

PENGARUH pH, KONSENTRASI AWAL AMMONIA DAN WAKTU OPERASI PADA ELEKTROLISA AMMONIA

Marta Retnoningsih (L2C006069) dan Yulia Murdianti (L2C006115)

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Sudharto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024)7460058
Pembimbing: Dr. Ir. Ratnawati, MT.

Abstrak

Di Indonesia, ammonia sudah dikenal luas sebagai bahan baku yang merupakan komoditas yang penting dalam perindustrian. Namun, di lain pihak ammonia juga merupakan salah satu polutan yang berbahaya. Beberapa cara yang telah dilakukan untuk mengolah limbah ammonia antara lain dengan pengolahan secara biologi, air stripping, breakpoint chlorination dan pertukaran ion. Namun, cara-cara tersebut memiliki keterbatasan dan kekurangan, sehingga dibutuhkan cara lain yang dapat memberi hasil yang lebih efektif dan dengan biaya yang lebih murah. Salah satu metode pengolahan limbah ammonia yang dapat menurunkan konsentrasi ammonia dalam limbah hingga jumlah yang jauh lebih rendah adalah proses elektrokimia. Metode elektrokimia ini yang akan diteliti lebih lanjut dengan mempelajari pengaruh waktu, konsentrasi awal larutan ammonia dan pH terhadap jumlah ammonia yang dapat dihilangkan menggunakan elektroda Pt dan stainless steel. Dari hasil penelitian diperoleh hasil bahwa pada waktu operasi tertentu, pH larutan ammonia yang semakin tinggi (semakin basa) akan berpengaruh pada penurunan konsentrasi NH_3 semakin cepat, sehingga jumlah ammonia yang dapat dihilangkan juga semakin besar. Hal ini juga berlaku apabila waktu operasi elektrolisa semakin lama, konsentrasi NH_3 akan semakin berkurang. Namun, apabila konsentrasi awal larutan ammonia semakin tinggi, jumlah ammonia yang dapat dihilangkan akan semakin kecil. Hal ini disebabkan karena adanya senyawa intermediet yang menghalangi adsorpsi ammonia.

Kata Kunci : *Elektrolisa; Elektrokimia; Ammonia*

Abstract

In Indonesia, ammonia (NH_3) is widely known as an essential commodity in industrial. But, in other side, ammonia is a dangerous and toxic pollutant. There are several methods to turn ammonia waste into non-dangerous component, such as, biotreatment method, *air stripping*, *breakpoint chlorination* and ion exchanger. In contrary, those methods have some limitation and disadvantages, so, it's a necessity to find another method which can give an effective and less-expensive result. Electrochemistry process is a method able to decrease ammonia concentration in waste lower than other methods. This research aims to learn thoroughly the ammonia concentration which is removed using electrochemistry process with Pt and stainless steel as the electrodes. The research will use time, initial concentration of ammonia solution and pH as the variables in electrochemistry process. At certain time operation, the higher solution's pH, will cause the higher amount of ammonia which is able removed from the solution. This same condition is also prevail when the time operation is prolonged, which cause the decrease of NH_3 concentration. In contrary, if the initial concentration of ammonia solution is higher, the removable ammonia concentration will be less, since the presence of intermediate compound hinders the ammonia adsorption.

Key Word: *Electrolysis; Electrochemistry; Ammonia*

1. Pendahuluan

Di Indonesia, ammonia sudah dikenal luas sebagai bahan baku yang merupakan komoditas yang penting dalam perindustrian. Namun, di lain pihak ammonia juga merupakan salah satu polutan yang berbahaya. Ammonia dalam air pada konsentrasi tertentu dapat membahayakan kehidupan akuatik, mendorong terjadinya eutrofikasi, menimbulkan korosi pada logam tertentu, bahkan dapat menyebabkan keracunan yang berakibat kerusakan paru-paru dan kematian.

