

PEMBUATAN KRISTAL EPSOMITE DARI AIR TUA

Agung Rasmito¹, Nyoman Puspa Asri², Judjono Suwarno¹

¹Jurusan Teknik Kimia, Fak. Teknologi Industri, Institut Teknologi Adhi Tama Surabaya

Jl. Arief Rachman Hakim 100, Surabaya, 60117, Telp. 031-5945043

²Jurusan Teknik Kimia, Fak. Teknik, Universitas WR Supratman

Jl. Arief Rachman Hakim 14, Surabaya, 60117, Telp. 031-5923815

Abstrak

Air tua atau bittern adalah air sisa penguapan air laut dengan sinar matahari untuk pe-ngendapan garam yang selama ini dibuang . Didalamnya terkandung magnesium sekitar 4-5%, sebagai garam sulfat dan garam klorida. Kegunaan magnesium sulfat (Kirk & Othmer) a.l untuk pupuk tanaman, suplemen makanan ternak, obat, campuran pewarnaan tekstil, coagulating agent dlm industri karet dan tekstil. suplemen minuman isotonik pencegah stroke dan sakit jantung. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan metode proses pengolahan air tua menjadi kristal epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) dengan proses kimia-fisika secara konseptual dan berkesinambungan. Prosesnya sebagai berikut, bittern dinetralkan dengan NaOH dan $Ca(OH)_2$. Diharapkan Mg di dalam bittern akan mengendap berupa $Mg(OH)_2$. Kemudian disaring, filtrat disimpan sedangkan endapan dicuci dengan air laut dilanjutkan dengan air tawar untuk menghilangkan NaCl yang terperangkap dalam endapan. Setelah bebas dari NaCl endapan $Mg(OH)_2$ di reaksikan dengan H_2SO_4 dengan konsentrasi sebagai variabel percobaan.. Didapat larutan $MgSO_4$ dengan konsentrasi tertentu. Untuk mengkristalkan $MgSO_4$ sebagai kristal $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ konsentrasi $MgSO_4$ didalam larutan harus diatur antara 31 sampai 34 % w/w dengan menguapkan sebagian air. Kesimpulan dari penelitian ini diperoleh persamaan laju reaksi antara bittern dengan NaOH dan $Ca(OH)_2$ sebesar $0,007828 C_{Mg} \text{ mol/liter} \cdot \text{menit}$. Pencucian endapan harus dilakukan dengan air laut dan air tawar. Proses kristalisasi epsomite yang baik dapat dilaksanakan pada larutan $MgSO_4$ dengan fraksi berat 0,4 sampai 0,5.

Kata kunci: air tua; kristal epsomit; pembuatan

1. Pendahuluan

Bittern adalah larutan sisa penguapan air laut dari proses pembuatan garam yang biasanya tidak dimanfaatkan dan dibuang kembali ke laut dalam jumlah yang relatif banyak. Padahal didalam bittern (28,5-30 °Be) ini masih terkandung Magnesium sekitar 4–5% w/v. Data kandungan mineral/senyawa makro dalam air tua pada 29 s/d 30,5 °Be dapat dilihat pada **Tabel 1** dan **Tabel 2**. (Judjono, 2001). Ketersediaan bittern cukup melimpah (Judjono dkk, 2002).

Tabel 1. Konsentrasi bahan/senyawa makro didalam air tua pada densiti 29 s/d 30,5 °Be

No.	° Be	Konsentrasi, g/lt			
		29	29,5	30	30,5
	Senyawa/bahan				
1	MgSO ₄	61,5	56,0	68,5	75,5
2.	NaCl	152,9	167,8	144,8	136,7
3.	MgCl ₂	128,0	115,7	137,7	147,5
4.	KCl	23,3	21,0	25,2	27,2

