

## BAB 2

### STUDI LITERATUR

#### 2.1 Deskripsi Logam Magnesium

Logam magnesium pertama kali diproduksi oleh Sir Humphrey Davy di Inggris pada tahun 1808 ketika berusaha untuk mereduksi magnesium oksida dengan potasium. Produksi magnesium secara industri pertama kali dilakukan oleh Deville dan Caron di Perancis pada tahun 1863 ketika mereka menggunakan natrium untuk mereduksi campuran magnesium klorida dan kalsium florida. Tetapi beberapa dekade sebelumnya, pada tahun 1833, Michael Faraday telah mengekstraksi magnesium dengan cara elektrolisis dari magnesium klorida dan pada tahun 1852, Robert Bunsen telah mengembangkan sel elektrolisis untuk tujuan ini. Produksi magnesium untuk tujuan komersial pertama kali dilakukan di Jerman pada tahun 1886 oleh Greisheim Electron dan di Amerika pada tahun 1919 oleh General Electric<sup>[10]</sup>.

Magnesium menempati urutan kedelapan elemen terbanyak berdasarkan massa di muka bumi. Namun di alam tidak pernah ditemui magnesium dalam bentuk logam murni. Magnesium dapat ditemui di alam dalam magnesit sebagai senyawa magnesium karbonat ( $\text{MgCO}_3$ ), *brucite* sebagai senyawa magnesium hidroksida ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), *carналite* sebagai senyawa garam magnesium klorida ( $\text{MgCl}_2$ ), serpentin sebagai senyawa magnesium silikat ( $\text{MgSiO}_3$ ), dan pada air laut sebagai senyawa magnesium klorida<sup>[11]</sup>.

Magnesium merupakan unsur kimia yang memiliki simbol Mg, nomor atom 12 dan massa atom 24,31. Pada tabel periodik, magnesium termasuk golongan alkali tanah. Magnesium murni mempunyai ciri fisik berwarna putih keperakan, termasuk logam dengan berat ringan yang hanya 2/3 dari berat logam aluminium. Magnesium mempunyai densitas sebesar  $1.738 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , titik lebur sekitar 923 K (650 °C, 1202 °F), titik didih 1363 K (1090 °C, 1994 °F)<sup>[12]</sup>. Struktur kristal magnesium termasuk kelas holohedral dari sistem hexagonal, dengan axial ratio 1.624. Susunan atom-atomnya membentuk hexagonal close packing<sup>[13]</sup>.

Magnesium terkorosi jika ditempatkan pada udara terbuka. Meskipun tidak seperti golongan logam alkali, penyimpanan logam magnesium pada wadah bebas oksigen tidak diperlukan. Logam magnesium akan membentuk lapisan magnesium oksida pada permukaannya yang akan mencegah oksidasi lapisan di bawahnya. Lapisan oksida ini cukup *impermeable* dan sulit untuk dihilangkan. Magnesium bereaksi dengan air pada suhu ruang, meskipun bereaksi sangat lambat apabila dibandingkan dengan kalsium. Magnesium bereaksi dengan asam hidroklorida menghasilkan gas hidrogen yang disertai dengan pelepasan panas<sup>[12]</sup>.

Logam magnesium merupakan logam ketiga yang banyak digunakan setelah besi dan aluminium. Pencampuran magnesium dengan aluminium sebagai alloy meningkatkan *strength to weight ratio*. Sehingga campuran magnesium-aluminium banyak digunakan untuk aplikasi yang membutuhkan komponen dengan massa yang ringan tetapi memiliki kekuatan yang bagus. Pencampuran magnesium dengan mangan, thorium, seng atau zirkon juga mampu meningkatkan *strength to weight ratio*<sup>[14]</sup>.

