BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Sel Elektrokimia

Suatu sel di mana energi bebas dari reaksi kimia diubah menjadi energi listrik disebut sebagai sel galvanik, sedangkan bila sel mengunakan energi listrik untuk berlangsungnya suatu reaksi kimia disebut sebagai sel elektrolisis.

Hubungan antara energi bebas dari reaksi kimia dengan tegangan sel dinyatakan dengan persamaan

$$\Delta G = - nFE \qquad (2.1)$$

dengan F adalah Faraday, E adalah emf sel (dalam volt) dan n adalah jumlah molekul elektron yang berperan pada reaksi kesetimbangan. Reaksi kimia spontan menghendaki ΔG menjadi negatif, maka ini adalah sel galvanik. Kesetimbangan akan terjadi bila dan E sama dengan nol. Reaksi dengan nilai E lebih positif akan terjadi lebih dahulu dibanding reaksi-reaksi dengan emf yang kepositifannya lebih rendah. Pada sel elektrolisis emf yang diperlukan untuk berlangsungnya suatu reaksi akan sedikit lebih tinggi daripada emf yang dihasilkan oleh reaksi kimia, dan ini didapat dari lingkungannya^[3].

2.2. Hubungan Hukum Faraday dan Ohm

Berdasar hukum Faraday dapat ditunjukkan hubungan antara jumlah listrik yang digunakan dengan massa hidroksida besi yang dihasilkan.

- a. Massa suatu zat yang dibebaskan atau diendapkan pada elektroda sebanding dengan muatan listrik (banyaknya coloumb) yang melalui elektrolit.
- b. Banyaknya reaksi kimia yang terjadi berbanding ekivalen dengan muatan sebesar 96.500 C yang melaluinya^[3,4,5].

Arus listrik sebesar 1 Ampere menyatakan perpindahan muatan, Q sebesar satu coloumb per detik

$$I = \frac{Q}{t} \tag{2.2}$$

Kuantitas I, Q dan t berturut-turut adalah kuat arus dalam ampere (A), jumlah muatan dalam coloumb (C) dan waktu dalam detik (s)^[3, 6].

Massa besi yang dilepaskan menurut Faraday adalah:

$$W = e \cdot I \cdot t$$
 (2.3)

Kuantitas e, I dan t berturut-turut menyatakan berat ekivalen molekul zat bersangkutan (Fe) per satuan Faraday, kuat arus yang dibutuhkan untuk elektrolisis (dalam ampere) dan waktu elektrolisis (dalam detik).

Kuat arus dapat dinyatakan dalam potensial menurut persamaan Ohm

$$V = I . R$$
(2.4)

$$\Leftrightarrow I = \frac{V}{R} \qquad (2.5)$$

Kuantitas V dan R masing-masing menyatakan beda potensial (dalam volt) dan tahanan (dalam Ohm)^[7,8].

Dengan memasukkan persamaan (2.5) ke dalam persamaan (2.3) diperoleh hubungan:

$$W = e \cdot (V_R) \cdot t$$
(2.6)

Dapat pula dinyatakan bahwa kenaikan voltase yang diberikan sebanding dengan massa hidroksida besi yang dihasilkan:

$$V = \frac{W.R}{e.t} \tag{2.7}$$

Dari hukum Ohm juga dimengerti harga beda potensial dapat besar bila arus/hambatan elektrolit juga besar. Namun lebih baik bila harganya sekecil mungkin, karena bila tidak maka keikutsertaannya dalam potensial sel keseluruhan sulit diukur.

Potensial yang diukur meliputi beda potensial yang melalui elektrolit dalam ruang antara anoda dan katoda. Sehingga katoda harus ditempatkan sedekat mungkin dengan permukaan anoda^[9].

2.3. Aspek Kelistrikan^[8]

Potensial elektroda sangat menentukan mekanisme reaksi elektrokimia, karena adanya fenomena lapisan listrik ganda menyebabkan pada setiap antar muka timbul beda potensial secara spontan. Beda potensial sel terukur langsung pada voltameter dan tidak tergantung pada elektroda acuan, sehingga potensial sel meliputi potensial standar setengah sel katoda (E_k) dan anoda (E_a) serta potensial ohmik (IR)

$$E_{sel} = E_k - E_a + IR$$
(2.8)

Contoh reaksi dalam elektrolisis adalah pembentukan hidroksida besi (II). Bila reaksi pembentukan tersebut melalui mekanisme:

