

Pemurnian Garam NaCl melalui Metode Rekrystalisasi Garam Krosok dengan Penambahan Na₂CO₃, NaOH dan Polialuminium Klorida untuk Penghilangan Pengotor Ca²⁺ dan Mg²⁺

Akustika Gemati^a, Gunawan^{a*}, Khabibi^a

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

* Corresponding author: gunawan@live.undip.ac.id

| Article Info | Abstract |
|---|--|
| <p>Keywords: Raw Salt, Purifying Salt, NaCl, Na₂CO₃, NaOH, PAC</p> | <p>The research of NaCl salt purification through recrystallization method of raw salt with the addition of Na₂CO₃, NaOH and polyaluminium chloride for removal of Ca²⁺ and Mg²⁺ impurities. The purpose of this research is to determine the effect of the addition of Na₂CO₃ and NaOH on the concentration of Mg²⁺ and Ca²⁺ in raw salt as well as to examine the effectiveness of the addition of polyaluminium chloride (PAC) flocculants in the precipitation reaction of CaCO₃ and Mg(OH)₂ with a modified spray recrystallization method. This research was carried out by adding impurities binder of Na₂CO₃ and NaOH and flocculants PAC to precipitate the Mg²⁺ and Ca²⁺ ion impurities in the salt, then recrystallization was done with a modified model of spray to get a crystal of purer NaCl. The result was obtained for NaCl of 98.53%, Ca²⁺ and Mg²⁺ were obtained 0.0600% and 0.0288% for the latter with addition of 20% w Na₂CO₃, NaOH 0.1 N and 10 ppm PAC of 3 mL. The results meet standard of Indonesian industry (SII).</p> |
| <p>Kata Kunci: Garam Krosok, Pemurnian Garam, NaCl, Na₂CO₃, NaOH, PAC</p> | <p>Abstrak</p> <p>Telah dilakukan penelitian tentang pemurnian garam NaCl melalui metode rekrystalisasi garam krosok dengan penambahan Na₂CO₃, NaOH dan polialuminium klorida untuk penghilangan pengotor Ca²⁺ dan Mg²⁺. Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan pengaruh penambahan Na₂CO₃ dan NaOH terhadap konsentrasi kadar Mg²⁺ dan Ca²⁺ pada garam krosok serta untuk mengetahui efektivitas penambahan flokulan polialuminium klorida (PAC) dalam reaksi pengendapan CaCO₃ dan Mg(OH)₂ dengan metode rekrystalisasi modifikasi <i>spray</i>. Metode yang dilakukan pada penelitian ini dengan cara menambahkan bahan pengikat pengotor yang harganya lebih murah seperti Na₂CO₃ dan NaOH serta flokulan PAC yang dapat mengendapkan ion pengotor pada garam yaitu ion Ca²⁺ dan Mg²⁺ kemudian dilakukan rekrystalisasi dengan modifikasi model <i>spray</i> untuk mendapatkan kristal NaCl yang lebih murni dengan lahan yang tidak begitu luas dan rekrystalisasi meja kristalisasi penguapan. Hasil pemurnian garam krosok diperoleh kadar NaCl 98,53%, Ca²⁺ 0,0600%, dan Mg²⁺ 0,0288% dengan penambahan Na₂CO₃ 20% w, NaOH 0,1 N dan PAC 10 ppm sebanyak 3 mL, yang telah sesuai standar industri Indonesia (SII).</p> |

1. Pendahuluan

Garam NaCl merupakan unsur esensial bagi kehidupan manusia. Garam memiliki banyak kegunaan dalam industri, pertanian, pengolahan makanan, serta

digunakan dalam produksi obat-obatan dan bahan kimia lainnya. Kualitas garam produksi petani garam di Indonesia rata-rata masih rendah dan belum semua produksi garam di Indonesia memenuhi SII, sehingga untuk memenuhi kebutuhan dalam negeri khususnya

garam industri, Indonesia masih harus mengimpor garam.

