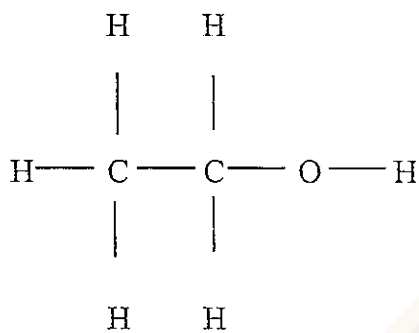


BAB II

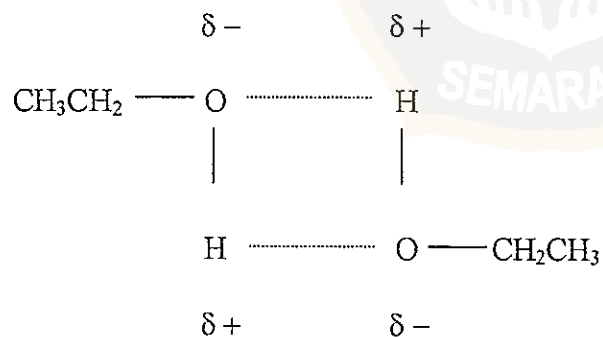
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Sifat Kimiawi Etanol, Asam Asetat, dan Oksidasinya.

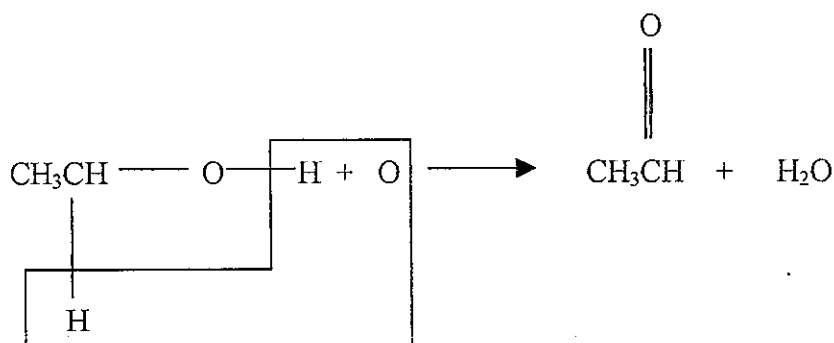
Etanol merupakan senyawa alkohol dengan dua atom karbon dan gugus fungsi Hidroksil⁽³⁾.



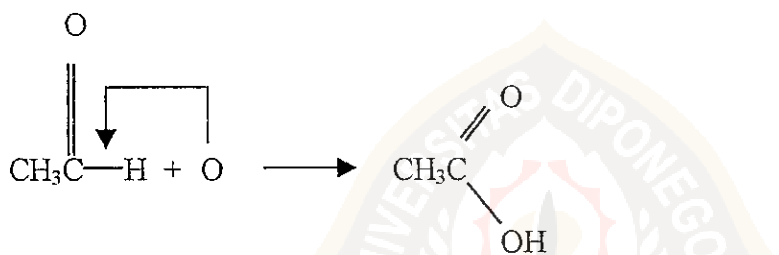
Titik didih etanol yang relatif tinggi disebabkan adanya ikatan hidrogen antar molekulnya atau dengan pelarutnya. Ikatan tersebut terjadi antara atom oksigen yang bermuatan parsial negatif dengan atom hidrogen dengan muatan parsial positif⁽¹⁾.



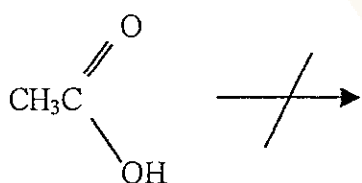
Karena atom hidrogen bermuatan parsial positif, maka reaksi oksidasinya dengan reagen oksidator seperti: kalium permanganat atau asam bikromat, akan terserap oleh atom oksigen untuk membentuk molekul air dan menghasilkan asetaldehid.



Asetaldehid lebih mudah dioksidasi daripada alkohol. Oleh karenanya oksidasi tidak berhenti sampai menghasilkan asetaldehid saja, akan tetapi akan terus berlangsung menghasilkan asam asetat⁽¹⁾. Reaksinya dapat dituliskan sebagai berikut⁽⁴⁾:



Oksidasi asam asetat oleh reagen oksidator tidak menghasilkan suatu senyawa baru.