Tabel 2. Konsentrasi mineral makro didalam air tua pada densiti 29 s/d 30,5 °Be

No.	° Be	Konsentrasi, g/lt			
		29	29,5	30	30,5
	Mineral Makro				
1	Mg	40,8	45,05	48,9	52,8
2.	K	11,0	12,2	13,2	14,2
3.	Na	66,0	60,1	56,9	53,7
4.	Cl	198,0	199,2	202,5	205,8
5.	SO ₄	44,7	49,1	54,6	60,2

Penelitian pembuatan kristal epsomite secara kualitatif skala laboratorium dari bittern telah dilakukan oleh (Judjono dan Roesyadi, 2000) menghasilkan kristal $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ tercampur sedikit kristal $MgSO_4 \cdot H_2O$. Data kinetika reaksi pengendapan dan reaksi pembentukan $MgSO_4$ belum didapatkan. Data ini sangat diperlukan untuk perancangan bejana reaksi. Dari buku ensiklopedi Kirk & Othmer didapatkan bahwa Epsomite dapat digunakan sebagai : pupuk tanaman, suplemen makanan ternak, obat, campuran pewarnaan tekstil, coagulating agent dlm industri karet dan tekstil. Dari internet www.mgwater.com Epsomite dapat digunakan sebagai suplemen minuman isotonik pencegah stroke, sakit jantung dan kecantikan. Dapat disimpulkan bahwa ada ketersediaan bahan baku, ada kebutuhan dan adanya data kualitatif tentang pembuatan kristal epsomite. Oleh karena itu, menurut penyusun, penelitian pembuatan kristal epsomite dalam rangka mendapatkan data kinetika reaksi dan data kristalisasi perlu dilaksanakan.

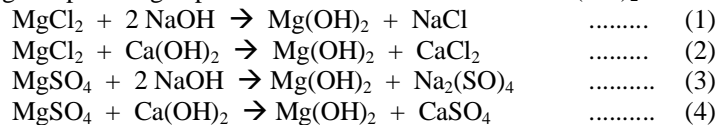
Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan metode proses pembuatan kristal epsomite dari bittern, mendapatkan data kinetika reaksi.

Kirk Othmer (1995) menyatakan bahwa : kristal $MgSO_4$ tidak mungkin didapatkan dari kristalisasi larutan $MgSO_4$, hasil selalu ada air kristalnya. Garam epsom ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) dibuat dari pelarutan magnesium oksid, magnesium hidroksid atau magnesium karbonat dengan asam sulfat, dilanjutkan dengan kristalisasi.

Perkiraan secara teoritis, proses pembuatan kristal epsomite dari bittern akan dilaksanakan dalam beberapa tahap yaitu tahap pengendapan $Mg(OH)_2$, tahap pencucian endapan, tahap pengubahan $Mg(OH)_2$ menjadi larutan $MgSO_4$, dan tahap kristalisasi.

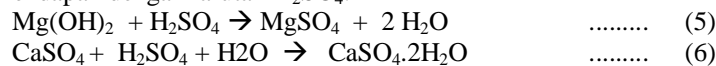
Didalam air tua terkandung senyawa makro $MgSO_4$, $NaCl$, $MgCl_2$, dan KCl .

Reaksi tahap pengendapan dengan penambahan larutan $NaOH$ atau $Ca(OH)_2$ kedalam bittern :



Apabila reaksi pengendapan dilaksanakan dengan larutan $NaOH$, maka didalam hasil reaksi akan berisi : endapan $Mg(OH)_2$, H_2O , $NaCl$, Na_2SO_4 , dan KCl . Apabila endapan dipisahkan maka didalam filtrate akan berisi H_2O , $NaCl$, Na_2SO_4 , dan KCl . Apabila reaksi pengendapan dilaksanakan dengan larutan $Ca(OH)_2$, maka didalam hasil reaksi akan berisi : endapan $Mg(OH)_2$, endapan $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, H_2O , $NaCl$, $CaCl_2$, dan KCl . Apabila endapan dipisahkan maka didalam filtrate akan berisi H_2O , $NaCl$, $CaCl_2$, dan KCl .