Menurut Li dan Liu (2008), hingga saat ini, berbagai cara dilakukan untuk mengolah limbah yang mengandung ammonia. Beberapa cara yang telah dilakukan untuk mengolah limbah ammonia antara lain dengan pengolahan secara biologis (memanfaatkan mikroba), *air stripping*, *breakpoint chlorination* dan pertukaran ion. Akan tetapi, cara-cara tersebut memiliki keterbatasan, di antaranya tidak dapat mengurangi jumlah ammonia sampai level yang jauh lebih rendah dan membutuhkan biaya yang besar.

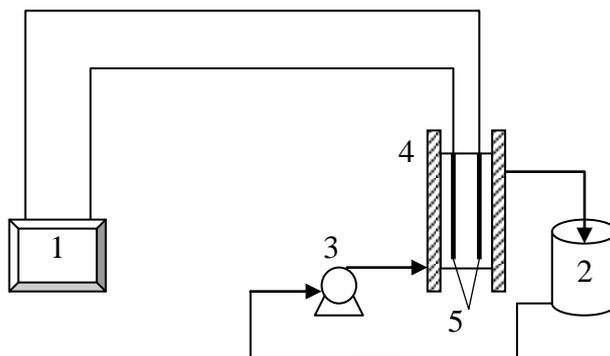
Salah satu metode pengolahan limbah ammonia yang dapat menurunkan konsentrasi ammonia dalam limbah hingga jumlah yang jauh lebih rendah menurut Bonnin (2006) adalah elektrolisa. Dari penelitian terdahulu, elektrolisa ammonia dengan elektroda Pt dalam kondisi alkali akan menghasilkan nitrogen dan hidrogen, dimana hidrogen dapat dimanfaatkan sebagai sumber energi. Artinya, selain dapat mengurangi konsentrasi ammonia, elektrolisa juga menghasilkan hidrogen sebagai salah satu bahan bakar fuel cells.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh waktu operasi, konsentrasi awal larutan ammonia dan pH terhadap jumlah ammonia yang dapat dihilangkan dengan menggunakan elektroda Pt dan stainless steel. Penelitian ini dapat menjadi referensi untuk mengembangkan cara pengolahan limbah ammonia dengan elektrolisa agar diperoleh cara pengolahan limbah ammonia yang efektif dengan biaya rendah.

2. Metodologi Penelitian

Penelitian ini menggunakan larutan ammonia (NH_4OH) sebagai bahan yang akan diteliti, borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) sebagai larutan primer, H_2SO_4 , KOH, aquadest, serta indikator Methyl Orange (MO) dan indikator Methyl Red.

Peralatan pada penelitian ini adalah perangkat alat elektrolisa yang menggunakan lempengan Pt dan stainless steel sebagai elektroda dan dilengkapi pompa, sumber arus DC dan multimeter, sedangkan pada percobaan pendukung, peralatan yang digunakan adalah erlenmeyer, beaker glass, pipet tetes, pengaduk, statif dan klem, buret, gelas ukur, dan indikator pH. Perangkat alat elektrolisa dapat dirangkai sebagai berikut:



Gambar 1. Rangkaian Alat Penelitian : (1). Sumber arus DC; (2). Tangki larutan ammonia; (3). Pompa; (4). Sel elektrolisa; (5). Elektroda

Sesuai dengan tujuan yang diteliti ini menggunakan variabel berubah : pH (10, 12, 14), konsentrasi awal larutan NH_4OH (0,01 M; 0,05 M; 0,1 M) dan waktu operasi (15 menit sampai 105 menit). Sedangkan variabel tetap yang digunakan adalah : volume reaksi total sebanyak 1000 ml, suhu reaksi 30°C , voltase sumber daya 4 V, rapat arus sebesar 20 A/dm^2 , jarak antar elektroda Pt (anoda) dan Stainless Steel (katoda) adalah 0,8 cm dengan ukuran elektroda : panjang lempengan = 13,7 cm, lebar lempengan = 10,7 cm, tebal lempengan = 0,1 cm.