Anoda: Fe (s)
$$\longrightarrow$$
 Fe²⁺ (aq) + 2 e E° = 0,44 V
Fe²⁺ (aq) + 2 OH (aq) \longrightarrow Fe(OH)₂(s)
Katoda: 2 H₂O (l) + 2 e \longrightarrow H₂(g) + 2 OH (aq) E° = -0,83 V
Fe (s) + 2 H₂O (l) \longrightarrow Fe(OH)₂(s) + H₂(g) E° = -0,39 V

Maka perolehan harga $E^{\circ} = -0,39$ V pada pembentukan ferro hidroksida mengakibatkan energi bebas reaksi tersebut berharga +, yang berarti reaksi pembentukan ferro hidroksida tidak berlangsung spontan. Bila ke dalam sel dialiri listrik sebesar 6 Volt maka E_{sel} akan berharga positif yang berarti reaksi pembentukan ferro hidroksida dapat terjadi.

2.4. Sel Elektrolisis

Suatu sel yang terdiri dari dua elektroda dengan menggunakan karbon sebagai katoda untuk terjadinya reaksi reduksi dan anoda besi tempat terjadinya reaksi

oksidasi. Ke dua elektroda dicelupkan ke dalam suatu elektrolit yang dapat menghantarkan ion, sehinggga antara elektroda dan elektrolit membentuk suatu sistem yang saling berhubungan dan menghantarkan listrik.

Pada elektroda positif (anoda) terjadi oksidasi besi menjadi ion-ionnya. Ion positif yang sulit dibebaskan pada katoda inert seperti karbon menyebabkan penguraian air membentuk gas hidrogen dan ion hidroksida serta absorpsi elektron^[3]. Selain itu dalam larutan asam dan medium terbuka terhadap udara terjadi reaksi reduksi oksigen terlarut yang mempercepat reaksi pada katoda (proses depolarisasi) sehingga memungkinkan terbentuknya ferro hidroksida^[6].

Anoda:

Fe (s)
$$\longrightarrow$$
 Fe²⁺(aq) + 2 e

Fe²⁺(aq) + 2 OH (aq) \longrightarrow Fe(OH)₂(s)

Katoda:

2 H₂O (l) + 2 e \longrightarrow H₂(g) + 2 OH (aq)

Reaksi keseluruhan:

Fe (s) + 2 H₂O (l)
$$\longrightarrow$$
 Fe(OH)₂(s) + H₂(g)

Adanya oksigen terlarut mengubah ferro menjadi ferri hidroksida

Anoda:

$$4\text{Fe}(s) \longrightarrow 4\text{Fe}^{2+}(aq) + 8e$$

$$4\text{Fe}^{2+}(aq) + 10 \text{ H}_2\text{O}(1) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 4 \text{ Fe}(\text{OH})_3(s) + 8 \text{ H}^+(aq)$$

Katoda:

$$8 H^{+}(aq) + 8 e \longrightarrow 4 H_{2}(g)$$

Reaksi keseluruhan:

4 Fe (g) + 10 H₂O (l) + O₂ (0g)
$$\longrightarrow$$
 4 Fe(OH)₃ (s) + 4 H₂ (g) [1]

Produksi Fe(OH)_n inilah yang berperan dalam penanganan dekolorisasi suatu larutan.

Reaksi di atas tidak dapat berlangsung spontan, karena selisih potensial standar antara anoda dan katoda berharga negatif sehigga dibutuhkan sejumlah arus dari luar supaya reaksi dapat berjalan^[3].

Potensial nyata untuk pembentukan Fe²⁺ atau Fe³⁺ dinyatakan oleh persamaan Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{R T}{n F} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$
 (2.9)

Harga E = E° apabila aktifitasnya sama, tetapi saat endapan mulai terbentuk, aktifitas spesies besi sangat berbeda. Hal tersebut ditentukan oleh kelarutan produk dari ke dua bentuk hidroksidanya, yaitu:

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}]^2 \sim 10^{-14} \, (\text{mol dm}^{-3})^3 \, \text{dan} \, [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}]^3 \sim 10^{-36} \, (\text{mol dm}^{-3})^4$$

jika [OH] = 1 mol dm⁻³ maka
$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \sim 10^{22}$$

Sehingga:

$$E \sim 0,771 - 0,05916 \log 10^{22}$$
(2.10)

$$E = 0.771 - 1.301 = -0.530 \text{ V}$$
(2.11)

Hasil akhir menunjukkan harga potensial reduksi rendah (-0,530), hal itu berarti kemungkinan besi(II) teroksidasi sangat besar^[10,11].

