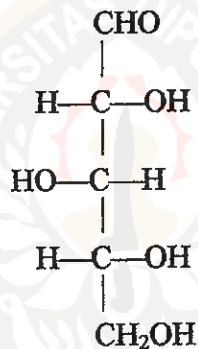


## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Tinjauan Umum D-xilosa

Xilosa merupakan salah satu sakarida dengan lima atom karbon dan sering disebut sebagai gula kayu<sup>(8)</sup>. Polisakarida yang mengandung xilosa biasanya berada bersama selulosa dan merupakan komponen utama fraksi hemiselulosa. Banyak getah tanaman dan beberapa disakarida dari glikosida menghasilkan D-xilosa pada hidrolisisnya<sup>(8)</sup>.



Gambar II.1 : struktur D-xilosa

D-xilosa dapat diperoleh dari tongkol jagung (atau jenis kayu lainnya) dengan mendidihkannya dengan asam, menghilangkan glukosa dengan fermentasi dan mengkristalisasi D-xilosa dengan menguapkan larutannya<sup>(8)</sup>.

Keberadaan D-xilosa dalam jumlah yang cukup besar pada berbagai jenis limbah pertanian telah menarik perhatian para ahli untuk menyelidiki gula ini berikut proses pembuatannya. Meskipun tersebar luas di alam, xilosa susah untuk diproduksi secara komersial karena susah memurnikannya khususnya dari karbohidrat lain

seperti glukosa. Tetapi karena xilan (polimer yang terdiri dari unit-unit xilosa) lebih mudah dihidrolisis daripada selulosa, sehingga dimungkinkan untuk memperoleh xilosa melalui hidrolisis xilan. Biji kapas, kulit kemiri, tongkol jagung dan jerami telah diselidiki sebagai sumber D-xilosa dan telah pula dilakukan pengolahan dalam skala yang besar. Kandungan xilan pada zat-zat tersebut sekitar 20 - 30 % berat kering zat<sup>(9)</sup>.

Pada produksi komersial, bahan-bahan tumbuhan dilarutkan ke dalam larutan asam encer disertai pemanasan dan diberi tekanan untuk menghidrolisis hemiselulosa dan mengendapkan lignin. Gula monomer terlarut bersama dengan zat-zat terlarut lainnya. Untungnya, selulosa tidak ikut terhidrolisis sehingga xilosa tidak akan terkotori oleh glukosa yang dapat menimbulkan masalah pada proses pemurniannya. Langkah berikutnya adalah pemurnian hasil hidrolisis melalui serangkaian proses pemurnian yang rumit untuk menghilangkan zat-zat yang tidak diinginkan. Zat-zat ini merupakan fraksi dari hemiselulosa dan terlarut selama proses hidrolisis.

Salah satu proses pemurnian xilosa adalah dengan menggunakan asam oksalat. Kristal xilosa yang cukup murni juga dapat diperoleh melalui proses penukaran ion, penghilangan warna dan kristalisasi dengan metanol. Alternatif lain adalah pengendapan dengan alkohol dan kristalisasi larutannya dengan penambahan asam asetat<sup>(9)</sup>.

Walaupun xilosa mudah diperoleh dan murah, tetapi karena xilosa tidak dapat difermentasikan oleh kebanyakan ragi dan tidak dapat dimanfaatkan oleh kebanyakan binatang maka penggunaan xilosa sangatlah terbatas<sup>(8)</sup>. Domba dapat mencerna 94 - 100% xilosa yang dimakan sedangkan babi dapat mencerna sekitar 70% dan 30%

dibuang melalui urine. Xilosa yang dicerna akan lebih banyak jika xilosa digunakan bersama zat lain<sup>(8)</sup>.

Xilosa bersifat kataraktogenis (menyebabkan kebutaan) terhadap tikus muda jika diberikan dalam jumlah besar<sup>(8)</sup>. Beberapa jenis bakteri dan ragi tertentu dapat memfermentasi xilosa dengan adanya zat lain. *Lactobacilli* dapat memfermentasi xilosa menghasilkan 85 - 96% asam laktat dan asam asetat. Ragi *Torula* dan *Monilia* dapat tumbuh dengan baik pada hidrolisis jerami dan dapat digunakan sebagai makanan ternak yang baik<sup>(8)</sup>.

## **2.2 Tinjauan Umum Xilitol**

Xilitol tersebar luas di alam, Frerejacque (1943) menunjukkan keberadaan xilitol pada ganggang (lichenes), rumput laut dan ragi. Kratzl dan Silbernagel (1963) menemukan xilitol pada jamur *Psalliota campestris*. Xilitol banyak ditemukan pada buah-buahan dan sayuran dalam kadar yang sedikit<sup>(10)</sup> juga terdapat pada intermediet metabolik normal pada metabolisme karbohidrat mamalia termasuk manusia. Konsentrasi xilitol normal dalam darah adalah 0,03 - 0,06 mg/100 ml darah<sup>(9)</sup>.

Xilitol ditemukan oleh Bertrand (1891) dan Fischer dan Stahel (1891) dalam bentuk senyawa kental. Wolfrom dan Kohn (1942) berhasil mendapatkan kristal xilitol pada hidrogenasi xilosa murni. Kemudian tahun 1943 Carson memperlihatkan keberadaan dua bentuk kristal xilitol : bentuk rombik stabil dan bentuk monoklinik tak stabil.

Chiang (1958) mereduksi xilosa menjadi xilitol dengan fermentasi *Penicillium chrysogenum* sedangkan Oniski dan Suzuki (1966) memakai ragi. Kemudian Oniski

dan Suzuki (1969) menghasilkan xilitol dari glukosa melalui jalur D-arabitol dan D-xilulosa dengan ragi tertentu.

Pada akhir dasawarsa 60-an, xilitol menarik perhatian para ahli gigi karena bersifat kurang kariogenik (merusak gigi) dibandingkan pemanis lainnya. Penelitian yang dilakukan oleh Scheinen dan Makinen dari Universitas Turku Finlandia<sup>(11)</sup> menemukan, bahwa jika xilitol digunakan sebagai pengganti sukrosa pada makanan manusia hasilnya menunjukkan berkurangnya kerusakan gigi sebesar 90%. Juga menunjukkan indikasi efek remineralisasi pada kerusakan gigi yang telah ada<sup>(11)</sup>.