Reaksi pengubahan endapan $Mg(OH)_2$ menjadi $MgSO_4$ atau endapan $Mg(OH)_2$ tercampur $CaSO_4$, dengan cara mereaksikan endapan dengan larutan H_2SO_4 .



Setelah didapat larutan $MgSO_4$ yang bersuhu sekitar $80^\circ C$, dilakukanlah proses kristalisasi, dengan cara mendinginkan larutan, mengacu pada grafik diagram fase system $MgSO_4 - H_2O$ (Mc Cabe, 1956). Didalam grafik tersebut dapat dilihat bahwa daerah epsomite + larutan terletak di antara harga konsentrasi 0,275 s/d 0,48 dan diantara suhu $80^\circ F$ dan $120^\circ F$.

Hasil penelitian dari peneliti terdahulu

BPPI Semarang, 1983, meneliti tentang pengambilan magnesium dari washing brine refining garam rakyat dengan cara mengubahnya menjadi $Mg(OH)_2$. Peneliti ini mendapatkan bahwa hampir semua magnesium didalam air-pencucian-garam (washing brine refining garam rakyat) dapat terambil sebagai $Mg(OH)_2$.

U.V.Chitnis dkk, 1993 menyatakan bahwa pengambilan kembali (**recovery**) garam-garam sodium chloride, magnesium sulfat, magnesium chloride, dan potasium chloride dalam bentuk murni dengan cara penguapan bittern (**sea bittern**) sulit dilaksanakan karena adanya tumpang tindih daerah kelarutannya (**due to overlapping of their mutual solubilities**). Bittern pada $29,5^\circ Be$ (SG 1,255) mengandung 6% magnesium sulfat. Bittern tersebut jenuh terhadap sodium chlorida saja. Pada penguapan selanjutnya akan didapat sodium chlorida sebagai crude salt yang mengandung impuriti (pengotor) garam-garam magnesium sampai titik kejenuhan magnesium sulfat dicapai. Pada bulan bulan musim panas (**summer month**) pengambilan kembali **crude salt** dapat dilanjutkan sampai $35,1^\circ Be$, ketika bittern mencapai konsentrasi magnesium sulfat 12 %. Suhu sekitar dalam kurun waktu tetap berada diatas $25^\circ C$ sepanjang siang dan malam hari. Kelarutan magnesium sulfat menurun dengan penurunan suhu dan kristalnya keluar pada konsentrasi yang lebih rendah. Percobaan-percobaan dilapangan dilaksanakan dalam kurun waktu bulan Maret (bulan musim panas di India). Namun ada keistimewaan yaitu penurunan suhu sampai $10^\circ C$ sehingga terjadi pengkristalan Magnesium Sulfat pada $32,5^\circ Be$ (S.G. 1,289), ketika konsentrasinya 10%. Ini berpengaruh pada kualitas **crude salt** karena tercampur magnesium sulfat yang mengkristal. Sisa bittern akan memberikan hasil berupa **'sels mixtes'** suatu campuran sodium chlorida dengan magnesium sulfat (kandungan magnesium sulfatnya lebih rendah). Bittern yang digunakan untuk rekaveri (**recovery**) **'sels mixtes'** mengandung sekitar 12 % magnesium sulfat. Apabila suhu menurun sampai $10^\circ C$ akan lebih banyak magnesium sulfat yang mengkristal, sehingga kandungannya didalam bittern tinggal 8%. Apabila bittern tersebut digunakan untuk rekaveri produk lainnya,

misalnya mixed salt yang mengandung potasium chlorida, maka kandungan magnesium sulfatnya akan lebih menurun lagi dan produknya menjadi tidak cocok untuk pengubahannya menjadi Syngenite dan Schoenite. Dari makalah ini didapat juga senyawa-senyawa kimia yang mengandung magnesium, antara lain Epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), Kainite ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$), Kieserite ($MgSO_4 \cdot H_2O$), Carnallite ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), Bischoffite ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), Syngenite ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$), dan Schoenite ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$). Didalam makalahnya peneliti tersebut diatas menyer takan pula gambar diagram fase untuk sistem Na^+ , Mg^{++} , Cl^- , SO_4^{--} dan H_2O dan untuk sistem Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Cl^- , SO_4^{--} dan H_2O (gambar 1a dan 1b). Disamping itu mereka juga menyertakan tabel komposisi brine dan bittern pada berbagai densiti antara $25,5^\circ$ dan $38,5^\circ$ Be (Tabel-3.) pada suhu $30^\circ C$.