Metodologi percobaan dilakukan mula-mula dengan merangkai alat seperti pada gambar diatas, kemudian mencampurkan larutan NH_4OH dengan konsentrasi sesuai variabel percobaan sebanyak 1000 ml dengan larutan KOH di dalam beaker glass sampai pH tertentu. Elektrolisa larutan NH_4OH dan kemudian dilanjutkan dengan analisa pengukuran konsentrasi sisa NH_3 dengan titrasi dengan selang waktu 15 menit selama 105 menit.

3. Hasil dan Pembahasan

a. Pengaruh Konsentrasi Awal Ammonia

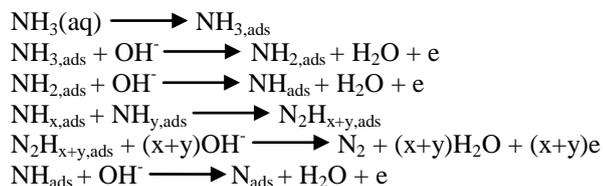
Grafik pada gambar 2, 3, dan 4 menunjukkan bahwa *slope* (kemiringan) kurva terbesar adalah pada konsentrasi 0,01 M. Kemiringan kurva yang semakin besar (semakin curam) menggambarkan penurunan konsentrasi NH_3 sisa yang semakin cepat.

Grafik pada gambar 2, 3, dan 4 juga menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi awal ammonia maka kemiringan kurva semakin landai. Hal ini menunjukkan bahwa penurunan konsentrasi NH_3 sisa semakin lambat.

Pada pH = 14 diperoleh jumlah ammonia yang hilang untuk variabel konsentrasi awal larutan ammonia 0,01 M sebesar 53,33%, pada konsentrasi awal larutan ammonia 0,05 M sebesar 24,55%, pada

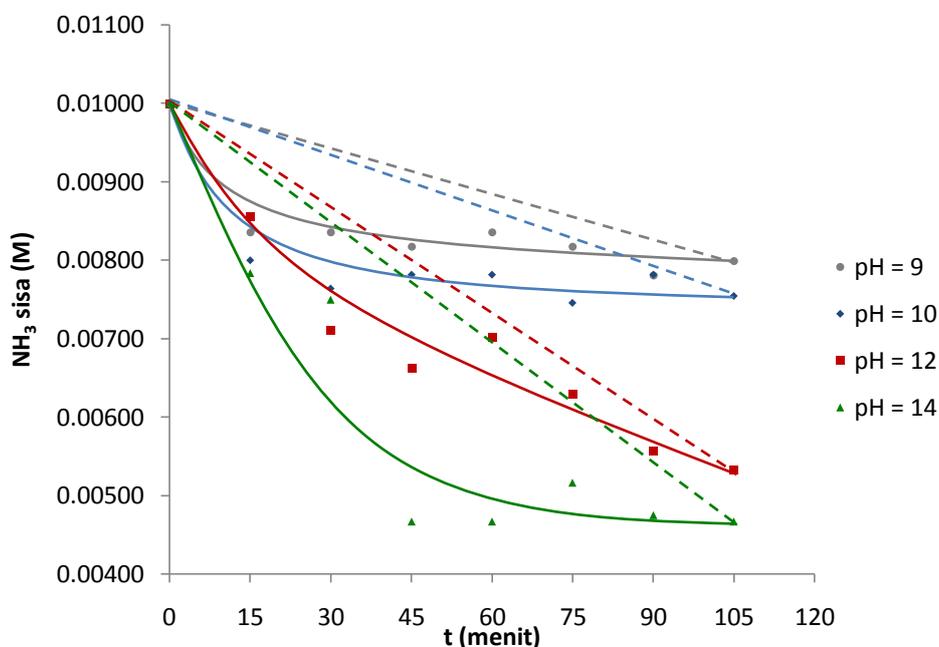
konsentrasi awal larutan ammonia 0,1 M sebesar 2,9%. Dari hasil tersebut dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi awal larutan ammonia, jumlah ammonia yang hilang semakin sedikit.