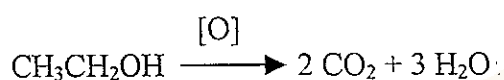


Oleh karenanya apabila oksidasi etanol telah dihasilkan senyawa asam asetat, maka oksidasi etanol akan terhenti dan tidak ada senyawa baru yang dihasilkan dari oksidasi tersebut, meskipun proses oksidasi tetap berlanjut.

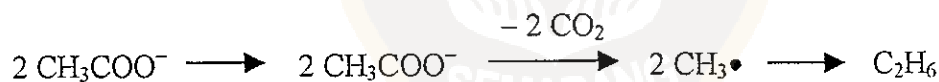
2.2. Oksidasi dalam Sel Elektrolisis (Oksidasi Elektrolitik).

Dalam sel elektrolisis terdapat reaksi redoks pada kedua elektroda. Pada anoda terjadi reaksi oksidasi, sedangkan pada katoda terjadi reaksi reduksi. Karena pada sel ini dapat berlangsung reaksi oksidasi, maka oksidasi elektrolitik dapat menjadi alternatif metode oksidasi senyawa selain menggunakan reagen oksidator biasa.

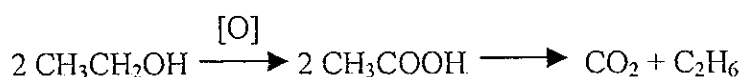
Apabila oksidasi etanol dilakukan dalam sel elektrolisis yang didalamnya terjadi reaksi oksidasi-reduksi, maka etanol dapat teroksidasi menjadi karbondioksida dan air ⁽⁵⁾.



Etanol dapat pula teroksidasi menjadi asam asetat. Karena oksidasi dapat didefinisikan sebagai reaksi pelepasan elektron, asam asetat dapat teroksidasi lebih lanjut secara elektrolitik menjadi karbondioksida dan hidrokarbon rantai panjang melalui mekanisme radikal bebas, yang disebut dengan reaksi Kolbe ⁽⁶⁾.

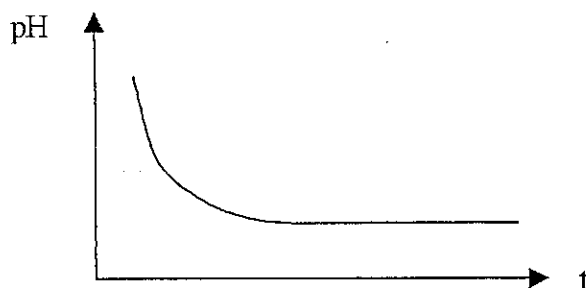


Secara keseluruhan, etanol dapat menjalani oksidasi menghasilkan asam asetat yang pada oksidasi lebih lanjut menghasilkan karbondioksida dan etana.



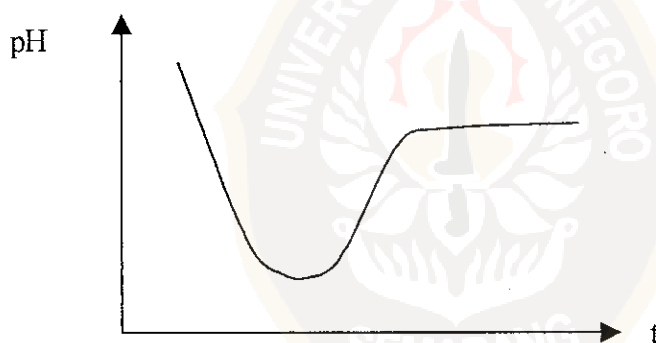
Dari dua kemungkinan ini, mekanisme reaksi dapat dideteksi melalui pengukuran pH larutan selama proses elektrolisis berlangsung. Pengukuran pH

berdasarkan mekanisme oksidasi etanol menjadi karbondioksida dan air terhadap waktu elektrolisis ditunjukkan oleh contoh grafik dibawah ini:



Gambar II. 1. Contoh grafik pengukuran pH terhadap waktu elektrolisis tanpa melalui pembentukan asam asetat.

Sedangkan apabila melalui mekanisme pembentukan asam asetat maka akan menghasilkan pengukuran pH sebagai berikut:



Gambar II. 2. Contoh grafik pengukuran pH terhadap waktu elektrolisis melalui pembentukan asam asetat.

