

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Limbah merupakan salah satu masalah yang harus ditangani dengan baik. Penanganan limbah yang kurang memadai dengan penerapan teknologi yang tidak sesuai akan menimbulkan berbagai efek negatif bagi lingkungan karena limbah dapat mengandung bahan kimia yang berbahaya dan beracun. Salah satu bahan kimia yang umum terkandung didalam limbah adalah ammonia (NH_3) (Bonnin dkk., 2008). Limbah dengan kandungan amonia sebagian besar bersumber dari sekresi mamalia dalam bentuk urin (peternakan), pabrik pupuk nitrogen, pabrik ammonia dan pabrik asam nitrat. Pabrik ammonia menghasilkan sampai 1 kg amonia setiap 1 m³ limbah atau 1000 mg/L limbah, pabrik amonium nitrat mengeluarkan limbah cair dengan kandungan amonia sebesar 2500 mg/L, sedangkan limbah peternakan dan rumah tangga mengandung amonia dengan konsentrasi antara 100-250 mg/L (Brigden dan Stringer, 2000).

Selain baunya, amonia dalam bentuk gas merupakan polutan yang berbahaya terutama jika terhirup ke dalam sistem pernafasan. Bahaya tersebut diantaranya menyebabkan iritasi hidung dan tenggorokan, penyakit paru-paru kronis, batuk, asma dan pengerasan paru-paru. Sedangkan pada kulit dan mata dapat menyebabkan luka seperti terbakar, katarak dan gloukoma. Dalam larutan air amonia berada dalam bentuk terionisasi (NH_4^+) maupun tidak terionisasi (NH_3). Konsentrasi relatif dari masing-masing jenis tergantung dari beberapa faktor diantaranya pH dan suhu. Sifat racun dari amonia berhubungan dengan konsentrasi dari bentuk tak terionisasi (NH_3). Sifat racun dari amonia tak terionisasi ini akan tinggi pada lingkungan dengan suhu yang rendah dan pH tinggi. Sedangkan pada pH yang rendah sebagian besar dari amonia akan terionisasi menjadi ion amonium (NH_4^+) (Brigden dan Stringer, 2000).

Jumlah amonia terionisasi dan tak terionisasi pada suhu 0-30⁰C, pH 6-10 dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Persentase amonia *un-ionized* (tak terionisasi) dalam larutan pada suhu 0-30⁰ C , pH 6-10 (Emerson dkk., 1975)

Temp (⁰ C)	pH								
	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
0	0,008	0,026	0,082	0,261	0,820	2,55	7,64	20,7	45,3
5	0,012	0,039	0,125	0,394	1,23	3,80	11,1	28,3	55,6
10	0,018	0,058	0,186	0,586	1,83	5,56	15,7	37,1	65,1
15	0,027	0,086	0,273	0,859	2,67	7,97	21,5	46,4	73,3
20	0,039	0,125	0,396	1,24	3,82	11,2	28,4	55,7	79,9
25	0,056	0,180	0,566	1,77	5,38	15,3	36,3	64,3	85,1
30	0,080	0,254	0,799	2,48	7,46	20,3	44,6	71,8	89,0

Konsentrasi amonia di atas 0,11 mg/L akan menimbulkan resiko gangguan pertumbuhan pada semua spesies ikan laut. Untuk tumbuhan air konsentrasi amonium pada 25 mikromol per liter menyebabkan spesies *Zostera marina* mati setelah lima minggu (Brigden dan Stringer, 2000). Di samping itu kadar nitrogen yang berlebih dari limbah dengan kandungan ammonia merupakan sumber nutrient bagi tumbuhan air, sehingga terjadi pertumbuhan yang tidak terkendali yang mengakibatkan eutrofikasi dan terganggunya keseimbangan ekosistem (Yan dkk., 2009). Sebagai contohnya adalah tumbuhan enceng gondok dan lili air yang mengalami pertumbuhan populasi tidak terkendali pada sebuah danau atau perairan.

Limbah cair dengan kandungan ammonia merupakan limbah organik. Beberapa cara yang banyak dilakukan untuk mengolah limbah dengan kandungan ammonia ini adalah dengan nitrifikasi, denitrifikasi, *ion exchange* dan *Stripping* (Valupadas, 1999). Nitrifikasi merupakan proses dengan dua tahap reaksi yaitu proses oksidasi ammonia menjadi nitrit dan kemudian menjadi nitrat dengan bantuan

bakteri. Kondisi operasi harus aerobik dengan kandungan BOD yang rendah. Proses selanjutnya adalah denitrifikasi yang merupakan konversi nitrat menjadi gas nitrogen dan juga dengan sedikit gas oksida nitrogen. Proses ini menggunakan mikroorganisme fakultatif dan harus tersedia nitrat, serta sumber karbon (BOD) dan dalam kondisi anaerobik. Proses *ion exchanger* menggunakan resin untuk mengikat ammonia dalam limbah.

Proses penguraian amonia dengan reaksi nitrifikasi dan denitrifikasi membutuhkan tempat yang luas, control kompleks dan waktu yang lama. Pengambilan amonia dari limbah melalui stripping dengan air dibatasi oleh kelarutan amonia dalam air, disamping itu bentuk amonia yang tetap memerlukan perlakuan lebih lanjut agar dapat dilepas ke lingkungan. Penggunaan *ion exchanger* dibatasi oleh kemampuan resin untuk mengikat amonia, sehingga dibutuhkan regenerasi di setiap operasinya secara terus menerus. Elektrolisa oksidasi amonia secara langsung merupakan salah satu cara yang dapat diaplikasikan pada pengolahan limbah karena merupakan teknologi yang sederhana dengan hasil samping berupa gas nitrogen tidak membutuhkan pengolahan lebih lanjut dan langsung dapat dilepas ke lingkungan. Oksidasi langsung nitrogen dalam amonia menjadi gas nitrogen telah banyak dilakukan seperti pada limbah penyamakan kulit, limbah *power plant* dan limbah rumah tangga (Bonnin dkk., 2008 dan Yan dkk., 2009).

Beberapa faktor meliputi densitas arus, pH dan konsentrasi ion Cl serta bahan elektroda khususnya anoda, dapat mempengaruhi efisiensi penguraian amonia. Diantara faktor –faktor tersebut, anoda merupakan faktor kritis yang berpengaruh pada efisiensi penghilangan serta biaya operasional dan perawatan dari proses elektrolisa amonia ini. Elektrolisa untuk menguraikan amonia telah banyak dilakukan dengan berbagai jenis bahan anoda seperti Ti, Ti/Pt, Ti/Pt-Ir, Ti/IrO₂ (Bonnin dkk., 2008 dan Yan dkk., 2009), *stainless steel* (Mondor dkk., 2008), Ti/PbO₂, Ti /RuO₂ (Lima dkk., 2008), Pt (Zhou dan Cheng, 2008), Ti/Pt-IrO₂, Ti/Ti-RuO₂ (Kim dkk., 2006), Ti/PdO-Co₃O₄ (Shelp dan Seed, 2007), Ti/RhO_x – TiO₂, elektroda boron doped diamond dan grafit (Asano dkk., 2006 dan Cheng dkk., 2005).

Penelitian ini bertujuan mencari pengaruh antara faktor-faktor densitas arus, pH dan konsentrasi ion Cl terhadap konsentrasi amonia sisa, konversi serta efisiensi faraday pada proses elektrolisa amonia jika dipergunakan elektroda stainless steel dan platina. Di samping itu akan dipelajari juga kinetika reaksi pengurangan amonia.

1.2. Perumusan Masalah

Penerapan elektrolisa amonia pada pengolahan limbah mengubah amonia secara langsung menjadi gas nitrogen akan mengurangi alur pengolahan limbah yang kompleks seperti pada proses konversi biologi ammonia dengan nitrifikasi dan denitrifikasi (Yan dkk., 2009). Elektrolisa ammonia merupakan reaksi elektrokimia yang membutuhkan arus listrik sehingga konversi reaksi dan efisiensi arus merupakan faktor yang sangat penting (Bonnin, 2006).

Konversi reaksi dan efisiensi arus merupakan faktor yang dipengaruhi oleh beberapa faktor lain selama proses elektrolisa. Faktor –faktor tersebut adalah jenis elektroda, pH, densitas arus serta konsentrasi ion Cl (Yan dkk., 2009). Reaksi elektrolisa terjadi di elektroda, oleh karena itu jenis elektroda akan mempengaruhi besar konversi reaksi dan efisiensi arus yang dipergunakan. Sifat ammonia yang berbentuk dua jenis yaitu NH_3 dan ion ammonium dalam larutan sangat dipengaruhi oleh pH. Amonia yang terelektrolisa adalah dalam bentuk NH_3 serta ada pada pH yang tinggi, sehingga nilai pH pada saat proses elektrolisa secara keseluruhan akan mempengaruhi konversi reaksi. Ion Cl dalam larutan akan bereaksi membentuk HOCl yang mengurai ammonia menjadi gas nitrogen.

Studi tentang proses elektrolisa ammonia pada limbah perlu dilakukan serta pengaruh dari densitas arus, pH dan konsentrasi ion klorida terhadap konsentrasi ammonia sisa sebagai satu cara untuk mencari konversi reaksi dan efisiensi arus.

1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan :

1. Mengkaji pengaruh densitas arus listrik, pH dan konsentrasi ion klorida terhadap konsentrasi sisa amonia, konversi dan efisiensi faraday pada proses elektrolisa dengan menggunakan elektroda dari platina dan *stainless steel*.
2. Mempelajari kinetika reaksi elektrolisa amonia dengan menggunakan elektroda dari platina dan *stainless steel*.

1.4. Manfaat Penelitian

Penelitian ini merupakan kajian eksperimental yang hasilnya berupa data-data empirik tentang pengaruh densitas arus listrik, pH, konsentrasi ion klorida, konversi dan efisiensi faraday reaksi pada proses elektrolisa larutan amonia dengan elektroda *stainless steel* dan platina. Hasil dari penelitian ini dapat menjadi salah satu masukan pada proses pengolahan limbah dengan kandungan ammonia menggunakan elektrolisa dan dapat dijadikan referensi untuk penelitian pengembangan di masa depan.

BAB II

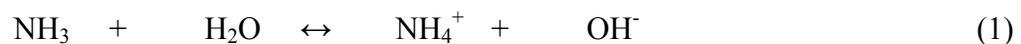
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Karakteristik Amonia

2.1.1. Sifat Fisis dan Sifat Kimia

Ammonia (NH₃) merupakan gas yang tidak berwarna dengan titik didih -33⁰ C. Gas amonia lebih ringan dibandingkan udara, dengan densitas kira-kira 0,6 kali densitas udara pada suhu yang sama. Bau yang tajam dari amonia dapat dideteksi pada konsentrasi yang rendah 1-5 ppm (Brigden dan Stringer, 2000). Amonia sangat beracun bagi hampir semua organisme. Pada manusia, resiko terbesar adalah dari penghirupan uap amonia yang berakibat beberapa efek diantaranya iritasi pada kulit, mata dan saluran pernafasan. Pada tingkat yang sangat tinggi, penghirupan uap amonia sangat bersifat fatal. Jika terlarut di perairan akan meningkatkan konsentrasi amonia yang menyebabkan keracunan bagi hampir semua organisme perairan (Valupadas, 1999). Tabel 2. menunjukkan sifat-sifat fisis dari amonia.

Kelarutan amonia sangat besar di dalam air, meskipun kelarutannya menurun tajam dengan kenaikan suhu. Amonia bereaksi dengan air secara reversibel menghasilkan ion amonium (NH₄⁺) dan ion hidroksida (OH⁻) menurut persamaan reaksi (1) berikut :



Nilai konstanta kesetimbangan (K_b) untuk persamaan (1) dinyatakan dengan persamaan (2.).

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \times 10^{-5}, \text{ pada suhu } 25^0 \text{ C} \quad (2)$$

Tabel 2. Sifat-sifat Fisis Amonia (Appl, 2009)

Berat molekul	17,03
Titik didih $^{\circ}\text{C}$	-33 sampai dengan -35
Titik beku $^{\circ}\text{C}$	-77,7
Suhu kritis $^{\circ}\text{C}$	133
Tekanan kritis bar	112,8
Kalor jenis kJ / (kg K)	
0°C	2,0972
100°C	2,2262
200°C	2,1056
Panas pembentukan standar (ΔH_f), kJ/kmol	-46.222
Kelarutan dalam air (% berat)	
0°C	42,8
20°C	33,1
40°C	23,4
60°C	14,1
Berat jenis amonia bebas air	
-40°C	0,69
0°C	0,639
40°C	0,580

Amonia merupakan basa lemah. Pembentukan ion hidroksida akan meningkatkan pH larutan, sehingga larutan menjadi alkali. Jika ion-ion hidroksida

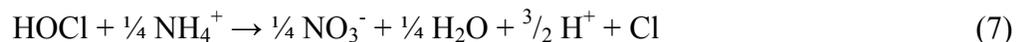
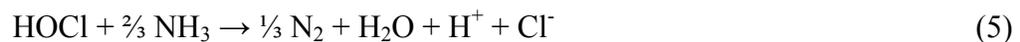
atau amonium bereaksi lebih lanjut dengan senyawa lain yang ada di dalam air, maka amonia akan terkonversi lebih banyak lagi untuk menjaga kesetimbangan reaksi (Appl, 1999).

Adanya ion klorida di dalam larutan pada elektrolisa amonia akan menyebabkan terbentuknya asam hipoklorit (HOCl). HOCl merupakan oksidator kuat yang akan bereaksi dengan amonia berdasarkan mekanisme reaksi (3 - 7) berikut (Yan dkk., 2009 dan Kim dkk., 2006):

Pada anoda



Di larutan



Amonia merupakan senyawa yang relatif stabil. Jika dipanaskan dengan kuat atau dinyalakan maka akan terurai menjadi elemen unsurnya menurut persamaan reaksi (8) berikut :



2.1.2. Toksisitas Amonia

Amonia ada di dalam air tanah secara alamiah dengan jumlah kurang dari 0,2 ppm. Kandungan yang lebih tinggi dijumpai pada air tanah yang berhumus atau dalam hutan dengan konsentrasi mencapai 3 ppm, sedangkan air permukaan kandungan amonianya dapat mencapai 12 ppm (Fawel dkk., 1996).

Sifat racun amonia bagi makhluk hidup dapat dilihat dari hasil *test in vitro* binatang di laboratorium. Paparan akut untuk garam-garam amonium mempunyai

nilai LD₅₀ (*lethal doses 50*) sebesar 350-750 mg/ kg berat badan. Dosis tunggal untuk berbagai jenis garam amonium sebesar 200-500 mg/kg berat badan mengakibatkan oedema paru-paru, disfungsi sistem syaraf dan kerusakan ginjal. Dosis sebesar 0,9% amonium klorida (kira-kira 290 mg amonia per kg berat badan per hari) di dalam air minum mengakibatkan hambatan pertumbuhan janin pada tikus hamil (Fawel dkk., 1996).

Amonia dapat bersifat racun pada manusia jika jumlah yang masuk tubuh melebihi jumlah yang dapat didetoksifikasi oleh tubuh. Pada dosis lebih dari 100 mg/kg setiap hari (33,7 mg ion amonium per kg berat badan per hari) dapat mempengaruhi metabolisme dengan mengubah kesetimbangan asam-basa dalam tubuh, mengganggu toleransi terhadap glukosa dan mengurangi kepekaan jaringan terhadap insulin (Fawel dkk., 1996).