Mekanisme elektro-oksidasi ammonia pada logam inert seperti Platinum menurut *Gerischer* dan *Mauerer* : (Zhou & Cheng, 2008)

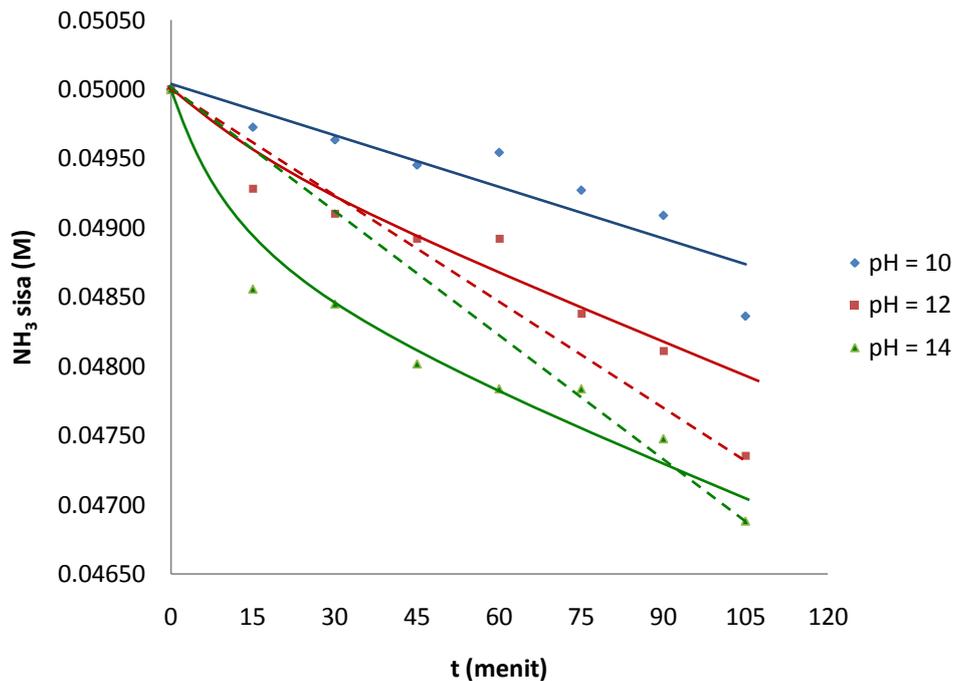


Penurunan konsentrasi NH_3 yang semakin lambat dengan bertambahnya konsentrasi awal NH_3 disebabkan semakin banyak senyawa intermediet yang menempel pada permukaan elektroda sehingga menghalangi adsorpsi ammonia.