Garam NaCl merupakan komoditas utama yang dibutuhkan sebagai bahan baku dalam industri klor alkali untuk menghasilkan klor (Cl_2), dan larutan kaustik (natrium hidroksida (NaOH) dan kalium hidroksida (KOH)), yang diproduksi dengan cara elektrolisis maupun dekomposisi larutan garam, saat ini 95% industri dari produksi klor dunia menggunakan metode elektrolisis larutan garam. Larutan garam yang diumpangkan ke electrolyzer harus mempunyai kemurnian yang tinggi, karena pengotor seperti Ca^{2+} dan Mg^{2+} yang sering terdapat dalam garam laut akan merusak membran penyebrangan ion. Banyaknya kadar pengotor dalam garam dapat menyebabkan gangguan penyebrangan ion Na^+ pada sel membran [1]. Baku mutu garam yang diumpangkan ke electrolyzer sesuai SII adalah NaCl 98,5, Ca^{2+} 0,1 dan Mg^{2+} 0,06%.

Rahman *dkk.* [2] mengatakan bahwa pengotor pada garam dapat dihilangkan dengan penambahan NaOH yang dapat mengubah MgCl_2 dan MgBr_2 menjadi Mg(OH)_2 yang mengendap. Penambahan natrium karbonat mengubah CaCl_2 menjadi endapan CaCO_3 . Menurut Mishra *dkk.* [3], Ca^{2+} dapat dihilangkan dari air garam melalui proses kristalisasi bertingkat yaitu fraksi utama CaCO_3 dan CaSO_4 diendapkan dari larutan garam.

Lesdantina [4] telah melakukan penelitian pemurnian larutan garam (brine) dengan penambahan natrium karbonat dan polialuminium klorida (PAC), ion Ca^{2+} diendapkan sebagai CaCO_3 dan polialuminium klorida berperan sebagai flokulan yang dapat meningkatkan kemurnian garam dari pengotornya. Menurut Zouboulis dan Tzoupanos [5] polialuminium klorida (PAC) merupakan salah satu flokulan yang paling efektif dalam proses pemurnian air, karena dapat meningkatkan pertumbuhan ukuran flok dan mempercepat proses agregasi partikel. Kirchner dan Fisher [6] mengatakan bahwa kristal garam dapat dihasilkan dengan cara menguapkan sejumlah air laut dalam kolam terbuka dengan bantuan sinar matahari.

2. Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah garam krosok dari Kabupaten Rembang Jawa Tengah, NaCl (proanalisis, Merck), Akuades, Na_2CO_3 (proanalisis, Merck), NaOH (proanalisis, Merck), Polialuminium klorida (PAC) teknis, HCl (proanalisis, Merck), Indikator K_2CrO_4 20%, AgNO_3 (proanalisis, Merck). Beker glass, Erlenmeyer, Pengaduk, Timbangan digital OHAUS, Pemanas *stirrer*, Corong, Kertas saring jenis MN, Spektrofotometer Serapan Atom (PE 3110), Buret, Pipet tetes.

Prosedur Penelitian:

Sebanyak 310 gram garam krosok dilarutkan ke dalam akuades dengan pemanasan pada suhu 70°C sehingga diperoleh konsentrasi sodium klorida 310g/L. Satu liter larutan garam krosok tersebut dibagi menjadi lima bagian masing-masing berisi 200 mL larutan