Amonia dalam bentuk gas bersifat mengiritasi kulit, mata, dan saluran pernafasan. Apabila terhirup akan mengiritasi hidung, tenggorokan dan jaringan mukosa. Iritasi terjadi pada konsentrasi mulai 130 ppm sampai dengan 200 ppm. Pada konsentrasi 400-700 ppm dapat mengakibatkan kerusakan permanen akibat iritasi diorgan mata dan pernafasan. Toleransi paparan singkat maksimum pada konsentrasi 300-500 ppm selama setengah sampai 1 jam. Paparan pada konsentrasi sebesar 5000-10000 ppm dapat menyebabkan kematian (Brigden dan Stringer, 2000).

2.1.3. Kegunaan Amonia

Sebagian besar produksi amonia dipergunakan oleh industri pupuk. Amonia diubah menjadi pupuk padat (urea, amonium nitrat, amonium pospat dan amonium sulfat), hanya sebagian kecil yang dipergunakan dalam industri kimia yang lain. Setiap atom nitrogen yang diproduksi dalam industri senyawa kimia secara langsung maupun tidak langsung berasal dari amonia. Salah satu kegunaan penting dari nitrogen yang ada dalam amonia setelah dikonversi menjadi asam nitrat adalah untuk memproduksi plastik dan serat, contohnya poliamida, resin-resin urea-formaldehid-

fenol, resin-resin berbahan dasar melamin, poliuretan dan poliakrilonitril (Appl, 1999).

Asam-asam amida dapat diperoleh dengan cara menambahkan gugus asil pada amonia. Proses ini dilakukan dengan cara mereaksikan amonia dengan ester, anhidrida asam atau asam-asam itu sendiri (pada suhu diatas 100° C) dan salah satu produk yang penting adalah formamide yang diperoleh dari metil format. Penggunaan amonia yang lain adalah untuk memproduksi bahan-bahan peledak, hidrazin, amina, amida, nitril dan senyawa nitrogen organik lain yang berperan sebagai intermediet untuk pewarna dan farmasi (Appl, 1999).

Produk anorganik utama adalah asam nitrat, sodium nitrat, sodium sianida, amonium klorida dan amonium bikarbonat. Dalam bidang lingkungan, amonia digunakan pada berbagai proses untuk menghilangkan SO_2 dari gas buang pada *plant* pembangkit energi dengan bahan bakar dari fosil. Hasilnya berupa amonium sulfat yang dijual sebagai pupuk. Amonia juga digunakan sebagai solvent pada proses tertentu. Disamping itu amonia juga dipergunakan sebagai *refrigerant* karena *boiling point*nya yang rendah dan mempunyai panas penguapan yang tinggi, tidak korosif, tahan terhadap uap air, kotoran dan kontaminan minyak (Appl, 1999).

2.2. Dasar-dasar Elektrokimia

2.2.1. Pengertian dan Ruang Lingkup Elektrokimia

Elektrokimia merupakan salah satu cabang ilmu kimia yang melibatkan fenomena perpindahan muatan di dalam larutan. Perpindahan muatan yang terjadi dapat secara homogen di dalam larutan atau secara heterogen pada permukaan elektroda. Reaksi terjadi pada dua jenis elektroda yang dicelupkan pada larutan dalam sebuah sel. Elektroda ini dihubungkan oleh kedua jalur konduktor di dalam larutan (melalui perpindahan ion) sedangkan diluar dihubungkan dengan kabel listrik sehingga muatan dapat dipindahkan. Konfigurasi sel dapat dibuat sedemikian rupa sehingga memungkinkan produk dari reaksi kedua elektroda dapat dipisahkan. Apabila jumlah perubahan energi bebas kedua elektroda adalah negatif, maka akan

dihasilkan energi listrik (baterai). Apabila sebaliknya maka harus disuplai energi listrik dari luar agar terjadi reaksi pada elektroda dan konversi senyawa kimia (elektrolisa) (Brett dan Brett, 1993).

2.2.2. Persamaan-persamaan Dasar

2.2.2.1. Persamaan Nernst

Persamaan Nernst (9) dan (10) merupakan persamaan yang dipergunakan untuk menghitung besar potensial dari sebuah sel elektrokimia sistem reversibel. Persamaan ini hanya dapat digunakan pada kondisi kesetimbangan di permukaan elektroda.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o^*}{C_R^*} \quad (9)$$

Misalkan untuk reaksi sederhana berikut:



Potensial standar pada persamaan (9) digunakan untuk menghitung konsentrasi *bulk* untuk spesies O dan R (Zoski, 2007).

2.2.2.2. Konstanta Kesetimbangan

Perubahan energi bebas dapat dihubungkan dengan konstanta kesetimbangan (K) menurut persamaan (11) berikut :

$$\Delta G^0 = -R T \ln K \quad (11)$$

Persamaan ini dapat digunakan untuk menghitung energi dari reaksi elektrokimia. Sebuah percobaan pengukuran seperti E^0 misalnya, dapat digunakan untuk menghitung K secara langsung. Contohnya, sebuah sel terdiri dari elektroda perak dan sebuah elektroda perak yang dilapisi dengan perak iodida padat dapat dipergunakan untuk menghitung kelarutan (K_{sp}) produk perak iodida. Reaksi kimia keseluruhan yang terjadi dalam sel adalah seperti pada persamaan reaksi (12) :



Karena AgI berupa padatan, maka K menjadi K_{sp} . Reaksi tersebut mempunyai potensial sel sebesar -0.951 V dan merupakan reaksi satu elektron, maka K_{sp} pada suhu 25°C adalah $8,3 \times 10^{-17}$ (Zoski, 2007).

2.2.2.3. Perpindahan Massa

Laju perpindahan massa pada proses elektrolisa dibatasi oleh arus i_1 (A) yang dapat dinyatakan dengan persamaan (13).

$$i_1 = n F A m C \quad (13)$$

Jika diketahui bahwa analit ($C^* = 20 \text{ mM}$) bereaksi seluruhnya pada elektroda dengan luas area $A = 0.1 \text{ cm}^2$ di dalam sebuah sistem yang melibatkan $n = 2$ buah elektron, serta larutan di aduk dengan koefisien perpindahan massa $m = 0,01 \text{ cm sec}^{-1}$, maka dapat dihitung besarnya arus i_1 yang membatasi perpindahan massa sebesar 4 mA (Zoski, 2007).

2.2.2.4. Hukum Faraday

Hukum Faraday menghubungkan jumlah muatan, Q (C), yang melewati sel dengan jumlah produk, N (mol), seperti yang terlihat pada persamaan (14).

$$Q = n F N \quad (14)$$

Hukum Faraday dapat dipergunakan untuk beberapa penerapan seperti elektrogravimetri (mencari jumlah zat yang diendapkan pada elektroda) dan coulometri (mencari jumlah total arus yang dibutuhkan untuk mengelektrolisa sejumlah senyawa dengan sempurna); juga dapat dipergunakan untuk mencari jumlah elektron yang berpengaruh dalam suatu proses elektrolisa (Zoski, 2007).

2.2.3. Faktor-faktor yang Mempengaruhi Kecepatan Reaksi

2.2.3.1. Densitas Arus

Arus adalah jumlah muatan tiap satuan waktu, atau dapat dituliskan dengan persamaan (15) .

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (15)$$

Reaksi kimia dapat bersifat homogen atau heterogen. Jenis yang pertama terjadi pada fase tunggal dan kecepatannya seragam di setiap bagian dalam volume tertentu, sehingga kecepatan perubahan dapat dinyatakan dengan persamaan (16).

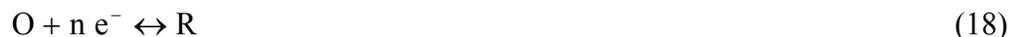
$$\text{Kecepatan [mol det}^{-1}] = \frac{dN}{dt} \quad (16)$$

Pada elektrokimia, reaksi heterogen terjadi pada interface elektroda-larutan. Persamaan kecepatan reaksinya sama dengan persamaan (16) dan tergantung pada luas area elektroda, a (cm^{-2}) atau luas batas fase dimana reaksi terjadi. Besar arus tiap satuan luas dinyatakan sebagai densitas arus j (Ampere/cm^2) sehingga kecepatan perubahan dapat dinyatakan sebagai persamaan (17).

$$\text{Kecepatan [mol det}^{-1} \text{ cm}^{-2}] = \frac{i}{n F a} = \frac{j}{n F} \quad (17)$$

Untuk membandingkan proses pada elektroda yang mempunyai ukuran berbeda, kecepatan reaksi harus disesuaikan dengan luas elektroda. Ukuran elektroda sangat berpengaruh terhadap jumlah produk yang dihasilkan, contohnya pada proses elektrolisa.

Ada empat faktor utama yang berpengaruh terhadap kecepatan reaksi, yaitu : perpindahan massa pada permukaan elektroda, kinetika perpindahan elektron, reaksi-reaksi sebelum dan sesudahnya dan reaksi-reaksi permukaan (adsorpsi) dapat dilihat pada Gambar 1. Proses yang paling lambat akan sebagai penentu langkah. Contoh pada reaksi sederhana (18) berikut ini :

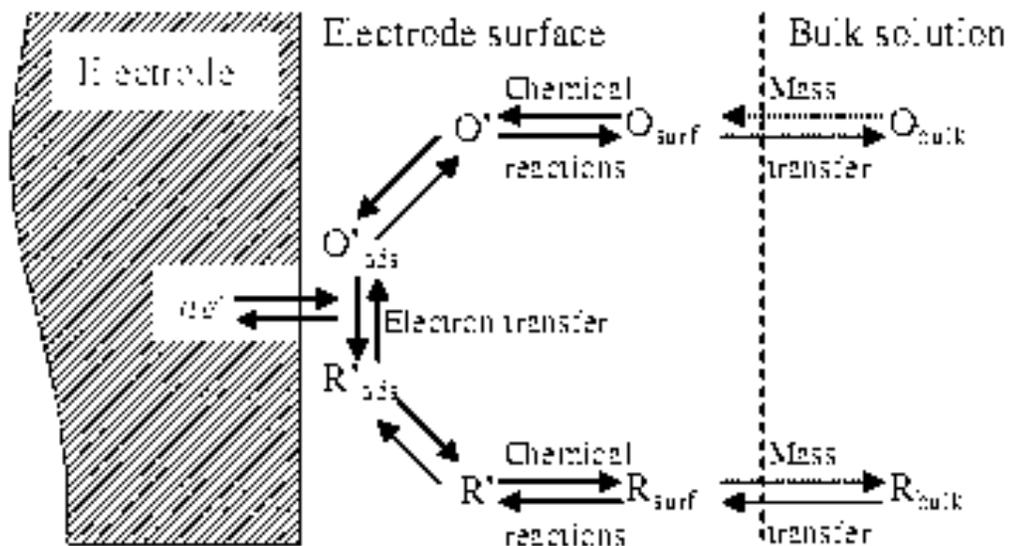


Reaksi diatas dapat dilihat sebagai suatu kesetimbangan yang melibatkan perpindahan reaktan ke elektroda, reaksi pada elektroda dan perpindahan produk dari permukaan elektroda ke larutan. Untuk berlangsungnya reaksi ini, maka O harus

bergerak dari larutan yang dekat dengan permukaan elektroda. Mekanisme aspek ini berhubungan dengan perpindahan massa yang ditentukan oleh persamaan seperti hukum-hukum Fick tentang difusi serta Nernst-Planck. Perpindahan massa dari larutan menuju permukaan elektroda dapat membatasi kecepatan reaksi.

Pada saat semua faktor menyebabkan reaksi menjadi cepat, maka perpindahan elektron menjadi faktor pembatas reaksi. Pengukuran kecepatan perpindahan elektron masih dibatasi oleh konstanta waktu *non-faradaic* untuk elektroda, τ (detik) yang dihitung dengan menggunakan persamaan (19) (Zoski, 2007).

$$\tau = R_s C_d \quad (19)$$



Gambar 1. Mekanisme Reaksi di Permukaan Elektroda (Zoski, 2007)

2.2.3.2. Reversibilitas

Reversibilitas merupakan konsep pokok yang berhubungan dengan mekanisme reaksi elektrokimia. Suatu sel elektrokimia secara kimia bersifat dapat

balik (*reversible*) jika ada arus melewati sel dan membalikkan reaksi serta tidak ada produk baru atau produk samping yang dihasilkan. Contohnya seperti persamaan reaksi (20).



Suatu sel elektrokimia secara kimia tidak dapat balik jika arus pembalik menyebabkan reaksi yang berbeda pada elektroda sehingga timbul produk samping yang baru. Hal ini sering terjadi jika hasil reaksi berupa padatan atau gas. Padatan dan gas tidak dapat ikut serta dalam reaksi yang dapat balik (reversibel) (Zoski, 2007).

2.2.3.3. Potential Berlebih (*Overpotential*)

Untuk reaksi sel yang tidak spontan harus diberikan potensial berlebih, ε (V) agar reaksi dapat terjadi. Kelebihan potensial ini akan mendorong reaksi melewati potensial kesetimbangan, E_{eq} (V). Overpotential ε dihitung dengan persamaan (21) (Zoski, 2007)

$$\varepsilon = E - E_{eq} \quad (21)$$

2.2.4. Aplikasi Elektrokimia

Pengetahuan mengenai proses dan reaksi di elektroda dapat diterapkan pada berbagai macam keperluan, diantaranya :

- Mempelajari sistem-sistem yang kompleks dimana reaksi elektroda terjadi secara simultan atau berurutan seperti yang terjadi dalam bioelektrokimia.
- Meningkatkan reaksi yang diinginkan atau menghambat reaksi yang tidak diinginkan pada elektroda, misalnya dengan mengganti bahan elektroda dengan bahan elektroda jenis baru yang sedang dikembangkan.
- Mengukur konsentrasi spesies yang bersifat elektroaktif, memanfaatkan selektivitas potensial dan bahan elektroda pada atau di

luar kesetimbangan (seperti dalam potensiometri, amperometri, voltametri dan sensor enzim).

Penerapan elektrokimia dalam kehidupan sehari-hari sangat luas seperti dalam elektroanalisis, potensiometri dan voltametri; industri elektrolisa, elektroplating, baterai, fuel cell serta aplikasi yang berkaitan lainnya termasuk meminimalkan korosi, biosensor dan bioelektrokimia (Zoski, 2007).

2.3. Elektrolisa

Elektrolisa merupakan proses dekomposisi senyawa dengan menggunakan arus listrik. Elektron mengalir dari dan ke sumber daya, tetapi tidak diantara kedua elektroda. Kation akan menuju ke katoda dan dinetralkan dengan penambahan elektron (reduksi) di katoda, sedangkan anion akan menuju ke anoda dan melepaskan elektron (oksidasi) supaya menjadi netral. Elektrolisa adalah proses konversi energi listrik menjadi energi kimia dengan tujuan mengubah zat dengan oksidasi atau reduksi, sehingga terbentuk produk yang sesuai dengan keinginan. Seperti di dalam elektrokimia pada umumnya, proses elektrolisa mempunyai beberapa parameter yang berpengaruh yaitu: pelarut, elektrolit pendukung, konsentrasi spesies elektroaktif, gerakan larutan, bahan dan bentuk elektroda, sel elektrokimia, arus atau potensial yang dipergunakan dan suhu. Semua faktor tersebut akan mempengaruhi kinetika dan mekanisme proses di elektroda. Untuk memperoleh *yield* yang tinggi, maka kontak antara elektroda dan elektrolit harus diperbesar, disamping itu dipergunakan *overpotensial* yang cukup besar agar tahanan larutan terlampaui (Brett dan Brett, 1993).