2.3. Sel Elektrokimia.

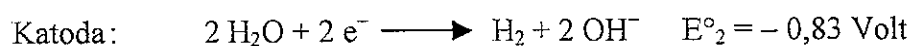
Sel elektrokimia adalah sel tempat reaksi oksidasi-reduksi dalam bentuk setengah reaksi yang terpisah sebagai oksidasi dan reduksi, yang dapat dikelompokkan menjadi sel elektrokimia dan galvanik. Sel elektrolisis merupakan sel yang reaksi-reaksi didalamnya disebabkan oleh pemakaian potensial eksternal yang

lebih besar daripada potensial reversibel sel yang sering digunakan untuk melakukan reaksi kimia memakai energi listrik. Sedangkan sel galvanik merupakan sel yang reaksi didalamnya terjadi secara spontan pada elektroda-elektroda yang dihubungkan secara eksternal pada sebuah konduktor, yang sering digunakan pada perubahan energi kimia menjadi energi listrik ⁽⁷⁾.

Energi listrik pada dewasa ini sedemikian mudah untuk ditemui dan digunakan. Dengan semakin mudahnya penyediaan dan penggunaan energi ini, tidak mengherankan apabila listrik seringkali digunakan untuk menjalankan berbagai peralatan pembantu pemenuhan kebutuhan manusia dengan biaya yang relatif murah. Oleh karenanya, oksidasi elektrolitik menjadi salah satu alternatif metode oksidasi yang dapat diandalkan dengan biaya yang relatif murah dan mudah penanganannya.

2.3.1. Potensial Sel.

Potensial sel elektrolisis merupakan potensial eksternal yang diperlukan agar reaksi kimia sel elektrolisis dapat berlangsung ⁽⁸⁾. Pada kasus elektrooksidasi etanol dengan reagen redoks kobalt sulfat potensial sel dapat dihitung sebagai berikut:



$$E^{\circ}_{\text{Sel}} = E^{\circ}_{\text{katoda}} - E^{\circ}_{\text{anoda}} = E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = -0,83 - 1,82 \text{ Volt} = -2,65 \text{ Volt}$$

Harga negatif menunjukkan reaksi sel tidak berlangsung spontan, sehingga potensial listrik yang diperlukan untuk melakukan reaksi kimia tersebut lebih besar atau sama dengan 2,65 Volt. Ini menunjukkan bahwa jika potensial listrik eksternal yang

dipakai dalam elektrooksidasi etanol menggunakan reagen redoks kobalt sulfat sebesar 9 volt, reaksi tersebut dapat berlangsung.

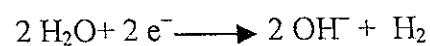
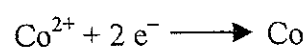
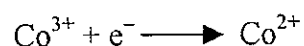
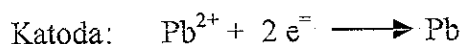
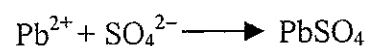
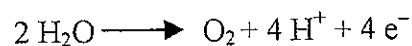
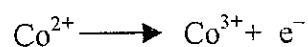
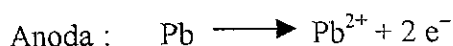
2.3.2. Overvoltase.

Pembentukan gas hidrogen pada katoda kadang memerlukan potensial yang lebih besar. Hal ini sering disebut sebagai overvoltase. Overvoltase bergantung pada jenis gas, bahan elektroda, dan rapat kuat arus. Pada Elektroda nikel, overvoltase gas hidrogen sebesar 0,05 Volt⁽⁹⁾. Elektroda nikrom mengandung bahan utama nikel dan krom sebagai campuran, sehingga diperkirakan nilai overvoltasenya kurang lebih sebesar 0,05 Volt. Dengan demikian potensial eksternal yang diperlukan untuk elektrooksidasi etanol kurang lebih sama dengan 2,70 Volt. Diharapkan apabila potensial listrik sebesar 9 volt dihubungkan pada sel elektrooksidasi yang berisi etanol, maka diperkirakan etanol tersebut akan dapat teroksidasi secara elektrolitik.

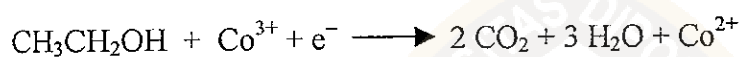
Overvoltase berdampak pada oksidasi dan reduksi, dimana semakin tinggi overvoltase suatu elektroda akan menghasilkan produk tereduksi yang semakin banyak⁽¹⁰⁾.

