

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. SEL ELEKTROKIMIA^[6]

Terdapat suatu fenomena dimana bila logam seng dicelupkan ke dalam suatu larutan tembaga sulfat, maka secara spontan seng akan larut sebagai ion seng dan ion tembaga dalam larutan akan mengendap sebagai logam tembaga, karena seng adalah logam yang lebih aktif dibandingkan tembaga. Dalam hal ini terjadi perpindahan elektron dari seng ke ion-ion tembaga secara langsung. Perpindahan elektron pada reaksi redoks tidak saja terjadi secara langsung, namun juga dapat terjadi secara tak langsung, yaitu terjadi pada sel elektrokimia. Dalam sel elektrokimia kedua setengah reaksi berlangsung secara terpisah pada elektroda-elektroda dan elektron yang dilepaskan pada reaksi oksidasi akan diterimakan pada elektroda yang tereduksi melalui suatu larutan penghantar listrik (larutan elektrolit). Elektroda dimana terjadi reaksi oksidasi disebut sebagai anoda, sedangkan untuk reaksi reduksi disebut katoda.

Dalam mempelajari suatu reaksi kimia kita tidak akan dapat mengabaikan energi yang menyertai selama terjadinya reaksi, karena hal tersebut berhubungan dengan kesespontan reaksi yang terjadi. Untuk suatu reaksi kimia dapat dikatakan spontan bila memiliki ΔG bernilai negatif, atau dengan nilai harga negatif menyatakan jumlah kerja maksimum yang dikerjakan oleh sel tersebut, besarnya energi bebas yang dimiliki oleh suatu sel elektrokimia adalah:

$$-\Delta G = -n.f.E_{\text{sel}}^0 \dots\dots\dots(2. 1)$$

dimana n adalah jumlah mol elektron per mol reaksi, f adalah tetapan faraday, dan E_{sel}^0 adalah emf sel dalam volt.

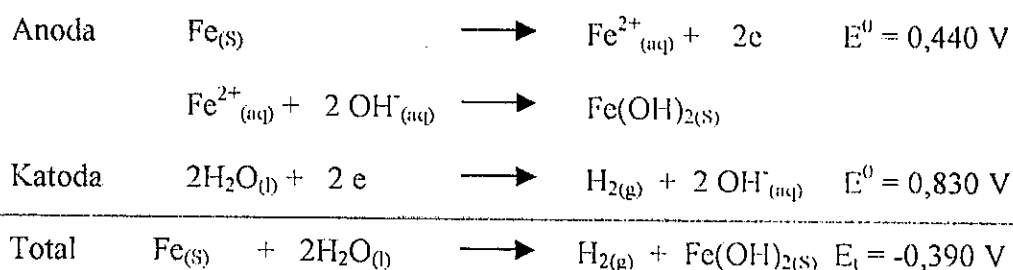
Terdapat dua jenis sel elektrokimia, yaitu sel volta dan sel elektrolisis, pada sel volta energi yang dihasilkan oleh reaksi kimia timbul sebagai energi listrik. Sedangkan pada sel elektrolisis memerlukan energi listrik dari luar agar reaksi dapat terjadi spontan.

2.2. ASPEK KELISTRIKAN^[6]

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

$$E_{\text{sel}} = E_k - E_a - IR \quad \dots \dots \dots (2.2)$$

Contoh dari reaksi elektrolisis adalah pembentukan hidroksida besi(II), bila kita memiliki salah satu elektroda inert seperti karbon selain elektroda besi maka mekanisme reaksinya adalah sebagai berikut :

