

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tembaga

Tembaga (Cu) adalah logam merah muda yang lunak, mudah ditempa dan tidak larut dalam asam klorida dan asam sulfat encer meskipun dengan adanya oksigen, namun tembaga mudah larut dalam asam nitrat pekat. Tembaga banyak digunakan pada pabrik yang memproduksi alat-alat listrik, gelas, dan zat warna^[11]. Biasanya tembaga di alam terdapat dalam batuan bercampur dengan logam lain sebagai *aloy* dengan perak, seng, timah putih, dan kadmium.

2.2 Kadmium^[11]

Unsur Cd memiliki kelimpahan yang sangat rendah di kerak bumi (dengan order 10^{-6}). Mineral kadmium sangat jarang ditemui di alam, namun karena kemiripannya dengan seng membuat kadmium terdapat secara isomorf dalam hampir semua bijih seng. Senyawa oksida kadmium, CdO dibentuk dengan pembakaran logamnya di udara, atau dengan pirolisis karbonat atau nitratnya; asap oksida dapat diperoleh dari pembakaran alkil, asap kadmium oksida ini sangat beracun. CdO memiliki warna yang beragam tergantung keragaman jenis kerusakan kisinya. Ion aquo Cd²⁺ memiliki sifat asam dan larutan garamnya terhidrolisis, dengan adanya anion pengompleks, misalnya halida, spesies seperti Cd(OH)Cl atau CdNO₃⁺ dapat terbentuk.

2.3 Sel Elektrolisis

Sel Elektrolisis terdiri dari sepasang elektroda yang dihubungkan dengan sumber arus listrik. Elektron akan mengalir ke katoda sehingga terjadi reduksi, sedangkan pada anoda terjadi reaksi oksidasi karena lepasnya elektron. Elektrolisis merupakan proses yang menggunakan energi listrik untuk menimbulkan reaksi kimia. Suatu proses elektrolisis dapat berlangsung apabila ada tegangan dari luar yang lebih besar dari tegangan selnya.

Ketika arus listrik dialirkan pada suatu larutan garam, ion logam akan berpindah pada katoda dan anion dari radikal asam akan berpindah pada anoda. Pertukaran kimia ini terjadi pada permukaan elektroda. Pada katoda akan terjadi reduksi dan pada anoda akan terjadi oksidasi. Hasil utama pada katoda adalah endapan logam, tetapi pada beberapa kasus juga terjadi reduksi ion hidrogen membentuk gas hidrogen sebagai produk samping^[3].

2.4 Elektrolisis pada Potensial Tetap

Salah satu cara elektrolisis adalah dengan menjaga potensial yang digunakan dalam keadaan tetap. Elektrolisis dengan potensial tetap dapat digunakan untuk memisahkan ion-ion yang mudah direduksi dari kation-kation yang lebih sukar direduksi. Dalam elektrolisis potensial katoda menentukan apa yang terjadi di katoda dan kesempurnaan elektrolisis ditunjukkan oleh arus yang mendekati nol.

Pada elektrolisis dengan potensial tetap, pengaturan potensial elektroda menyebabkan terjadinya reaksi awal, dengan arus mula-mula tinggi tetapi segera menurun dan mencapai nol ketika analit tidak lagi dalam larutan^[6]. Pada elektrolisis, potensial anoda (E_a) praktis tidak berubah, tetapi di pihak lain potensial katoda (E_k)

semakin berkurang dengan berkurangnya konsentrasi ion logam di dalam larutan (persamaan Nernst). Dengan demikian, potensial sel akan mengalami penurunan sejalan dengan menurunnya konsentrasi ion logam^[12].

Selanjutnya penurunan harga arus elektrolisis akan berakibat pada harga potensial drop IR yang juga ikut berkurang secara eksponensial^[5]. Massa logam tembaga (w) yang mengendap selama elektrolisis berbanding lurus terhadap muatan (Q) dan massa molarnya (M) serta berbanding terbalik dengan jumlah elektron yang berpindah (z) dan konstanta Faraday ($F = 96,485 \text{ Cmol}^{-1}$).

$$Q = \frac{wzF}{M}$$

Dari perhitungan rumus di atas maka massa logam selama elektrolisis dapat diketahui.

2.5 Potensial Dekomposisi

Pada suatu proses elektrokimia, energi listrik sel yang dihasilkan yaitu potensial dan kapasitas listrik bersifat reversibel. Potensial tersebut merupakan batas, untuk harga potensial terpasang lebih besar dari nilai tersebut sudah dapat menghasilkan elektrolisis, secara teoritis dinamakan potensial dekomposisi^[11].