Didalam proses elektrolisa dipergunakan beberapa istilah dengan pengertian masing-masing sebagai berikut:

1. Sel elektrolisis : tempat/alat yang dipergunakan untuk elektrolisa.
2. Elektrolit : senyawa yang bersifat elektrolit pada saat meleleh atau dilarutkan.
3. Elektroda : batangan atau lempengan tempat arus listrik masuk atau meninggalkan elektrolit selama proses elektrolisa.

4. Anoda : elektroda positif yang dihubungkan dengan terminal positif catu daya DC. Reaksi oksidasi terjadi di anoda ini.
5. Katoda : elektroda negatif yang dihubungkan dengan terminal negatif catu daya DC. Reaksi reduksi terjadi di katoda ini.
6. Anion : ion bermuatan negatif. Selama proses elektrolisa akan menuju anoda.
7. Kation : ion bermuatan positif. Selama proses elektrolisa akan menuju katoda.

Susunan sel elektrolisa dapat dilihat pada Gambar 2.

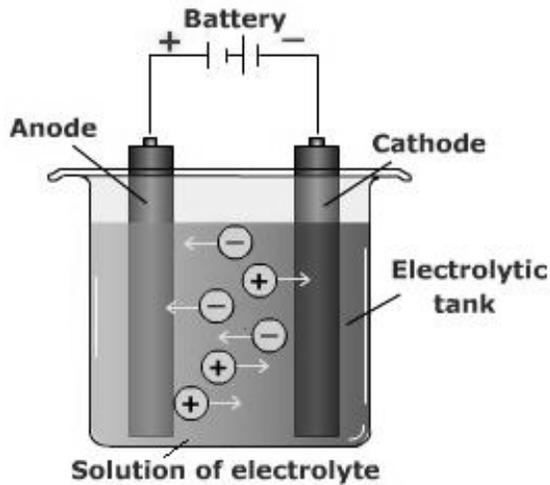
Disamping banyak dipergunakan untuk mengekstraksi logam dari mineralnya, elektrokimia juga dapat dimanfaatkan untuk mengendalikan selektivitas reaksi yang dicapai melalui pengaturan potensial, saat suatu sampel mengandung beberapa macam zat dengan sifat kimia yang hampir sama tetapi sifat elektrokimia yang berbeda. Zat terkonversi yang diperoleh mempunyai kemurnian yang tinggi tetapi membutuhkan energi yang besar (Brett dan Brett, 1993).

Tegangan sel untuk sel-sel elektrokimia dalam industri dinyatakan dalam persamaan (22) berikut :

$$E_{\text{sel}} = E_c - E_a \sum |\epsilon| - IR_{\text{sel}} \quad (22)$$

IR_{sel} adalah hambatan dari elektrolit dan elektroda tergantung dari design sel. Tegangan untuk sel elektrolisa selalu negatif, sehingga efisiensi energi dari sel dapat dilihat dari persamaan (23) (Brett dan Brett, 1993).

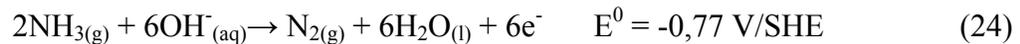
$$\text{Persen efisiensi energi} = \frac{E_c - E_a}{E_{\text{sel}}} \times 100 \quad (23)$$



Gambar 2. Sel elektrolisa

2.4. Elektrolisa Amonia

Proses elektrolisa amonia untuk menghasilkan hidrogen dan mengolah limbah dengan kandungan amonia telah dikembangkan akhir akhir ini (Vitse dkk., 2005). Persamaan reaksi (24) dan (25) adalah reaksi yang terjadi di dalam proses ini.



Reaksi yang pertama merupakan reaksi oksidasi amonia yang terjadi pada anoda, sedangkan reaksi yang kedua merupakan reaksi reduksi air dan terjadi di katoda. Reaksi keseluruhan dari kedua reaksi tersebut dapat dituliskan dengan persamaan reaksi (26), sedangkan besarnya potensial standar sel kedua reaksi dihitung dari potensial standar reduksi dikurangi dengan potensial standar oksidasi.



Proses elektrolisa yang dilakukan dengan konsentrasi amonia minimum sebesar 1,83 mM, kalium hidroksida 0,2 M diperoleh hasil konversi sebesar $91,488 \pm 0,003 \%$ serta efisiensi faraday (η) sebesar $91,81 \pm 0,13 \%$ (Bonnin, 2006). Pengurangan amonia dalam larutan sampel dengan proses elektrolisa dengan elektroda Ti/RuO₂ dan Ti/IrO₂ menunjukkan orde reaksi nol semu (*pseudo-zero*

order). Laju pengurangan amonia dengan elektroda Ti/IrO₂ diperoleh sebesar 8,5 mgNL⁻¹ jam⁻¹ dan Ti/RuO₂ sebesar 11,7 mgNL⁻¹ jam⁻¹ pada densitas arus 15,4 mA cm⁻², konsentrasi Cl⁻ 300 dan pH 7 (Yan dkk., 2009).

Studi lain yang tentang elektrolisa limbah amonia dengan menggunakan elektroda titanium yang dilapisi dengan rutinium dan iridium menunjukkan bahwa penghilangan amonia dalam limbah terutama disebabkan oleh oksidasi tidak langsung senyawa hipoklorit/klorin dalam elektrolisa. Efisiensi arus dalam studi tersebut kurang dari 10 % dan kinetika reaksi pengurangan amonia menunjukkan orde satu semu (Chen dkk., 2007).

Dekomposisi amonia tertinggi diperoleh dengan menggunakan densitas arus sebesar 80 mA/cm², lebih dari nilai tersebut akan menurun karena adsorpsi amonia pada permukaan elektroda akan terhalangi oleh ion hidroksil dalam larutan (Kim dkk., 2006). *Yield* dekomposisi amonia akan meningkat dengan peningkatan konsentrasi ion Cl⁻ (Yan dkk., 2009 dan Kim dkk., 2006).

Oksidasi amonia pada elektroda Pt dikendalikan oleh proses perpindahan massa amonia ke permukaan elektroda. Konsentrasi amonia dan KOH dalam larutan harus optimal agar diperoleh reaksi oksida amonia secara maksimal dan menghasilkan hidrogen secara simultan (Zhou dan Cheng, 2008).

Efisiensi sel elektrolisa dapat ditingkatkan katalis elektrodeposi bimetalic (pada kedua elektroda) dengan Pt yang dilapisi oleh logam sekunder (Ru, Ir). Depositi Pt-Ir menunjukkan aktivitas oksidasi amonia tertinggi (Vitse dkk., 2005).

Proses elektrolisa amonia dapat menghasilkan hidrogen yang dapat dipergunakan sebagai bahan bakar *fuel cell*. Hidrogen yang dihasilkan dari elektrolisa larutan yang mengandung 1 M NH₃/5 KOH, densitas arus 2,5 mA/cm², menggunakan anoda yang mengandung Rh 1 mg/cm² dan Pt 10 mg/cm² pada suhu dan tekanan ambient dibutuhkan 14,54 Watt jam/g H₂ yang dihasilkan (Copper dan Botte, 2006).

2.4.1. Persamaan –persamaan yang Dipergunakan Untuk Perhitungan

Persamaan untuk menerangkan efisiensi listrik pada reaksi elektrolisa amonia diturunkan dari hukum Faraday , dinyatakan dengan persamaan (27)

$$\eta = \frac{\text{mol NH}_3 \text{ terkonversi nyata}}{\text{mol NH}_3 \text{ terkonversi teoritis}} \times 100 \quad (27)$$

Jumlah amonia nyata (mol) diperhitungkan dari konsentrasi awal dan konsentrasi akhir dengan persamaan (28) dan (29).

$$\text{Kons}_{\text{NH}_3 \text{ awal}} \rightarrow \left(\frac{\text{mol}}{\text{Liter}} \right) \times (\text{volume larutan}) \text{ Liter} = [\text{mol}]_{\text{awal nyata}} \quad (28)$$

$$\text{Kons}_{\text{NH}_3 \text{ akhir}} \rightarrow \left(\frac{\text{mol}}{\text{Liter}} \right) \times (\text{volume larutan}) \text{ Liter} = [\text{mol}]_{\text{akhir nyata}} \quad (29)$$

$$\text{mol}_{\text{NH}_3 \text{ terkonversi nyata}} = [\text{mol}]_{\text{awal (nyata)}} - [\text{mol}]_{\text{akhir (nyata)}} \quad (30)$$

$$\text{mol}_{\text{NH}_3 \text{ terkonversi teoritis}} = \frac{s. I. t}{n. F} \quad (31)$$

Mol ekuivalensi untuk elektrolisa amonia adalah 3 ekuivalen dan faktor stokiometri (s) sebesar 1 mol. Konstanta Faraday sebesar 26,8 Ampere jam/ekuivalen sedangkan waktu elektrolisa (t) dihitung dalam satuan jam dan arus listrik yang dipergunakan (I) dalam ampere.

Untuk menghitung konversi amonia dari proses dapat dipergunakan persamaan (32) berikut (Bonin, 2006):

$$\text{konversi NH}_3 = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100\% \quad (32)$$

Reaksi penurunan konsentrasi amonia mempunyai orde satu semu (Chen dkk., 2007) dan nol semu (Yan dkk., 2009). Penghitungan reaksi orde satu menggunakan persamaan reaksi seperti persamaan (33).

$$\frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = -k.C_{\text{NH}_3} \quad (33)$$

Integrasi persamaan (33) diatas akan menghasilkan persamaan (34) dan

$$(35). \ln \left[\frac{(C_{\text{NH}_3})_t}{(C_{\text{NH}_3})_0} \right] = -k t$$

(34)

$$\ln(C_{\text{NH}_3})_t - \ln(C_{\text{NH}_3})_0 = -k t$$

(35)

Slope dari grafik $\ln(C_{\text{NH}_3})_t - \ln(C_{\text{NH}_3})_0$ versus t (waktu) merupakan nilai k (konstanta kecepatan reaksi). Sedangkan konsentrasi amonia model (C_{hitung}) dihitung dengan persamaan (36) berikut.

$$C_{\text{hitung}} = (C_{\text{NH}_3})_0 \cdot e^{-k t}$$

(36)

Orde Reaksi nol diturunkan dari persamaan (37) berikut:

$$\frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = -k$$

(37)

Integrasi persamaan (37) diatas akan menghasilkan persamaan (38).

$$(C_{\text{NH}_3})_t - (C_{\text{NH}_3})_0 = -k t$$

(38)

Slope dari grafik $(C_{\text{NH}_3})_t - (C_{\text{NH}_3})_0$ versus t (waktu) merupakan nilai k (konstanta kecepatan reaksi). Sedangkan konsentrasi amonia model (C_{hitung}) dihitung dengan persamaan (39) berikut.

$$C_{\text{hitung}} = -k t + (C_{\text{NH}_3})_0$$

(39)

Untuk menghitung penyimpangan data percobaan dari perhitungan model, maka dilakukan penghitungan dengan menggunakan persamaan *Absolute Avarage Deviation* (AAD) berikut:

$$\text{Absolute Avarage Deviation (AAD)} = \frac{\sum_{i=1}^5 \left| \frac{C_{\text{hitung}} - C_{\text{percobaan}}}{C_{\text{percobaan}}} \right| \times 100\%}{5} \quad (40)$$

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1. Bahan yang Digunakan

Pada penelitian ini digunakan larutan model berupa larutan amonia. Larutan tersebut dibuat dengan melarutkan NH_4OH dan NaCl ke dalam aqua destilata. pH diatur dengan penambahan KOH . NH_4OH , KOH dan NaCl yang dipergunakan *pro analysis (pa)* dengan merek *Merck*, sedangkan reagen Nessler bermerek HANNA Instruments. Semuanya dibeli dari CV. Jurus Maju Semarang. Konsentrasi amonia setelah dan sebelum elektrolisa dianalisa dengan *Multiparameter Bench Photometer for Environmental Testing* dan reagen Ammonia MR, *Nessler Method*, merek HANNA Instruments.

3.2. Rancangan Penelitian dan Rangkaian Alat

3.2.1. Rancangan Penelitian

Penelitian ini menggunakan larutan sebanyak 1L tiap percobaan dengan variabel pH, densitas arus dan konsnetrasi NaCl . Konsentrasi amonia awal dibuat tetap pada 100 ppm. Percobaan dilakukan dengan tiga variabel berubah yaitu densitas arus, konsentrasi ion klorida dan pH larutan. Satu variabel berubah pada suatu waktu sedangkan dua variabel yang lain dibuat tetap. Kondisi pH, densitas arus dan konsentrasi NaCl pada masing–masing runing seperti yang tercantum pada Tabel 3. Sampel diambil setiap 25 menit untuk dianalisa kadar amonianya dengan metode *Nesslerization* (ASTM, D-1426-03).

Interval perlakuan elektrolisis : 100 menit

Tabel 3. Rancangan Penelitian

No. Run	Densitas arus (mA/cm ²)	pH	Konsentrasi NaCl (ppm)	Respon yang diamati = kadar amonia sisa (ppm)
1	15	10,5	300	25, 50, 75, 100 menit
2	15	11	300	25, 50, 75, 100 menit
3	15	11,5	300	25, 50, 75, 100 menit
4	15	12	300	25, 50, 75, 100 menit
5	15	12,5	300	25, 50, 75, 100 menit
6	3	11	300	25, 50, 75, 100 menit
7	6	11	300	25, 50, 75, 100 menit
8	9	11	300	25, 50, 75, 100 menit
9	12	11	300	25, 50, 75, 100 menit
10	15	11	60	25, 50, 75, 100 menit
11	15	11	120	25, 50, 75, 100 menit
12	15	11	180	25, 50, 75, 100 menit
13	15	11	240	25, 50, 75, 100 menit

3.2.2. Rangkaian Alat

Pada penelitian ini rangkaian alat yang akan digunakan terdiri dari satu unit sel elektrolisa dengan dua elektroda berupa *stainless steel* dan platina dengan luas $760,548 \text{ mm}^2$ dan jarak antar *plate* sebesar 10 mm. Alat elektrolisa ini dihubungkan dengan sumber energi listrik sebagai sumber arus dan tanki penampungan serta pompa untuk sirkulasi larutan Gambar 3.

3.3. Prosedur Penelitian

Prosedur percobaan terdiri dari preparasi larutan model dan percobaan dengan variabel yang telah ditentukan.

3.3.1. Preparasi Larutan Model

Larutan model dibuat dengan melarutkan NH_4OH dan NaCl ke dalam aqua destilata sesuai dengan variabel percobaan pada (Tabel 3).