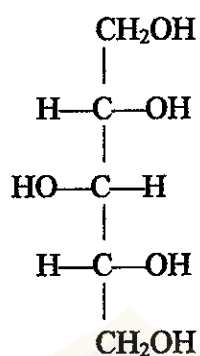
Sejak xilitol ditemukan sebagai intermediet normal pada metabolisme karbohidrat telah banyak peningkatan pengetahuan tentang proses metabolisme xilitol pada nutrisi parenteral sehingga xilitol direkomendasikan untuk digunakan sebagai pemanis bagi penderita diabetes<sup>(1)</sup>.

Produksi xilitol dengan pengestraksian bahan-bahan alam tidak praktis dan tidak ekonomis karena jumlahnya yang relatif sedikit. Oleh karena itu produksi xilitol secara komersial melalui hidrogenasi xilosa. Menurut Pintauro (1977) xilitol diperoleh melalui hidrolisis xilan (polisakarida yang tersusun atas unit D-xilosa) menjadi D-xilosa, reduksi xilosa menjadi xilitol dengan hidrogenasi bertekanan tinggi menggunakan katalis nikel, dilanjutkan pemurnian dan kristalisasi xilitol<sup>(12)</sup>.

Xilitol merupakan gula alkohol pentahidrat (pentitol) dengan rumus molekul  $C_5H_{12}O_5$  dan berat molekul 152,15. Xilitol bersusunan meso sehingga di dalam larutan tidak bersifat optik aktif.

Wolfrom dan Kohn (1942) berhasil mengkristalisasi xilitol. Mereka mendapatkan kristal yang higroskopis dengan titik leleh  $61^{\circ} C$ . Kemudian Carson

(1943) melakukan pengulangan dan menemukan bentuk baru dari kristal xilitol dengan titik leleh  $93^{\circ} - 94,5^{\circ} \text{ C}$ . Bentuk stabil pada  $94^{\circ} \text{ C}$  adalah ortorombik sedangkan bentuk metastabil pada  $61^{\circ} \text{ C}$  adalah monoklinik<sup>(9)</sup>. Semua xilitol yang diproduksi secara komersial, baik secara mikrobiologi maupun kimiawi, berada dalam bentuk ortorombik dengan titik leleh  $94^{\circ} \text{ C}$ .



Gambar II.2 : struktur xilitol

Berbeda dengan gula lain (sukrosa, glukosa dan fruktosa) xilitol memiliki titik didih di bawah titik dekomposisinya. Xilitol menunjukkan sedikit perubahan warna ketika dipanaskan pada suhu  $216^{\circ} \text{ C}$  pada tekanan atmosfer. Panas jenis dari xilitol antara titik leleh dan  $25^{\circ} \text{ C}$  adalah  $167,9 \text{ J/g}$  ( $40,1 \text{ kal/g}$ ) ditentukan dengan termoanalisis diferensial (DTA)<sup>(9)</sup>.

Kelarutan xilitol dalam air pada suhu  $30^{\circ} \text{ C}$  sama dengan sukrosa yaitu  $68 \text{ g/100 g}$  larutan. Xilitol hanya sedikit larut dalam fraksi alkohol yaitu  $1,2 \text{ g/100 g}$  larutan dalam 96% etanol dan  $6,0 \text{ g/100 g}$  larutan dalam 96% metanol<sup>(9)</sup>.

Sifat lain dari xilitol adalah kelarutannya yang endotermik. Panas yang dibutuhkan untuk melarutkan 1 gram xilitol lebih besar daripada jenis gula atau gula alkohol lainnya. Sepuluh persen xilitol menurunkan suhu sekitar  $3^{\circ} \text{ C}$  sedangkan larutan xilitol 50% menurunkan suhu larutan sekitar  $12^{\circ} \text{ C}$ <sup>(9)</sup>.

Penentuan kalorimetrik menunjukkan bahwa xilitol menghasilkan kalori yang sama dengan kebanyakan karbohidrat. Besarnya nilai kalori 16,7 kJ/g (4,06 kkal/g)<sup>(9)</sup>. Kebanyakan mikroorganisme tidak dapat menggunakan xilitol. Ini ditunjukkan dengan ketidakmampuan mikroorganisme mulut yang kariogenik memfermentasi xilitol. Ragi *Saccharomyces cerevisiae* juga tidak dapat memfermentasi xilitol.

Xilitol hanya mempunyai sedikit kemiripan struktur dengan sukrosa tetapi mempunyai rasa manis yang hampir sama<sup>(9)</sup>. Secara kualitatif kemanisan xilitol seperti fruktosa dan glukosa dengan pengukuran organoleptik. Dengan membandingkan kemanisan beberapa pentitol, Lindley (1976) menemukan bahwa xilitol lebih manis dari stereoisomernya yakni, L-arabitol dan ribitol<sup>(9)</sup>.

Kemanisan relatif senyawa ditentukan melalui hubungan antara konsentrasi yang diperlukan untuk menghasilkan persepsi rasa yang sama terhadap acuan, yang biasanya digunakan sukrosa. Kemanisan relatif tergantung pada konsentrasi. Kemanisan relatif xilitol dari 86 sampai 115 dengan kenaikan konsentrasi dari 1 sampai 20% menurut Gutschmidt dan Ordynsky, 1961. Menurut Yamaguchi (1970) perubahan kemanisan dari 98 sampai 118 ketika konsentrasi ditingkatkan dari 2,5 menjadi 30%. Menurut Hyvonen (1977) nilai kemanisan relatif dari larutan xilitol pada suhu ruang bervariasi antara 103 sampai 115 dibandingkan 5 - 20% sukrosa acuan. Kemanisan relatif xilitol turun dari 103 menjadi 78 ketika temperatur larutan berubah dari 5° menjadi 50° C dengan sukrosa 5% digunakan sebagai acuan.

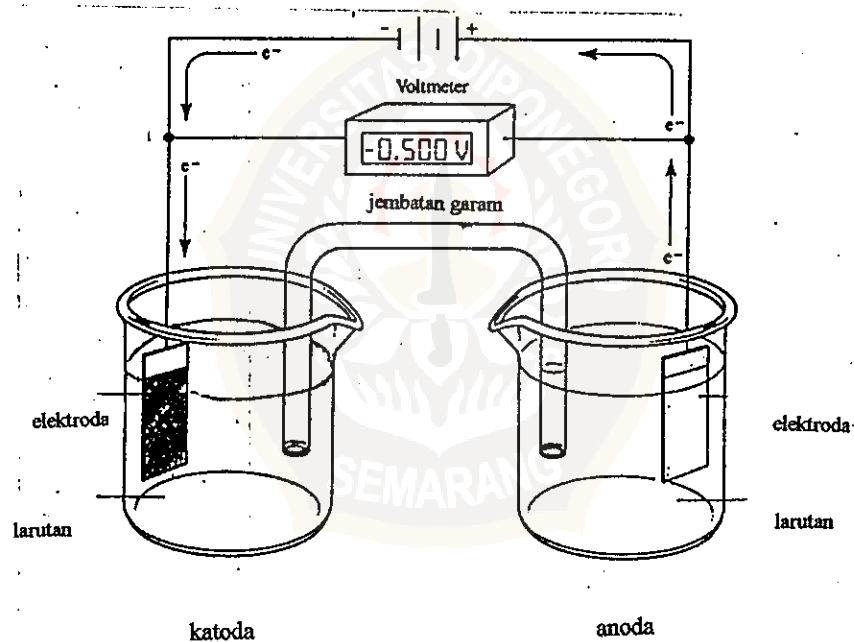
Xilitol telah banyak dimanfaatkan pada industri makanan. Pada industri kembang gula xilitol dipakai pada permen karet, hard candy, toffees, gum drops, tablet kopres dan coklat. Xilitol juga digunakan pada es krim, yogurt, selai dan jelly.