## 2.2 Sumber Magnesium

### 2.1.1 Air Asin

Magnesium dalam bentuk senyawa magnesium klorida banyak ditemui di air asin. Sumber air asin dapat berupa air laut, danau air asin dan air bawah tanah dekat pantai. Sumber air asin ini memberikan sumber magnesium yang hampir tidak terbatas. Sebagai contoh, telah diestimasi bahwa dengan penggunaan magnesium dunia sekarang ini, bahwa cadangan magnesium di Laut Mati cukup untuk 22.000 tahun ke depan<sup>[6]</sup>.

Salah satu perusahaan yang menggunakan air laut sebagai sumber magnesium yaitu Dow Chemical Company. Proses yang dilakukan dengan mengendapkan magnesium dalam bentuk senyawa magnesium hidroksida dengan menambahkan *lime* atau *caustic*. Magnesium hidroksida yang telah mengendap, dicuci dengan penambahan air kemudian direaksikan dengan asam hidroklorida dan asam sulfur untuk mengendapkan sisa kalsium dalam bentuk kalsium sulfat. Endapan kalsium sulfat dihilangkan dengan cara difilter yang juga untuk menghilangkan endapan lain seperti silika dan lempung. Larutan yang telah

difilter kemudian dikeringkan dalam *fluid-bed drier* untuk menghasilkan *granule* magnesium klorida yang akan digunakan sebagai bahan baku sel elektrolisis<sup>[15]</sup>.

### 2.1.2 Dolomit

Salah satu sumber daya mineral yang dimiliki Indonesia adalah dolomit yang banyak terdapat di sepanjang pantai pulau Sumatera, pantai utara Jawa, Papua dan Nusa Tenggara<sup>[1]</sup>. Dari dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) dapat dihasilkan banyak senyawa penting seperti hidromagnesit ( $(\text{Mg}(\text{OH})_2)_4 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) dan kalsium klorida ( $\text{CaCl}_2$ )<sup>[2]</sup>.

Mineral dolomit di alam terbentuk dari batu gamping yang memiliki komposisi 100 % berat kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), dimana proses pembentukannya (dolomitisasi) disebabkan oleh adanya pengaruh peresapan unsur-unsur magnesium dari air laut ke dalam batu gamping, sehingga nantinya terjadi proses penggantian unsur Ca dalam batu gamping tersebut dengan unsur Mg. Berkaitan dengan hal di atas, kebanyakan mineral dolomit diperoleh di bagian bawah dari satu seri/paket batu gamping yang terletak di daerah dekat laut<sup>[16]</sup>.

Dalam sektor pertanian, dolomit digunakan untuk menaikkan pH tanah dan sebagai sumber magnesium dimana pada umumnya tanah banyak mengandung Mn dan Fe serta sedikit Mg, yang mengakibatkan tanaman tidak dapat mengasimilasi  $\text{CO}_2$ . Dengan pemberian dolomit, maka pH tanah akan meningkat sehingga penyerapan unsur nitrogen, fosfor, dan kalium akan semakin baik<sup>[17]</sup>.

Metode pengambilan Mg atau MgO dari sumber mineral yang beragam telah banyak dikembangkan, sedangkan pengambilan Mg atau MgO dari dolomit umumnya dilakukan dengan proses *pirometalurgi*. Proses kalsinasi pada temperatur tinggi umumnya diterapkan pada material dolomit guna melepaskan gas  $\text{CO}_2$ . Bergantung pada tingginya temperatur kalsinasi, maka dolomit sebagai material fasa tunggal dapat berubah menjadi material campuran antara kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) dan magnesium oksida (MgO) atau juga dapat berupa campuran CaO dan MgO<sup>[18]</sup>.

### 2.1.3 Hidromagnesit

Senyawa hidromagnesit tersebar di seluruh permukaan bumi. Senyawa pengotor dari hidromagnesit antara lain *magnesite*, *aragonite* dan *calcite*. Senyawa hidromagnesit banyak digunakan sebagai *flame retardant* karena sifat dekomposisi endotermalnya menjadi air dan senyawa oksida. Uap air yang dilepaskan mengisolasi *flame* dan menipiskan gas-gas pembakarnya<sup>[3]</sup>.