3.3.2. Percobaan dengan Variabel yang Telah Ditentukan

Penelitian diawali dengan membuat larutan umpan dengan konsentrasi amonia awal 100 ppm dan pH pada umpan diatur dengan KOH sesuai variabel. Densitas arus yang digunakan diset sesuai dengan variabel operasi yang telah ditentukan, kemudian sistem dijalankan selama 100 menit dengan tekanan atmosferik pada suhu $30 + 2^0 \text{ C}$. Dalam operasinya, setiap 25 menit sampel dianalisa. Analisa berupa konsentrasi amonia sisa dari sampel tersebut. Hal yang sama dilakukan untuk setiap variabel sesuai dengan rancangan penelitian yang telah ditentukan.

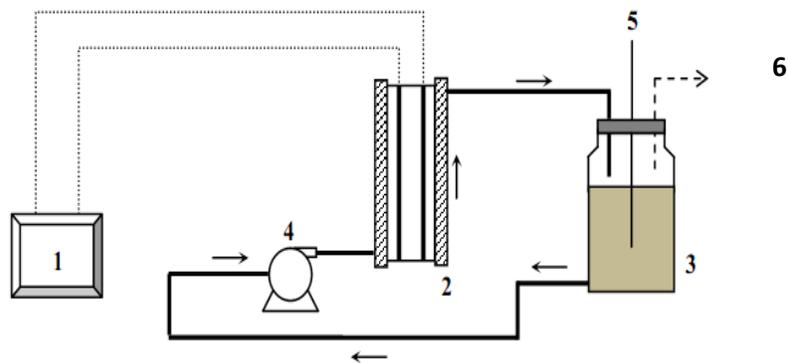
3.4. Metode Analisa

Dalam penelitian ini digunakan beberapa metode analisa sesuai dengan output data yang dibutuhkan:

- ◇ Analisa kadar amonia awal dan akhir percobaan menggunakan metode Nesslerization (menggunakan Reagen Nessler HANNA Instruments).
- ◇ Pengukuran pH menggunakan pH meter

3.5. Interpretasi Data

Interpretasi data yang digunakan adalah dalam bentuk grafik dan tabel.



Gambar 3. Rangkaian Alat Percobaan

Keterangan :

1. Sumber arus DC
2. Sel elektrolisa
3. Tanki larutan amonia
4. Pompa
5. Tempat pengambilan sampel
6. Gas Keluar

BAB IV

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

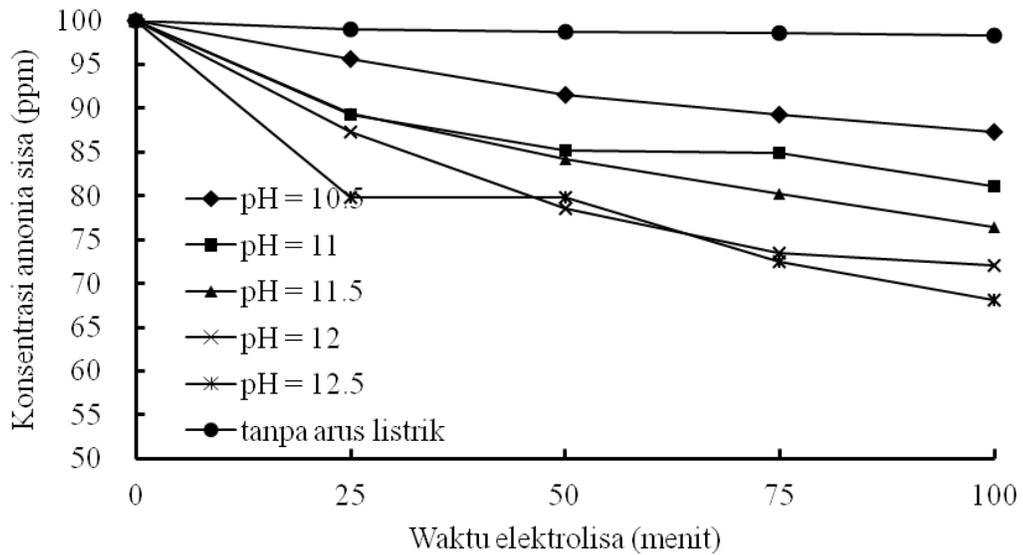
Pada bab ini akan dibahas tentang pengaruh pH, densitas arus dan konsentrasi NaCl terhadap konsentrasi amonia sisa, konversi serta efisiensi faraday dalam proses elektrolisa amonia dengan menggunakan elektroda platina/*stainless steel*. Pembahasan pertama, kedua dan ketiga masing-masing akan membahas tentang pengaruh nilai pH, densitas arus serta konsentrasi NaCl terhadap konsentrasi amonia sisa serta konversi. Sedangkan pembahasan keempat, kelima dan keenam, masing-masing akan membahas mengenai pengaruh variabel pH, konsentrasi NaCl dan densitas arus terhadap efisiensi arus (efisiensi Faraday).

4.1. Pengaruh pH terhadap Konsentrasi Amonia Sisa dan Konversi

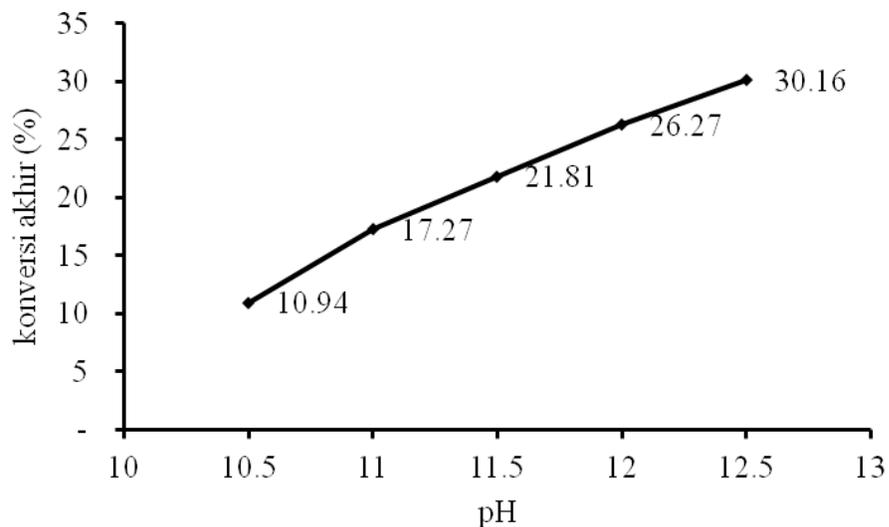
Apabila dilihat dari Gambar 4 dan 5, maka konsentrasi amonia (ppm) mengalami penurunan selama waktu elektrolisa (menit), sedangkan konversi meningkat seiring dengan meningkatnya pH.

Pada awal dilakukan percobaan pada larutan model dengan konsentrasi 100 ppm amonia dengan pH 11 tanpa menggunakan arus listrik. Larutan model tersebut dipompa melewati sel elektrolisa selama 100 menit dan catu daya tidak dinyalakan sehingga tidak ada arus listrik pada kedua elektroda. Sampel diambil dan dianalisa konsentrasi amonianya setiap 25 menit. Sampai dengan 100 menit konsentrasi amonia sisa adalah 98,30 ppm. Selisih dari kedua angka tersebut sebesar 1,7 ppm dapat diukur sebagai jumlah amonia yang hilang karena menguap selama elektrolisa. Konsentrasi amonia sisa terkecil dan konversi terbesar (pada $t = 100$ menit) diperoleh pada pH 12,5 masing masing sebesar 68,14 ppm dan 30,16 %. Sedangkan untuk pH 12 diperoleh konsentrasi amonia sisa dan konversi masing-masing sebesar 72,52 ppm dan 26,27 %. Konversi hasil percobaan pada pH 12 ini lebih kecil dibandingkan

dengan penelitian sebelumnya dengan menggunakan elektroda Ti/IrO₂ yang mencapai konversi sebesar 37 % (Kim dkk., 2006).



Gambar 4. Pengaruh pH terhadap Konsentrasi Amonia Sisa pada Densitas Arus 15 mA/cm², Konsentrasi NaCl 300 ppm



Gambar 5. Konversi pada t = 100 Menit Masing-masing Variabel pH pada Densitas Arus = 15 mA/cm², Konsentrasi NaCl = 300 ppm

Hasil percobaan pada pH 10,5 sampai dengan 11,5 menunjukkan bahwa konsentrasi amonia sisa semakin kecil. Jika dilihat dari persamaan (24), (25), dan (26), maka reaksi oksidasi di anoda terjadi pada amonia bentuk tak terionisasi (NH_3). Sehingga jika semakin banyak jumlah amonia tak terionisasi akan mendorong reaksi ke arah produk. Sedangkan pada pH diatas 11,5 (pH 12 dan 12,5), konsentrasi amonia sisa semakin rendah yang berarti semakin besarnya konversi. Fraksi amonia tak terionisasi dapat dihitung dengan persamaan (41) dan (42) berikut (Emerson dkk., 1975) :

$$f = \frac{1}{[10^{\text{pKa}-\text{pH}} + 1]} \quad (41)$$

$$\text{pKa} = 0,0901821 + 2729,92 T \quad (42)$$

Apabila dihitung dengan persamaan (41) dan (42), maka pada pH 11,5 dan suhu 30°C jumlah amonia tak terionisasi mencapai 99,9 %. Pada kondisi ini pH masih mempengaruhi karena konsentrasi ion hidroksil (OH^-) di dalam larutan. Dengan bertambahnya nilai pH akan menambah konsentrasi ion hidroksil di dalam larutan. Menurut persamaan Nerst berikut ini:

$$\varphi_{\text{NH}_3/\text{N}_2} = \varphi_{\text{NH}_3/\text{N}_2} - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{[\text{NH}_3]^2 [\text{OH}^-]^6}{[\text{N}_2]} \quad (43)$$

Dimana φ adalah potensial oksidasi.

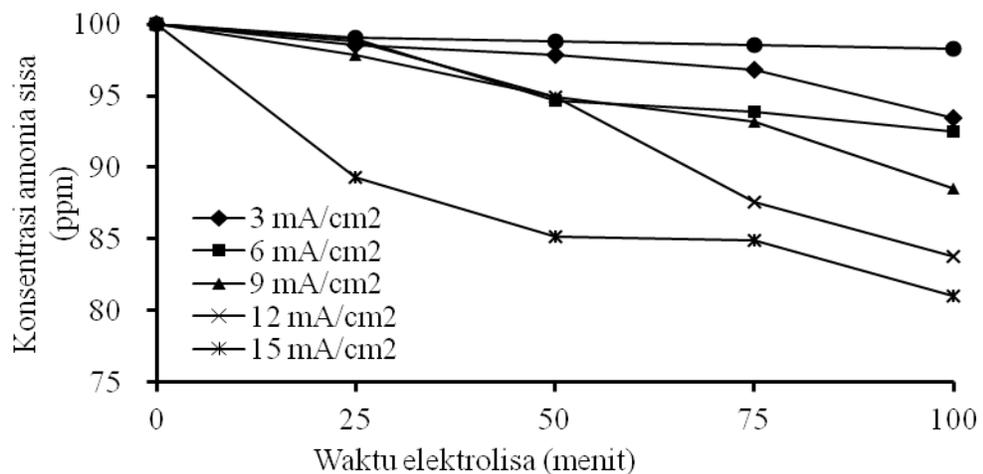
Jika dilihat dari persamaan (43), maka penambahan konsentrasi ion hidroksil akan mengurangi nilai potensial oksidasi amonia. Dengan pengurangan ini maka reaksi oksidasi pada anoda akan terdorong ke arah produk. Disamping itu peningkatan konsentrasi ion hidroksil (alkalinitas) akan menurunkan jumlah ion hidrogen untuk menghasilkan gas hidrogen. Hal ini disebabkan oleh penurunan besar densitas arus reduksi pada katoda. Alkalinitas dalam hal ini mempunyai peran menurunkan overpotensial reaksi oksidasi sehingga memudahkan terjadinya reaksi

oksidasi amonia dan secara simultan menurunkan reaksi pembentukan gas hidrogen (Zhou dan Cheng, 2008).

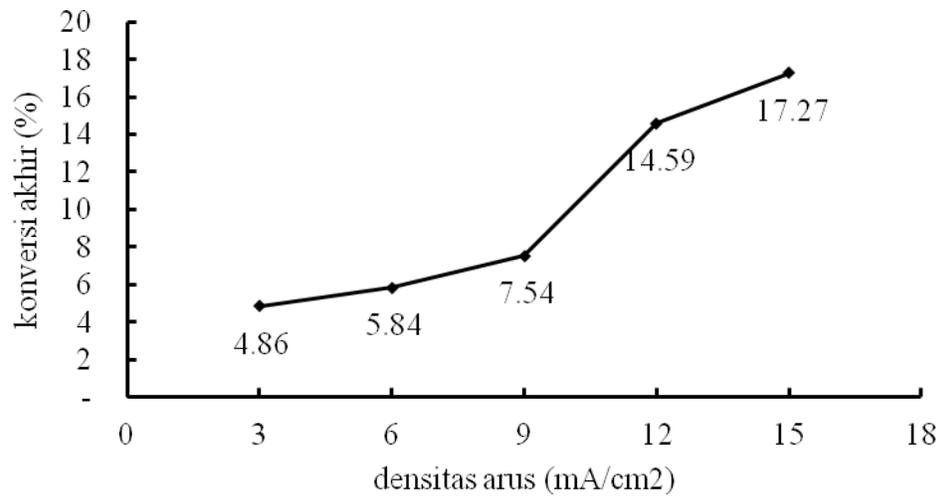
4.2. Pengaruh Densitas Arus terhadap Konsentrasi Amonia Sisa dan Konversi

Pengaruh densitas arus terhadap konsentrasi amonia sisa dapat dilihat pada Gambar 6. Sedangkan pengaruh densitas arus terhadap konversi dapat dilihat pada Gambar 7. Secara umum semakin besar nilai densitas arus maka semakin kecil konsentrasi amonia sisa yang berarti semakin besar konversi amonia.

Secara umum kecenderungan tersebut sesuai dengan persamaan (16) dan (17). Dari kedua persamaan tersebut dapat dilihat bahwa penurunan jumlah mol amonia tiap satuan waktu berbanding lurus dengan densitas arus (j). Semakin besar densitas arus yang dipergunakan untuk elektrolisa, maka akan semakin besar pula penurunan jumlah mol amonia tiap satuan waktu.