Saraswati dkk, 1998, meneliti pengambilan magnesium dari air-pencucian-garam dengan cara mereaksikannya dengan larutan NaOH dan $Ca(OH)_2$. Peneliti ini mendapatkan bahwa larutan NaOH lebih baik dari pada larutan $Ca(OH)_2$, karena dengan $Ca(OH)_2$ endapan $Mg(OH)_2$ yang didapat tercampur dengan $Ca(OH)_2$, sehingga perlu ada proses pemisahan. Magnesium yang dapat terambil dari air-pencucian-garam sekitar 90%.

Judjono , 2001, meneliti pemekatan bittern secara laboratorium dan mendapatkan data tentang jumlah volume larutan bersama padatan sisa penguapan per satuan volume bittern untuk setiap tahap penguapan bittern dari $^\circ Be$ awal 29 dan 30 sampai 36. Disamping itu didapatkan pula hubungan antara komposisi makro mineral dan densiti bittern dalam selang densiti antara 29 dan $36^\circ Be$.

2. Bahan dan Metode

Persiapkan bahan dan alat untuk proses dan untuk analisa kimia yaitu menyediakan air tua untuk minimal 10 "run" percobaan, menyiapkan larutan NaOH 7% dan $Ca(OH)_2$ 7%, air laut dan air bersih untuk pencucian dalam tandon dari PVC atau plastik, lalu menyiapkan saringan vakum, ember ember plastik, menyiapkan alat analisa berupa buret, beakerglass, pipet serta larutan bahan kimia termasuk indikator untuk analisa Mg dan Cl. Mereaksikan 500 ml air tua masing masing dengan larutan NaOH 7 % dan $Ca(OH)_2$ didiamkan tanpa diaduk 1jam lalu diaduk dengan kecepatan pengadukan 300 rpm selama waktu yang berbeda (divariasi 1, 2, 3, 4 jam pengadukan). Pada saat selesai pengadukan sisa Mg dalam sistem reaksi dianalisa.

Pemisahan endapan $Mg(OH)_2$ dilaksanakan dengan saringan vakum. Pencucian endapan pertama dengan air laut, lalu dengan air bersih untuk menghilangkan kandungan NaCl. (kandungan NaCl didalam endapan selalu dipantau). Pembentukan larutan magnesium sulfat yaitu mereaksikan sejumlah tertentu endapan dengan larutan asam sulfat yang divariasi konsentrasinya untuk mendapatkan fraksi magnesium sulfat didalam larutan terletak pada kisaran antara 0,275 dan 0,48.

3. Hasil dan Pembahasan

Data hasil analisa konsentrasi ion Mg setiap saat kami tabelkan pada **Tabel.3**.

Tabel 3. Hasil analisa konsentrasi ion Mg setiap saat

waktu,t menit	$C_{Mg}, gmol/l$
0	0.435
20	0.36223
40	0.25502
60	0.152679
120	0.061812
180	0.01511
300	0.001511

Dari data pada **Tabel.3**, digunakan untuk mencari persamaan laju reaksi dengan:

Asumsi order reaksi adalah 1 (satu), persamaan laju reaksi-nya:

$$-r_A = dC_{Mg}/dt = k C_{Mg} \quad (1)$$

Pencarian laju reaksi secara integral :

Persamaan (1) diubah ubah menjadi persamaan (2), lalu di integral didapat persamaan (3) yang merupakan garis lurus.