## 2.3 Beberapa Prinsip Dasar Elektrokimia

### 2.3.1 Prinsip elektrolisis

Jika dua elektroda dicelupkan ke dalam cairan elektrolit dan arus searah (DC) dilewatkan pada medium tersebut (gambar II.3) transformasi kimia akan terjadi sesuai dengan hukum Faraday<sup>(7)</sup>.

1. Jumlah perubahan kimia yang terjadi di elektroda pada sel elektrokimia adalah sebanding dengan jumlah listrik yang dialirkan.
2. Muatan sebesar 96500 C menyebabkan perubahan kimia zat sebesar 1 gram ekuivalen<sup>(7)</sup>.



Gambar II.3 : sel elektrolisis<sup>(7)</sup>

Arus pada larutan berupa perpindahan ion dan disebut arus ionik. Ion positif bergerak ke arah katoda sedangkan ion negatif bergerak ke arah anoda. Pada elektroda dan kawat, arus listrik berupa perpindahan elektron dan disebut arus

elektronik. Hukum Ohm berlaku untuk kedua macam arus tersebut. Meskipun kehadiran ion diperlukan untuk mengalirkan arus pada larutan, ion tidak dapat mengalir melalui elektroda<sup>(7)</sup>.

### 2.3.2 Potensial elektroda

Potensial elektroda adalah perbedaan potensial pada antarmuka, antara konduktor elektronik, misalnya logam dan medium penghantar yang berwujud cair. Beda potensial tersebut dapat berubah oleh potensial yang datang dari luar sehingga reaksi yang dikehendaki dapat dilakukan. Potensial elektroda (dalam volt) diukur relatif terhadap elektroda acuan standar. Elektroda hidrogen normal (NHE) ditetapkan bernilai 0 V pada setiap temperatur dan digunakan sebagai acuan potensial elektroda standar.

Secara termodinamik, potensial elektroda,  $E$ , digambarkan sebagai intensitas atau faktor tekanan elektron melalui persamaan<sup>(7)</sup>:

$$\Delta G = -nFE \quad (1)$$

$\Delta G$  adalah energi bebas Gibbs reversibel dari reaksi



$nF$  adalah suatu faktor kapasitas yang dinyatakan dalam Coulomb

Pada arus nol dan kesetimbangan termodinamik, potensial elektroda dituliskan memakai persamaan Nernst<sup>(7)</sup>:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B]}{[A]} \quad (2)$$



Hanya saja, persamaan ini tidak menunjukkan nilai secara tepat dan memberikan hasil yang berbeda pada percobaan sintesis elektroorganik. Hal ini terjadi karena adanya overpotensial dan asumsi terjadinya reaksi reversibel. Pada kebanyakan reaksi elektroorganik potensial elektroda dan voltase sel yang diukur secara eksperimen berbeda jauh dengan potensial termodinamika yang dihitung dari persamaan

$$\Delta G = G_{\text{produk}} - G_{\text{reaktan}} \quad (3)$$

$$\Delta G = -nFE \quad (1)$$

$\Delta G$ ,  $G_p$  dan  $G_r$  mengacu pada energi bebas reaksi, energi bebas pembentukan produk dan reaktan. Potensial elektroda terukur selalu melibatkan tiga macam overpotensial yang ditunjukkan oleh persamaan<sup>(7)</sup>:

$$E_{\alpha} = E_r + \eta + E_c + IR \quad (4)$$

$E_{\alpha}$  = Potensial yang terukur oleh elektroda acuan

$E_r$  = Potensial (kesetimbangan) reversibel

$\eta$  = Overpotensial aktivasi

$E_c$  = Overpotensial konsentrasi

$IR$  = Overpotensial Ohm

Selain itu terdapat pula potensial pertemuan cairan tetapi potensial ini dapat diabaikan atau diminimalkan dengan memakai jembatan garam.

Overpotensial aktivasi didefinisikan sebagai<sup>(7)</sup> :

$$E_{\alpha} - E_r = \eta \quad (5)$$

Overpotensial ini tergantung pada aktivitas perpindahan elektron. Adanya kelebihan potensial diperlukan oleh elektron untuk melampaui halangan energi pada reaksi elektrodik. Overpotensial konsentrasi atau overpotensial polarisasi,  $E_c$ , disebabkan oleh penipisan spesies elektroaktif pada permukaan elektroda sebagai akibat reaksi elektrodik. Overpotensial Ohm tergantung pada densitas arus dan tahanan larutan antara permukaan elektroda kerja dan ujung kapiler luggin atau ujung elektroda acuan.

Overpotensial ohm dapat diminimalkan dengan menempatkan ujung elektroda acuan sedekat mungkin dengan permukaan elektroda yang diamati. Overpotensial konsentrasi dapat diminimalkan dengan agitasi larutan secara merata sehingga ketebalan daerah difusi pada antarmuka elektroda-larutan dapat diminimalkan sekecil mungkin. Pada kondisi ini overpotensial yang sangat berperan pada reaksi elektroorganik adalah potensial aktivasi.

Untuk seluruh proses elektrokimia, haruslah ada suatu overpotensial, jika tidak, reaksi tidak akan terjadi. Secara umum, makin reversibel reaksi elektrodik, makin rendah overpotensial yang diperlukan agar reaksi berjalan sempurna. Jelasnya, jika reaksi adalah reversibel, suatu potensial di atas potensial setengah gelombang yang diamati,  $E_{1/2}$ , hendaknya diterapkan untuk mengarahkan reaksi berjalan sempurna, sedangkan untuk reaksi tak reversibel, potensial di atas potensial minimum (dekomposisi) cukup untuk menjalankan reaksi ke segala arah, meskipun dengan laju reaksi yang lambat.