2.5. Aspek Kinetika^[3, 6]

2.5.1. Laju Reaksi

Laju didefinisikan sebagai perubahan konsentrasi per satuan waktu. Satuan yang umum adalah mol dm³. Umumnya laju reaksi meningkat dengan meningkatnya konsentrasi, dan dapat dinyatakan sebagai:

Laju
$$\propto f(C_1, C_2, ..., C_i)$$
(2.12)

$$\Leftrightarrow$$
 Laju = k $f(C_1, C_2, ... C_i)$ (2.13)

dengan k adalah konstanta laju, disebut juga konstanta laju spesifik atau konstanta kecepatan, C₁, C₂ ... adalah konsentrasi dari reaktan-reaktan dan produk-produk. Contoh reaksi umum:

$$aA + bB + \dots \longrightarrow pP + qQ + \dots (2.14)$$

laju reaksi dapat dinyatakan dalam batasan tiap reaktan atau produk

$$-\frac{1}{a}\frac{[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{p}\frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q}\frac{d[Q]}{dt} = k[A]^n[B]^m \dots (2.15)$$

dengan a, b, ..., p, q, ... adalah koefisien-koefisien stoikiometris dari reaktan dan produk, n, m, ... adalah orde dari reaksi terhadap A, B,

2.5.2. Konstanta Laju dan Orde Reaksi

Konstanta laju didefinisikan sebagai laju reaksi bila konsentrasi dari masingmasing jenis adalah satu. Satuannya tergantung pada orde reaksi.

Orde dari suatu reaksi menggambarkan bentuk matematik hasil percobaan. Orde reaksi hanya dapat dihitung secara eksperimen. Reaksi-reaksi orde satu adalah reaksi-reaksi yang lajunya berbanding langsung dengan konsentrasi reaktan. Dekolorisasi suatu zat warna dari dalam larutan mengikuti hukum laju reaksi orde satu^[1], sehingga dengan Metil Orange (MO) sebagai reaktan, maka:

$$-\frac{d[MO]}{dt} = k [MO]$$
(2.16)

yang pada integrasi memberikan

$$ln[MO] = ln[MO]_o - kt$$
(2.17)

$$\Leftrightarrow [MO] = [MO]_0 e^{-kt}$$
 (2.18)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[MO]_o}{[MO]}$$
 (2.19)

[MO]_o adalah konsentrasi Metil Orange reaktan pada t=0. Untuk reaksi orde I, plot ln[MO] terhadap t merupakan suatu garis lurus. Intersep memberikan konsentrasi pada t=0 dan k dapat dihitung dari kemiringan grafik tersebut.

Bila reaksi berlangsung dalam sel elektrolisis dengan massa zat yang telepas dari elektroda sebanding dengan voltase terpasang (pers. 2.7) dan pengurangan konsentrasi MO dalam larutan akibat adsorpsi oleh zat hasil elektrolisis tersebut maka diperoleh hubungan:

$$\frac{d[MO]}{dt} \qquad \alpha \qquad V \qquad ... (2.20)$$

Dengan mengubah pers. (2.19) menjadi

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[MO]_o}{[MO]}$$
(2.21)

dan pers. (2.7) menjadi

$$t = \frac{W.R}{V.e} \tag{2.22}$$

kemudian memasukkan pers. (2.21) ke dalam pers. (2.22) maka diperoleh hubungan:

$$k = V \frac{e(\ln[MO]_o - \ln[MO])}{W.R}$$
 (2.23)

Pers. (2.23) menunjukkan bahwa konstanta pengurangan [MO] dalam larutan berbanding lurus dengan potensial yang diberikan.

2.6. Teori Adsorpsi

Adsorpsi adalah gejala pada permukan karena adanya perbedaan potensial kimia suatu zat dipermukaan terhadap konsentrasi dibagian dalam pada fasa yang terbatas. Hal tersebut terjadi apabila permukaan padatan menarik spesies ionik atau molekular dari larutannya^[12, 13].

Faktor-faktor yang mempengaruhi kekuatan adsorpsi meliputi:

a) Temperatur

Temperatur berpengaruh terbatas pada adsorpsi zat-zat volatil. Kesetimbangan adsorpsi akan bergeser ke arah desorpi sejalan dengan naiknya tmperatur. Hal ini

terjadi terutama bila cairan mempunyai viskositas rendah, oleh karena itu perlakuan adsorpsi biasanya dilakukan pada temperatur kamar.