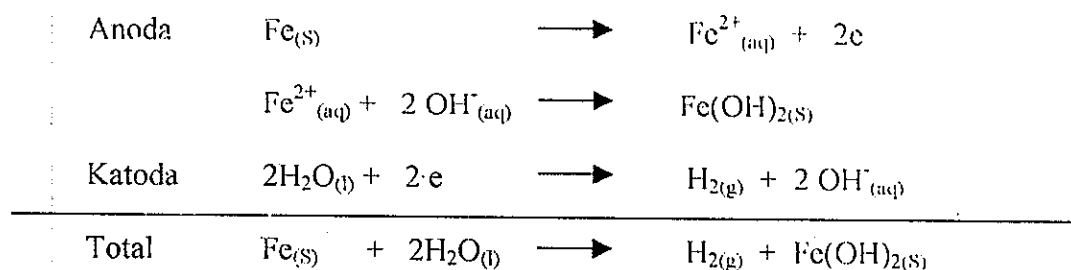


Karena perolehan harga total E bernilai negatif maka harga ΔG bernilai positif sehingga reaksi berjalan tidak spontan. Untuk membuat harga ΔG bernilai negatif agar reaksi dapat berjalan spontan maka diperlukan energi listrik dari luar yang dialirkan ke dalam sel.

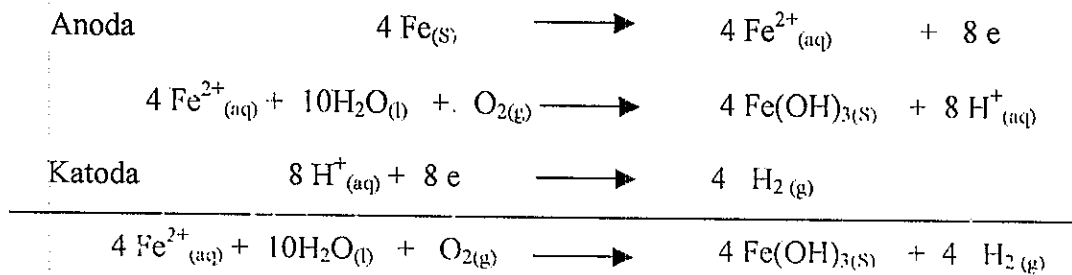
2.3. SEL ELEKTROLISIS

Suatu sel yang terdiri dari dua elektroda dengan menggunakan karbon sebagai katoda untuk mengharapkan suatu reaksi reduksi dan besi pada anoda untuk reaksi oksidasi, maka kedua sel tersebut bila dicelupkan dalam suatu larutan elektrolit yang dapat menghantarkan ion, sehingga antara elektrolit dan elektroda tersebut akan membentuk sistem yang saling berhubungan. Pada anoda akan terjadi oksidasi Fe menjadi kationnya sedangkan pada katoda karena karbon bersifat inert (sulit diubah ke dalam bentuk ionnya) maka yang tereduksi adalah pelarut yang ada dalam sistem (air) membentuk gas H_2 dan OH^- serta adsorpsi elektron^[7]

Selain itu pada larutan asam dan medium terbuka akan udara luar maka terjadi reaksi reduksi oksigen dan oksidasi besi(II) menjadi besi(III) yang akan mempercepat terbentuknya flok dari hidroksida besi. Sehingga kemungkinan mekanisme reaksi pembentukan hidroksida besi adalah sebagai berikut :



Adanya oksigen terlarut akan mengoksidasi Fe(II) menjadi Fe(III), sehingga pada anoda:



besi(III) hidroksida inilah yang berperan dalam dekolorisasi.

Reaksi di atas tidak berlangsung spontan dikarenakan harga ΔE bernilai negatif, sehingga dibutuhkan sejumlah arus dari luar untuk membuat reaksi berjalan spontan^[7]