2.3.3. Reaksi-Reaksi Pada Elektroda dan Larutan.

Reaksi-reaksi dalam suatu sel elektrolisis dapat berlangsung pada permukaan anoda dan katoda, serta dapat pula terjadi pada larutan. Reaksi-reaksi yang mungkin terjadi pada sel elektrooksidasi etanol menggunakan reagen redoks kobalt sulfat dengan elektroda timbal dan nikrom secara rinci dapat dituliskan sebagai berikut:



Sedangkan pada larutan terjadi reaksi sebagai berikut:

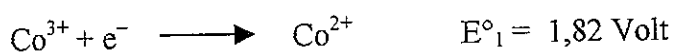


Terlihat bahwa pada anoda terjadi peruraian timbal yang bermigrasi ke katoda kemudian mengendap, serta terdapat pula reaksi pengendapan timbal sulfat. Apabila laju migrasi timbal ke katoda semakin besar, maka pengendapan timbal sulfat pada anoda semakin berkurang. Ini menyebabkan selisih berat anoda semakin berkurang terhadap konsentrasi elektrolit dalam larutan yang semakin besar. Sedangkan pada katoda terjadi pengendapan timbal dan sedikit kobalt, yang menyebabkan berat katoda nikrom bertambah selama reaksi. Sehingga jika dibuat grafik hubungan antara selisih berat anoda timbal terhadap konsentrasi elektrolit dalam larutan yang semakin besar akan didapatkan grafik yang semakin turun, sedangkan pada katoda nikrom grafiknya semakin naik.

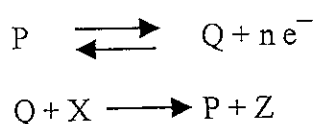
2.4. Reagen Redoks Kobalt Sulfat dan Mekanisme Elektrokseidasi Etanol.

Reagen redoks digunakan pada oksidasi atau reduksi senyawa-senyawa yang secara elektrokimia kurang aktif. Pada kasus oksidasi etanol ini, reagen redoks yang digunakan adalah kobalt sulfat.

Kobalt sulfat memiliki dua tingkat bilangan oksidasi yakni +2 dan +3. Tingkat bilangan oksidasi +2 lebih disukai daripada +3. Hal ini terlihat dari potensial reduksinya, sehingga Co^{3+} merupakan agen pengoksidasi yang sangat kuat⁽⁹⁾.



Satu-satunya persyaratan penggunaan reagen redoks pada kasus oksidasi adalah potensial standar reagen redoks harus lebih tinggi daripada potensial senyawa yang akan dioksidasi supaya oksidasi dapat berlangsung. Untuk oksidasi senyawa X menjadi senyawa Z dengan reagen redoks P/Q berlangsung dengan mekanisme reaksi sebagai berikut:

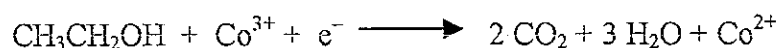


Maka persyaratan reagen redoks P/Q adalah⁽¹⁰⁾:

$$E^{\circ}_{P/Q} > E^{\circ}_{X/Z}$$

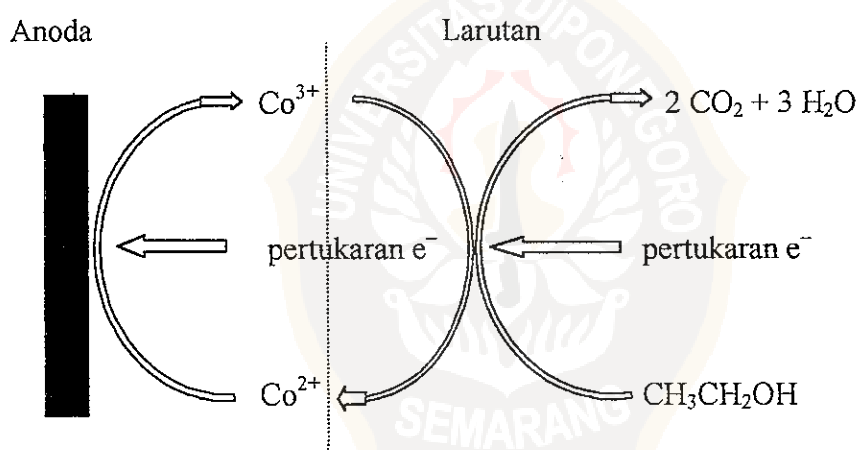
Pada kasus elektrokseidasi etanol menggunakan reagen redoks kobalt sulfat, potensial standar kobalt sulfat harus lebih tinggi daripada potensial standar etanol. Potensial standar kobalt sulfat sama dengan 1,82 Volt sedangkan potensial standar oksidasi etanol menjadi karbondioksida sama dengan 1,15 Volt. Sehingga kobalt sulfat dapat digunakan sebagai reagen redoks pada oksidasi etanol.