Gambar 6. Pengaruh Densitas Arus Terhadap Konsentrasi Amonia Sisa pada pH 11, Konsentrasi NaCl 300 ppm

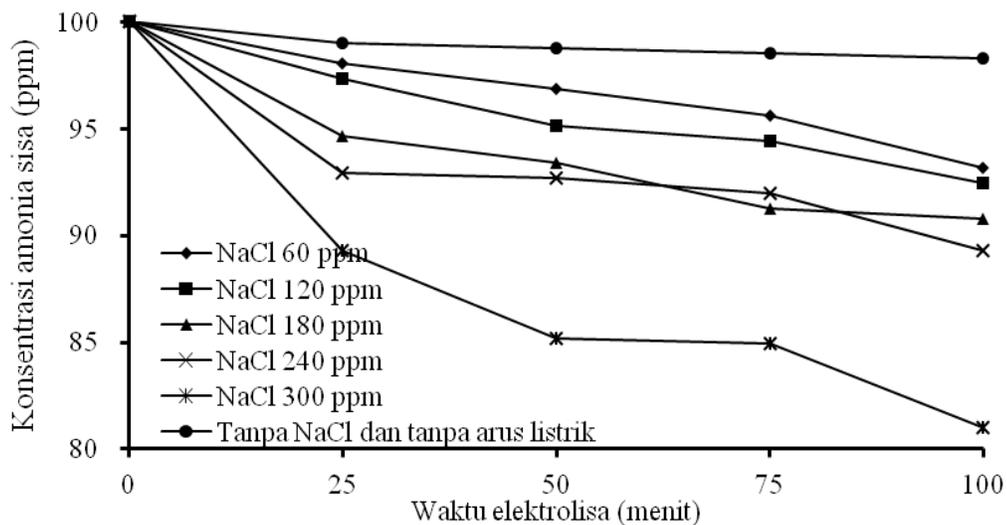


Gambar 7. Konversi pada $t = 100$ Menit Masing-masing Variabel Densitas Arus pada $\text{pH} = 11$, Konsentrasi $\text{NaCl} = 300$ ppm

Degradasi amonia berhubungan positif dengan densitas arus. Semakin besar densitas arus maka semakin besar laju degradasi amonia. Penggunaan densitas arus yang besar akan meningkatkan kecepatan ion klorida (Cl^-) melepaskan elektron dan membentuk HOCl (Yan dkk., 2009). Kecepatan reaksi oksidasi amonia berhubungan secara linear dengan densitas arus. Penggunaan densitas arus melebihi 500 A/m^2 atau 50 mA/cm^2 akan membatasi kecepatan reaksi oksidasi amonia dan mengkonsumsi banyak energi sehingga tidak ekonomis (Vanlangendonck dkk., 2005). Penelitian lain menyebutkan bahwa dekomposisi amonia tertinggi dicapai pada densitas arus 80 mA/cm^2 . Jika lebih dari itu maka dekomposisi akan menurun. Hal ini disebabkan oleh elektroda yang terhalang oleh ion hidroksil menyebabkan berkurangnya adsorpsi amonia pada permukaan elektroda (Kim dkk., 2006).

4.3. Pengaruh Konsentrasi NaCl terhadap Konsentrasi Amonia Sisa dan Konversi

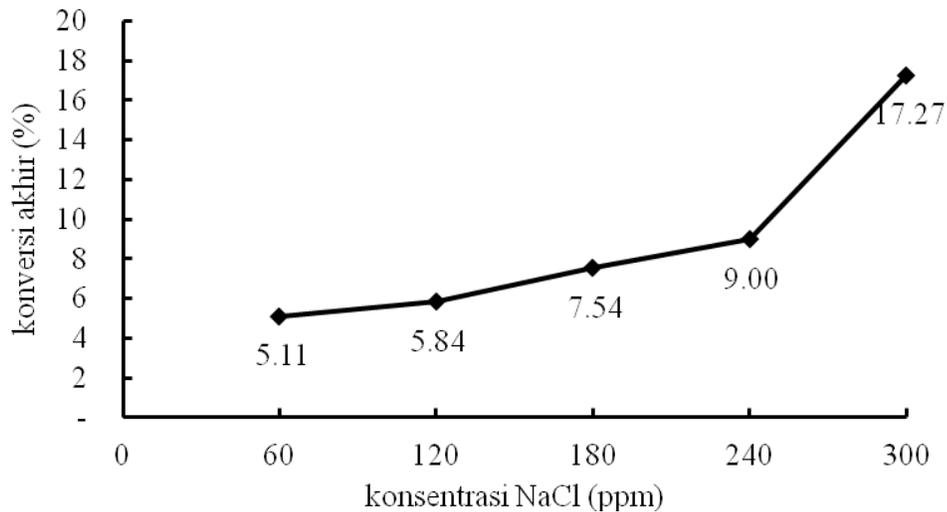
Gambar 8. menunjukkan bahwa semakin besar penambahan jumlah NaCl, maka akan semakin kecil konsentrasi amonia sisa, sedangkan Gambar 9. menunjukkan bahwa semakin besar NaCl yang ditambahkan, maka akan semakin besar konversi akhir amonia. Untuk variabel berubah konsentrasi NaCl dan waktu elektrolisa 100 menit, hasil terbaik diperoleh pada 300 ppm NaCl dengan konsentrasi amonia sebesar 81,03 ppm dari konsentrasi awal 100 ppm atau konversi sebesar 17,27.



Gambar 8. Pengaruh Konsentrasi NaCl Terhadap Konsentrasi Amonia Sisa pada pH = 11, Densitas Arus 15 mA/cm²

Konsentrasi ion klorida berhubungan secara positif linear terhadap laju degradasi amonia pada proses elektrolisa, sama seperti pada densitas arus (Yan dkk., 2009). Konversi mengalami peningkatan dari 30 % menjadi 57 %, 1,6 kali dibandingkan tanpa menggunakan ion klorida (Kim dkk., 2006). Disamping itu penelitian lain juga menyatakan bahwa penambahan ion klorida lebih dari 7 g/L atau 7000 ppm tidak memberikan peningkatan laju degradasi yang signifikan serta hasil

terbaik diperoleh pada konsentrasi dan densitas arus yang tinggi (Vanlangendonck dkk., 2005).



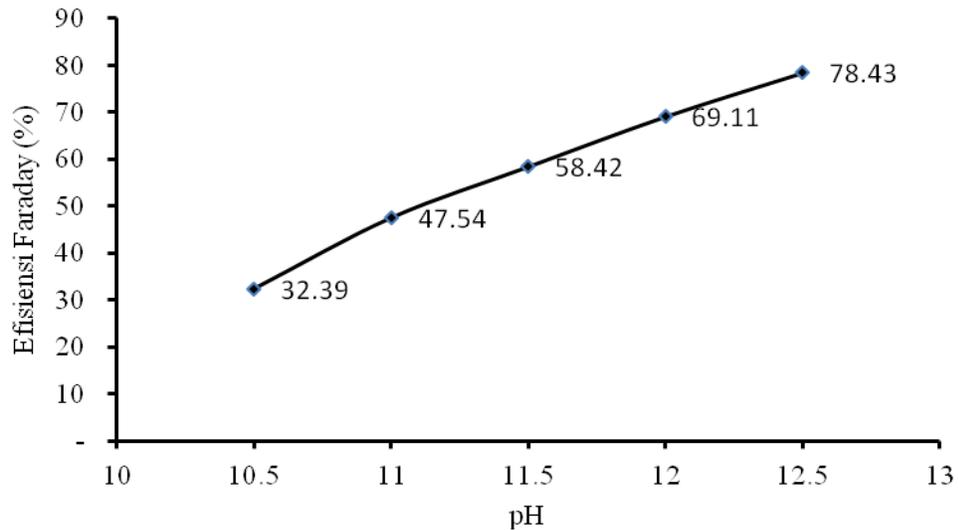
Gambar 9. Konversi pada $t = 100$ Menit Masing-masing Variabel Konsentrasi NaCl pada $\text{pH} = 11$, Densitas Arus 15 mA/cm^2

Didalam sel, ion klorida akan teroksidasi di anoda menghasilkan gas klorin yang akan bereaksi dengan H_2O membentuk asam hipoklorus (HOCl). Selanjutnya asam hipoklorus akan bereaksi menguraikan amonia terionisasi (NH_3) atau tak terionisasi (NH_4^+) menurut reaksi (3), (4), (5), (6) dan (7). Dengan semakin besarnya konsentrasi NaCl yang ditambahkan, maka semakin besar jumlah ion klorida (Cl^-), sehingga akan memperbesar jumlah asam hipoklorus (HOCl) yang akan bereaksi dengan amonia.

4.4. Pengaruh pH terhadap Efisiensi Faraday

Pengaruh pH terhadap efisiensi Faraday dapat terlihat pada Gambar 10. Dari grafik dapat dilihat bahwa secara umum kenaikan pH akan menaikkan efisiensi

Faraday. Kenaikan efisiensi ini sebagai akibat kenaikan jumlah mol yang yang terkonversi nyata sebagai akibat kenaikan pH.



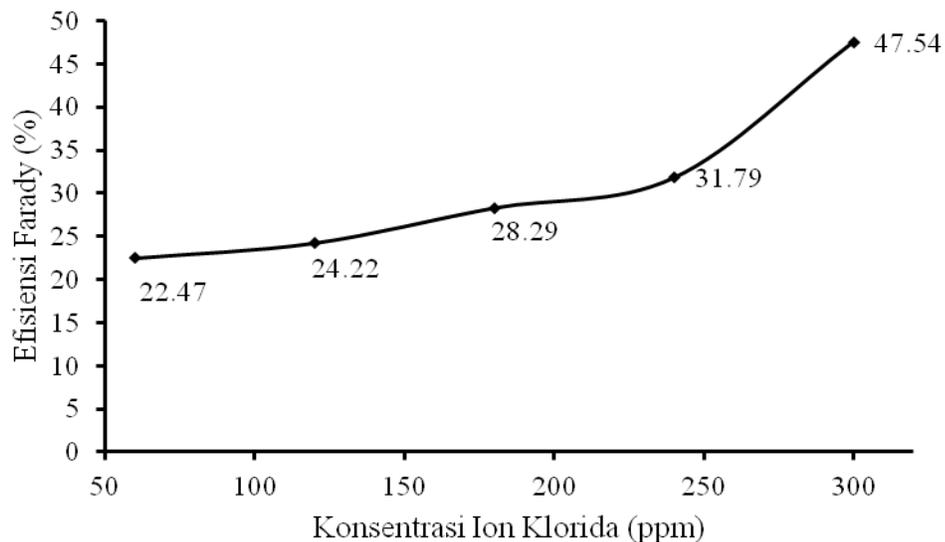
Gambar 10. Pengaruh pH Terhadap Efisiensi Faraday, pada Densitas Arus = 15 mA/cm², Konsentrasi NaCl = 300 ppm

Efisiensi faraday dihitung dari perbandingan mol NH₃ yang terkonversi nyata dengan mol NH₃ yang terkonversi seharusnya secara teoritis. Mol NH₃ teoritis dihitung menurut persamaan Faraday. Pengaruh pH dapat dilihat pada percobaan dengan mengubah variabel pH sedangkan densitas arus dan konsentrasi NaCl dibuat tetap masing-masing adalah 15 mA/cm² dan 300 ppm. Dari perhitungan dengan menggunakan persamaan (33) untuk densitas arus sebesar 15 mA/cm² diperoleh mol NH₃ teoritis sebesar 0,00239 mol. Sedangkan mol NH₃ yang terkonversi nyata untuk pH 10,5; 11; 11,5; 12 dan 12,5 masing masing adalah 0,00077 mol, 0,00114 mol, 0,00165 mol dan 0,00187. Pada percobaan ini efisiensi terbesar dicapai pada nilai pH tertinggi yaitu 12,5 dengan efisiensi arus mencapai 78,43 %.

Hasil penelitian sebelumnya memperoleh hasil bahwa penambahan konsentrasi KOH dari 1 M menjadi 5 M dengan volume yang sama akan meningkatkan efisiensi arus dari 38% menjadi 47% (Zhou dan Cheng, 2008).

4.5. Pengaruh Konsentrasi NaCl terhadap Efisiensi Faraday

Pengaruh konsentrasi NaCl terhadap efisiensi Faraday mempunyai kecenderungan yang hampir sama dengan pengaruh pH terhadap efisiensi Faraday. Apabila dilihat dari Gambar 11., maka penambahan konsentrasi NaCl yang semakin besar akan menghasilkan efisiensi Faraday yang semakin meningkat.

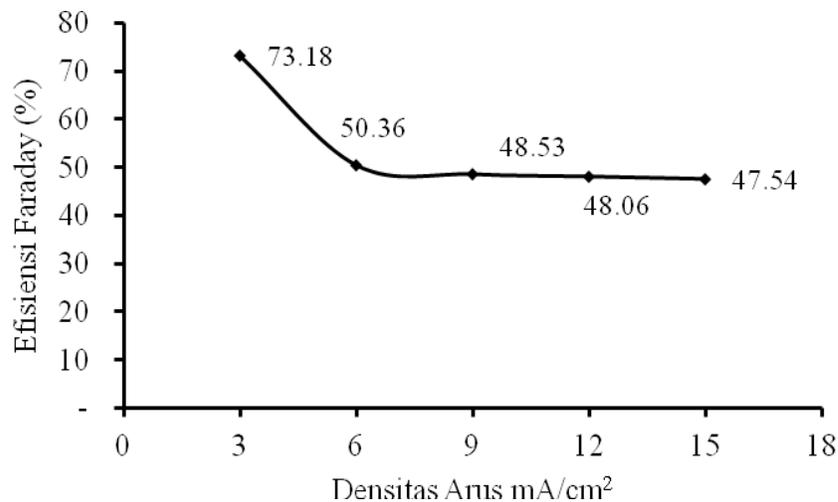


Gambar 11. Pengaruh Konsentrasi NaCl Terhadap Efisiensi Faraday, pada pH = 11, Densitas Arus = 15 mA/cm²

Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi NaCl, dilakukan percobaan dengan dua variabel tetap yaitu pH = 11 dan densitas arus 15 mA/cm². Dalam percobaan ini penambahan NaCl masing-masing sebesar 60 ppm, 120 ppm, 180 ppm, 240 ppm dan 300 ppm dengan nilai konsentrasi ion klorida masing-masing 36,41 ppm, 72,82 ppm, 109,23 ppm, 145,64 ppm dan 182,05 ppm.

4.6. Pengaruh Densitas Arus terhadap Efisiensi Faraday

Efisiensi arus sangat penting diperhitungkan apabila elektrolisa diterapkan pada skala industri. Densitas arus yang dipergunakan dalam elektrolisa amonia akan berpengaruh terhadap efisiensi arus. Pengaruh densitas arus terhadap efisiensi Faraday pada percobaan ini seperti yang ditunjukkan pada Gambar 12. Dari gambar tersebut terlihat dengan semakin besarnya densitas arus yang dipergunakan, maka akan semakin kecil nilai efisiensi Faraday.



Gambar 12. Pengaruh Densitas Arus Terhadap Efisiensi Faraday, pada pH = 11, Konsentrasi NaCl = 300 ppm

Walaupun jumlah mol amonia nyata yang terkonversi semakin besar dengan pertambahan densitas arus, tetapi jumlah mol amonia terkonversi teoritis juga semakin besar karena arus yang dipergunakan juga semakin besar. Dari perhitungan dengan persamaan Faraday, diperoleh mol amonia teoritis untuk densitas arus 3 mA/cm², 6 mA/cm², 9 mA/cm², 12 mA/cm² dan 15 mA/cm² masing-masing adalah 0,00052 mol, 0,00096 mol, 0,00145 mol, 0,00197 mol dan 0,00239 mol.