Hidromagnesit mempunyai pengertian magnesit yang mempunyai kandungan air. Magnesium karbonat bentuk hidrat lain termasuk *dypingite*, *giorgiosite* dan *artinite*. *Artinite* seringkali diasosiasikan dengan hidromagnesit karena keduanya ditemukan produk ubahan dari serpentin, *brucite* dan mineral kaya akan magnesium lainnya. Hidromagnesit dapat ditemukan menempal pada dinding gua dalam bentuk gelembung balon. Gelembung balon terlihat seperti balon permen karet dan ini dikarenakan cairan kaya akan magnesium, tertekan hingga permukaan dinding gua membentuk gelembung balon<sup>[19]</sup>.

Hidromagnesit yang ditemui di alam secara umum mempunyai warna fisik terlihat putih mengkilap dan banyak ditemui di daerah Amerika Utara seperti Kanada dan Amerika Serikat. Sedangkan dalam proses pengambilan MgO dari mineral dolomit, hidromagnesit merupakan hasil dari proses sebelum dipanaskan menjadi MgO.

### 2.1.4 Magnesium Oksida

Magnesium oksida dapat terbentuk sebagai mineral alam, dimana ditemukan pada batas kapur metamorf dan dolomit metamorf, pada lahar gunung dan pada batu serpentin. Dalam hal ini tidak membentuk deposit garam atau batuan, sebab dikonversi menjadi magnesium hidroksida dengan uap air di atmosfer. Magnesium oksida stabil dalam atmosfer oksida hingga 2300°C dan 1700°C dalam atmosfer reduksi.. Sifat fisik magnesium oksida adalah: titik lebur 2800°C, kekerasan 5–6 skala Mohs, densitas 3,58 g/cm<sup>3</sup>, entalpi pembentukan 298 K = -14.900 KJ/kg<sup>[20]</sup>.

Magnesium oksida mempunyai titik leleh yang sangat tinggi yaitu berkisar sekitar 2800 C. Sehingga magnesium oksida stabil pada temperatur tinggi. Oksida lain yang mempunyai titik leleh setinggi magnesium oksida maupun di atasnya

yaitu thorium oksida dan uranium oksida. Tetapi kedua oksida tersebut merupakan senyawa radioaktif. Magnesium oksida diperingkatkan sebagai bahan isolator yang paling tahan panas untuk aplikasi praktek. Magnesium oksida juga mempunyai konduktivitas panas yang cukup baik. Berilium oksida merupakan oksida yang lebih baik dalam hal konduktivitas panas tetapi sifat racunnya membuatnya tidak dapat digunakan untuk aplikasi praktek. Magnesium oksida juga memiliki tahanan listrik yang sangat baik, sehingga banyak digunakan sebagai material insulator dengan karakteristik cenderung tidak berubah saat dipanaskan. Magnesium oksida juga merupakan material yang aman bagi tubuh manusia.

Penggunaan magnesium oksida dalam aplikasi sangat bergantung pada temperatur kalsinasi yang diberikan. *Dead-burnt* digunakan dalam bentuk refractory brick pada *cement kilns, furnaces, ladles, glass-tanks checkers* dan *secondary refiring vessels* pada industri pengolahan kembali logam dan sebagai komponen dari campuran refractory "gunning" (*spayed*). Magnesium oksida dengan grade refractory memiliki resistansi yang sangat tinggi terhadap syok termal dan banyak digunakan dalam produksi baja untuk perlindungan dan *replaceable linings* untuk peralatan yang digunakan untuk memegang baja cair. Fused magnesia mempunyai kekuatan yang sangat bagus, tahan terhadap abrasi dan kestabilan kimia yang cukup bagus<sup>[21]</sup>.