garam krosok sebagai parameter tetap, kemudian ditambahkan Na_2CO_3 20 %w dengan variasi volume 0,5 mL; 1,0 mL; 1,5 mL; 2,0 mL; 2,5 mL lalu diaduk dengan kecepatan dan waktu yang konstan yaitu 60 rpm selama 1 menit. Kemudian larutan garam diendapkan selama 45 menit. Pemisahan endapan dilakukan dengan penyaringan yang menggunakan kertas saring MN. Untuk mengendapkan Mg^{2+} , larutan garam hasil penyaringan diatur pada pH 10 dengan menambahkan NaOH 0,1 N sambil diaduk dengan kecepatan dan waktu yang konstan seperti saat penambahan Na_2CO_3 . Kemudian Larutan diendapkan selama 6 jam lalu endapan yang terbentuk disaring dengan menggunakan kertas saring jenis MN. Percobaan yang sama diulangi dengan penambahan flokulan Polyaluminiumchloride (PAC) dengan konsentrasi 10 ppm sebanyak 3 mL. Larutan garam yang dihasilkan disempatkan pada media panas yakni berupa keramik yang dipanaskan sekitar pada suhu 40 °C dengan menggunakan panas matahari hingga diperoleh kristal garam murni. Selanjutnya dilakukan analisis kadar air sebanyak ± 3 gram kristal garam murni ditimbang dan ditempatkan dalam cawan. Kemudian kristal garam dikeringkan dalam oven pada suhu 100 ± 5 °C selama 2 jam. Setelah dikeringkan kristal garam kering disimpan dalam desikator selama 30 menit. Kemudian ditimbang berat garam kering. Pengulangan pengeringan dalam oven sampai diperoleh berat sampel yang stabil. Selanjutnya dilakukan analisa kembali terhadap konsentrasi Ca^{2+} dan Mg^{2+} yang tersisa dalam garam murni tersebut dengan penimbangan Sebanyak 0,4 gram garam murni yang kering dilarutkan dengan akuades sampai 50 mL lalu larutan garam ditentukan kadar ion Ca^{2+} dan Mg^{2+} dengan menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom PE3110. Untuk analisis kadar NaCl dianalisis dengan metode Mohr, dimana hasil garam yang telah dimurnikan ditimbang sebanyak 0,025 gram dalam botol timbang kemudian dilarutkan dengan akuades hingga volume 10 mL sambil dikocok-kocok dan diperiksa pH larutan tersebut. Bila pH terlalu asam ditambahkan larutan NaOH 0,1 M tetes demi tetes sampai netral, bila pH terlalu basa ditambahkan larutan HCl 0,1 M tetes demi tetes sampai netral, lalu ditambahkan 1 mL indikator K_2CrO_4 25%. Kemudian larutan garam dititrasi dengan larutan AgNO_3 0,01 M sampai warna merah coklat dan dihitung kadarnya.

3. Hasil dan Pembahasan

Penentuan Kadar Air

Penentuan kadar air dilakukan untuk mengetahui besarnya kadar air yang terdapat dalam garam krosok. Dari hasil penelitian diketahui kadar air dalam sampel garam krosok sebelum pemurnian 6,98 %. Setelah dilakukan pemurnian terhadap sampel garam krosok didapatkan hasil seperti yang disajikan dalam tabel 1.

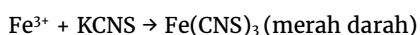
Tabel 1 Kadar air pada sampel setelah pemurnian hasil rekristalisasi:

| No. | Volume Na ₂ CO ₃ 20 %w (mL) tiap 200 mL larutan garam krosok | Kadar Air (%W) | |
|-----|--|----------------|---------|
| | | PAC | Non PAC |
| 1. | 0.5 | 5,46 | 4,39 |
| 2. | 1.0 | 3,34 | 5,4 |
| 3. | 1.5 | 4,79 | 5,3 |
| 4. | 2.0 | 2,09 | 4,64 |
| 5. | 2.5 | 4,62 | 4,44 |

Pengujian Ion Fe³⁺ Secara Kualitatif

Pada karakterisasi ini ion Fe³⁺ dilakukan secara kualitatif karena tidak semua garam krosok mengandung Fe³⁺ yang berasal dari pompa saluran air laut yang menghubungkan air laut ke kolam-kolam kristalisasi.

Uji ion Fe³⁺ dilakukan dengan penambahan larutan KCNS terhadap sampel larutan garam krosok. Apabila uji positif maka akan menimbulkan warna merah darah pada larutan sesuai dengan reaksi [7]:



Identifikasi awal secara kualitatif untuk ion Fe³⁺ diperoleh hasil negatif karena tidak adanya larutan berwarna merah darah. Hal ini berarti garam krosok sudah memenuhi syarat yaitu tidak adanya kadungan besi dalam garam yang digunakan untuk industri.