Penurunan efisiensi Faraday ini disebabkan oleh kehilangan arus karena berubah sebagai panas. Semakin besar densitas arus, maka semakin besar kuat arus

(I) yang dipergunakan dan semakin besar juga daya yang akan hilang sebagai panas. Sesuai dengan persamaan (44), maka kehilangan daya sebagai panas sebanding dengan hambatan R dan kuat arus (I).

$$P_{\text{loss}} = I^2 R \quad (44)$$

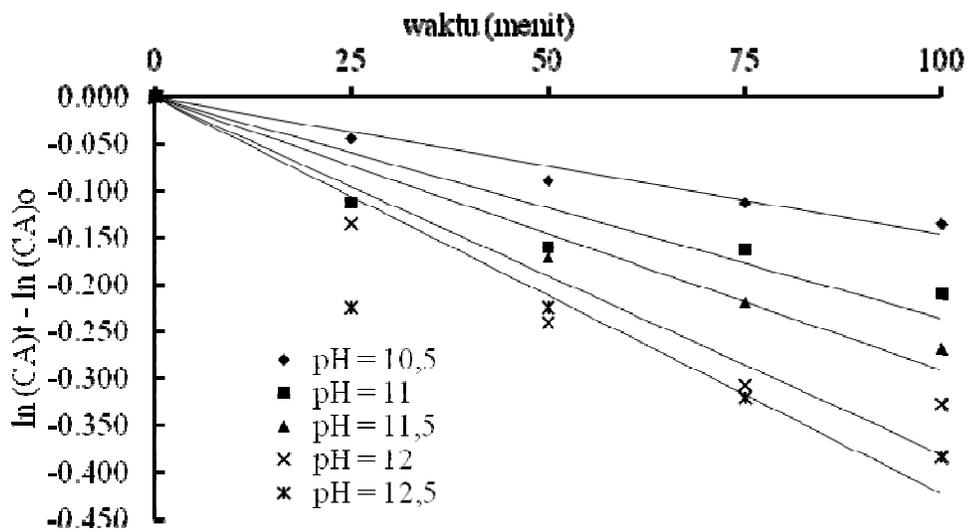
Jika hambatan tetap dan arus makin besar maka akan semakin besar pula kehilangan daya dalam bentuk panas.

Penurunan efisiensi Faraday selain disebabkan oleh kehilangan dalam bentuk panas, kemungkinan disebabkan pula karena sebagian arus dipergunakan oleh reaksi lain yang ada di dalam sel. Peningkatan besar densitas arus yang dipergunakan berarti penambahan besar kuat arus (I) dan tegangan (V). Dalam percobaan, penggunaan densitas arus sebesar 3 mA/cm², 6 mA/cm², 9 mA/cm², 12 mA/cm² dan 15 mA/cm² akan menghasilkan tegangan yang semakin besar, masing-masing yaitu 2,5 V, 3,3 V, 3,7 V, 4,0 V dan 4,4 V. Dengan semakin besarnya tegangan maka akan semakin mempercepat tidak hanya konversi amonia, tetapi juga reaksi-reaksi lain yang ada karena *overpotential* yang jauh terlampaui. Dalam hal ini dapat dikatakan bahwa kenaikan besar arus dapat mempercepat reaksi tetapi memperkecil selektivitas (Zhou dan Cheng, 2008).

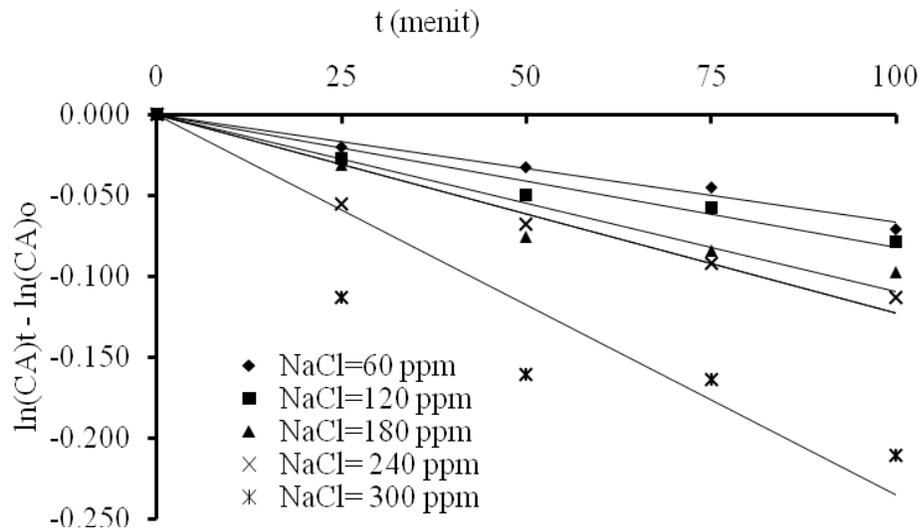
Penelitian sebelumnya memperoleh hasil bahwa kenaikan densitas yang dipergunakan akan menurunkan efisiensi Faraday. Pada percobaan dengan konsentrasi amonia 0,1 M dalam larutan 1 M KOH, diperoleh efisiensi sebesar 43 % jika digunakan densitas arus sebesar 0,1 A/cm². Sedangkan jika dipergunakan densitas arus sebesar 1,1 A/cm², maka efisiensi menjadi 32% (Zhou dan Cheng, 2008).

4.7. Kinetika Reaksi Penurunan Konsentrasi Amonia

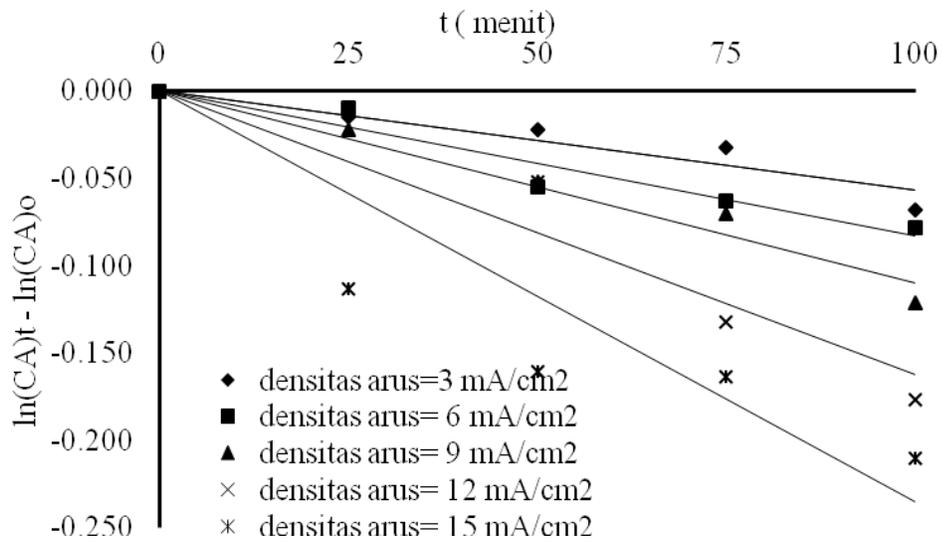
Grafik $\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_0$ versus t untuk variabel pH, variabel penambahan NaCl dan variabel densitas arus dapat dilihat pada Gambar 13, 14 dan 15. Jika dilihat dari ketiga grafik tersebut maka tampak bahwa dengan penambahan nilai pH akan memperbesar nilai slope dari grafik yang berarti semakin besar pula nilai k (konstanta kecepatan reaksi) dan laju penurunan konsentrasi amonia. Demikian pula kecenderungan untuk variabel penambahan NaCl dan variabel densitas arus. Secara umum laju penurunan konsentrasi amonia adalah linear untuk semua jenis variabel.



Gambar 13. Grafik $\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_0$ versus t untuk variabel pH; pada densitas arus 15 mA/cm^2 , NaCl = 300 ppm



Gambar 14. Grafik $\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_o$ versus t untuk variabel NaCl; pada densitas arus 15 mA/cm^2 , $\text{pH}=11$



Gambar 15. Grafik $\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_o$ versus t untuk variabel densitas arus; pada $\text{pH}=11$, $\text{NaCl}=300 \text{ ppm}$

Besar nilai k untuk masing-masing variabel pH, densitas arus dan penambahan NaCl serta nilai AAD dapat dilihat pada Tabel 4, 5 dan 6.

Tabel 4. Nilai k dan AAD masing-masing variabel pH pada densitas arus 15 mA/cm² dan NaCl 300 ppm

pH	k (menit ⁻¹)	AAD (%)
10,5	0,00151	0,7
11	0,00218	2,4
11,5	0,00293	1,8
12	0,00411	3
12,5	0,00428	3,6

Tabel 5. Nilai k dan AAD masing-masing variabel densitas arus pada pH 11 dan NaCl 300 ppm

Densitas Arus (mA/cm ²)	k (menit ⁻¹)	AAD (%)
3	0,00059	3
6	0,00084	0,6
9	0,00105	0,6
12	0,00177	1,3
15	0,00218	2,4

Tabel 6. Nilai k dan AAD masing-masing variabel NaCl pada pH 11 dan densitas arus 15 mA/cm²

NaCl (ppm)	k (menit ⁻¹)	AAD (%)
60	0,00070	0,3
120	0,00078	0,4
180	0,00112	0,8
240	0,00122	0,8
300	0,00218	2,4

Dari data percobaan maka tampak bahwa nilai k (konstanta kecepatan reaksi) dipengaruhi oleh variabel pH, densitas arus dan penambahan NaCl. Nilai k tertinggi diperoleh pada kondisi percobaan pH=12,5; densitas arus =15 mA/cm² serta penambahan NaCl sebesar 300 ppm dengan nilai k sebesar 0,00428 menit⁻¹. Perbandingan hasil perhitungan model dan data hasil percobaan tidak jauh menyimpang. Hal ini dapat dilihat dari nilai *absolute average deviation* (AAD) untuk semua data yang tidak lebih dari 3 %.

Dari penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa pengurangan amonia mengikuti kinetika reaksi orde nol semu. Konsentrasi ion klorida dan densitas arus mempengaruhi nilai konstanta kecepatan reaksi k . Dalam penelitian tersebut nilai k diperoleh k yang dinyatakan dengan $k_{Ti/IrO_2} = 0,0020[Cl^-] j + 0,4848$, dan $k_{Ti/RuO_2} = 0,0026[Cl^-] j - 0,7417$ (Yan dkk., 2009). Penelitian lain dengan menggunakan elektroda titanium yang dilapisi dengan rutinium dan iridium menunjukkan bahwa kinetika reaksi pengurangan amonia mempunyai orde satu semu (Chen dkk., 2007).

Perbandingan antara penelitian ini dengan penelitian-penelitian elektrolisa amonia sebelumnya dapat ditunjukkan pada Tabel 7.

Tabel 7. Perbandingan Penelitian sekarang dengan Penelitian Sebelumnya

Peneliti dan Tahun	Kondisi	Hasil
Kim dkk., 2006	Anoda IrO ₂ katoda Ti Ukuran elektroda 2 cm x 4 cm x 0,2cm Larutan model 0,5 M NH ₄ Cl dalam 0,1 M Na ₂ SO ₄ , pH 12 Volume total larutan 75 ml Densitas arus 80 mA/cm ² Waktu elektrolisa 90 menit	Konversi 37 % Efisiensi Faraday 85,4 %.
Chen dkk., 2007	Anoda RuO ₂ -IrO ₂ -TiO ₂ katoda Ti Larutan model (NH ₄) ₂ SO ₄ dalam larutan NaCl, pH 7 Konsentrasi awal amonia 40 ppm, konsentrasi ion klorida 300 ppm Luas anoda 480 cm ² Waktu elektrolisa 180 menit Densitas arus 5 mA/cm ²	Konversi 68 % Efisiensi Faraday 4,5 %
Bonnin dkk., 2008	Katoda/anoda Pt-Ir-Rh Larutan model 1 M NH ₄ OH dalam 1 M KOH Densitas arus 25 mA/cm ² Waktu elektrolisa 10,8 jam	Konversi 91,49 ± 0,01 % Efisiensi Faraday 91,81 ± 0,13 %
Indah Riwayati, 2010	Anoda Pt katoda <i>stainless steel</i> Larutan model NH ₄ OH, NaCl dalam aquades Konsentrasi awal amonia 100 ppm, NaCl 300 ppm, pH 12 Luas anoda 760,548 mm ² Waktu elektrolisa 100 menit	Konversi 26,27 % Efisiensi Faraday 58,42 %

BAB V

HASIL KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Elektrolisa larutan amonia dengan elektroda platina/*stainless steel* dipengaruhi oleh variabel-variabel pH, densitas arus dan konsentrasi NaCl. Ketiga variabel tersebut berpengaruh terhadap konversi secara positif. Hal itu dapat dilihat dari konsentrasi amonia sisa yang semakin kecil dengan penambahan nilai ketiga variabel tersebut. Dengan semakin kecilnya konsentrasi amonia sisa berarti semakin besar jumlah amonia yang bereaksi dan terkonversi menjadi produk. Sehingga konversi menjadi semakin besar dengan semakin besarnya nilai ketiga variabel. Konversi terbesar adalah 30,16 % dicapai pada variabel pH = 12,5 , densitas arus = 15 mA/cm² dan konsentrasi NaCl = 300 ppm. Penambahan NaCl dan pH berpengaruh positif terhadap efisiensi Faraday. Kenaikan nilai kedua variabel tersebut mengakibatkan peningkatan efisiensi Faraday. Sedangkan penambahan nilai variabel densitas arus akan menurunkan efisiensi Faraday. Efisiensi Faraday tertinggi sebesar 78,43 % dicapai pada kondisi pH = 12,5, densitas arus = 15 mA/cm² dan konsentrasi NaCl = 300 ppm.

Pada penelitian ini juga mempelajari kinetika reaksi degradasi amonia. Penambahan nilai ketiga variabel akan menaikkan nilai konstanta kecepatan reaksi (k), sedangkan orde reaksi adalah satu semu dan nilai konstanta kecepatan reaksi terbesar adalah 0,00428 menit⁻¹ diperoleh pada kondisi percobaan pH=12,5; densitas arus =15 mA/cm² serta penambahan NaCl sebesar 300 ppm.

5.2. Saran

Penelitian ini masih merupakan dasar dari proses elektrolisa larutan amonia. Penelitian-penelitian lanjutan perlu dilakukan untuk memperoleh hasil yang optimal dari proses ini seperti penggunaan densitas arus yang lebih besar dan waktu

elektrolisa yang lebih lama sehingga diperoleh konversi yang lebih tinggi. Disamping itu perlu dilakukan suatu penelitian elektrolisa dengan melakukan variasi konsentrasi amonia awal dan juga menggunakan larutan umpan limbah, sehingga dapat dipelajari pengaruh impuritas lain selain NaCl terhadap keseluruhan proses elektrolisa.

BAB VI

RINGKASAN

Salah satu bahan kimia yang umum terkandung didalam limbah adalah ammonia (NH_3). Limbah dengan kandungan amonia sebageaian besar bersumber dari sekresi mamalia dalam bentuk urin (peternakan), pabrik pupuk nitrogen, pabrik ammonia dan pabrik asam nitrat. Selain baunya, amonia dalam bentuk gas merupakan polutan yang berbahaya terutama jika terhirup ke dalam sistem pernafasan. Elektrolisa oksidasi amonia secara langsung merupakan salah satu cara yang potensial untuk diaplikasikan pada pengolahan limbah dengan kandungan amonia karena merupakan teknologi yang sederhana dengan hasil samping berupa gas nitrogen tidak membutuhkan pengolahan lebih lanjut langsung dapat dilepas ke lingkungan. Penelitian ini merupakan penelitian yang bertujuan mencari hubungan pengaruh antara faktor-faktor densitas arus, pH dan konsentrasi ion Cl terhadap konsentrasi amonia sisa, konversi serta efisiensi faraday pada proses elektrolisa amonia jika dipergunakan elektroda *stainless steel* dan platina.