## 2.3 Produksi Magnesium

Untuk memproduksi logam magnesium secara komersial dapat melalui 2 rute utama. Yang pertama dengan cara reduksi termal. Kedua dari proses elektrolisis dengan elektrolit magnesium klorida.

### 2.3.1 Reduksi Termal

Proses reduksi termal menggunakan panas tinggi dengan agen pereduksi untuk menghasilkan uap magnesium dan ampas. Uap magnesium kemudian didinginkan dengan cepat dan logam magnesium dengan kemurnian tinggi didapatkan<sup>[21]</sup>.

L.M. Pidgeon mengembangkan proses termal yang menggunakan dolomit sebagai sumber dan ferrosilikon sebagai reduktor pada *furnace* vakum. Proses ini pada dasarnya menggunakan *retort* berdiameter 28 cm yang dipanaskan dari luar. Magnesium yang dihasilkan sebagai uap magnesium dan kemudian diturunkan suhunya pada ujung *retort* sehingga menghasilkan magnesium padatan. Proses ini menghasilkan magnesium dengan kemurnian sangat tinggi dan masih digunakan di Jepang dan Kanada. Variasi dari proses ini menggunakan *retort* yang dipanaskan dari dalam sehingga memungkinkan penggunaan *retort* yang lebih luas dan *batch* yang lebih besar. Variasi ini digunakan di Itali dan Brazil<sup>[15]</sup>.

Proses reduksi termal dapat dibagi menjadi 3 tahap yaitu preparasi agen pereduksi, preparasi bahan baku dan proses reduksi termal. Jika bahan baku berupa magnesit atau dolomit, harus dikalsinasi berdasarkan reaksi:



Keuntungan utama dari proses termal reduksi dibandingkan dengan proses elektrolisis yaitu biaya keseluruhan untuk memproduksi magnesium. Proses reduksi termal mempunyai 2 tipe yaitu *carbothermic* dan *silicothermic*. Proses keduanya berdasarkan agen pereduksi yang digunakan<sup>[21]</sup>.

Proses *carbothermic* digunakan oleh Permanente Metals Corporation di Permanente, California. Proses ini menggunakan karbon sebagai agen pereduksi menurut reaksi sederhana:



Reaksi ini berjalan reversible dan membutuhkan peralatan yang sangat khusus karena dibutuhkan suhu mencapai 2200 °C agar reaksi berjalan ke kanan dan menghasilkan uap magnesium. Uap tersebut kemudian diturunkan suhunya secara cepat sehingga menghasilkan debu magnesium padatan. Jika penurunan suhu berjalan lambat, maka akan terbentuk kembali magnesium oksida. Debu magnesium yang dihasilkan mengandung bahaya karena bersifat menjadi *pyrophoric* (mudah terbakar). Sehingga membutuhkan perlakuan khusus untuk menghindari kecelakaan. Logam magnesium yang terbentuk kemudian di*retort* dan dihasilkan kristal magnesium dengan kemurnian tinggi (99.98%)<sup>[11]</sup>.

Reduksi *silicothermic* merupakan proses yang paling umum digunakan pada proses reduksi termal. Agen pereduksi yang digunakan silikon yang mengandung sedikit besi. Alasan tidak menghilangkan seluruhnya besi yaitu untuk mengurangi biaya preparasi agen pereduksi. Sehingga agen pereduksinya dikenal dengan *ferrosilicon*<sup>[21]</sup>. Reaksi proses reduksi *silicothermic* menggunakan bahan magnesium oksida:



Jika bahan yang digunakan dolomite yang telah dikalsinasi, reaksinya menjadi:



Dolomit yang telah dikalsinasi dicampur dengan ferrosilicon kemudian dipanaskan di dalam tabung stainless steel berukuran diameter 8-10 inci, hingga suhu 1171 °C pada tekanan 50-100 mikrobar. Panas diberikan dari luar tabung. Magnesium dihasilkan pada ujung tabung yang diberikan pendingin air sehingga terbentuk magnesium padatan. Proses konversi dolomit menjadi magnesium berjalan cukup cepat dan relatif tidak rumit, tetapi biaya keseluruhan produksi sangat tinggi karena tabung yang digunakan berumur pendek dan biaya preparasi ferrosilicon yang tinggi<sup>[11]</sup>.