Secara teoritis apabila potensial terpasang (E_{app}) yang digunakan sama dengan potensial sel, maka tidak ada arus yang mengalir ke dalam sel elektrolisis. Tetapi, apabila potensial terpasang memiliki harga lebih besar dari potensial sel maka secara teoritis dapat terjadi proses elektrolisis. Harga arus dapat diperhitungkan berdasarkan besarnya tahanan sel. Potensial dekomposisi pada proses elektrodeposisi ini sesuai dengan persamaan berikut ini. $V = (E_a + Wa) - (E_k + Wk) + IR$, dimana E_a dan E_k

masing-masing potensial setengah sel anoda dan katoda pada kesetimbangan, serta W_a dan W_k merupakan potensial tambahan yang timbul akibat elektrodanya terpolarisasi, dan IR adalah penurunan potensial sepanjang larutan karena larutannya merupakan penghantar listrik yang buruk^[7].

2.6 Elektrogravimetri

Elektrogravimetri adalah suatu metoda pengendapan zat menggunakan proses elektrokimiawi, sehingga dalam metode ini maka faktor jumlah listrik dan variabel waktu sangat berperan. Secara elektrogravimetri, pemisahan dan penentuan kadar-kadar ion logam dalam suatu larutan cuplikan yang mengandung ion-ion logam tersebut dapat dilakukan dengan jalan mengendapkan ion-ion logam tersebut pada suatu elektroda yang sesuai, dan dalam suasana larutan tertentu tergantung dari jenis-jenis logam yang akan ditentukan.

Pengendapan suatu logam pada suatu elektroda (baik pada katoda, maupun pada anoda) secara elektrolisis terjadi pada suatu harga potensial yang besarnya sesuai dengan harga potensial peruraian dari logam tersebut. Sedangkan pemisahan antara ion logam yang satu dari ion logam yang lain, terjadi apabila beda potensial peruraian dari ion-ion logam tersebut paling sedikit 0,4 Volt. Pada penelitian ini antara logam tembaga dan kadmium memiliki selisih beda potensial peruraian sebesar 0,9 Volt.

2.7 Penentuan Deposit

Untuk menentukan lamanya waktu elektrolisis atau dengan kata lain untuk mengetahui apakah pengendapan suatu logam pada suatu elektroda telah sempurna, dapat dilakukan dengan beberapa cara, antara lain:

➤ Karena hilangnya warna larutan.

Untuk larutan –larutan yang berwarna, seperti misalnya larutan garam Kupri atau Nikel sulfat, maka pengendapan logam Cu atau logam Ni pada katoda telah sempurna apabila warna biru atau warna hijau dari larutan yang dielektrolisis telah hilang, artinya larutan telah menjadi tidak berwarna.

➤ Dengan penambahan pereaksi tertentu.

Dengan cara ini, larutan yang telah dielektrolisis dalam waktu tertentu diambil sedikit dimasukkan ke dalam suatu tabung reaksi, kemudian ditambahkan dengan sedikit larutan pereaksi khusus. Apabila dengan penambahan larutan pereaksi khusus tersebut ternyata sudah tidak lagi terjadi suatu reaksi, berarti bahwa pengendapan logam tersebut pada katoda telah sempurna.

➤ Menimbang berat katoda dan endapannya.

Cara ini dilakukan dengan jalan menimbang berat katoda beserta endapannya sampai akhirnya diperoleh berat yang tetap, artinya apabila pada minimum dua kali penimbangan katoda beserta endapannya yang dilakukan dalam selang waktu 10-15 menit setelah penimbangan pertama ternyata diperoleh berat yang konstan, berarti pengendapan logam pada katoda tersebut telah sempurna.

2.8 Hukum Faraday^[7]

Karena arus listrik yang mengalir melalui sistem elektrokimia atau sel, terdapat hubungan yang pasti antara jumlah listrik yang mengalir melalui sel dengan jumlah massa yang bereaksi. Hubungan tersebut ditemukan oleh Michael Faraday lebih dari setengah abad yang lalu sebelum elektron ditemukan dan dasar energi atom dije-

dijelaskan^[7]. Massa materi atau zat yang terdeposit atau yang dihasilkan pada elektroda selama elektrolisis berbanding lurus dengan besarnya muatan listrik yang mengalir melalui elektrolit sel. Besarnya muatan listrik (Q) yang mengalir selama waktu elektrolisis dinyatakan dalam Coulomb. $Q = I \times t = \text{ arus } \times \text{ waktu } = \text{ amper. detik } = C$

