas larutan dan sebagiannya lagi pada bagian bawah larutan. Ini dapat terjadi karena densitas endapan rendah.

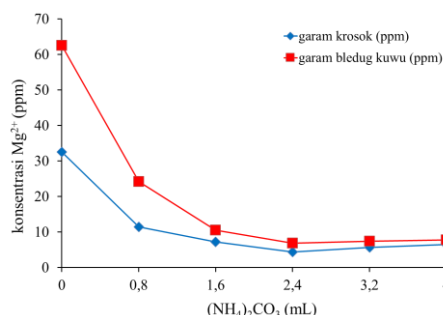


Gambar 1. Hubungan konsentrasi Ca^{2+} terhadap penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pada larutan garam krosok dan garam bledug kuwu

Kadar impuritas Ca^{2+} pada sampel garam kuwu sangat besar penurunannya setelah penambahan 0,8 mL $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ yaitu dari kadar awal adalah 425 ppm turun menjadi 68,4 ppm, seperti terlihat pada Tabel 4. Secara teoritis CaCO_3 dapat mengendap sempurna dengan penambahan 0,8 mL $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ tetapi pada praktisnya masih terdapat impuritas Ca^{2+} yang tertinggal.

Untuk memenuhi spesifikasi larutan garam yang diinginkan sebagai umpan elektrolyzer, penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dilakukan dan diperoleh impuritas sisa yang diizinkan pada penambahan volume 3,2 mL dengan kadar Ca^{2+} sisa 8,6 ppm untuk garam krosok dan kadar Ca^{2+} sisa 9,04 ppm untuk garam bledug kuwu.

Penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ secara tidak langsung akan berpengaruh terhadap kadar Mg^{2+} sisa, karena kadar Mg^{2+} merupakan hasil pengurangan kadar total larutan NaCl dengan kadar Ca^{2+} sisa di mana endapan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dipisahkan dengan pengaturan pH menggunakan NaOH 0,1 N. Gambar 2 akan menunjukkan secara keseluruhan pengaruh penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pada pemurnian larutan garam dari impuritas Mg^{2+} .



Gambar 2. Hubungan konsentrasi Mg^{2+} terhadap penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pada larutan garam krosok dan garam bledug kuwu

Dalam tabel 4 menunjukkan bahwa dengan penambahan 0,8 mL $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ konsentrasi impuritas Mg^{2+} mengalami penurunan yang cukup besar yaitu dari 32,5 ppm menjadi 11,48 ppm untuk garam krosok, sedangkan untuk garam bledug kuwu kadar impuritas Mg^{2+} mengalami penurunan yang besar dari 62,5 ppm menjadi 24,2 ppm, untuk sampel garam krosok pada penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,6 mL konsentrasi impuritas Mg^{2+} sebesar 7,26 ppm hal ini menunjukkan bahwa konsentrasi Mg^{2+} telah mencapai spesifikasi baku mutu umpan electrolyzer. Sedangkan untuk sampel garam bledug kuwu konsentrasi impuritas Mg^{2+} pada penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,6 mL yaitu 10,54 ppm. Konsentrasi impuritas terendah dicapai pada penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2,4 mL sebesar 4,4 ppm untuk garam krosok dan 6,86 ppm untuk garam bledug kuwu, begitu pula pada penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 3,2 mL dan 4,0 mL menghasilkan konsentrasi impuritas Mg^{2+} yang rendah dan memenuhi spesifikasi baku mutu umpan electrolyzer.

Seperti telah dikemukakan sebelumnya bahwa spesifikasi larutan garam sebagai umpan electrolyzer untuk $\text{Ca}^{2+} \leq 12$ ppm dan Mg^{2+} adalah ≤ 12 ppm dengan konsentrasi larutan NaCl 300 ± 20 gram/liter, dan hasil penelitian menunjukkan bahwa setelah dilakukan pemurnian larutan garam konsentrasi Ca^{2+} dan Mg^{2+} pada sampel garam telah memenuhi spesifikasi larutan garam sebagai umpan electrolyzer.

4. Kesimpulan

Hasil penelitian menunjukkan bahwa pemurnian dengan metode penambahan gas HCl menghasilkan kadar NaCl lebih besar yaitu 99,52% (garam krosok) dan 99,25% (garam bledug kuwu) sedangkan metode penguapan 98,53% (garam krosok) dan 98,70% (garam bledug kuwu). Konsentrasi impuritas Ca^{2+} dan Mg^{2+} paling rendah diperoleh pada penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 3,2 ml yaitu sebesar 8,6 ppm (garam krosok) dan 9,04 ppm

Ca²⁺ (garam bledug kuwu). Konsentrasi Mg²⁺ yaitu 5,6 ppm (garam krosok) dan 7,36 ppm (garam bledug kuwu).

5. Daftar Pustaka

- [1] Z. N. Skvortsova, I. V. Kas'yanova, E. V. Porodenko, V. Yu. Traskine, Recrystallization creep of sodium chloride in solutions with different compositions. 1. The effect of additives of inorganic salts, *Colloid Journal*, 70, 5, (2008) 621-625
<http://dx.doi.org/10.1134/s1061933x08050128>
- [2] Teresita C Frianeza-Kullberg, Purification of brines with hydrous metal oxide ion exchangers, in, Google Patents, 1989.
- [3] Leon Ninane, Cédric Humblot, Pascal Gerard, Method for producing sodium chloride crystals, in, Google Patents, 2004.