

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Sel Elektrokimia

Sel elektrokimia adalah tempat terjadinya reaksi oksidasi-reduksi dalam bentuk setengah reaksi yang terpisah sebagai oksidasi dan reduksi.

Sel elektrokimia dibagi menjadi dua, yaitu:

1. Sel elektrolitik adalah sebuah sel elektrokimia yang menggunakan sumber listrik dari luar untuk menjalankan suatu reaksi spontan.
2. Sel volta adalah sel elektrokimia yang menghasilkan aliran listrik dari suatu reaksi spontan.

Hal yang penting dalam reaksi redoks adalah transfer elektron dari reduktan dan oksidan yang terjadi pada sepasang elektroda yang dihubungkan dengan rangkaian listrik ^[2].

2.2. Proses Elektrolisis

Prinsip proses elektrolisis pada dekolonisasi zat warna adalah banyaknya besi hidroksida yang dibebaskan oleh anoda dapat mengadsorpsi zat warna tersebut ^[1].

Hubungan antara banyaknya substansi yang dibebaskan pada elektroda dan potensial listrik yang dilewatkan pada rangkaian listrik dirumuskan oleh dua hukum faraday pada elektrolisa, yaitu:

1. Banyaknya substansi yang dibebaskan pada elektrolisa sebanding dengan banyaknya potensial listrik yang dilewatkan melalui larutan
2. Banyaknya substansi yang berbeda yang dibebaskan pada elektroda dengan pemberian sejumlah potensial listrik yang sama akan sebanding dengan ekivalen kimianya.

Massa besi yang dibebaskan selama proses elektrolisis menurut Faraday adalah:

$$W = \frac{e.I.t}{F} \quad (2.1)$$

Kuantitas e/F , I dan t berturut-turut adalah berat ekivalen molekul zat bersangkutan (Fe), kuat arus dalam ampere (A) dan waktu dalam detik (s) ^[3,4].

Kuat arus dapat dinyatakan dalam potensial, menurut persamaan Ohm:

$$V = I \cdot R \quad (2.2)$$

$$I = \frac{V}{R} \quad (2.3)$$

Kuantitas V dan R masing-masing menyatakan beda potensial dalam volt dan tahanan dalam ohm ^[5].

Dengan memasukkan persamaan (2.3) ke dalam persamaan (2.1) diperoleh hubungan:

$$W = \frac{e.V.t}{F.R} \quad (2.4)$$

Dari persamaan dapat dinyatakan bahwa banyaknya substansi yang dibebaskan pada elektroda sebanding dengan potensial yang diberikan:

$$W \propto V \quad (2.5)$$

Potensial yang diukur meliputi beda potensial yang melalui elektrolit dalam ruang antara anoda dan katoda, sehingga katoda harus ditempatkan sedekat mungkin dengan permukaan anoda ^[6].

2.3. Reaksi Elektroda

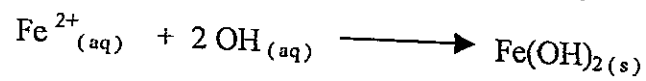
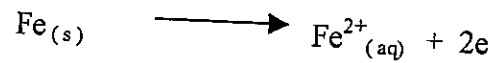
Elektrolisis adalah suatu proses reaksi kimia terjadi pada elektroda yang tercelup dalam elektrolit, ketika tegangan diterapkan terhadap elektroda tersebut. Elektroda yang bermuatan positif disebut anoda dan elektroda yang bermuatan negatif disebut katoda. Selama elektrolisis terjadi reduksi pada katoda dan oksidasi pada anoda.

Ada banyak tipe reaksi elektroda, tetapi gambaran umumnya diringkas sebagai berikut:

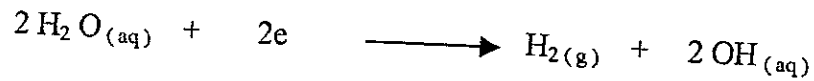
1. Arus listrik yang membawa ion akan dibebaskan pada elektroda
2. Ion negatif yang sulit untuk dibebaskan pada anoda menyebabkan penguraian H_2O dan pembentukan O_2 , H^+ , dan elektron
3. Ion positif yang sulit untuk dibebaskan pada katoda menyebabkan penguraian H_2O , dan pembentukan H_2 , OH dan absorpsi elektron.