$$(dC_{Mg}/C_{Mg}) = kdt \quad (2)$$

$$\ln(C_{Mg}/C_{Mgo}) = -kt \quad (3)$$

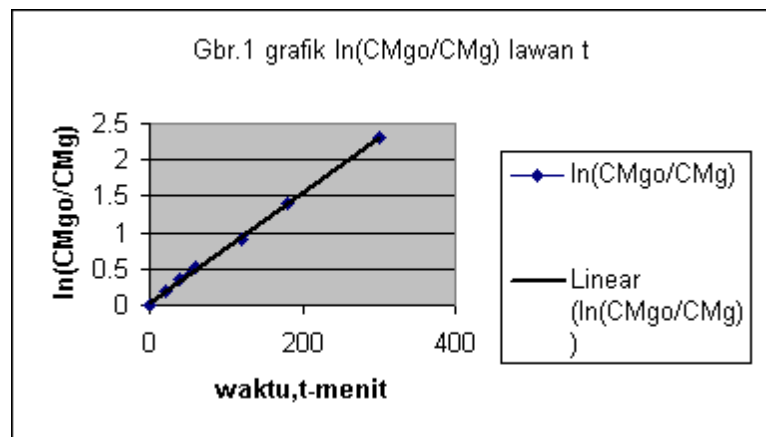
Akan dibuat grafik $\ln(C_{Mgo}/C_{Mg})$ lawan t. Data $\ln(C_{Mgo}/C_{Mg})$ dan t dipasang pada grafik.

Untuk itu data $\ln(C_{Mgo}/C_{Mg})$ setiap "run" dihitung dahulu. Hasil perhitungan ditabelkan seperti pada **Tabel. 4**.

Tabel.4. Hasil penghitungan $\ln(C_{MgO}/C_{MgO})$ untuk $k = 1.409/180 = 0.007828$

t	C_{Mg}	C_{MgO}/C_{Mg}	$\ln(C_{MgO}/C_{Mg})$
0	0.435	1	
20	0.36223	1.200894	0.183067
40	0.25502	1.705749	0.534004
60	0.152679	2.849115	1.047008
120	0.061812	7.037468	1.951249
180	0.015111	28.78698	3.359923
300	0.001511	287.8888	5.662574

t	$\ln(C_{MgO}/C_{Mg})$
0	0
20	0.1831
40	0.351
60	0.5131
120	0.9044
180	1.409
300	2.303



Gambar 1. Hubungan $\ln(C_{MgO}/C_{Mg})$ dengan t (menit)

Melihat gambar grafik yang didapat dari pemasangan data hasil percobaan reaksi, ternyata bahwa titik data dapat dilalui garis lurus sehingga pengandaian bahwa reaksinya ber-order satu adalah benar.

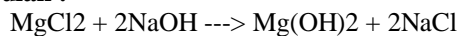
Menghitung konstante laju reaksi k

Dari grafik didapat bahwa $k = 1.409/180$ per menit = $0.007828 \text{ menit}^{-1}$

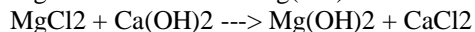
Kesimpulan : persamaan laju reaksi Bittern dengan NaOH adalah:

$$-r_{Mg} = 0.007828 C_{Mg}$$

Kesimpulan :



$$\Delta G_{298}^{\circ} = -58.988 \text{ kcal}$$



$$\Delta G_{298}^{\circ} = -357.67 \text{ kcal}$$

Didapatkan semua ΔG_{298}° negatif berarti semua reaksi berjalan spontan. Atau reaksinya berlangsung sangat cepat.

4. Kesimpulan

Dari kegiatan yang telah dilaksanakan dapat disimpulkan bahwa

1. Persamaan laju reaksi untuk reaksi antara bittern dengan larutan NaOH dan $Ca(OH)_2$ sudah diketahui, sehingga besarnya reaktor untuk kapasitas tertentu dapat dihitung. Persamaan laju reaksi $-r_{Mg} = 0.007828 C_{Mg} \text{ mol/ltr.menit}$.
2. Pencucian endapan harus dilaksanakan dengan air laut dan air tawar.
3. Kristalisasi epsomit yang baik dapat dilaksanakan pada larutan magnesium sulfat dengan fraksi berat magnesium sulfat terletak antara 0.40 dan 0,50.