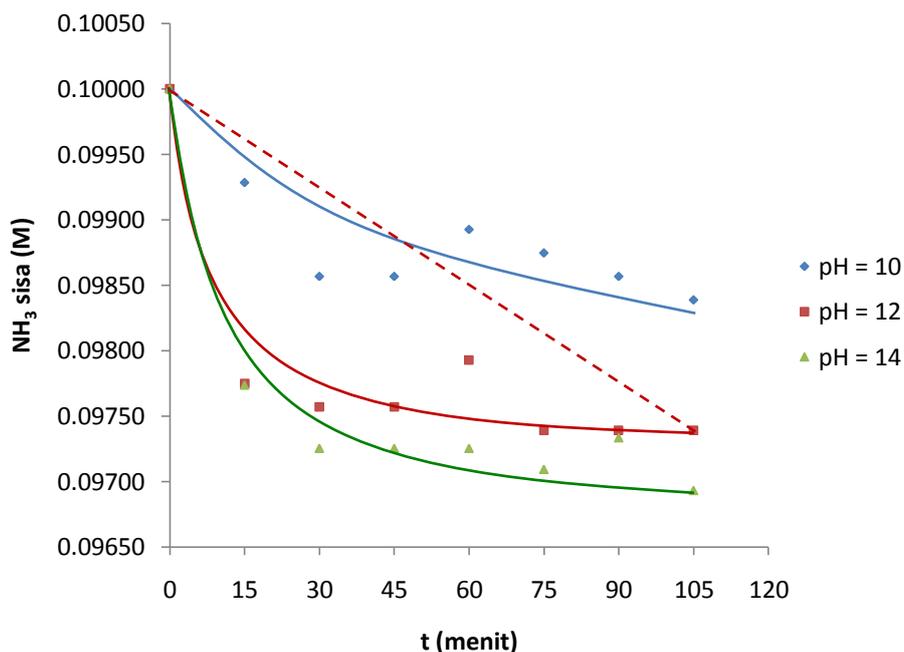
Dengan semakin besar konsentrasi awal ammonia ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$), maka senyawa intermediet $\text{NH}_{2,\text{ads}}$ dan NH_{ads} yang terbentuk juga semakin banyak. Senyawa-senyawa intermediet ini menempel pada permukaan elektroda dan mem-*blocking* situs aktif pada katalis sekaligus elektroda (Pt). Akibat *blocking* tersebut, adsorpsi ammonia pada permukaan elektroda akan terhambat. Terhambatnya adsorpsi ammonia menyebabkan penurunan konsentrasi NH_3 sisa pada larutan berjalan sangat lambat.



Gambar 2. Grafik Hubungan pH Larutan terhadap Waktu pada Konsentrasi Larutan Ammonia 0,01 M



Gambar 3. Grafik Hubungan pH Larutan terhadap Waktu pada Konsentrasi Larutan Ammonia 0,05 M



Gambar 4. Grafik Hubungan pH Larutan terhadap Waktu pada Konsentrasi Larutan Ammonia 0,1 M

b. Pengaruh pH

Grafik pada gambar 2, 3, dan 4 menunjukkan bahwa dengan meningkatnya pH larutan, *slope* (kemiringan) kurva semakin besar. Hal ini menunjukkan bahwa penurunan konsentrasi NH_3 semakin besar.

Pada konsentrasi 0,01 M diperoleh jumlah ammonia yang hilang untuk variabel pH=9 sebesar 20,1%, pada pH=10 sebesar 24,55%, pada pH=12 sebesar 46,70%, pada pH=14 sebesar 53,33%. Dari hasil tersebut dapat dilihat bahwa semakin tinggi pH, jumlah ammonia yang hilang semakin banyak.

Kenaikan pH larutan (semakin besarnya konsentrasi ion OH^-) berperan dalam memberikan kondisi alkali untuk oksidasi ammonia. Kondisi alkali dapat menurunkan potensial oksidasi ammonia. Hal ini ditunjukkan dalam persamaan *Nernst* :

$$\varphi_{NH_3/N_2} = \varphi_{NH_3/N_2}^0 - \frac{2,303RT}{n.F} \log \frac{[NH_3]^2 [OH^-]^6}{[N_2]} \quad (1)$$

Dari persamaan tersebut tampak bahwa potensial oksidasi ammonia menurun dengan bertambahnya konsentrasi ion hidroksida (OH⁻), yang merupakan penyebab alkalinitas pada larutan. Hasil ini sama dengan hasil penelitian sebelumnya oleh Liang dan Liu (2008) serta Zhou dan Cheng (2008).

Dengan menurunnya potensial oksidasi ammonia maka reaksi oksidasi ammonia menjadi N₂ semakin cepat terjadi. Hal ini menyebabkan konsentrasi NH₃ yang tersisa dalam larutan semakin cepat berkurang.

c. *Pengaruh Waktu*

Dari grafik pada gambar 2, 3, dan 4 tampak jelas bahwa konsentrasi NH₃ sisa semakin berkurang dengan bertambahnya waktu. Semakin lama waktu elektrolisa, maka semakin banyak NH₃ yang teroksidasi menjadi N₂ sehingga konsentrasi NH₃ yang tersisa dalam larutan semakin sedikit.