### 2.3.2 Elektrolisis

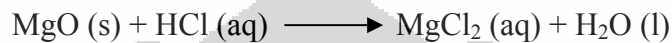
Pada tahun 1990 lebih dari 70% produksi magnesium dihasilkan dari elektrolisis magnesium klorida. Pada tahun 2000, nilai ini berkurang hingga menjadi 50% seiring kenaikan produksi secara *metallothermic*.

Ada 2 desain berbeda dari sel elektrolisis, bergantung dari kualitas bahan baku yang digunakan. Desain pertama digunakan untuk bahan baku magnesium klorida hidrat yang mengandung sekitar 1,5 mol H<sub>2</sub>O per mol magnesium klorida. Pada desain ini anoda terus menerus terkonsumsi dan harus selalu disesuaikan dengan periode tertentu agar jarak anoda katoda selalu tetap. Proses ini digunakan oleh Dow Chemicals, tetapi sekarang pengoperasiannya telah dihentikan. Norsk Hydro telah mengembangkan proses menggunakan magnesium klorida anhidrat. Proses ini idealnya tidak ada air pada elektrolit yang digunakan<sup>[8]</sup>.

## 2.4 Pembuatan Magnesium Klorida

Beberapa penelitian telah dilakukan melihat reaksi pembentukan magnesium klorida. Magnesium klorida dapat dihasilkan dari magnesium oksida, magnesium karbonat dan magnesium hidroksida<sup>[22]</sup>. Magnesium oksida banyak digunakan sebagai bahan pembuatan magnesium klorida.

Reaksi sederhana pembentukan magnesium klorida dari magnesium oksida mengikuti reaksi



Sedangkan reaksi pembentukan magnesium klorida dari magnesium karbonat mengikuti reaksi



Dan reaksi pembentukan magnesium klorida dari magnesium hidroksida mengikuti reaksi



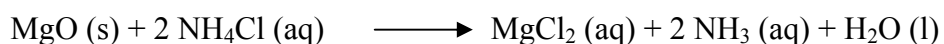
Ketiga reaksi tersebut menghasilkan magnesium klorida dalam bentuk larutan, sedangkan reaksi kedua menghasilkan hasil tambahan berupa gas karbondioksida.

Penelitian lain menggunakan ammonium klorida untuk menghasilkan magnesium klorida dari magnesium oksida<sup>[23]</sup>. Reaksi tersebut berjalan menurut persamaan



Ketika magnesium oksida padatan direaksikan dengan larutan amonium klorida akan menghasilkan magnesium klorida, amoniak dan air.

Dissolution magnesium selama reaksi leaching magnesium oksida dalam amonium klorida menurut persamaan



Merupakan reaksi solid-liquid dimana tidak terbentuk produk berwujud padatan. Dalam kasus padatan tak berpori, proses keseluruhan dikontrol oleh *intrinsic chemical reaction* atau oleh *external mass transfer*. Sementara dalam kasus padatan berpori, keseluruhan laju reaksi mungkin dipengaruhi kuat oleh difusi dari spesies likuid di dalam poros padatan<sup>[23]</sup>.