Daftar Pustaka

1. APHA,AWWA, "Standard Method of Analysis of Water and Wastewater" 6th edition, (1986).
2. Badan Penelitian dan Pengembangan Industri,"Pengambilan Mg dari Washing Brine Refining Garam Rakyat", Laporan Penelitian BPPI Semarang, 1983.



SEMINAR REKAYASA KIMIA DAN PROSES 2010
ISSN : 1411-4216

3. Boutry, Francis , “A New Magnesium sulfate Production Plant at Salin de Giraud”, Seventh Simposium on Salt, Vol.1, 577-582, (1993)
4. Cheong Song Choi, and Ik Soo Kim, “Controlled Cooling Crystallization of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in the Ternary System $\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ”, Ind.Eng.Chem.Res., 30, 1588-1593, 1991.
5. Chitnis, U.V., and J.R. Sanghavi, “Operational Checks During Solar Evaporation of Sea Bittern”, Seventh Simposium on Salt, Vol.1, 583-587, (1993)
6. Gohil, S. J., V. P. Mohandas, and J. M. Joshi, “Chemicals from Inland Solid Bittern by the Cyclic Process”, Seventh Simposium on Salt, Vol.1, 593-598, (1993)
7. Hideki Tsuge, Yasushi Kotaki and Shizuo Asano, Reactive Crystalization of Magnesium Hydroxide Obtained from Sea Water, Seventh Symposium on Salt, Vol II, 219-223, (1993)
8. Judjono Suwarno, ”Hubungan Densiti Dengan Konsentrasi Senyawa Makro Didalam Proses Pemekatan Bittern”, Hasil Penelitian di Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS, tidak dipublikasi (2001).
9. Judjono Suwarno dan Nelson Sembiring, ” Konsentrasi Mineral Makro Didalam Air Tua Di Berbagai Ladang Garam di Kabupaten Sampang, Pamekasan, dan Sumenep. 2002
10. Judjono Suwarno dan Nelson Sembiring, ” Potensi magnesium didalam air tua dari garam rakyat di tiga Kabupaten (Sampang, Pamekasan dan Sumenep)” ITS-Balitbang JATIM 2003
11. Judjono Suwarno dan Nelson Sembiring, ”Studi Kelayakan Untuk Produksi Sari Air Laut” LPPM- ITS – Balitbang Prov Jatim (2004) McCabe, W.L., and Smith, “ Crystalization” in *UNIT OPERATION OF CHEMICAL ENGINEERING*, Asian Student Edition, Kogakusha, Tokyo, Japan, 1956.
12. McCabe, W.L., and Smith, “ Crystalization” in *UNIT OPERATION OF CHEMICAL ENGINEERING*, Asian Student Edition, Kogakusha, Tokyo, Japan, 1956.
13. Oza, M. R., and J. R. Sanghavi, ”Recovery of Potasium Chloride from Subsoil Brine of Kharaghoda (India) by Solar Evaporation”, Seventh Simposium on Salt, Vol.1, 580-592, (1993)
14. Roesyadi dan Judjono, “Pembuatan Kristal $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dari Bittern” Laporan Penelitian untuk Persiapan RUK PR-IV, LEMLIT ITS, 2000.
15. Sutherland, Nigel, “ The Production of Salt from Brine Saturated with Sodium Sulfate”, Seventh Simposium on Salt, Vol.1, 599-604, (1993)
16. Wahyono, Pon Herry., A. Rusjadi, “ Pembuatan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dari Bittern” Laporan Penelitian Jurusan Teknik Kimia-FTI-ITS, 1993.
17. Yuyun Yuniati, Agung Rasmito, ”Penggunaan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan Na_2CO_3 dalam menurunkan kadar impurities Garam Rakyat”, Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia, Surabaya, 25-26 Nopember, 1998.