# BAB II TINJAUAN PUSTAKA

#### II.1 Secara Umum

Larutan garam dan arus listrik digunakan dalam industri klor-alkali untuk menghasilkan bahan-bahan kimia seperti NaOH, hidrogen (H<sup>+</sup>), dan klorin (Cl<sub>2</sub>). NaOH merupakan senyawa kimia yang memiliki tingkat produksi tinggi di dunia. Selain digunakan sebagai penetral asam, NaOH juga digunakan dalam pembuatan tekstil, cat, sabun, deterjen, pengolahan air, dan pembuatan kertas. NaOH dapat diperoleh dengan cara elektrolisis dari NaCl yang nantinya akan mengikat ion Na<sup>+</sup> di katoda dan akan bereaksi dengan ion OH<sup>-</sup> yang akan membentuk senyawa NaOH. Larutan yang mengandung NaCl ini dapat dijumpai pada larutan *bittern*. Larutan *bittern* adalah larutan garam jenuh yang tidak turut berubah menjadi kristal pada proses pengkristalan garam. Larutan bittern mengandung mineral berupa Na<sup>+</sup>, Mg2<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> dan Cl<sup>-</sup> (Nuzula, dkk, 2021).

#### II.2 Natrium Hidroksida

NaOH atau yang biasa disebut soda kaustik atau sodium hidroksida merupakan sejenis basa logam kaustik. Oksida basa yang terlarut di dalam air akan membentuk senyawa NaOH. Larutan basa kuat akan terbentuk apabila NaOH dilarutkan ke dalam air. Bentuk NaOH yang paling sering digunakan yaitu berupa suatu padatan berwarna putih seperti butiran atau serpihan yang termasuk dalam bentuk NaOH murni. NaOH melepaskan panas dan sangat larut ketika dilarutkan dalam air. Hal tersebut terjadi karena reaksi antara NaOH dengan air bersifat eksotermik atau melepas energi panas. NaOH tidak dapat larut dalam pelarut nonpolar. Pelarut non-polar adalah pelarut yang memiliki sifat ketidakpolaran atau memiliki momen dipol yang sangat kecil. Pelarut non-polar biasanya terdiri dari molekul-molekul dengan ikatan kovalen yang simetris. NaOH merupakan basa paling umum digunakan di laboratorium kimia (Witjaksana, dkk, 2016). Karakteristik fisik NaOH dapat dilihat pada Tabel II.1 Karakteristik fisik NaOH berikut:

Tabel II. 1 Karakteristik Fisik NaOH (Witjaksana, dkk, 2016)

Keterangan	Nilai
Berat molekul	39,998 gr/mol
Specific gravity	2,130
Titik leleh	318°C
Titik didih	1.390°C
Kelarutan pada 20°C, gr/100 gr air	299,6

#### II.3 Larutan Bittern

Proses produksi garam dibedakan menjadi dua macam, yaitu secara industri dan secara tradisional. Air laut yang disimpan di ladang garam merupakan bahan baku yang akan digunakan dalam proses konvensional pembuatan garam. Panas matahari akan membantu proses penguapan air laut dengan kadar garam yang tinggi. Air laut tersebut diuapkan hingga diperoleh produk berupa kristal-kristal garam. Pada proses pengkristalan, terdapat larutan garam jenuh yang tidak ikut mengkristal atau dinamakan larutan *bittern*. Garam mineral yang terkandung dalam *bittern* adalah magnesium klorida (MgCl), kalium bromide (KBr), magnesium sulfat (MgSO<sub>4</sub>), dan natrium klorida (NaCl) (Dewi, dkk, 2022).