Penentuan Kadar NaCl dan Pengotornya

Penentuan kadar NaCl sebelum dilakukan pemurnian bertujuan untuk mengetahui kadar NaCl awal dari sampel garam tersebut. Dari hasil penelitian dapat diketahui kadar NaCl awal dari sampel garam sebelum dilakukan pemurnian yaitu 87,80%.

Garam selain mengandung NaCl juga mengandung ion-ion pengotor, antara lain Fe³⁺, Ca²⁺, dan Mg²⁺. Identifikasi terhadap ion-ion ini guna memastikan adanya pengurangan ion-ion tersebut. Identifikasi ion Fe³⁺ dilakukan secara kualitatif dan menunjukkan hasil negatif, sedangkan ion Ca²⁺ dan Mg²⁺ dilakukan secara kuantitatif menggunakan spektrofotometer serapan atom (AAS PE-3110) dan menunjukkan hasil positif untuk ion Ca²⁺ dan Mg²⁺.

Penambahan Bahan Pengikat Pengotor

Proses penambahan bahan pengikat pengotor bertujuan untuk menghilangkan kotoran yang bercampur dengan garam krosok, baik yang larut maupun yang tidak larut dalam air serta agar kadar NaCl dalam garam krosok memenuhi baku mutu SII yaitu kadar NaCl minimal 98,5%. Untuk memisahkan pengotor yang tidak larut dalam air dilakukan penyaringan menggunakan kertas saring. Sedangkan pengotor yang masih larut merupakan pengotor yang berupa ion. Kation paling banyak yang terdapat dalam garam krosok adalah Ca²⁺ dan Mg²⁺. Pengotor yang berupa ion dapat dipisahkan dengan cara pendedahan

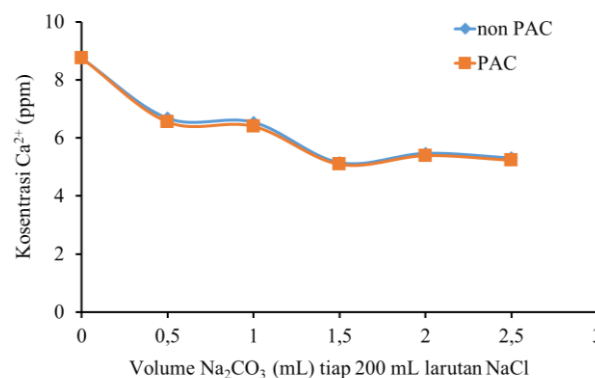
yaitu dengan menambahkan koagulan Na₂CO₃ dan NaOH yang kemudian ion Ca²⁺ dan Mg²⁺ akan membentuk agregat lalu mengendap sebagai endapan CaCO₃, MgCO₃ dan Mg(OH)₂.

Penelitian ini dilakukan dengan menambahkan Na₂CO₃ 20 %w dalam larutan NaCl, dimana volumenya dibuat bervariasi. Setelah dilakukan penambahan Na₂CO₃ larutan dibiarkan bereaksi selama 45 menit agar terbentuk endapan CaCO₃ dan MgCO₃, kemudian ditambahkan NaOH pada pH 10 dan larutan dibiarkan bereaksi selama 6 jam. Penambahan Na₂CO₃ 20 %w bertujuan untuk menghilangkan pengotor Ca²⁺ sebagai CaCO₃ dan Mg²⁺ sebagai MgCO₃, dengan menambahkan NaOH pada pH 10 juga dapat meningkatkan penghilangan pengotor Mg²⁺ membentuk endapan Mg(OH)₂. Hasil penelitian pada proses pemurnian garam krosok untuk berbagai variasi penambahan volume Na₂CO₃ 20 %w tiap 200 mL larutan garam krosok ditunjukkan dalam tabel 2.