Pada proses elektrolisis yang melibatkan elektroda besi sebagai anoda dan elektroda karbon sebagai katoda memungkinkan terbentuknya besi (II) hidroksida melalui mekanisme:

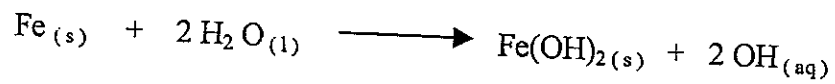
Anoda



Katoda

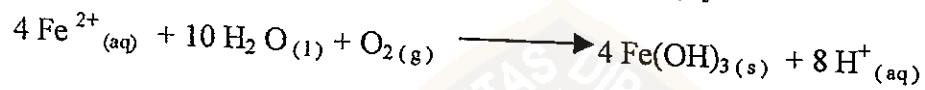


Reaksi Keseluruhan



Adanya oksigen terlarut mengubah besi (II) menjadi besi (III) hidroksida

Anoda



Katoda



Reaksi keseluruhan



Reaksi diatas tidak dapat berlangsung spontan, karena selisih potensial standar antara anoda dan katoda berharga negatif sehingga dibutuhkan sejumlah arus dari luar supaya reaksi dapat berjalan.

Potensial nyata untuk pembentukan Fe^{2+} dan Fe^{3+} dinyatakan dalam persamaan Nerst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (2.6)$$

Harga $E = E^0$ apabila aktifitasnya sama, tetapi saat endapan mulai terbentuk, aktifitas spesi besi sangat berbeda. Hal tersebut ditentukan oleh kelarutan produk dari kedua bentuk hidroksidanya, yaitu:

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

Jika $[OH] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ maka :

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \sim 10^{22}$$

Sehingga:

$$E \sim 0,771 - 0,05916 \log 10^{22} \quad (2.7)$$

$$E = 0,771 - 1,301 = -0,530 \text{ Volt} \quad (2.8)$$

Hasil ini menunjukkan harga potensial reduksi rendah (-0,530), hal itu berarti kemungkinan besi (II) teroksidasi sangat besar^(2,5).

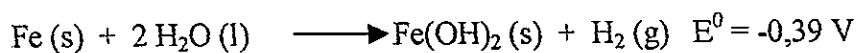
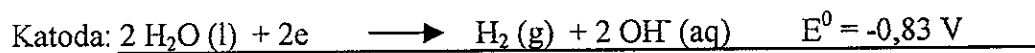
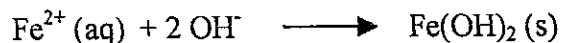
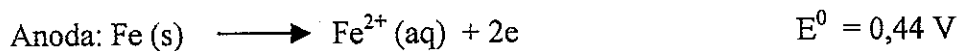
2.4. Aspek Kelistrikan

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)

$$E_{\text{sel}} = E_k + E_a + IR \quad (2.9)$$

Contoh reaksi dalam elektrolisis adalah pembentukan besi (II) hidroksida.

Bila reaksi pembentukan tersebut melalui mekanisme:



Maka perolehan harga $E^0 = -0,39 \text{ V}$ pada pembentukan besi (II) hidroksida mengakibatkan energi bebas reaksi tersebut berharga positif, yang berarti reaksi pembentukan besi (II) hidroksida tidak berlangsung spontan. Bila ke dalam sel dialiri listrik sebesar 6 Volt maka E_{sel} akan berharga positif yang berarti reaksi pembentukan besi (II) hidroksida dapat terjadi^[5].

2.5. Aspek Kinetika

2.5.1. Laju Reaksi Pembentukan Besi Hidroksida

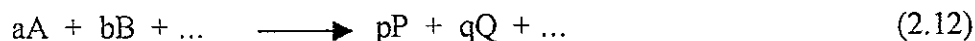
Laju didefinisikan sebagai perubahan konsentrasi per satuan waktu. Satuan yang umum adalah $\text{mol dm}^{-3} \text{ dt}^{-1}$. Umumnya laju reaksi meningkat dengan meningkatnya konsentrasi, dan dapat dinyatakan sebagai:

$$\text{Laju} \propto f(C_1, C_2, \dots, C_3) \quad (2.10)$$

$$\text{Laju} = k f(C_1, C_2, \dots, C_3) \quad (2.11)$$

Dengan k adalah konstanta laju, disebut juga konstanta laju spesifik, C_1, C_2, \dots adalah konsentrasi dari reaktan-reaktan dan produk-produk.