Potensial nyata pembentukan Fe(III) dari Fe(II) dapat dinyatakan dalam persamaan Nerst sebagai berikut:

$$E = E^0 - \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \dots \dots \dots (2.3)$$

dimana harga $E = E^0$ bila aktifitas spesies besinya (Fe^{2+} dan Fe^{3+}) juga sama, namun kenyataannya ketika terbentuk endapan aktifitas spesies besinya berbeda, hal tersebut disebabkan kelarutan produk hidroksida spesies besi jauh berbeda, dimana:

$$[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 10^{-14} \text{ (mol/L}^{-1}\text{)}^3 \text{ sedangkan } [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 10^{-36} \text{ (mol/L}^{-1}\text{)}^4$$

jika $[\text{OH}^-]$ 1 molar maka

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \text{ sebanding dengan } 10^{22} \dots \dots \dots (2.4)$$

sehingga

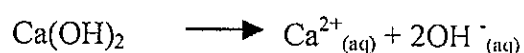
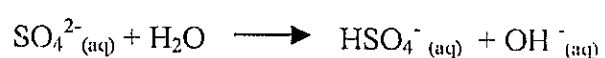
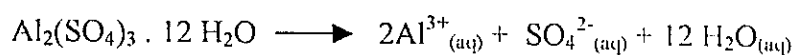
$$\begin{aligned}
 E &\approx 0,771 - 0,05916 \log 10^{22} \\
 &= 0,771 - 1,301 = -0,530 \text{ V}
 \end{aligned}$$

dari harga yang diperoleh di atas harga E total bernilai negatif sehingga reaksi perubahan hidroksida besi(III) dari besi(II) berjalan spontan^[8]

2.4. FLOKULASI DAN KOAGULASI^[9]

Air alamiah dan air limbah mengandung partikel-partikel kecil seperti tanah, zat-zat organik dan sampah-sampah kecil di dalamnya, partikel-partikel tersebut tersuspensi dalam air dan membentuk koloid, selanjutnya koloid ini akan membawa serta partikel kecil lain yang terdapat dalam air untuk selanjutnya koloid tersebut akan membentuk partikel lain yang lebih besar dan lebih stabil yang selanjutnya akan mengendap. Beberapa metode kimia maupun fisika telah dikembangkan untuk membantu berlangsungnya proses pengendapan limbah, pengendapan limbah dengan pembentukan partikel lain yang lebih besar tersebut selanjutnya lebih dikenal dengan proses koagulasi.

Metode koagulasi yang telah berhasil dikembangkan dan terbukti efektif untuk proses pengendapan adalah dengan menambahkan suatu elektrolit. Ion elektrolit yang ditambahkan akan bergabung dengan ion yang terdapat dalam larutan sehingga akan membentuk senyawa netral dan akan bergabung dengan partikel netral lain yang selanjutnya akan mengendap. Metode pengendapan dengan menggunakan metode ini biasa disebut sebagai metode flokulasi. Dalam kenyataan hidup sehari-hari telah dikenal pemurnian air limbah dengan menambahkan alumina atau yang lebih dikenal sebagai tawas, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ dan suatu basa $\text{Ca}(\text{OH})_2$, elektrolit ini dengan pengaturan pH akan menyebabkan flokulasi yang optimal dengan mengikuti reaksi sebagai berikut



Larutan basa-basa lemah seperti $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, dan $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dapat memberikan hal yang sama seperti tawas, senyawa-senyawa tersebut dapat mengkopresipitasi partikel kecil dalam koloid yang dihasilkan sehingga dapat digunakan dalam proses flokulasi.

2.5. FAKTOR YANG MEMPENGARUHI KOAGULASI DAN FLOKULASI

Beberapa hal yang dapat mempengaruhi proses koagulasi dan flokulasi adalah ^[9]:

1. Konsentrasi koagulan ataupun flokulan

Kemampuan koagulan untuk mengkoagulasi tergantung pada bagaimana koagulan tersebut menetralkan muatan dari partikel koloid pengotor, sehingga dengan semakin besar konsentrasi koagulan, maka akan semakin banyak muatan partikel koloid limbah yang akan ternetralkan (terkoagulasi). Namun walaupun demikian tidak selalu dengan bertambahnya konsentrasi koagulan akan diiringi dengan meningkatnya partikel limbah yang terkoagulasi, hal tersebut disebabkan oleh adanya kespesifikan koagulan dengan tipe partikel yang dikoagulasi.