### II.4 Metode Pembuatan NaOH

### II.4.1 Proses Lime Soda

Proses lime soda merupakan metode yang telah lama digunakan dalam pembuatan NaOH. Proses ini melibatkan reaksi kimia antara *slaked lime* dan soda ash. Tahap diawali dengan pengolahan larutan sodium karbonat (soda ash) dengan kalsium hidroksida untuk mendapatkan endapan kalsium karbonat dan larutan NaOH. Pada proses kedua, 20% larutan sodium karbonat direaksikan ke dalam *causticizer* pada suhu 850°C. Kemudian dilakukan proses agitasi selama 1 jam yang membuat larutan mengendap pada *thickener* multi *tray* yang terdiri dari 2-3 unit. Larutan dari *thickener* pertama masuk ke dalam evaporator untuk dipekatkan atau

bisa menjadi produk akhir. Larutan mengandung 1 sampai 12% NaOH dan larutan tersebut lalu dipekatkan dengan *multiple effect evaporator* untuk menghasilkan 50% NaOH. Reaksi yang terjadi adalah:

$$Ca(OH)_2 + 2Na^+ + CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2Na^+ + 2OH^-$$
  
 $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3$ 

Proses Lime soda atau kaustisasi, adalah metode klasik untuk memproduksi NaOH. Proses ini sering digunakan oleh pabrik alkali untuk me-*recovery* NaOH.

(Thiel, 2017)

## II.4.2 Proses Elektrolisis (Klor-Alkali)

Pada industri alkali dan klorin terdapat produk utama yaitu NaOH, gas klorin, kalium hidroksida (kaustik kalium), natrium karbonat (soda ash), dan asam hidroklorida (asam muritatik). Pada produksi klor-alkali, terdapat tiga jenis sel elektrolitik secara komersial, yaitu:

# 1) Proses Elektrolisis dengan Sel Diafragma

Pada suhu operasi di atas 400°C, reaksi antara NaOH dan klorin dapat menghasilkan natrium hipoklorit (NaClO), yang kemudian dapat direaksikan lebih lanjut untuk menghasilkan natrium klorat (NaClO<sub>3</sub>). Sel ini dikenal sebagai sel diafragma karena ruang katoda dan anoda dipisahkan oleh sekat diafragma untuk menghentikan reaksi antara NaOH dan klorin. Karena pencampuran gas hidrogen dan klorin dapat mengakibatkan ledakan, sel diafragma juga mencegah hal ini terjadi. Reaksi berikut akan terjadi jika elektroda grafit digunakan:

$$C_{(s)} + 4OH_{(aq)}^{-} + CO_{2(g)} \rightarrow 2H_2O + 4e^{-}$$

NaOH dimurnikan dengan mengkristalkan  $NaCl_{(s)}$ , dan larutan dari ruang katode dipekatkan dengan menguapkan air untuk meningkatkan konsentrasi NaOH. 50% NaOH<sub>(aq)</sub> dengan sekitar 1% NaCl sebagai pengotor adalah produk akhir dari proses klor-alkali. Karena proses oksidasi,  $Cl_{2(g)}$  dapat mengandung sekitar 1,5%  $O_{2(g)}$ . (Thiel, dkk, 2017).

## 2) Proses Elektrolisis dengan Sel Merkuri

Sel merkuri merupakan metode elektrolisis yang digunakan dalam bisnis alkali yang menghasilkan NaOH(aq) yang lebih murni daripada sel diafragma. Katoda dalam elektrolisis ini adalah kolam aliran merkuri, sedangkan anodanya terbuat dari titanium atau grafit. Reaksi elektroda dalam sel merkuri adalah:

$$2Cl^{-} - 2e^{-} \rightarrow Cl_{2}$$
  
 $Na^{+} + Hg + e^{-} \rightarrow NaHg$ 

dan amalgam natrium dihidrolisis:

$$2NaHg + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2Na^+ + 2OH^- + 2Hg$$

(Thiel, dkk, 2017)

# 3) Proses Elektrolisis dengan Sel Membran

Dengan menggunakan sel membran, elektrolisis dilakukan dengan mengalirkan air murni ke dalam ruang katoda dan larutan garam NaCl jenuh ke dalam ruang anoda. Elektroda yang ditempatkan di setiap ruang kemudian dialiri arus searah (DC). Ion hidrogen (H<sup>+</sup>) direduksi menjadi gas hidrogen (H<sub>2</sub>) di dalam ruang katoda, sedangkan ion klorida (Cl<sup>-</sup>) dioksidasi menjadi gas klorin (Cl<sub>2</sub>) di dalam ruang anoda. Reaksi dari proses tersebut ialah :

Katoda : 
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
 (g)  
Anoda :  $2C1 \rightarrow C1_2 + 2e^-$ 