Reaksi elektrokseidasi etanol menggunakan reagen redoks kobalt sulfat berlangsung melalui mekanisme reaksi sebagaimana mekanisme reaksi yang telah dicontohkan diatas:



Dengan reaksi elektrokseidasi etanol oleh kobalt berlangsung pada larutan sedangkan oksidasi kobalt dari bilangan oksidasi +2 menjadi +3 berlangsung pada anoda timbal.

Berdasarkan mekanisme tersebut, oksidasi etanol menggunakan reagen redoks dapat digambarkan sebagai berikut ⁽¹¹⁾:



Gambar 3. Bagan elektrokseidasi etanol dengan reagen redoks kobalt sulfat.

2.5. Konduktivitas, Mobilitas, dan Kuat Arus.

Konduktivitas (κ) merupakan sifat intrinsik larutan. Konduktivitas (κ) dan mobilitas (μ) dipengaruhi oleh konsentrasi elektrolit (C) yang ada dalam larutan, sebagaimana ditunjukkan pada persamaan berikut ⁽⁵⁾:

$$\kappa = \tilde{C}F(v_+z_+\mu_+ + v_-z_-\mu_-) \quad \dots\dots\dots (1)$$

Dari persamaan tersebut, terlihat bahwa kuantitas konsentrasi larutan elektrolit akan mempengaruhi besarnya konduktivitas (κ). Konduktivitas (κ) berpengaruh pada konduktansi (L), sebagaimana ditunjukkan pada persamaan berikut ⁽⁸⁾:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{\kappa A}{l} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Berdasarkan hukum Ohm, besarnya konduktansi (L) mempengaruhi kuat arus (I) yang mengalir pada larutan ⁽⁷⁾.

$$I = \frac{V}{R} \quad \dots\dots\dots (3)$$

Besar kuat arus yang mengalir pada larutan elektrolit berpengaruh pada kuantitas reaksi elektroda (Q) yang terjadi selama proses elektrolisis, sesuai dengan hukum pertama Faraday ⁽⁵⁾:

$$Q = It \quad \dots\dots\dots (4)$$

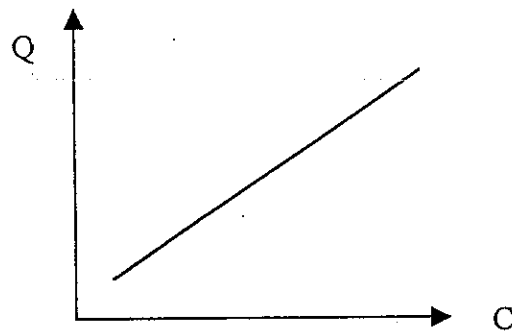
Dengan menggabungkan persamaan (1) sampai dengan (4), akan didapatkan hubungan antara kuantitas reaksi elektroda (Q) dan konsentrasi elektrolit (C) yang ada dalam larutan dapat dijabarkan pada persamaan (5) sebagai berikut:

$$Q = \frac{\tilde{C}AVF(v_+z_+\mu_+ + v_-z_-\mu_-)t}{l} \quad \dots\dots\dots (5)$$

Apabila besaran selain Q dan C dianggap konstan, maka didapatkan persamaan (6):

$$Q = k C \quad \dots\dots\dots (6)$$

Dengan demikian, apabila dibuat grafik hubungan antara kuantitas reaksi elektroda (Q) terhadap konsentrasi elektrolit (C) yang ada dalam larutan, akan didapatkan grafik linear dengan slope positif. Grafik tersebut dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar II. 4. Contoh grafik hubungan antara kuantitas reaksi elektroda terhadap konsentrasi larutan elektrolit.