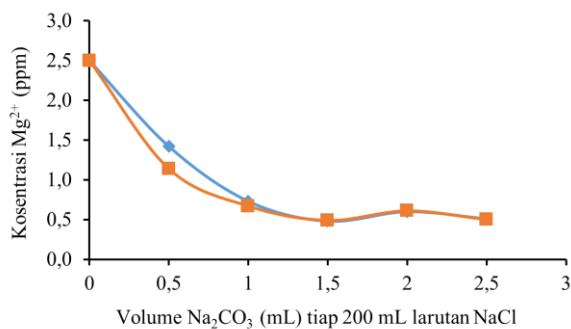
Tabel 2 Kadar pengotor sisa Ca²⁺ dan Mg²⁺ pada berbagai variasi penambahan volume Na₂CO₃ 20%w setelah pemurnian garam

| Volume Na ₂ CO ₃ 20 %w (mL) tiap 200 mL larutan garam krosok | non PAC | | dengan PAC 10 ppm | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | % w Ca ²⁺ | % w Mg ²⁺ | % w Ca ²⁺ | % w Mg ²⁺ |
| 0,5 | 0,0810 | 0,0861 | 0,0796 | 0,0693 |
| 1,0 | 0,0782 | 0,0436 | 0,0770 | 0,0403 |
| 1,5 | 0,0620 | 0,0289 | 0,0600 | 0,0288 |
| 2,0 | 0,0658 | 0,0361 | 0,0652 | 0,0369 |
| 2,5 | 0,0651 | 0,0313 | 0,0650 | 0,0311 |
| 1,5 (meja kristalisasi) | - | - | 0,0630 | 0,0346 |

Pengaruh penambahan Na₂CO₃ 20 %w ke dalam larutan garam krosok dapat ditunjukkan pada gambar 1 dan gambar 2.



Gambar 1. Hubungan konsentrasi Ca²⁺ terhadap penambahan Na₂CO₃ 20%w



Gambar 2. Hubungan konsentrasi Mg²⁺ terhadap penambahan Na₂CO₃ 20 %w dan NaOH 0,1 M. Pada kondisi awal, yaitu ketika larutan garam krosok belum ditambahkan Na₂CO₃ 20 %w kadar Ca²⁺ dalam larutan garam krosok tersebut 0,11% w dan kadar Mg²⁺ dalam larutan garam krosok tersebut 0,15% w.

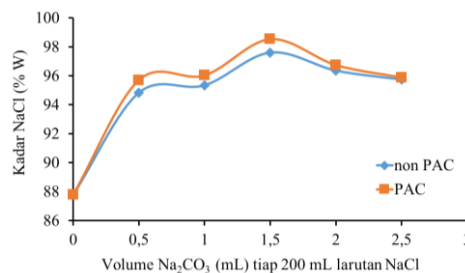
Pada gambar 1 dapat dilihat bahwa dengan penambahan Na₂CO₃ 20 %w sebanyak 0,5 mL, kadar Ca²⁺ dalam larutan garam krosok mengalami penurunan secara signifikan hingga diperoleh kadar Ca²⁺ sebesar 0,081% w dan 0,0796% w untuk larutan yang disertai penambahan PAC. Begitu pula terhadap kadar Mg²⁺ dalam larutan garam krosok mengalami penurunan secara signifikan hingga diperoleh kadar Mg²⁺ sebesar 0,0861% w dan 0,0693% w untuk larutan yang disertai penambahan PAC.

Akan tetapi kadar NaCl pada penambahan 0,5 mL Na₂CO₃ 20 %w belum memenuhi SII yaitu % NaCl ≥ 98,5 %. Kondisi tersebut baru dapat dicapai pada saat dilakukan penambahan Na₂CO₃ 20 %w sebesar 1,5 mL, dimana kadar NaCl sebesar 98,53% untuk larutan yang disertai penambahan PAC.

Penambahan flokulan (PAC)

Dalam penelitian ini, flokulan ditambahkan dalam larutan garam krosok setelah penambahan Na₂CO₃ 20 %w dan pengadukan selama 1 menit. Flokulan yang digunakan adalah PAC (Poli Aluminium Klorida) dengan kadar 10 ppm.