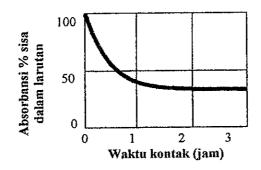
b) pH sistem dispersi

Pengaruh pH sistem dispersi terhadap adsorpsi lebih ditekankan pada fraksi spesies adsorbat dan adsorben pada suatu pH tertentu. Efektivitas adsorpsi dipengaruhi oleh fraksi spesies adsorbat yang bermuatan berlawanan dengan muatan permukaan padatan^[12, 14]. pH menentukan tingkat ionisasi suatu larutan, maka ini dapat mempengaruhi adsorpsi senyawa-senyawa organik asam maupun basa lemah^[15].

c) Waktu adsorpsi (waktu kontak)[12, 15]

Secara umum waktu kontak yang dibutuhkan untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi berbanding terbalik dengan ukuran/ banyaknya adsorben yang digunakan. Dalam beberapa eksperimen, waktu adsorpsi ditetapkan selama 24 jam karena sulitnya pengamatan saat kesetimbangan adsorpsi.

Daya adsorpsi molekul dari suatu adsorbat akan meningkat bila waktu kontaknya dengan adsorben makin lama. Waktu kontak yang lama memungkinkan proses difusi dan penempelan molekul adsorbat berlangsung lebih baik atau berarti semakin baik penyisihan substansi.



Grafik 2.1. Hubungan antara waktu kontak dengan penyisihan substansi [15]

Dalam grafik 2.1 terlihat hubungan antara waktu kontak dengan jumlah adorbat yang tertinggal dalam larutan

2.7. Koagulasi dan Flokulasi

Substansi dalam pengolahan air dan air limbah yang melibatkan koagulasi dan flokulasi, secara umum dideskripsikan dalam rentang ukuran koloid atau lebih kecil. Koagulasi adalah proses destabilisasi sistem dispersi koloid yang terjadi akibat penambahan ion elektrolit sederhana, yang mengakibatkan reduksi gaya tolak lapisan ganda listrik pada permukaan padatan – cairan^[13]. Pada proses tersebut gaya yang berperan adalah gaya Van der Waals^[16].

Flokulasi adalah proses destabilisasi sistem koloid akibat kerja polielektrolit dengan BM tinggi yang larut dalam fasa kontinyu. Mekanisme kerja polielektrolit tersebut tidak hanya pengurangan muatan tapi juga melibatkan pembentukan titian/jembatan antar partikel^[13, 17].

Koagulasi dan flokulasi dipengaruhi oleh 2 hal utama:

a) Gaya tarik dan tolak antar partikel

b) Frekuensi tumbukan antar partikel

Dalam penerapan koagulasi, gaya tolak yang mengakibatkan terjadinya kestabilan suspensi harus dapat diatasi. Oleh karena itu, teori tentang kestabilan sistem koloid bersifat mendasar dalam kajian tentang koagulasi^[15].

2.8. Zat Warna Metil Orange

Zat warna asam biasanya dipasarkan dalam bentuk garam Na-nya. Bila zat warna dilarutkan dalam air, zat warna akan terionisasi dengan komponen zat warna sebagai anion. Maka zat warna asam disebut juga zat warna anionik^[18].

Metil Orange (MO) merupakan zat bewarna yang bekerja pada kondisi pH tertentu, sehingga MO termasuk salah satu jenis zat yang dapat menjadi indikator asam-basa^[7]. MO atau Natrium paradimetil amino azobenzena sulfonat mempunyai rumus molekul $C_{14}H_{14}N_3O_3NaS$ dengan berat molekul 327, 33 gram/ mol. MO berbentuk kristal yang berwarna orange dan mempunyai serapan maksimum pada panjang gelombang (λ_{maks}) 460 nm^[19].

Gambar 2.1. Struktur Molekul Metil Orange^[20, 21]

Sebagai indikator asam-basa, MO berada pada range pH 3,1 – 4,4; yaitu berwarna merah pada kondisi asam dan berwarna kuning pada kondisi basa $(pH > 4,4)^{[7,19]}$

Dari jenis zat warna yang digunakan, yaitu zat warna anionik maka diperkirakan bahwa zat warna Metil Orange dapat dihilangkan dari dalam larutan oleh hidroksida besi hasil elektrolisis. Dan dari pers. (2.23) diperoleh hubungan kesebandingan antara konstanta dekolorisasi dengan potensial terpasang, sehingga apabila diberikan potensial yang semakin besar maka laju dekolorisasinya akan semakin cepat.