Voltase sel adalah jumlah potensial aktual anodik dan katodik ditambah hambatan IR dari seluruh sistem. Sehingga jika dikatakan suatu zat organik direduksi

pada -1,0 volt berarti dapat diterapkan voltase sel sebagai hasil potensial katoda sebesar -1,0 volt relatif terhadap elektroda acuan. Voltase sel total tergantung pada berbagai elektroda acuan dan mungkin bervariasi, tergantung pada geometri sel, nilai IR dan potensial reaksi anodik dan katodik,  $E_a$  dan  $E_c$ .

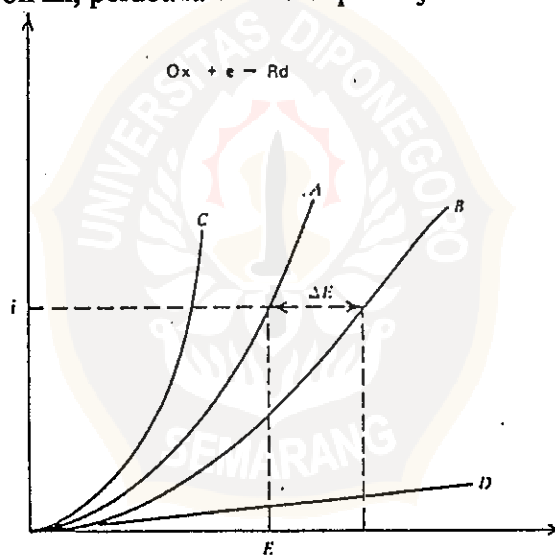
Kepentingan praktis pada potensial elektroda dan struktur lapis ganda dapat dinilai dari beberapa hal berikut :

1. Reaksi pertukaran elektron terjadi pada antarmuka larutan-elektroda bermuatan dan kecepatannya tergantung pada perbedaan potensial.
2. Sifat fisik dan kimia pada daerah yang sangat sempit sekitar 10 Å berbeda dengan fasa ruah larutan. Medan listrik pada area ini sebesar  $10^7$  V/cm. Pada medan sebesar ini, tidak ada molekul organik yang tetap tidak berubah.
3. Susunan lapis ganda elektrik pada sisi larutan biasanya merupakan lapisan ion-ion elektrolit pendukung (biasanya, karena adanya ion dan elektrolit lain dapat mempengaruhi secara dramatis struktur lapis ganda). Oleh karena itu, konsentrasi dan jenis ion elektrolit memberikan efek yang bervariasi terhadap laju reaksi elektrokimia dan keadaan produk akhir.

Secara fisik, pengukuran potensial elektroda sebagai suatu beda potensial di atas potensial yang akan berada pada kesetimbangan termodinamik, dapat dicatat bahwa beda potensial elektroda menyatakan energi elektronik yang harus diberikan kepada elektron pada elektroda untuk mengeksitasi elektron tersebut ke level energi tertentu di atas level kesetimbangan. Tingkat energi elektronik yang baru ini dapat mengalami tumpang tindih dengan tingkat energi elektronik pada fasa larutan dan suatu transfer elektron dapat terjadi dari elektroda ke larutan pada reduksi katodik

dan dari larutan ke elektroda pada oksidasi anodik. Kedua hal tersebut harus terjadi pada katoda dan anoda pada sel elektrolisis. Reaksi kimia katodik dan anodik kemudian terjadi dan menyebabkan terjadi reaksi sel secara keseluruhan. Dalam bahasa elektrokimia dinamakan sebagai elektron Fermi atau penerobosan elektron pada antarmuka bermuatan. Dalam arti fisik, potensial elektroda atau overpotensial sebagai ekspresi dari kelebihan energi setiap unit elektron volt yang diberikan pada elektron di suatu elektroda yang dimasukkan ke dalam sel elektrolisis.

Energi ini mengganggu kesetimbangan termodinamik dan menyebabkan suatu aliran elektron ke satu atau lain arah pada antarmuka elektroda-larutan. Karena adanya transfer elektron ini, perubahan kimia dapat terjadi.



Grafik II.1 : Gambaran tentang overpotensial elektroda pada suatu reaksi elektrodik.

Kurva A,B,C dan D menunjukkan elektroda yang berbeda-beda, E adalah potensial relatif terhadap elektroda acuan yang sama

Pada prakteknya, potensial-potensial elektroda diukur dengan mengacu kepada beberapa elektroda acuan. Tetapi overpotensialnya dapat berbeda untuk suatu reaksi tertentu dan mungkin tidak dapat disetarakan dengan pengaturan voltase

sel. Hal ini disebabkan karena perbedaan overpotensial pada suatu elektroda dapat menyebabkan suatu reaksi sementara untuk elektroda yang lain tidak, walaupun bila diukur berdasarkan elektroda acuan potensialnya tepat sama.

Perhatikan grafik II.1, perbedaan potensial relatif (antar dua elektroda)  $\Delta E$  (kurva A dan B) dimana keduanya diukur pada elektoreduksi yang sama



merupakan suatu perbedaan overpotensial, dimana energi-energi elektronik yang harus diberikan kepada elektron di elektroda menyebabkan reaksi dengan laju yang sama. Dari kurva arus potensial pada gambar di atas dapat dipilih elektroda yang paling efisien untuk suatu reaksi elektrosintesis.

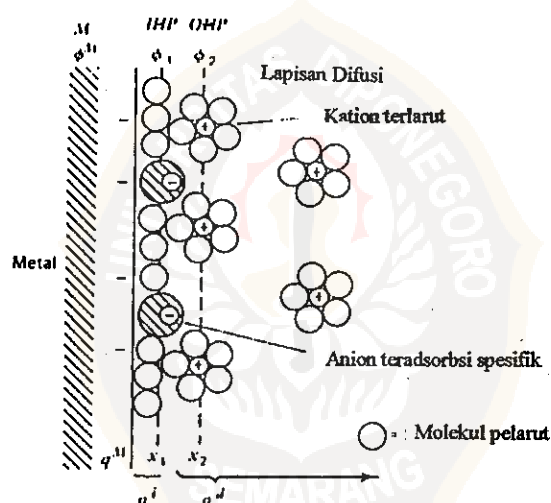
Dapat dikatakan bahwa elektoreduksi pada elektroda pertama (kurva A) agak lebih cepat (lebih mudah) daripada elektroda kedua (kurva B) dan sangat cepat pada elektroda ketiga (kurva C) serta tidak layak (sangat lambat) pada elektroda keempat (kurva D).