Penambahan flokulan tidak mempengaruhi penurunan konsentrasi ion Ca²⁺ dan Mg²⁺, seperti terlihat pada gambar 1 dan 2. Penambahan flokulan juga tidak mempengaruhi kenaikan kadar NaCl dalam garam yang telah dimurnikan, hal ini dilihat pada gambar 3 bahwa pengaruh penambahan flokulan ke dalam larutan garam krosok pada proses pemurnian larutan garam hanya menaikkan kadar NaCl <1 %. Hal ini dikarenakan flokulan PAC tidak berinteraksi terhadap ion Ca²⁺ dan Mg²⁺ tetapi hanya menggumpalkan koloid-koloid yang menyebabkan kekeruhan pada larutan garam. Gambar 3 Hubungan kadar NaCl terhadap penambahan Na₂CO₃ 20 %w dan NaOH 0,1 M



Gambar 3 Hubungan kadar NaCl terhadap penambahan Na₂CO₃ 20 %w dan NaOH 0,1 M

Pada gambar 3 dapat dilihat bahwa dengan penambahan Na₂CO₃ 20 %w disertai penambahan PAC kadar NaCl tidak mengalami kenaikan yang berarti. Penambahan Na₂CO₃ 20 %w disertai penambahan PAC tidak efektif untuk meningkatkan kadar NaCl pada proses pemurnian garam krosok, sehingga tidak perlu ditambahkan PAC.

4. Kesimpulan

Pemurnian garam krosok sangat dipengaruhi oleh banyaknya Na₂CO₃ 20% w yang digunakan untuk mengendapkan Ca²⁺. Kadar NaCl maksimal diperoleh pada penambahan 1,5 mL Na₂CO₃ 20% w yaitu 98,62%. Kadar Ca²⁺ dan Mg²⁺ yang paling kecil diperoleh dengan penambahan 1,5 mL Na₂CO₃ 20 %w yaitu Ca²⁺ dan Mg²⁺ masing-masing sebesar 0,0620% w dan 0,0289% w, kadar Ca²⁺ dan Mg²⁺ untuk larutan yang disertai penambahan PAC masing-masing 0,0600% w dan 0,0288% w. Penambahan flokulan tidak mempengaruhi penurunan kadar Ca²⁺ dan Mg²⁺. Pada penambahan 0,5 mL Na₂CO₃ 20 %w/200 mL larutan garam krosok tanpa flokulan, kadar Ca²⁺ dan Mg²⁺ sisa masing-masing adalah 0,0620% w dan 0,0289% w sedangkan dengan penambahan flokulan kadarnya turun menjadi 0,0600% w dan 0,0288% w.

5. Daftar Pustaka

- [1] Vladimir M Sedivy, Environmental balance of salt production speaks in favour of solar saltworks, *Global NEST Journal*, 11, 1, (2009) 41-48
- [2] A Rahman, A Islam, MA Farrukh, An improved method for the preparation of analytical grade sodium chloride from Khewra rock salt, *World Appl. Sci. J*, 8, 1, (2010) 61-65
- [3] S Mishra, PK Ghosh, MR Gandhi, AM Bhatt, SA Chauhan, Removal of Ca 2 impurities from brine by marine cyanobacteria from Gujarat coast of India for the production of Industrial grade salt, (2010)
- [4] Dina Lesdantina, Pemurnian Nacl Dengan Menggunakan Natrium Karbonat, Departemen Kimia, Universitas Diponegoro, Semarang
- [5] A. I. Zouboulis, N. Tzoupanos, Alternative cost-effective preparation method of polyaluminium chloride (PAC) coagulant agent: Characterization and comparative application for water/wastewater treatment, *Desalination*, 250, 1, (2010) 339-344 <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.053>

- [6] Alan W Kirchner, Alan Fisher, Process for producing low sodium sea salt from seawater, in, Google Patents, 2009.
- [7] G. Svehla, Vogel - Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro, edisi 5 ed., L. Setiono, H. Pudjaatmaka, PT. Kalman Media Pusaka, Jakarta, 1985.