Contoh reaksi umum:



Laju reaksi dapat dinyatakan dalam batasan tiap reaktan atau produk

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = k [A]^n [B]^m \quad (2.13a)$$

keterangan a, b, ..., p, q, ... adalah koefisien-koefisien stokiometri dari reaktan dan produk. n, m, ... adalah orde dari reaksi terhadap A, B, dan seterusnya. Jika persamaan umum tersebut diterapkan pada reaksi pembentukan besi hidroksida, maka laju reaksi dapat ditulis sebagai:

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = -\frac{d[Fe^{n+}]}{dt} = \frac{d[Fe(OH)_n]}{dt} = k [OH^-]^n [Fe^{n+}]^m \quad (2.13b)$$

2.5.2. Konstanta Laju dan Orde Reaksi

Konstanta laju didefinisikan sebagai laju reaksi bila konsentrasi dari masing-masing 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, sehingga dengan phenolptalein (pp) sebagai reaktan, maka:

$$-\frac{d[pp]}{dt} = k [pp] \quad (2.14)$$

yang pada integrasi memberikan

$$\ln [pp] = \ln [pp]_0 - kt \quad (2.15)$$

$$[pp] = [pp]_0 e^{-kt} \quad (2.16)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[pp]_0}{[pp]} \quad (2.17)$$

$[pp]_0$ adalah konsentrasi phenolptalein reaktan pada $t = 0$. Untuk reaksi orde I, plot $\ln[pp]$ 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, massa zat yang terlepas dari elektroda sebanding dengan potensial terpasang (pers.2.1) dan pengurangan konsentrasi phenolptalein dalam larutan akibat adsorpsi oleh zat hasil elektrolisis tersebut diperoleh hubungan:

$$\frac{d[pp]}{dt} \propto V \quad (2.18)$$

Dengan mengubah pers. 2.17 menjadi

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[pp]_0}{[pp]} \quad (2.19)$$

dan persamaan:

$$t = \frac{W.R}{V.e} \quad (2.20)$$

Kemudian memasukkan pers. (2.19) ke dalam pers. (2.20) maka diperoleh hubungan:

$$k = V \frac{e \cdot (\ln[pp]_0 - \ln [pp])}{W.R} \quad (2.21)$$

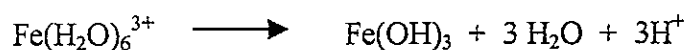
Pers. (2.21) menunjukkan bahwa konstanta pengurangan [pp] dalam larutan berbanding lurus dengan potensial yang diberikan.

2.6. Besi

Besi bekas biasanya banyak dijumpai dipabrik-pabrik pelapisan logam sebagai barang yang tidak dipakai (limbah padat). Limbah padat ini apabila tidak dimanfaatkan akan menambah masalah pencemaran lingkungan. Sebagai alternatif diambil satu langkah untuk memanfaatkan besi bekas tersebut sehingga akan memperpanjang kegunaannya. Besi bekas yang dipakai disesuaikan dengan tingkat pencemaran yang terjadi.

Besi bekas harus dibersihkan dahulu dari bahan pencemar yang terikat pada bahan sehingga besi bekas bebas dari karat. Besi bekas diusahakan tidak terlalu keras teksturnya sehingga pelepasan Fe (II) dapat berlangsung mudah^[7].

Berhubungan dengan oksigen (O₂) menyebabkan besi berubah karena oksidasi dari besi (II) yang larut ke besi (III) yang tak larut. Pembentukan Fe(OH)₃ sebagai berikut:



Reaksi ini digunakan untuk pemurnian air, endapan Fe(OH)₃ keluar membawa kotoran kebagian atas dari sistem sehingga air menjadi jernih.

2.7. Koagulasi dan Flokulasi

Substansi dalam pengolahan air dan air limbah melibatkan koagulasi dan flokulasi, secara umum dideskripsikan dalam rentang ukuran koloid atau lebih kecil. Koloid-koloid mempunyai sifat-sifat elektrik dan mencegah pengampulan dan pengendapan. Kestabilan ion akan memperkuat adsorpsi dalam lapisan, yang mengandung partikel bermuatan dengan valensi dan nomor ion yang diadsorpsi bervariasi^[8].

Sejarahnya, istilah koagulasi dan flokulasi telah dipakai tanpa dibedakan untuk menerangkan proses pemindahan kekeruhan dari air. Meskipun demikian, ada perbedaan yang jelas antara dua istilah tersebut^[8]. Koagulasi berasal dari bahasa latin *coagulare* yang berarti membawa bersama. Proses tersebut menerangkan destabilisasi sistem dispersi koloid yang terjadi akibat penambahan ion elektrolit sederhana, yang mengakibatkan reduksi gaya tolak lapisan ganda listrik pada permukaan padatan-cairan^[9]. Pada proses tersebut gaya yang berperan adalah gaya Van der Waals.

Flokulasi berasal dari bahasa latin *flocculare* yang berarti membentuk flock. Prosedur tersebut menerangkan destabilisasi sistem koloid akibat kerja polielektrolit dengan berat molekul yang tinggi yang larut dalam fasa kontinyu. Mekanisme kerja polielektrolit tersebut tidak hanya pengurangan muatan tapi juga melibatkan pembentukan ikatan antar partikel^[8,10].