Berdasarkan hukum pertama Faraday, massa (m) materi atau zat yang terdeposit dinyatakan oleh persamaan berikut ini:

$$m = Q \times z = I \times t \times z$$

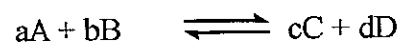
dengan z adalah harga ekuivalen elektrokimia (*Electrochemical Equivalent-ECE*) materi atau zat yang terdeposit (lihat tabel). Jika Q dalam Coulomb, $I \times t$ dalam amper.detik dan m dalam gram, maka z dinyatakan dalam gram. Coulomb⁻¹. Harga ekuivalen elektrokimia didapatkan dari hasil pembagian berat atom elemen dengan perubahan valensi selama reaksi dan muatan listrik 96,500 C.

Tabel 2.1. Ekuivalen Elektrokimia

Elemen	Berat Atom	Reaksi	Perubahan Valensi	Ekuivalen Elektrokimia
Ag	107,88	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	1	1,1179
Al	26,97	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	3	0,0932
Cu	63,54	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	1	0,6588
Cu	63,54	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	2	0,3294
H	1,008	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2$	1	0,0104
Ni	58,69	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	2	0,3041
Sn	118,70	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	2	0,6150
Cd	112,40	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	2	0,2923
Zn	65,88	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	2	0,3388

2.9 Hukum Nernst

Potensial sel Galvani tergantung pada aktivitas berbagai spesies yang mengalami reaksi dalam sel. Persamaan yang menyatakan hubungan ini dinamakan persamaan Nernst. Persamaan Nernst menyatakan hubungan potensial suatu elektroda ion-ion logam dan konsentrasi itu dalam larutan. Dalam suatu reaksi kimia:



Perubahan energi bebas reaksi dinyatakan sebagai:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{aC^c \times aD^d}{aA^a \times aB^b}$$

setelah penggantian $\Delta G = -nFE$ dan $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$

akan diperoleh: $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{aC^c \times aD^d}{aA^a \times aB^b}$

atau dapat ditulis: $E = E^\circ - \frac{0,0591}{nF} \log \frac{aC^c \times aD^d}{aA^a \times aB^b}$

Apabila larutan sangat encer, aktivitas dapat digantikan oleh konsentrasi.

2.10 Hukum Ohm

Persamaan yang menunjukkan hubungan antara potensial dan arus listrik

adalah hukum ohm yang dituliskan dalam persamaan: $I = \frac{E}{R}$

dimana: I = Arus (Ampere)

E= Tegangan (Volt)

R= Tahanan (Ohm)

Dengan menaikkan tegangan, arus yang mengalir juga akan bertambah. Pada umumnya proses lapis listrik membutuhkan tegangan sekitar 6 sampai 12 Volt dan rapat arus yang bervariasi^[9].

2.11 Bahan Elektroda^[4,10]

Bahan elektroda berpengaruh pada kinerja proses elektrolisis. Kekomplekan perilaku elektroda dan kurangnya kajian mendalam pada bahan elektroda menjadikan sulitnya memilih bahan elektroda. Secara empiris, pemilihan bahan elektroda mempertimbangkan faktor-faktor: stabilitas fisik; stabilitas kimiawi yang meliputi ketahanan terhadap korosi, pembentukan oksida atau hidrida tertentu, pengendapan material organik yang mengganggu proses elektrolisis dan lain sebagainya; laju dan selektivitas produk yang akan terbentuk; konduktivitas listrik; kesesuaian dengan desain sel atau sistem; serta ketahanan/ umur dan faktor harga yang ekonomis.

Bahan elektroda yang digunakan dalam proses elektrolisis adalah katoda tembaga, seng, dan karbon dengan karbon sebagai anoda. Batang karbon digunakan sebagai anoda dan katoda karena memiliki sifat elektroda dwipolar sehingga mudah menghantarkan arus listrik, *inert* karena tidak bereaksi dengan reaktan, elektrolit, maupun produk dan tidak mudah mengalami korosi oleh oksida atau hidrida pada kondisi temperatur dan potensial yang telah ditentukan. Tembaga dipakai sebagai katoda karena memiliki hambatan listrik yang kecil, titik leleh tinggi, berat jenis besar, serta mudah didapatkan. Seng dipergunakan sebagai katoda karena memiliki ekspansi termal dan ekspansi linier yang besar selain itu berada dalam satu golongan dengan kadmium sehingga akan memiliki kemampuan berikatan yang baik.