Kebanyakan kurva percobaan hanya menunjukkan kurva anodik dan katodik saja karena kebanyakan reaksi elektroorganik bersifat tak reversibel secara termodinamik.

### 2.3.3 Gambaran singkat tentang lapis ganda elektrik

Sisi larutan dari lapis ganda dianggap terdiri atas beberapa lapisan. Lapisan terdekat dengan elektroda, lapisan dalam, terdiri dari molekul-molekul pelarut dan kadang-kadang spesies-spesies lain (ion-ion atau molekul-molekul) yang disebut sebagai teradsorpsi spesifik (gambar II.4). Lapisan ini juga disebut compact,

Helmholtz atau Stern layer. Tempat titik sentral listrik dari ion teradsorpsi spesifik tersebut disebut Bidang Helmholtz Dalam (Inner Helmholtz Plane/IHP) dengan jarak  $x^1$ . Rapat muatan total ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) dari ion-ion teradsorpsi spesifik pada lapisan dalam adalah  $\sigma^i$ . Ion tersolvasi hanya dapat mendekati elektroda dengan jarak  $x^2$ . Tempat titik sentral dari ion-ion tersolvasi yang terdekat disebut Bidang Helmholtz Luar (Outer Helmholtz Plane/OHP). Interaksi ion-ion tersolvasi dengan logam bermuatan hanya melibatkan gaya elektrostatik jarak panjang (long-range electrostatic force) sehingga interaksi tersebut tidak tergantung pada sifat-sifat kimia dari ion-ion. Ion-ion ini disebut teradsorpsi nonspesifik.



Gambar II.4 : Gambaran tentang daerah lapis ganda<sup>(13)</sup>

Karena adanya agitasi termal pada larutan, ion-ion teradsorpsi nonspesifik tersebar ke daerah tiga dimensi yang disebut lapisan difusi, yang dimulai dari OHP sampai ke fasa ruah larutan. Kelebihan rapat muatan pada lapisan difusi adalah  $\sigma^d$ , sehingga total kelebihan rapat muatan pada sisi larutan  $\sigma^S$  adalah :

$$\sigma^S = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M \quad (6)$$

Ketebalan lapisan difusi tergantung pada konsentrasi ion total dalam larutan. Untuk konsentrasi lebih besar dari  $10^{-2}$  M, tebal kurang dari 300 Å.

Struktur lapis ganda dapat dipengaruhi oleh proses-proses elektroda. Andaikan suatu spesies elektroaktif tidak teradsorpsi spesifik. Spesies ini hanya dapat mendekati elektroda sampai pada OHP dan potensial total lebih kecil dari pada potensial antara elektroda dan larutan sebesar  $\phi_2 - \phi^S$ . Contohnya, untuk larutan NaF 0,1 M nilai  $\phi_2 - \phi^S$  adalah -0,021 V pada  $E = -0,55$  V terhadap SCE, tetapi ini agak lebih besar jaraknya pada keadaan potensial yang lebih negatif atau lebih positif. Kadang-kadang pengaruh lapis ganda pada kinetika reaksi elektroda dapat diabaikan, sementara pada saat yang lain hal tersebut harus diperhatikan.

Biasanya tidak dapat diabaikan keberadaan kapasitansi lapisan ganda atau kehadiran suatu arus muatan pada percobaan elektrokimia. Tentu saja, selama reaksi-reaksi elektroda melibatkan konsentrasi yang sangat rendah dari spesies elektroaktifnya, arus muatan dapat sangat lebih besar dari arus faradaik untuk reaksi reduksi atau oksidasi<sup>(13)</sup>.

#### 2.3.4 Voltase sel

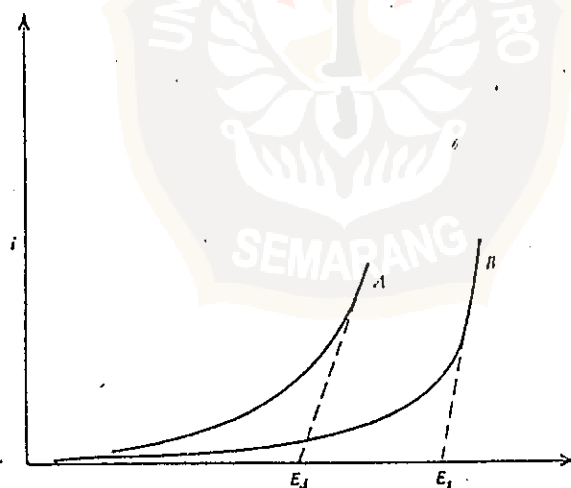
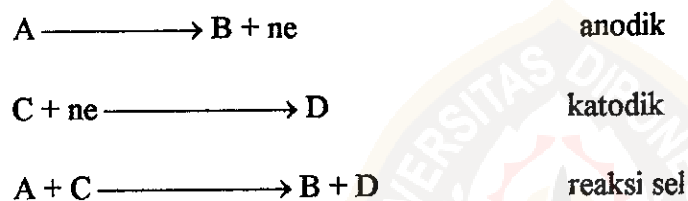
Voltase sel merupakan beda potensial terukur antara katoda dan anoda. Beda potensial, yang dapat diukur dengan voltmeter, tidak tergantung pada elektroda acuan yang digunakan untuk penentuan potensial elektroda tunggal. Beda potensial terminal (voltase) dipengaruhi oleh tiga bentuk potensial<sup>(7)</sup>:

$$E_{total} = E_a - E_c + IR \quad (7)$$

$E_a$  dan  $E_c$  adalah potensial anoda dan katoda terukur terhadap elektroda acuan dan IR menunjukkan potensial ohm keseluruhan sistem.

Agar reaksi sel elektrolitik dapat berjalan, voltase tertentu harus dimasukkan. Voltase minimum yang diperlukan reaksi sel untuk memulai reaksi disebut voltase penguraian (decomposition voltage) atau voltase reaksi (reaction voltage). Karena voltase yang dimasukkan berada di atas nilai minimum, arus yang melalui sel mulai meningkat secara berangsur-angsur (grafik II.2)

Ketika arus mengalir melalui sel setidaknya ada dua reaksi yang harus terjadi, satu pada anoda dan lainnya pada katoda



Grafik II.2 : Kurva arus - voltase sel.

Kurva A : kurva zat organik. Kurva B : kurva blangko.  $E_d$  : voltase penguraian (reaksi zat organik).  $E_s$  : voltase penguraian elektrolit atau pelarut.