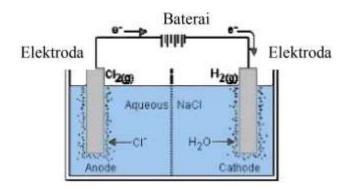
Setelah melewati membran selektif dari anoda ke katoda, ion Na<sup>+</sup> bergabung dengan ion OH<sup>-</sup> untuk menghasilkan produk NaOH yang memiliki konsentrasi 32–35%. Prosedur konsentrasi yang menggunakan metode penguapan dengan vaporizer diperlukan untuk meningkatkan konsentrasi NaOH hingga 50%. Berikut ini adalah reaksi elektrolisis antara sel membran dan larutan garam (NaCl):

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + Cl_2 + H_2$$
 (Thiel, dkk, 2017)

#### II.5 Proses Elektrolisis

Suatu zat elektrolit dapat diuraikan oleh arus listrik melalui proses yang disebut elektrolisis. Hal ini menunjukkan bahwa energi listrik diubah menjadi energi kimia (reaksi redoks) selama proses elektrolisis. Pada elektrolisis NaCl dan air, ion positif di katoda menyerap elektron membentuk molekul ion H<sub>2</sub>, sedangkan

ion negatif bermigrasi ke ruang anoda untuk melepas elektron dan membentuk molekul ion Cl<sub>2</sub>.



Gambar II. 1 Proses Elektrolisis Air dan NaCl

(Sumber: Wahyono, dkk, 2017)

Proses elektrolisis diawali dengan mengalirkan arus listrik searah (DC) melalui elektroda ke dalam ruang katoda dan anoda. Katoda akan menerima elektron yang mengalir dari kutub negatif. Adanya arus listrik DC melalui elektroda selama proses elektrolisis, menyebabkan terjadinya proses redoks (oksidasireduksi) dan menghasilkan ion serta gas. Diperlukan arus listrik yang kuat selama proses elektrolisis agar proses reaksi kimia dapat berhasil dan efisien. Gelembung gas terbentuk pada elektroda karena adanya larutan elektrolit yang bertindak sebagai konduktor listrik. Apabila kutub elektroda (katoda dan anoda) dialiri arus listrik maka elektroda-elektroda tersebut dapat terhubung. Menurut proses elektrolisis air dan NaCl, ion bermuatan positif (H<sup>+</sup>) dibentuk oleh atom hidrogen dan ion bermuatan negatif (OH<sup>-</sup>) oleh atom oksigen. Ion H<sup>+</sup> bergabung di katoda akibat tarikan kutub positif ke kutub katoda yang bermuatan negatif (Fitriyanti, 2021). Elektrolisis air dan NaCl menghasilkan gas H<sub>2</sub> dan ion OH<sup>-</sup> di ruang katoda serta gas Cl<sub>2</sub> dan ion Na<sup>+</sup> di ruang anoda (Wahyono, dkk, 2017). Suhu di sekitar proses elektrolisis meningkat akibat cepatnya pertukaran ion yang terjadi selama operasi. Karena peningkatan suhu mempengaruhi resistansi alat yang dibentuk, dapat juga berdampak pada wadah yang digunakan pada saat elektrolisis dan mengakibatkan perubahan arus dan tegangan.

Pada proses elektrolisis ini menggunakan dua larutan elektrolit yaitu aquadest dan larutan *bittern*. Larutan elektrolit merupakan campuran antara dua zat

atau lebih yang homogen, atau secara umum digambarkan menjadi zat pelarut dan zat terlarut yang memiliki kemampuan menghantarkan listrik bagi elektrolit dan tidak menghantarkan listrik bagi non elektrolit (Bengi, dkk, 2018). Larutan *bittern* memiliki kandungan Na<sup>+</sup> dan Cl<sup>-</sup> yang merupakan ion garam. Maharani, dkk, (2022) menyatakan bahwa larutan garam dapat digunakan menjadi bahan konduktor alternatif logam karena senyawa ionik yang terkandung di dalamnya terdiri atas kation (Na<sup>+</sup>) dan ion anion (Cl<sup>-</sup>). Kation dan anion tersebut berasal dari garam yang dilarutkan dalam aquadest (H<sub>2</sub>O). Berdasarkan pernyataan tersebut, maka diketahui larutan *bittern* dapat dikatakan larutan elektrolit, atau larutan dengan kemampuan menghantarkan listrik.