2. Efek pengadukan

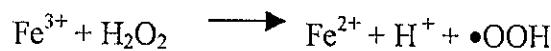
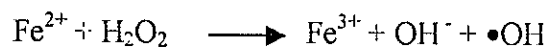
Pengadukan bertujuan untuk meningkatkan frekuensi interaksi antara partikel pengotor dengan koagulan, sehingga didapatkan hasil yang optimal proses penetralan muatan negatif parsial dari partikel limbah tersebut. Kombinasi kekuatan, keteraturan, dan lama pengadukan sangat berpengaruh terhadap hasil akhir koagulasi.

3. Derajat keasaman sistem dan lingkungan.

Pada pH rendah koagulan biasanya akan bermuatan positif parsial, sebagai contoh adalah poli alumunium sulfat (PAC) atau lebih dikenal sebagai alum atau tawas dan besi hidroksida akibatnya upaya penetralan muatan pengotor akan semakin besar, untuk itu pH sistem harus dikontrol untuk mendapatkan hasil yang optimal.

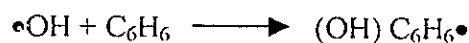
2. 6. PENGGUNAAN H_2O_2 UNTUK MENGATASI LIMBAH CAIR

Sejak lama telah diadakan penelitian tentang kemungkinan penggunaan hidrogen peroksida dalam upaya pemanfaatannya dalam kehidupan manusia, dari penelitian awal telah didapatkan bahwa terdapat beberapa logam yang memiliki kelengkapan transfer oksigen khusus, hal inilah yang kemudian memberikan gambaran awal tentang penggunaan hidrogen peroksida. Selanjutnya ternyata dengan ion besi, hidrogen peroksida telah memberikan hasil yang cukup menggembirakan mengenai penggunaan hidrogen peroksida, berhubungan dengan transfer oksigen. Dengan ion besi hidrogen peroksida memberikan produk berupa suatu senyawa yang memiliki kereaktifan tinggi yaitu radikal hidroksil maupun radikal yang lain. Kemampuan untuk penanggulangan limbah oleh radikal hidroksil ini pertama kali dikembangkan oleh penemunya, yaitu H.J.H. Fenton, tapi kegunaan dari senyawa ini baru mulai menarik perhatian untuk dikembangkan mulai tahun 1930. Namun sekarang reagen Fenton telah digunakan untuk menangani berbagai macam limbah industri, seperti beberapa senyawa organik toksik (seperti fenol, formaldehid, dan limbah senyawa kompleks) dan limbah industri lainnya.



Secara umum tipe mekanisme reaksi hidrogen peroksida yang berguna untuk perlakuan terhadap limbah adalah tipe adisi dan abstraksi hidrogen, namun secara umum terdapat empat mekanisme reaksi kereaktifan radikal hidroksil yaitu :

- Adisi, terjadi bila radikal hidroksil ditambahkan pada senyawa alifatik maupun aromatik contohnya



- *Hydrogen Abstraction*, bila terjadi senyawa organik radikal dan air



- Transfer elektron, terjadi bila ion dari keadaan valensi tinggi terbentuk atau terjadi mononegatif teroksidasi