Ketika gas klor terlarut di dalam air, kesetimbangan terjadi menurut persamaan



Ion  $\text{H}^+$  yang dihasilkan dari reaksi di atas menghasilkan reaksi dissolution dengan magnesium karbonat menurut persamaan reaksi



Ion  $\text{H}^+$  yang dihasilkan dari dissolution gas klor berkurang selama berjalannya reaksi dengan magnesium karbonat. Bagaimanapun, HOCl mulai terbentuk dan semakin banyak. Pada hasil reaksi terbentuk  $\text{Mg}^{2+}$ , HOCl,  $\text{Cl}^-$  dan  $\text{CO}_2$ . Reaksi keseluruhan dapat ditulis sebagai berikut



Karena HOCl yang terbentuk dari reaksi gas klor dengan air cukup tidak stabil, kemudian HOCl terdekomposisi menjadi HCl dan  $\text{O}_2$ <sup>[24]</sup>.

Ketika magnesium karbonat ditambahkan ke dalam larutan asam asetat, reaksi yang terjadi di dalam medium dapat dirumuskan



Ion  $\text{H}^+$  akan bereaksi dengan magnesium karbonat menurut reaksi



Reaksi keseluruhan dapat ditulis

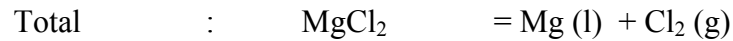


Ukuran partikel dan temperatur ketika reaksi berjalan mempunyai efek terhadap kecepatan reaksi. Reaksi berjalan semakin cepat ketika ukuran partikel magnesium karbonat semakin kecil dan semakin tinggi temperatur ketika reaksi berlangsung<sup>[25]</sup>.

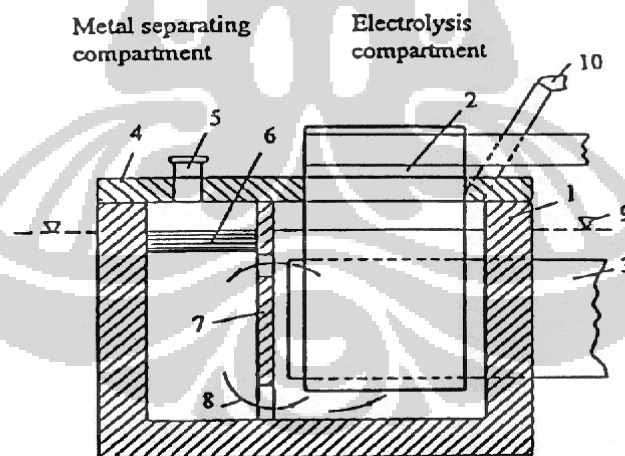
## 2.5 Elektrolisis Lelehan Magnesium Klorida

Proses produksi magnesium dengan cara elektrolisis menggunakan lelehan magnesium klorida sebagai cairan elektrolit. Sel elektrolisis menggunakan magnesium klorida cair murni atau magnesium klorida anhidrat padatan kering. Reaksi elektrolisis menghasilkan logam magnesium dan gas klorida. Temperatur

dari sel elektrolisis dijaga tetap berada di atas titik leleh dari magnesium. Reaksi dapat dibagi menjadi reaksi pada katoda dan reaksi pada anoda berdasarkan skema berikut:



Logam magnesium dihasilkan pada katoda dan dalam proses anhidrat dari Norsk Hydro, magnesium cair bergerak dengan aliran elektrolit dan terpisah dari gas klorida. Proses ini mendorong logam magnesium air berkumpul pada sebuah bilik dan kemudian magnesium cair mengapung pada permukaan. Sisa dari elektrolit bergerak kembali menuju elektroda. Gambar 2.1 menunjukkan diagram Norsk Hydro. Gas klorida dihasilkan pada anoda dan gelembung-gelembung gas menuju permukaan mendorong cairan elektrolit untuk membentuk aliran. Gas klorida disedot keluar menuju penampungan gas klorida untuk kemudian dapat digunakan kembali dalam proses klorisasi.



Gambar 2.1 Skema Alat Elektrolisis dari Norsk Hydro. 1) Bahan refraktori, 2) anoda karbon, 3) katoda baja 4) Tutup 5) saluran logam 6) logam cair 7) pembatas 8) aliran elektrolit 9) ketinggian elektrolit 10) saluran gas klor