Faktor-faktor yang mempengaruhi koagulasi dan flokulasi antara lain :

1. Efek pH

Untuk setiap jenis air terdapat sedikitnya satu range pH yang tepat untuk koagulasi flokulasi dalam waktu singkat dengan dosis yang diberikan.

2. Efek Garam

Pengaruh garam pada koagulasi digunakan untuk mengubah beberapa hal dibawah ini:

- Rentang pH untuk koagulasi
- Waktu flokulasi
- Sisa koagulasi dalam air setelah pengolahan

3. Efek Pengadukan

Pengadukan yang cepat dibutuhkan pada penambahan koagulan agar distribusi koagulan lebih merata ^[8].

4. Gaya tarik dan tolak partikel

5. Frekuensi tumbukan antar partikel.

Dalam penerapan koagulasi, gaya tolak yang mengakibatkan kestabilan suspensi harus dapat diatasi. Oleh karena itu, teori tentang kestabilan sistem koloid bersifat mendasar dalam kajian tentang koagulasi ^[11].

2.8. Adsorpsi

Adsorpsi adalah gejala pada permukaan 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 ^[9,12].

Faktor-faktor yang mempengaruhi kekuatan adsorpsi meliputi:

a. Temperatur

Temperatur berpengaruh terbatas pada adsorpsi zat-zat volatil. Keseimbangan adsorpsi akan bergeser kearah desorpsi sejalan dengan naiknya temperatur. Hal ini terjadi terutama bila cairan mempunyai viskositas rendah, oleh karena itu perlakuan adsorpsi biasanya dilakukan pada temperatur kamar.

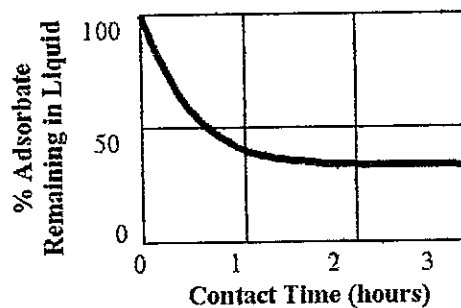
b. pH sistem dispersi

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 padatan ^[12,13]. pH menentukan tingkat ionisasi suatu larutan, maka hal ini dapat mempengaruhi adsorpsi senyawa-senyawa organik asam maupun basa lemah ^[11].

c. Waktu Adsorpsi

Daya adsorpsi molekul suatu adsorbat akan meningkat bila waktu kontakannya dengan adsorben makin lama. Waktu kontak yang lama memungkinkan proses difusi dan penempelan molekul adsorbat berlangsung lebih baik atau berarti semakin baik penyisihan substansi ^[11,12].

Dalam gambar 1 terlihat hubungan antara waktu kontak dengan jumlah adsorbat yang tertinggal dalam larutan.

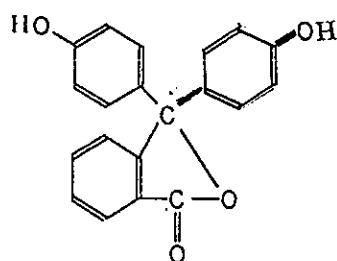


Grafik 2.1. Hubungan antara waktu kontak dengan penyisihan substansi

2.9. Zat Warna Phenolptalein

Phenolptalein merupakan zat berwarna yang bekerja pada kondisi pH tertentu, sehingga phenolptalein termasuk salah satu jenis zat yang dapat menjadi indikator asam-basa. Sebagai indikator asam-basa, Phenolptalein berada pada interval pH 8,4-10,0; yaitu berwarna merah pada kondisi basa dan berwarna jernih pada kondisi asam ($\text{pH} < 8,4$)^[14,15].

Phenolptalein atau 2-2-Bis (p-hidroxyphenil) pthalide mempunyai rumus molekul $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ dengan berat molekul 318,33 gram/mol. Phenolptalein berbentuk kristal berwarna putih dan mempunyai serapan maksimum pada panjang gelombang (λ_{maks}) 550 nm^[14].



Gambar 2.1. Struktur Molekul Phenolptalein

Dalam suasana basa zat warna phenolptalein mengalami resonansi yang menyebabkan zat warna tersebut memiliki muatan parsial negatif. Koagulan besi hidroksida yang terbentuk selama elektrolisis lebih cenderung berstruktur $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ yang membawa muatan parsial positif. Hal tersebut menyebabkan terjadinya adsorpsi kimia antara koagulan besi hidroksida dengan zat warna phenolptalein karena adanya perbedaan muatan dan diasumsikan proses tersebut terjadi melalui reaksi pengomplekan ⁽¹⁾.