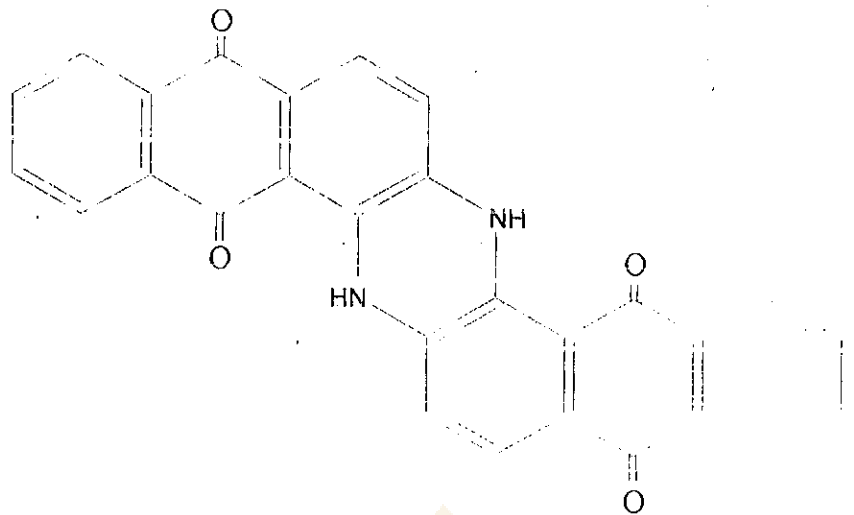
- Interaksi antar radikal



2. 7. PEWARNA INDIGO

Zat warna indigo sering kali digunakan sebagai pewarna dalam industri tekstil terutama pakaian yang berjenis jeans. Senyawa ini memiliki rumus molekul $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$, dengan berat molekul 262,26 gram/mol. Zat warna asli dihasilkan dari jenis indigofera, lenguminase, senyawa ini diperoleh dari glukosida^[11]. Saat ini indigo dihasilkan dari sintesis yang berwarna biru gelap mengkilap seperti tembaga. Senyawa ini mengalami sublimasi pada temperatur $300\text{ }^\circ\text{C}$ dan terdekomposisi pada

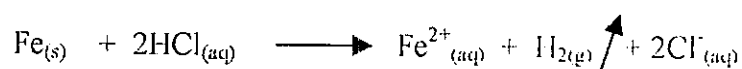
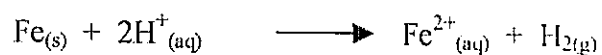
suhu 390°C , sukar larut dalam air, eter, atau alkohol, namun dapat larut dalam air bila dalam bentuk garam setelah direduksi dengan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ dan NaOH .



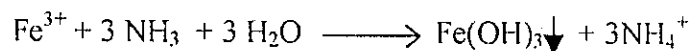
Gambar 2.1 Struktur pewarna indigo

2.8. BESI^[12]

Besi murni adalah logam berwarna putih keperakan, keras dan liat ia melebur pada suhu 1535°C , namun dalam kenyataannya jarang sekali terdapat besi komersial yang murni 100 %. Biasanya besi mengandung sejumlah kecil karbida, fosfida dan sulfida dari besi, serta sedikit grafit. Zat-zat aditif ini berperan penting dalam kekerasan serta tekstur besi olahan yang dihasilkan. Salah satu sifat besi yang khas adalah besi dapat dimagnetkan. Asam klorida encer atau pekat dan asam sulfat encer dapat melarutkan besi yang akan menghasilkan garam-garam besi(II), dan gas hidrogen.



Garam besi(III) diturunkan dari oksida besi(III), Fe_2O_3 . Oksida ini lebih stabil dialam dari pada garam besi(II). Dalam larutannya terdapat kation Fe^{3+} yang berwarna kuning muda, dimana warna akan semakin pekat dengan adanya klorida, adanya zat pereduksi akan mengubah besi(III) menjadi besi(II). Larutan besi(II) bila bereaksi dengan amonia akan memberikan endapan berupa gelatin coklat muda dari besi(II) hidroksida, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Endapan ini tidak larut dalam reagensia berlebih, namun larut dalam asam.



Hasil kali kelarutan dari besi(III) Hidroksida, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ begitu kecil yaitu $3,8 \times 10^{-38}$ sehingga akan terjadi pengendapan sempurna, bahkan dengan adanya garam ammonium (hal inilah yang membedakan Fe^{3+} dengan Fe^{2+} , nikel, kobalt, mangan, zink, dan magnesium). Namun pengendapan tak akan terjadi dengan adanya asam-asam organik tertentu. Besi(II) Hidroksida diubah dengan adanya pemanasan menjadi Besi(III) Oksida yang sukar larut dalam asam encer namun akan lebih mudah larut dalam larutan asam klorida pekat dan mendidih.