### 2.3.5 Hubungan arus - potensial

Persamaan untuk laju reaksi elektrokimia adalah persamaan empirik Tafel (1905) dalam<sup>(7)</sup> :

$$\eta = a + b \log i \quad (9)$$

$$i = nF \frac{dc}{dt}, \quad (10)$$

$$\frac{dc}{dt} = \text{laju reaksi}$$

Persamaan ini muncul dari konsep teoritis. Persamaan ini menghubungkan potensial yang digunakan atau overpotensial  $\eta$ , dengan arus  $i$  atau laju reaksi elektrodik. Konstanta  $a$  dan  $b$  tergantung pada keadaan reaksi. Persamaan ini dapat diterapkan hanya jika proses transfer massa dan reaksi kimia lebih cepat daripada tahap-tahap transfer elektron dan jika arus hanya tergantung pada overpotensial aktivasi  $\eta$ . Ini berarti tahap-tahap pertukaran elektron harus paling lambat dari seluruh tahap pada proses elektroda.

Persamaan Tafel merupakan bentuk spesial dari persamaan kinetika Butler-Volmer :

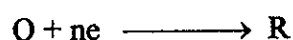
$$i = i_0 \left[ \exp \frac{-\alpha n F \eta}{RT} - \exp \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] \quad (11)$$

$i$  = Arus netto

$i_0$  = Arus pertukaran

$\eta$  = Overpotensial, didefinisikan sebagai  $E - E^0$

$E^{\circ}$  = Potensial kesetimbangan standar pada saat  $C_O = C_R$  untuk reaksi elektroda



$$i_o = n F k_s A C_{(O \text{ atau } R)}$$

$n$  = jumlah elektron

$a$  = koefisien transfer

$k_s$  = konstanta laju heterogen (cm/dt)

$A$  = luas elektroda

Energi aktivasi elektrokimia didefinisikan sebagai<sup>(7)</sup> :

$$\Delta G_{el} = \Delta G_{ch} - \alpha n F (E^{\circ} + \eta) \quad (12)$$

Secara teori mungkin terjadi kinetika tanpa hambatan (barrierless kinetics) pada reaksi elektrokimia (dengan  $\eta$  diasumsikan mempunyai nilai sehingga  $\Delta G_{ch} - \alpha n F \eta = 0$ ).

Tetapi pada kenyataannya keadaan ini tidak pernah dicapai karena adanya hambatan fisik lainnya.

Persamaan di atas menunjukkan suatu hal penting yaitu tergantungan eksponensial arus pada overpotensial aktivasi. Overpotensial aktivasi adalah suatu besaran perubahan pada energi bebas aktivasi pada tahap transfer elektron.

$$\eta = \Delta(\Delta G) \quad (13)$$

Perubahan pada potensial elektroda sebesar 1 Volt sebanding dengan perubahan  $\Delta G$  sebesar ( $\alpha$ ) (23 kkal/grek). Koefisien transfer  $a$ , berkisar antara 0,3 sampai 0,7, biasanya 0,5.

Jika overpotensial  $\eta$  diukur sebagai perbedaan potensial elektroda terukur dan potensial kesetimbangan standar  $E^{\circ}$ , maka nilai  $k_s$  adalah<sup>(7)</sup> :

$$k_s = \frac{i_o}{nFAC_O} = \frac{i_o}{nFAC_R} \quad (14)$$

Garis Tafel (yang diperoleh dengan membuat grafik  $\eta$  terhadap  $\log i$ ) berguna untuk mempelajari mekanisme reaksi elektroda. Slope tafel,  $b$ , dapat diturunkan dari persamaan kinetika di atas sebagai<sup>(7)</sup>

$$b = \frac{2.303 RT}{\alpha nF} \quad (15)$$

Nilai  $b$  dapat dijadikan kriteria diagnostik pada mekanisme reaksi elektrodik. Pergantian arus dapat juga diketahui (Intersept pada  $\eta \equiv E - E^\circ = 0$ ). Orde reaksi elektrodik didefinisikan sebagai<sup>(7)</sup>:

$$\text{Orde} = \frac{d \log i}{d \log C} \quad (16)$$

arus pada potensial tetap  $E$ , menyatakan laju reaksi dan  $C$  menyatakan konsentrasi reaktan pada permukaan elektroda.

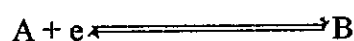
### 2.3.6 Adsorpsi pada elektroda

Pada sintesis elektroorganik fenomena adsorpsi (atau elektrosorpsi, jika dipengaruhi oleh potensial elektroda) merupakan suatu hal yang sangat penting. Memang, banyak reaksi elektrodik tidak dapat terjadi tanpa adsorpsi reaktan pada permukaan elektroda. Sifat elektrokatalis pada suatu elektroda berhubungan dengan morfologi permukaannya. Adsorpsi dan katalisis saling berhubungan dan lebih lanjut dipengaruhi oleh medan listrik atau potensial elektroda.

Dapat ditunjukkan bahwa arus, yang menggambarkan laju reaksi elektrokimia, dipengaruhi oleh energi bebas adsorpsi dari reaktan pada permukaan elektroda<sup>(7)</sup>:

$$i = \text{Konstanta} \times \exp \frac{-(\Delta G_{\text{ch}}^{\circ} + \Delta G_{\text{ad}}^{\circ} - \alpha F \eta)}{RT} \quad (17)$$

Arus adalah fungsi eksponensial dari jumlah tiga faktor di atas, yang merupakan energi aktivasi elektron untuk reaksi.



$\Delta G_{\text{ch}}$ ,  $\Delta G_{\text{ad}}$  dan  $\alpha F \eta$  menunjukkan komponen kimia, adsorpsi dan listrik (overpotensial) dari energi aktivasi total. Fungsi overpotensial  $\eta$  menjadi jelas. Laju reaksi dapat dipandang sebagai akibat energi bebas nol ketika overpotensial mempunyai suatu nilai tertentu

$$\eta = \frac{-(\Delta G_{\text{ch}}^{\circ} + \Delta G_{\text{ad}}^{\circ})}{\alpha F} \quad (18)$$

### 2.3.7 Elektrokatalisis

Dari definisi bahwa katalis merupakan zat yang mempercepat laju reaksi kimia tanpa dirinya terpakai pada proses, maka seluruh elektroda inert dapat digolongkan sebagai katalis dan seluruh reaksi elektrokimia dapat dipandang sebagai proses katalitik heterogen sebagai akibat adanya medan listrik. Karena elektroda berperan sebagai suatu katalis untuk transfer elektron, maka disebut elektrokatalis dan fenomenanya disebut elektrokatalisis<sup>(7)</sup>.