Elektrolisa larutan model dengan konsentrasi amonia awal sebesar 100 ppm dilakukan pada suatu sel elektrolisa dengan elektroda platina/*stainless steel*. Volume larutan sebanyak 1L tiap percobaan dengan variabel pH, densitas arus dan konsentrasi NaCl. Percobaan dilakukan dengan tiga variabel berubah yaitu densitas arus yang dipergunakan, konsentrasi ion klorida dan pH larutan. Satu variabel berubah pada suatu waktu sedangkan dua variabel yang lain dibuat tetap. Sampel diambil setiap 25 menit untuk dianalisa kadar amonianya dengan metode *Nesslerization*, sedangkan waktu perlakuan elektrolisa tiap percobaan 100 menit.

Dari hasil penelitian diperoleh hubungan bahwa variabel-variabel pH, densitas arus dan konsentrasi NaCl mempengaruhi proses elektrolisa secara positif. Hal itu dapat dilihat dari konsentrasi amonia sisa yang semakin kecil dengan penambahan nilai ketiga variabel tersebut. Dengan semakin kecilnya konsentrasi amonia sisa berarti semakin besar jumlah amonia yang bereaksi dan terkonversi menjadi produk. Sehingga konversi menjadi semakin besar dengan semakin besarnya nilai ketiga variabel. Konversi terbesar adalah 30,16 % dicapai pada variabel pH = 12,5 , densitas arus = 15 mA/cm² dan konsentrasi NaCl = 300 ppm. pH dan densitas arus berpengaruh positif terhadap efisiensi Faraday. Kenaikan nilai kedua variabel tersebut mengakibatkan peningkatan efisiensi Faraday. Sedangkan penambahan nilai variabel densitas arus akan menurunkan efisiensi Faraday. Efisiensi Faraday tertinggi sebesar 78,43 % dicapai pada kondisi pH = 12,5, densitas arus = 15 mA/cm² dan konsentrasi NaCl = 300 ppm. Ketiga variabel juga berpengaruh terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi (k) dan orde reaksi untuk degradasi amonia menunjukkan orde satu semu.

DAFTAR PUSTAKA

- Appl, M., 1999, *Ammonia : Principles and Industrial Practice*, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 221-235.
- Asano, M., Nakamura, K., Katou, Y., Mizutani, H., Ike, T., 2005, *Decomposition System of Nitrogen Compounds in Waste Water with Electrolysis*, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Technical Review Vol. 42 No. 4.
- ASTM, D – 1426 – 03, *Standard Test Methods for Ammonia Nitrogen in Water*.
- Bonnin, E. P., 2006, *Electrolysis of Ammonia Effluents : A Remediation Process with Co-generation of Hydrogen*, Master Thesis, College of Engineering and Technology of Ohio University, pp. 17-26.
- Bonnin, E. P., Biddinger, E. J., Botte, G. G., 2008, Effect of Catalyst on Electrolysis of Ammonia Effluents, *Journal of Power Sources*, 182, 284-290.
- Brett, C. M. A. and Brett, A. M. O., 1993, *Electrochemistry : principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press Inc., New York, pp. 326-328.
- Brigden, K. and Stringer, R. 2000, *Ammonia and Urea Production : Incidents of Ammonia Release From The Profertil Urea and Ammonia Facility, Bahia Blanca, Argentina*, Greenpeace Research Laboratories, Departement of Biological Science University of Exeter, UK.
- Chen, J., Shi, H., Li, J., 2007, Electrochemical Treatment of Ammonia in Wastewater by RuO₂-IrO₂-TiO₂/Ti Electrodes, *J Appl Electrochem*, 37, 1137-1144.
- Cheng, H., Scott, K., Christensen, P. A., 2005, Paired Electrolysis in a Solid Polymer Electrolyte Reactor –Simultaneously Reduction of Nitrate and Oxidation of Ammonia, *Chemical Engineering Journal*, 108, 257-268.
- Cooper, M., and Botte, G. G., 2006, Hydrogen Production from the Electro-oxidation of Ammonia Catalyzed by Platinum and Rhodium on Raney Nickel Substrate, *Journal of The Electrochemical Society*, 153, (10) A 1894-A1901.

- Emerson, K., Lund, R.V., Thurston, Russo, R.C., 1975, Aqueous Ammonia Equilibrium Calculation: Effect of pH and Temperature, *J. Fish. Res. Board Can.*, 32, 2379-2383.
- Fawel, J. K., Lund, U., Mintz, B., 1996, *Guidelines for Drinking Water Quality*, 2nd ed. Vol.2, Health criteria and other supporting information, WHO, Geneva.
- Kim, K. W., Kim, Y. J., Kim, I. T., Park, G., Lee, E. H., 2006, Electrochemical Conversion Characteristics of Ammonia to Nitrogen, *Water Research*, 40, 1431-1441.
- Lima, S. M. G., Wildhagen, G. R. S., Cunha, J. W. S. D., Afonso, J. C., 2008, Removal of ammonium Ion from Produced Waters in Petroleum Offshore Exploitation by a Batch Single –stage Electrytic Process, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1560-1564.
- Mondor, M., Masse, L., Ippersiel, D., Lamarche, F., Masse, D. I., 2008, Use of Electrodialysis and Reverse Osmosis for The Recovery and Concentration of Ammonia from Swine Manure, *Bioresource Technology*, 99, 7363-7368.
- Shelp, G. S., Seed, L. P., 2007. *Electrochemical Treatment of Ammonia in Waste Water*, United States Patent Number S 7,160,430 B2.
- Valupadas, P., 1999, *Wastewater Management Review for Fertilizer Manufacturing Sector*, Environmental Science Division, Environmental Service.
- Vanlangendonck, Y., Cobisier, D., Lierde, A., V., 2005, Influence of Operating Condition On the Ammonia Electro-oxidation Rate inWastewaters from Power Plants (ELONETATM Technique), *Water Research*, 39, 3028-3024.
- Vitse, F., Cooper, M., Botte, G.G., 2005, On The Use of Ammonia Electrolysis for Hydrogen Production, *Journal of Power Sources*, 142, 18-26.
- Yan, L., Liang, L., Goel, R., 2009, Kinetic Study of Electrolytic Ammonia Removal Using Ti/IrO₂ as Anoda Under Different Experimental Conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1010-1016.

- Zhou, L., Cheng, Y. F., 2008, Catalytic Electrolysis of Ammonia On Platinum In Alkaline Solution for Hydrogen Generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5897-5904.
- Zoski, G. C., 2007, *Handbook of Electrochemistry*, First edition, Elsevier, Amsterdam, pp. 08-14.

Lampiran 1

Pembuatan Larutan Model

1. Pembuatan larutan NH_3 konsentrasi 100 ppm

Amonium hidroksida mengandung 25 % NH_3

100 ppm $\text{NH}_3 = 100 \text{ mg } \text{NH}_3/\text{L} = 0,1 \text{ gr } \text{NH}_3/\text{L}$

Volume ammonium hidroksida yang dihitung dengan persamaan berikut:

Volume $\text{NH}_4\text{OH} = [\text{konsentrasi (ppm)} \times \text{Volume larutan (L)}] / [\text{densitas } \text{NH}_4\text{OH} \times 0,25]$

Untuk 1 L larutan NH_3 dengan konsentrasi 100 ppm dibutuhkan NH_4OH sejumlah

$$\text{Volume } \text{NH}_4\text{OH} = \frac{0,1 \text{ gr}}{0,9 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}} \times \frac{100}{25} = 0,44 \text{ ml}$$

2. Jumlah NaCl yang ditambahkan

Untuk 300 ppm NaCl

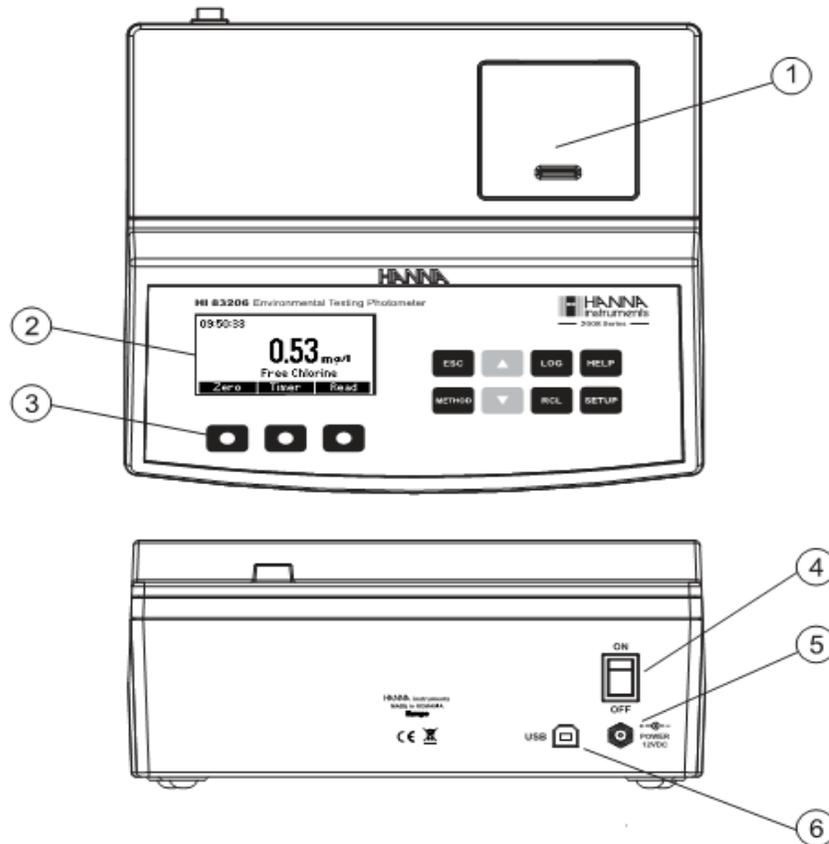
300 ppm = 0,3 gr/L

Volume larutan total = 1 L, sehingga jumlah NaCl yang ditambahkan adalah 0,3 gr untuk konsentrasi NaCl 300 ppm.

Lampiran 2

Metode Analisa Amonia

GAMBAR ALAT FOTOMETER



Keterangan :

1. Tempat cuvet
2. LCD (liquid Crystal Display)
3. Tombol splash proof
4. Power ON/OFF
5. Sambungan input daya
6. Sambungan USB

**PENGUKURAN KONSENTRASI AMONIA DENGAN REAGEN NESSLER
(AMMONA MR) DAN ALAT FOTOMETER**

SPESIFIKASI

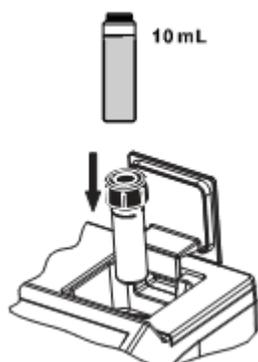
Range	:	0,00 – 10,00 mg/L
Resolusi	:	0,01 mg/L
Akurasi	:	±0,05 mg/L ± 5 % pembacaan
Sumber cahaya	:	Lampu tungsten dengan panjang gelombang @ 420nm
Metode	:	Adaptasi dari <i>ASTM Manual of Water and Environment Technology</i> , D1426-92, Nessler method. Reaksi antara amonia dan reagen menyebabkan warna kuning muda pada sampel.

REAGEN YANG DIBUTUHKAN

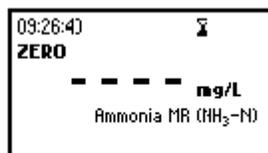
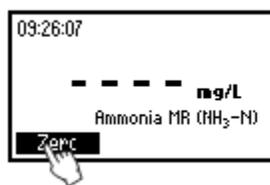
Kode	Keterangan	Jumlah
HI 93715A-0	Reagen pertama	4 tetes (6 tetes untuk air laut)
HI 93715B-0	Reagen kedua	4 tetes (10 tetes untuk air laut)

PROSEDUR PENGUKURAN

- Pilih metode amonia MR
- Isi cuvet dengan blanko sebanyak 10 ml (sampai tanda batas)
- Tempatkan cuvet pada tempatnya dan pasang tutupnya



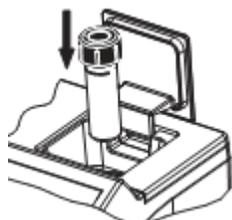
- Tekan tombol ZERO. Layar akan menunjukkan “-0.0-“ , saat alat sudah dikalibrasi , maka alat siap digunakan untuk pengukuran



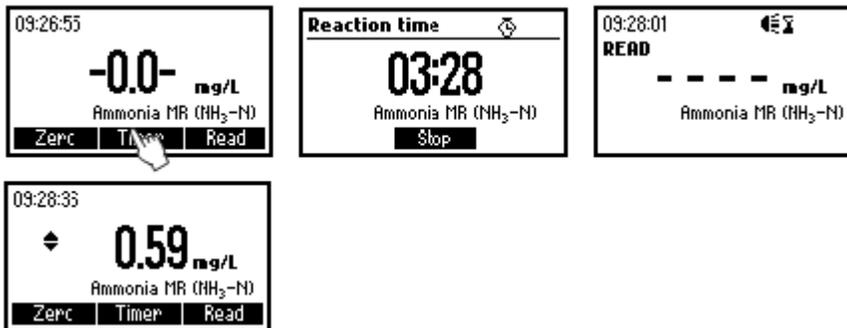
- Keluarkan kuvet yang berisi blanko dari alat
- Masukkan sampel yang akan dianalisa ke dalam kuvet sebanyak 10 ml
- Tambahkan reagen pertama sebanyak 4 tetes. Pasangkan tutup, dikocok



- Tambahkan reagen kedua sebanyak 4 tetes. Pasangkan tutup, dikocok
- Masukkan kembali kuvet ke dalam alat fotometer



- Tekan TIMER dan display akan menunjukkan hitungan waktu pengukuran (3 menit sampai dengan 30 detik), kemudian tekan READ. Layar akan menunjukkan konsentrasi nitrogen amonia ($\text{NH}_3\text{-N}$) dalam mg/L. Untuk mengubah menjadi konsentrasi amonia maka nilai yang terbaca pada layar dikalikan dengan faktor 1,216.