### II.6 Membran Penukar Ion

Salah satu jenis membran yang menggunakan perbedaan potensial listrik sebagai gaya penggerak adalah membran pertukaran ion. Tegangan listrik, kimia, dan permselektivitas membran pertukaran ion semuanya berkontribusi terhadap transmigrasi ion melalui membran. Membran pertukaran kation, membran pertukaran anion, dan membran bipolar adalah tiga jenis membran pertukaran ion. Membran pertukaran ion sangat penting untuk proses sintesis elektrokimia, yang meliputi pembuatan hidrogen (H<sub>2</sub>), oksigen (O<sub>2</sub>), natrium hidroksida (NaOH), dan klorin (Cl<sub>2</sub>) secara elektrolitik. Teknik membran ini sering digunakan karena banyak manfaatnya, termasuk efisiensi energi dan tidak adanya produk sampingan yang beracun. Membran penukar kation sering digunakan dalam proses klor-alkali untuk mentransfer ion Na<sup>+</sup> sebanyak mungkin. Kation akan bergerak ke anoda selama proses elektrolisis ketika tegangan listrik diberikan melalui elektroda. Membran penukar kation dapat ditembus oleh kation-kation ini (Husada, 2016).

## II.7 Hukum Faraday

Hukum Faraday menjelaskan bahwa massa zat yang dihasilkan (produk) dari proses elektrolisis berbanding lurus dengan jumlah muatan (Q) atau arus listrik (I) yang mengalir pada waktu tertentu (t). Persamaannya adalah :

$$G = Q = I \cdot t \cdot \dots (1)$$

Pada elektrolisis *bittern*, terjadi reaksi reduksi air menjadi gas hidrogen di katoda. Untuk menghasilkan satu mol hydrogen dibutuhkan n mol elektron. Hal tersebut dapat dituangkan ke dalam persamaan berikut :

$$Q = n (e^{-}) x F$$
.....(2)

$$G = Me \ x \left(\frac{l.t}{96500}\right)$$
 .....(3)

# Keterangan:

G : massa produk (gr)

Q: jumlah listrik yang dibutuhkan (C)

I : kuat arus (A)

t : waktu (s)

n : muatan ion (biloks)

 $n(e^{-})$ : mol elektron

Me : massa ekuivalen

Penentuan volume suatu zat ditentukan dengan persamaan sebagai berikut:

$$V = \frac{G}{ArX} \dots (4)$$

# Keterangan:

V : volume zat (ml)

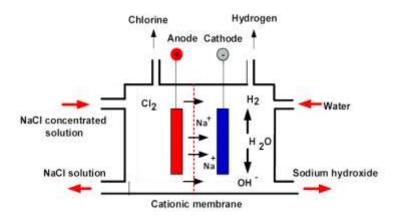
G : massa zat (gram)

Ar X : massa atom relatif zat X

(Priyanto, dkk, 2018).

#### II.8 Landasan Teori

# II.8.1 Mekanisme Proses dan Reaksi Kimia pada Proses Pembuatan NaOH Menggunakan Membran Kation



Gambar II. 2 Proses Elektrolisis Sel Membran

Larutan NaCl yang didalamnya terdapat ion Na<sup>+</sup> dan Cl<sup>-</sup> dialirkan ke dalam ruang anoda, sementara air murni atau H<sub>2</sub>O dialirkan ke dalam ruang katoda diisi. Arus searah (DC) mengalir melalui sel elektroda. Ruang anoda dan katoda dipisahkan oleh membran kation. Membran ini mencegah pergerakan ion Cl<sup>-</sup> (yang bermuatan negatif) dan meloloskan ion Na<sup>+</sup> (yang bermuatan positif) bergerak bebas melalui sel. Terdapat reaksi yang terbentuk pada ruang katoda dan anoda adalah sebagai berikut:

Katoda: 
$$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH_{(aq)}^-$$

Anoda : 
$$2Cl_{(aq)}^- \rightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$$