Elektroda mempunyai aktivitas katalitik yang berbeda-beda tergantung pada bahan elektroda, morfologi permukaan dan penanganan elektroda. Zat organik dapat

teradsorpsi pada permukaan elektroda dan mudah melakukan elektrokatalisis heterogen (transfer elektron langsung) pada keadaan teradsorpsi. Dengan sifat ini memungkinkan terbentuknya produk, yang hal ini sulit atau tidak mungkin dilakukan dengan metode sintesis lainnya :

Dengan melihat bahwa laju reaksi elektrodik dipengaruhi oleh penyerapan pada permukaan elektrokatalitik, dua kesimpulan utama dapat diambil :

1. Makin kuat penyerapan, makin mudah transfer elektron (lebih rendah potensial katodik untuk reaksi reduksi dan lebih rendah potensial anodik untuk proses oksidasi) terjadi sehingga adsorpsi merupakan penentu laju keseluruhan.
2. Jika pelepasan (desorpsi) produk merupakan tahap yang paling lambat maka reaksi yang terjadi adalah sebaliknya.

Jika perubahan jenis elektroda atau morfologi permukaan pada elektroda menyebabkan perubahan arus yang jelas pada potensial yang sama, dapat dikatakan bahwa gaya-gaya adsorpsi berperan, sehingga suatu zat dapat bersifat elektroaktif pada suatu elektroda tetapi tidak pada elektroda yang lain. Ataupun pada bahan elektroda yang sama, dapat saja berbeda jika permukaannya berbeda secara mikroskopik.

Elektroda dapat menjadi pasif karena proses elektrolisis, sehingga harus diaktivasi kembali. Kadang-kadang penggantian polaritas dapat mengembalikan aktivitas elektroda, hal ini dapat dilakukan secara in situ ataupun ex situ. Pemasifan elektroda dapat disebabkan oleh banyak hal. Film atau lapisan-lapisan non konduktif dari spesies yang terbentuk pada elektroda dapat saja memperlambat reaksi elektroda. Lapisan ini dapat berupa zat organik, logam, atau cairan kental.

Kadang-kadang oksida-oksida logam non konduktif dapat memasifkan anoda. Permukaan elektrokatalis seringkali mempunyai struktur metastabil dan membutuhkan regenerasi secara periodik. Pembalikan polaritas, pengolahan secara kimiawi atau mekanik, vibrasi ultrasonik merupakan metode yang paling sering digunakan untuk mengaktifasi elektroda.

Beberapa jenis pembentukan lapisan pada permukaan elektroda terkadang sangat diperlukan, membentuk film yang dapat menghantarkan arus. Spesies inert seperti ion elektrolit pendukung atau pengotor-pengotor dikehendaki supaya teradsorpsi atau terkonsentrasi pada permukaan elektroda. Jalannya reaksi dapat dipengaruhi hal tersebut, bahkan kadang-kadang pengaruhnya besar sekali. Misalnya akrilonitril pada medium berair mengalami hidrodimerisasi menjadi adiponitril ketika elektrolit pendukungnya adalah garam amonium, sedangkan bila elektrolit pendukungnya adalah garam alkali produk utamanya adalah propionitril<sup>(7)</sup>.

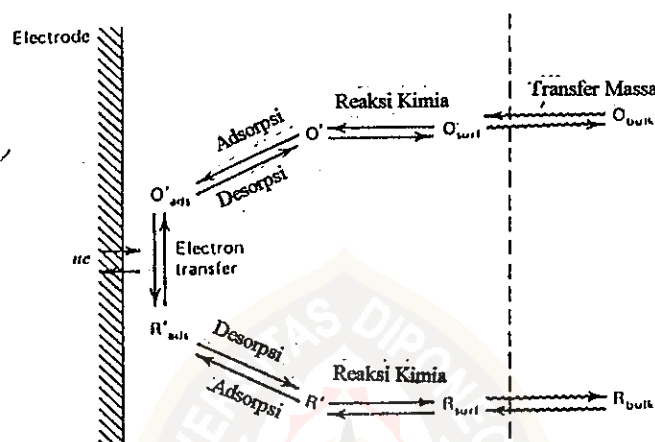
### 2.3.8 Faktor-faktor yang mempengaruhi laju reaksi elektroda

Dengan memperhatikan bahwa seluruh reaksi elektroda  $O + ne \longrightarrow R$  terdiri dari serangkaian tahap yang menyebabkan perubahan spesi oksidasi terlarut, O, menjadi bentuk reduksinya R dalam larutan (gambar II.5).

Secara umum, arus (laju reaksi elektroda) didasarkan oleh laju proses berikut :

1. Transfer massa (misalnya bentuk O dari fasa ruah ke permukaan elektroda)
2. Transfer elektron pada permukaan elektroda

3. Reaksi kimia yang mendahului atau mengikuti transfer elektron. Dapat berupa proses homogen seperti protonasi atau dimerisasi atau proses heterogen seperti dekomposisi katalitik pada permukaan elektroda.
4. Reaksi-reaksi permukaan lainnya seperti adsorpsi, desorpsi atau kristalisasi (elektrodeposisi)



Gambar II.5 : Proses reaksi elektroda secara umum<sup>(13)</sup>

Reaksi paling sederhana hanya melibatkan transfer massa reaktan ke elektroda, transfer elektron heterogen melibatkan spesies non adsorpsi dan transfer massa produk ke fasa ruah larutan. Misalnya reduksi suatu hidrokarbon aromatik (misalnya 9,10 difenilantresen, DPA) menjadi radikal anion ( $\text{DPA}^{\bullet-}$ ) pada pelarut aprotik (misalnya, N,N-dimetilformamida). Rangkaian reaksi yang lebih kompleks melibatkan suatu rangkaian transfer elektron dan protonasi, mekanisme bercabang, jalur-jalur paralel atau modifikasi permukaan elektroda. Ketika keseimbangan arus terjadi, laju semua tahap reaksi adalah sama. Besarnya arus biasanya dibatasi oleh reaksi lambat

yang disebut tahap penentu laju. Reaksi-reaksi yang lebih cepat ditahan berada pada kecepatan maksimum oleh kelambatan reaksi pelepasan produk.