Lampiran 3

Data Percobaan dan Hasil Perhitungan

A. Persamaan-persamaan yang Dipergunakan dalam Perhitungan

Konsentrasi amonia $[\text{NH}_3]$ dihitung dengan persamaan berikut:

$$[\text{NH}_3] = \text{konsentrasi nitrogen amonia} \times \text{faktor konversi} \times \text{faktor pengenceran}$$

$[\text{NH}_3]$ = dalam satuan ppm

Konsentrasi nitrogen amonia = angka yang terbaca di layar fotometer
(ppm)

Faktor konversi = 1,216

Faktor pengenceran = 20

1. Konversi dihitung dengan persamaan:

$$\text{konversi } \text{NH}_3 = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100$$

C_f = (Konsentrasi amonia sisa) – (Konsentrasi amonia sisa blanko)

C_o = Konsentrasi NH_3 awal (ppm)

C_f = Konsentrasi NH_3 akhir (ppm)

Konversi NH_3 = dalam %

2. Efisiensi faraday dihitung dengan persamaan:

$$\eta = \frac{\text{mol } \text{NH}_3 \text{ terkonversi nyata}}{\text{mol } \text{NH}_3 \text{ terkonversi teoritis}} \times 100$$

dimana η = efisiensi Faraday dalam %

$$[\text{mol}]_{\text{nyata terkonversi}} = [\text{mol}]_{\text{awal (nyata)}} - [\text{mol}]_{\text{akhir (nyata)}}$$

$$\text{Kons}_{\text{NH}_3\text{awal}} \rightarrow \left(\frac{\text{mol}}{\text{Liter}} \right) \times (\text{volume larutan}) \text{Liter} = [\text{mol}]_{\text{awal nyata}}$$

$$\text{Kons}_{\text{NH}_3\text{akhir}} \rightarrow \left(\frac{\text{mol}}{\text{Liter}} \right) \times (\text{volume larutan}) \text{Liter} = [\text{mol}]_{\text{akhir nyata}}$$

$$\text{mol}_{\text{terkonversi teoritis}} = \frac{s \cdot I \cdot t}{n \cdot F} [\text{mol}]$$

dimana : $s = \text{faktor stokiometri} = 1 \text{ mol}$

$I = \text{arus listrik yang dipergunakan (Ampere)}$

$t = \text{waktu elektrolisa (jam)} = 1,67 \text{ jam}$

$n = \text{mol ekuivalen (3 mol)}$

$F = \text{konstanta Faraday} = 26,8 \text{ A.Jam/mol ekuivalen}$

3. Perhitungan Kinetika Degradasi Amonia

Asumsi penurunan konsentrasi amonia sebagai reaksi orde satu dengan persamaan:

$$\frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = -k \cdot C_{\text{NH}_3}$$

Integrasi persamaan diatas

$$\ln \left[\frac{(C_{\text{NH}_3})_t}{(C_{\text{NH}_3})_0} \right] = -k t$$

$$\ln(C_{\text{NH}_3})_t - \ln(C_{\text{NH}_3})_0 = -k t$$

Slope dari grafik $\ln(C_{\text{NH}_3})_t - \ln(C_{\text{NH}_3})_0$ versus t (waktu) merupakan nilai k (konstanta kecepatan reaksi).

Konsentrasi amonia model (C_{hitung}) dihitung dengan persamaan berikut:

$$C_{\text{hitung}} = (C_{\text{NH}_3})_0 \cdot e^{-k t}$$

Absolute Average Deviation (AAD) diperoleh dari perhitungan:

$$\text{Absolute Average Deviation (AAD)} = \frac{\sum_{i=1}^5 \left| \frac{C_{\text{hitung}} - C_{\text{percobaan}}}{C_{\text{percobaan}}} \right|}{5} \times 100\%$$

B. Hasil Perhitungan Masing-masing Percobaan

1. Percobaan 1

Densitas arus	= 15 mA/cm ²
pH	= 10,5
Konsentrasi NaCl	= 300 ppm
Kuat arus	= 0,115 Ampere
Luas elektroda	= 7,605 cm ²
Laju Alir larutan	= 5 ml/detik
Voltase	= 4,4 V

Waktu (menit)	Konsentrasi Nitrogen Amonia (ppm)	Konsentrasi amonia (ppm)	Konversi (%)
0	4,11	100,00	0,00
25	3,93	95,62	3,40
50	3,76	91,49	7,30
75	3,67	89,30	9,24
100	3,59	87,35	10,94

Perhitungan grafik kinetika reaksi

t (menit)	$\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_0$	C_A percobaan	C_A model
0	0,000	100,00	100
25	-0,045	95,62	96,30
50	-0,089	91,49	92,73
75	-0,113	89,30	89,29

100	-0,135	87,35	85,98
-----	--------	-------	-------

2. Percobaan 2

Densitas arus	= 15 mA/cm ²
pH	= 11
Konsentrasi NaCl	= 300 ppm
Kuat arus	= 0,115 Amper
Luas elektroda	= 7,605 cm ²
Laju Alir larutan	= 5 ml/detik
Voltase	= 4,4 Volt

Waktu (menit)	Konsentrasi Nitrogen Amonia (ppm)	Konsentrasi amonia (ppm)	Konversi (%)
0	4,11	100,00	0,00
25	3,67	8,30	9,73
50	3,50	8,16	13,62
75	3,49	8,92	13,62
100	3,33	81,03	17,27

Perhitungan grafik kinetika reaksi

t (menit)	$\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_o$	C_A percobaan	C_A model
0	0,000	100,00	100
25	-0,113	89,30	93,24
50	-0,161	85,16	86,94
75	-0,163	84,92	81,06
100	-0,210	81,03	75,58

3. Percobaan 3

Densitas arus	= 15 mA/cm ²
pH	= 11,5
Konsentrasi NaCl	= 300 ppm
Kuat arus	= 0,115 Ampere
Luas elektroda	= 7,605 cm ²
Laju alir larutan	= 5 ml/detik
Voltase	= 4,4 Volt

Waktu (menit)	Konsentrasi Nitrogen Amonia (ppm)	Konsentrasi amonia (ppm)	Konversi (%)
0	4,11	100,00	0,00
25	3,68	89,46	9,57
50	3,46	84,24	14,54
75	3,30	80,27	18,27
100	3,15	76,49	21,81

Perhitungan grafik kinetika reaksi

t (menit)	$\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_0$	C_A percobaan	C_A model
0	0,000	100,00	100
25	-0,111	89,30	92,94
50	-0,172	85,16	86,37
75	-0,220	84,92	80,27
100	-0,268	81,03	74,60

4. Percobaan 4
- Densitas arus = 15 mA/cm²
- pH = 12
- Konsentrasi NaCl = 300 ppm
- Kuat arus = 0,115 Ampere
- Luas elektroda = 7,605 cm²
- Laju alir larutan = 5 ml/detik
- Voltase = 4,4 Volt

Waktu (menit)	Konsentrasi Nitrogen Amonia (ppm)	Konsentrasi amonia (ppm)	Konversi (%)
0	4,11	100,00	0,00
25	3,59	87,35	11,67
50	3,23	78,60	20,19
75	3,02	73,49	25,05
100	2,96	72,03	26,27

Perhitungan grafik kinetika reaksi

t (menit)	$\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_o$	C_A percobaan	C_A model
0	0,000	100,00	100
25	-0,135	87,35	90,24
50	-0,241	78,60	81,42
75	-0,308	73,49	73,47
100	-0,328	72,03	66,30

5. Percobaan 5
- Densitas arus = 15 mA/cm²
- pH = 12,5

Konsentrasi NaCl	= 300 ppm
Kuat arus	= 0,115 Ampere
Luas elektroda	= 7,605 cm ²
Laju alir larutan	= 5 ml/det
Voltase	= 4,4 Volt

Waktu (menit)	Konsentrasi Nitrogen Amonia (ppm)	Konsentrasi amonia (ppm)	Konversi (%)
0	4,11	100,00	0,00
25	3,28	79,81	19,21
50	3,28	79,81	18,97
75	2,98	72,52	26,02
100	2,80	68,14	30,16

Perhitungan grafik kinetika reaksi

t (menit)	$\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_0$	C_A percobaan	C_A model
0		100,00	100,00
25	-0,225	79,81	89,85
50	-0,225	79,81	80,73
75	-0,321	72,52	72,54
100	-0,384	68,14	65,18

6. Percobaan 6

Densitas arus	= 3 mA/cm ²
pH	= 11
Konsentrasi NaCl	= 300 ppm
Kuat arus	= 0,025 Ampere

Luas elektroda	= 7,605 cm ²
Laju alir larutan	= 5 ml/det
Voltase	= 2,5 Volt

Waktu (menit)	Konsentrasi Nitrogen Amonia (ppm)	Konsentrasi amonia (ppm)	Konversi (%)
0	4,11	100,00	0,00
25	4,05	98,54	0,49
50	4,02	97,81	0,97
75	3,98	96,84	1,70
100	3,84	93,43	4,86

Perhitungan grafik kinetika reaksi

t (menit)	$\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_0$	C_A percobaan	C_A model
0	0,000	100,00	100
25	-0,015	98,54	98,54
50	-0,022	97,81	97,09
75	-0,032	96,84	95,67
100	-0,068	93,43	94,27

7. Percobaan 7

Densitas arus	= 6 mA/cm ²
pH	= 11
Konsentrasi NaCl	= 300 ppm
Kuat arus	= 0,046 Ampere
Luas elektroda	= 7,605 cm ²
Laju alir larutan	= 5 ml/det
Voltase	= 3,3 Volt

Waktu (menit)	Konsentrasi Nitrogen Amonia (ppm)	Konsentrasi amonia (ppm)	Konversi (%)
0	4,11	100,00	0,00
25	4,07	99,00	0,03
50	3,89	94,65	4,13
75	3,86	93,92	4,62
100	3,80	92,46	5,84

Perhitungan grafik kinetika reaksi

t (menit)	$\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_o$	C_A percobaan	C_A model
0	0,000	100,00	100
25	-0,010	99,00	97,92
50	-0,055	94,65	95,89
75	-0,063	93,92	93,89
100	-0,078	92,46	91,94

8. Percobaan 8

Densitas arus	= 9 mA/cm ²
pH	= 11
Konsentrasi NaCl	= 300 ppm
Kuat arus	= 0,070 Ampere
Luas elektroda	= 7,605 cm ²
Laju alir larutan	= 5 ml/det
Voltase	= 3,7 Volt

Waktu (menit)	Konsentrasi Nitrogen Amonia (ppm)	Konsentrasi amonia (ppm)	Konversi (%)
0	4,11	100,00	0,00
25	4,06	98,78	1,22
50	3,90	94,89	5,11
75	3,60	87,60	12,40
100	3,51	83,79	14,59

Perhitungan grafik kinetika reaksi

t (menit)	$\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_0$	C_A percobaan	C_A model
0	0,000	100,00	100
25	-0,022	97,81	97,41
50	-0,052	94,89	94,89
75	-0,071	93,19	92,43
100	-0,122	88,54	90,03

9. Percobaan 9
- Densitas arus = 12 mA/cm²
 - pH = 11
 - Konsentrasi NaCl = 300 ppm
 - Kuat arus = 0,095 Ampere
 - Luas elektroda = 7,605 cm²
 - Laju alir larutan = 5 ml/det
 - Voltase = 4,0 Volt

Waktu (menit)	Konsentrasi Nitrogen Amonia (ppm)	Konsentrasi amonia (ppm)	Konversi (%)
0	4,11	100,00	0,00
25	4,02	97,81	1,22
50	3,90	94,89	3,89
75	3,83	93,19	5,35
100	3,73	88,54	7,54

Perhitungan grafik kinetika reaksi

t (menit)	$\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_0$	C_A percobaan	C_A model
0	0,000	100,00	100
25	-0,012	98,78	95,67
50	-0,052	94,89	91,53
75	-0,132	87,60	87,57
100	-0,177	83,79	83,78

10. Percobaan 10
- Densitas arus = 15 mA/cm²
 - pH = 11
 - Konsentrasi NaCl = 60 ppm
 - Kuat arus = 0,115 Ampere
 - Luas elektroda = 7,605 cm²
 - Laju alir larutan = 5 ml/detik
 - Voltase = 4,4 Volt

Waktu (menit)	Konsentrasi Nitrogen Amonia (ppm)	Konsentrasi amonia (ppm)	Konversi (%)
0	4,11	100,00	0,00
25	4,03	98,03	1,70
50	3,98	96,84	3,65
75	3,93	95,62	4,13
100	3,83	93,19	5,11

Perhitungan grafik kinetika reaksi

t (menit)	$\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_0$	C_A percobaan	C_A model
0	0,000	100,00	100
25	-0,020	98,03	98,27
50	-0,032	96,84	96,56
75	-0,045	95,62	94,89
100	-0,071	93,19	93,24

11.

Percobaan 11

Densitas arus	= 15 mA/cm ²
pH	= 11
Konsentrasi NaCl	= 120 ppm
Kuat arus	= 0,115 Ampere
Luas elektroda	= 7,605 cm ²
Laju alir larutan	= 5 ml/detik
Voltase	= 4,4 Volt

Waktu (menit)	Konsentrasi Nitrogen Amonia (ppm)	Konsentrasi amonia (ppm)	Konversi (%)
0	4,11	100,00	0,00
25	4,00	9,32	1,00
50	3,91	95,14	1,95
75	3,88	94,41	2,92
100	3,80	92,46	5,84

Perhitungan grafik kinetika reaksi

t (menit)	$\ln (C_A)_t - \ln(C_A)_o$	C_A percobaan	C_A model
0	0,000	100,00	100
25	-0,027	97,32	98,07
50	-0,050	95,14	96,18
75	-0,058	94,41	94,32
100	-0,078	92,46	92,50

12.

Percobaan 12

Densitas arus	= 15 mA/cm ²
pH	= 11
Konsentrasi NaCl	= 180 ppm
Kuat arus	= 0,115 Ampere
Luas elektroda	= 7,605 cm ²
Laju alir larutan	= 5 ml/detik
Voltase	= 4,4 Volt

Waktu (menit)	Konsentrasi Nitrogen Amonia (ppm)	Konsentrasi amonia (ppm)	Konversi (%)
0	4,11	100,00	0,00
25	3,82	92,95	6,08
50	3,81	92,70	6,08
75	3,78	91,97	6,57
100	3,73	90,76	7,54

Perhitungan grafik kinetika reaksi

t (menit)	$\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_o$	C_A percobaan	C_A model
0	0,000	100,00	100
25	-0,031	96,95	97,24
50	-0,076	92,70	94,55
75	-0,084	91,97	91,94
100	-0,097	90,76	89,40

13.

Percobaan 13

Densitas arus	= 15 mA/cm ²
pH	= 11
Konsentrasi NaCl	= 240 ppm
Kuat arus	= 0,115 Ampere
Luas elektroda	= 7,605 cm ²
Laju alir larutan	= 5 ml/detik
Voltase	= 4,4 Volt

Waktu (menit)	Konsentrasi Nitrogen Amonia (ppm)	Konsentrasi amonia (ppm)	Konversi (%)
0	4,11	100,00	0,00
25	3,89	94,65	4,38
50	3,84	93,43	5,35
75	3,75	91,24	7,30
100	3,67	89,30	9,00

Perhitungan grafik kinetika reaksi

t (menit)	$\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_0$	C_A percobaan	C_A model
0	0,000	100,00	100
25	-0,055	94,65	97,00
50	-0,068	93,43	94,08
75	-0,092	91,24	91,26
100	-0,113	89,30	88,51

C. Tabel Hasil Perhitungan Efisiensi Faraday, Konstanta Kecepatan Reaksi dan *Absolute Avarage Deviation* (AAD)

Nomor run	Efisiensi Faraday (%)	k (menit ⁻¹)	AAD (%)
1	32,39	0,00151	0,7
2	47,54	0,00218	2,4
3	58,42	0,00293	1,8
4	69,11	0,00411	3
5	78,43	0,00428	3,6
6	73,18	0,00059	3
7	50,36	0,00084	0,6
8	48,53	0,00105	0,6
9	48,06	0,00177	1,3
10	22,47	0,00070	0,3
11	24,22	0,00078	0,4
12	28,29	0,00112	0,8
13	31,79	0,00122	0,8