Membran pertukaran kation memisahkan larutan anoda dan katoda, namun mebran tersebut permeabel terhadap ion Na<sup>+</sup>. Selanjutnya, ion Natrium (Na<sup>+</sup>) dari anoda bertemu ion hidroksida (OH<sup>-</sup>) di ruang katoda akan membentuk NaOH. Reaksinya sebagai berikut :

$$Na_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^- \rightarrow NaOH_{(s)}$$

Secara keseluruhan, reaksi elektrolisis larutan NaCl menjadi NaOH adalah sebagai berikut :

$$2NaCl_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Cl_{2\,(g)} + 2NaOH_{(s)} + H_{2\,(g)}$$
 (Huamani, dkk, 2021)

# II.9 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Proses Elektrolisis NaOH dengan Membran

Berikut faktor-faktor yang berpengaruh pada proses pembuatan NaOH dari elektrolisis larutan *bittern*:

# 1. Tegangan listrik

Produk yang dihasilkan pada proses elektrolisis akan meningkat seiring dengan tegangan yang diberikan. Hal ini disebabkan karena tegangan yang tinggi akan menghasilkan arus listrik yang lebih tinggi.

(Saefudin, dkk, 2021)

#### 2. Arus listrik

Menurut (Saefudin, dkk, 2021) Arus listrik akan naik secara bertahap hingga arus keluaran maksimum 2 Ampere selama proses elektrolisis. Jumlah produk yang dihasilkan dan laju reaksi dipengaruhi oleh arus listrik yang digunakan dalam elektrolisis. Reaksi elektrolisis akan berlangsung lebih cepat dengan arus listrik yang lebih tinggi, tetapi hal ini juga dapat berdampak pada konsumsi energi dan kualitas produk.

(Siregar, dkk, 2023)

#### 3. Waktu elektrolisis

Jumlah produk yang dihasilkan akan bergantung pada lamanya proses elektrolisis berlangsung. Semakin lama elektrolisis dijalankan, semakin banyak produk yang dihasilkan, meskipun efisiensi dan konsumsi energi juga dapat terpengaruh. Waktu ideal untuk proses elektrolisis adalah 1-5 jam.

(Siregar, dkk, 2023)

## 4. Konsentrasi larutan elektrolit

Konsentrasi larutan elektrolit akan memengaruhi laju reaksi dan kualitas produk akhir. Laju reaksi dan jumlah produk yang dihasilkan meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi larutan elektrolit.

(Siregar, dkk, 2023)

#### 5. Jenis elektrolit

Menurut Siregar, dkk, (2023), jenis elektrolit yang digunakan dapat mempengaruhi kualitas produk yang dihasilkan dan efisiensi proses elektrolisis. Larutan NaCl merupakan larutan elektrolit kuat yang mampu menghantarkan listrik dengan baik.

(Bengi, dkk, 2018)

## 6. Suhu

Kualitas produk akhir dan laju reaksi dipengaruhi oleh suhu. Suhu optimal rata-rata untuk proses elektrolisis NaOH yaitu sebesar 25°C atau suhu ruang.

(Huamani, dkk, 2021)

#### 7. Pemilihan Jenis Membran

Membran mencegah pencampuran atau degradasi produk dari reaksi yang tidak diinginkan. Membran yang dirancang dengan tepat juga memungkinkan operasi dalam lingkungan yang sangat berbeda di setiap kompartemen elektroda. Dalam beberapa kasus terpilih, hal ini memungkinkan produksi langsung produk yang diinginkan. Membran selain membran selektif ion biasanya tidak diterapkan dalam proses elektrolisis, karena membran tersebut akan menimbulkan hambatan ohmik yang terlalu besar terhadap aliran muatan listrik. Jika membran non-selektif ion digunakan, membran tersebut akan menyebabkan hambatan ohmik yang besar, karena ion-ion yang tidak diperlukan akan bergerak bebas dan mengganggu aliran muatan yang efisien antara elektroda-anoda dan katoda. Semakin besar hambatan ohmik ini, semakin banyak energi yang hilang dan semakin rendah efisiensi sistem elektrolisis.

(Paidar, dkk, 2019)



# II.10 Hipotesis

Larutan *bittern* dapat membentuk NaOH dengan proses elektrolisis yang dipengaruhi oleh tegangan listrik dan waktu elektrolisis menggunakan membran kation.