Pada densitas arus tertentu  $j$ , selalu ada overpotensial tertentu  $\eta$ . Overpotensial ini dapat dianggap sebagai jumlah overpotensial-overpotensial berbeda yang berhubungan dengan tahap-tahap reaksi yang berbeda.  $\eta_{mt}$  (overpotensial transfer massa atau polarisasi konsentrasi),  $\eta_{ct}$  (overpotensial transfer muatan atau polarisasi aktivasi),  $\eta_{rn}$  (overpotensial yang berhubungan dengan reaksi sebelumnya atau polarisasi reaksi) dan lain sebagainya. Reaksi elektroda dapat digambarkan oleh tahanan  $R$ , yang terdiri atas serangkaian tahanan-tahanan (tepatnya, impedansi) yang diwakili oleh tahap-tahap  $R_{mt}$ ,  $R_{ct}$ , dan sebagainya. Suatu tahap reaksi yang cepat disebabkan oleh tahanan yang kecil sedangkan tahap yang lambat disebabkan oleh tahanan yang tinggi. Impedansi ini adalah fungsi dari  $E$  atau  $i$ . Gambaran tentang masing-masing overpotensial ini berguna untuk mengamati kinetika reaksi elektroda dari sudut pandang termodinamik tak reversibel<sup>(13)</sup>.

#### 2.4 Variabel reaksi pada sintesis elektroorganik<sup>(14,7)</sup>

Secara umum sistem elektrokimia mempunyai lebih banyak variabel dibandingkan sistem kimia biasa. Sampai saat ini masih banyak variabel yang belum diketahui dengan baik sehingga terkadang masih sulit untuk mengontrol reaksi pada skala besar. Beberapa variabel reaksi elektrokimia sama dengan variabel reaksi kimia biasa, meskipun pengaruhnya terhadap setiap tipe reaksi dapat sangat berbeda. Beberapa faktor antara lain : temperatur, jenis pelarut (protik atau aprotik), pH,

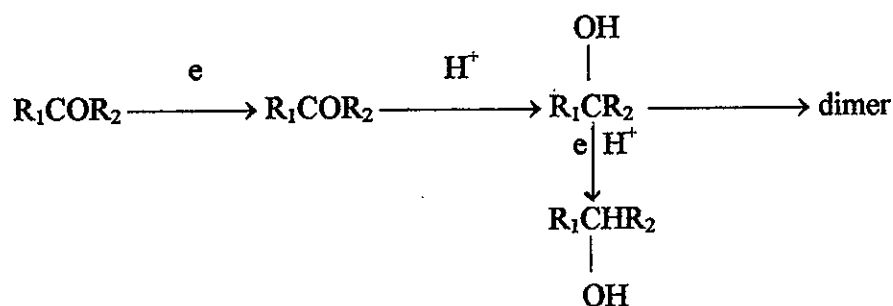


konsentrasi reaktan, jumlah relatif, metode pencampuran dan waktu reaksi. Selain itu reaksi elektrokimia juga dipengaruhi oleh sifat listrik dan sifat fisik lainnya seperti :

- Potensial elektroda yang dapat dikontrol
- Besarnya arus
- Lapisan ganda elektrik. Variabel ini masih kurang dipahami dan pengaruhnya sangat susah diperkirakan
- Konsentrasi dan jenis elektrolit pendukung, yang akan mempengaruhi konduktivitas dan jarak potensial yang mungkin dari medium
- Tipe sel (terpisah atau tidak) dan jenis diaphragma (jika terpisah)
- Komposisi fisik dari media elektrolisis (homogen atau heterogen)
- Derajat agitasi
- Jenis materi elektroda dan sifat fisiko kimianya seperti ukuran dan jarak elektroda
- Sifat rangkaian luar, arah aliran arus pada rangkaian

### 2.5 Reaksi elektroorganik pada senyawa karbonil

Gugus karbonil merupakan gugus elektroforik yang memberikan kemungkinan sintesis yang menarik. Reduksi elektrolitik pada gugus fungsi ini dapat dilakukan di dalam medium protik dan aprotik. Pada medium protonik reduksi keton secara umum digambarkan sebagai berikut



Kemudahan elektronasi dipengaruhi oleh keadaan  $R_1$  dan  $R_2$ . Reduksi polarografik dari dimetilketon menunjukkan satu atau dua gelombang polarograf yang tergantung pada pH medium. Pada larutan asam terbentuk dua gelombang elektron tunggal. Pada larutan basa terbentuk satu gelombang elektron ganda yang muncul pada potensial yang lebih negatif daripada larutan asam. Hal ini menunjukkan proton terlibat pada tahap penentu laju reaksi elektrodik. Pada medium alkalin, pembentukan etanol merupakan reaksi dominan. Sedangkan pada medium asam, pinakol merupakan produk utama. Seperti halnya reaksi kimia biasa, gugus aldehida lebih mudah direduksi daripada gugus keton<sup>(7)</sup> walaupun pada reduksi sakarida gugus ketosa lebih siap direduksi daripada aldosa<sup>(15)</sup>. Ester dan gugus karbonil lebih susah direduksi secara elektrolitik, kecuali jika diaktivasi dengan gugus penarik elektron.

Reduksi gugus karbonil menjadi bentuk hidrokarbon biasanya sangat susah. Jika pun terjadi sepertinya melalui reaksi elektrohidrogenasi katalitik tak langsung dan biasanya terjadi pada logam dengan overvoltage hidrogen yang rendah yang diketahui dapat mengkatalisis hidrogenasi.

Elving dan Leone (1958) mempelajari pengaruh pH dan potensial pada proses reduksi beberapa fenil keton pada medium metanol berair. Menurut pandangan mereka elektroda mempolarisasi gugus karbonil dan menyediakan jalur yang tepat untuk transfer elektron langsung dari elektroda ke molekul organik.

Pada proses ini proton juga memudahkan transfer elektron. Hal ini menjelaskan bagaimana proton terlibat pada tahap penentuan laju utama reaksi elektrodik. (Meskipun polarisasi molekul-molekul organik pada medan listrik selalu diharapkan mempunyai derajat berubah-ubah, arah polarisasi tidak mudah diduga karena

tergantung pada potensial perubahan nol (zero change potential) dari molekul organik yang diadsorpsi atau diorientasi pada permukaan elektroda. Jika molekul diadsorpsi pada permukaan elektroda ketika elektroda berada pada potensial nol, tidak ada medan yang menginduksi polarisasi).

Reduksi aldehida membutuhkan sel yang terpisah, karena aldehida mudah teroksidasi di anoda ataupun dapat pula menggunakan depolariser anodik yang dapat teroksidasi di anoda.

Dan hasil studi terdahulu terhadap reduksi monosakarida (kebanyakan glukosa) dapat diambil beberapa kesimpulan :

- (i) Reduksi senyawa ini memerlukan bahan katoda yang memiliki overpotensial hidrogen yang tinggi
- (ii) Proses hendaknya dilakukan pada sel elektrolisis terpisah
- (iii) Peningkatan temperatur pada jarak tertentu meningkatkan hasil proses, tetapi temperatur yang terlalu tinggi dapat menyebabkan meningkatnya jumlah produk sampingan.