Berkurangnya konsentrasi NH₃ dengan bertambahnya waktu sesuai dengan persamaan laju reaksi oksidasi NH₃. Laju oksidasi ammonia digambarkan dalam kinetika *pseudo zero-order*:

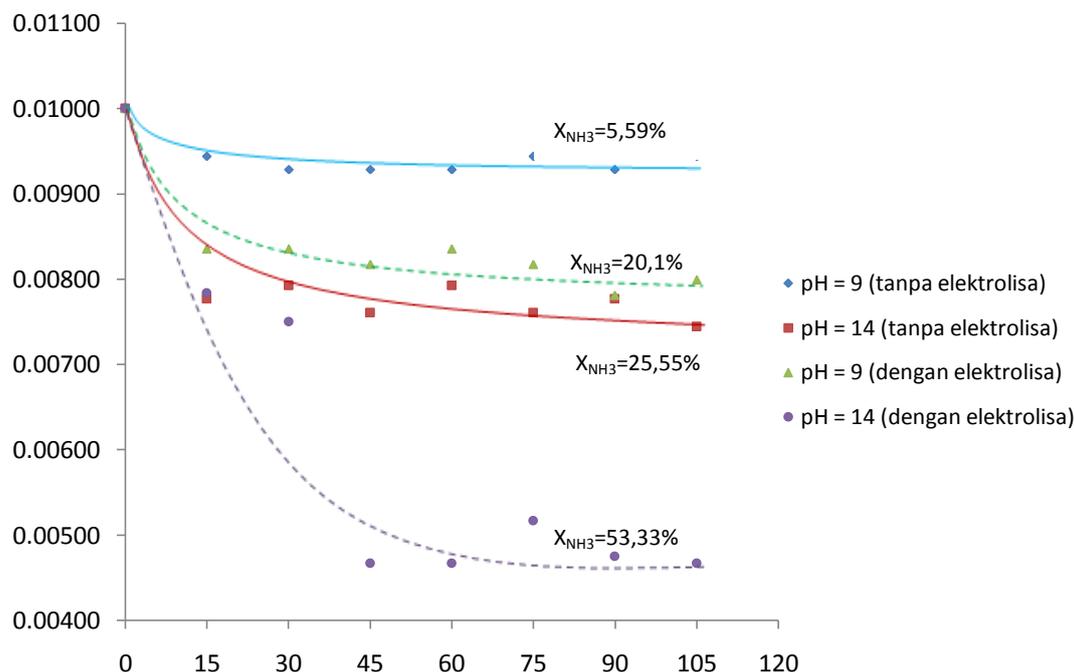
$$\frac{-d[NH_3]}{dt} = k \quad (2)$$

Setelah diintegrasikan, persamaan tersebut menjadi:

$$[NH_3] = [NH_3]_0 - k.t \quad (3)$$

Dari persamaan di atas tampak bahwa konsentrasi NH₃ akan berkurang dengan semakin besarnya waktu. Hasil ini sama dengan hasil penelitian Khelifa dkk. (2003) serta Liang dan Liu (2008).

d. *Perbandingan Konsentrasi Ammonia yang Hilang dari Proses Elektrolisa Terhadap Ammonia yang Hilang Akibat Menguap*



Gambar 5. Grafik Hubungan Perbandingan Konsentrasi NH₃ sisa pada Konsentrasi Awal NH₄OH 0,01 M

Grafik pada gambar 5 menunjukkan bahwa ada ammonia yang hilang walaupun larutan NH₄OH tidak dielektrolisa. Hal ini disebabkan ammonia memiliki sifat volatil sehingga pada suhu kamar, sebagian NH₃ akan menguap.

Namun, dari grafik pada gambar 5 dapat dilihat bahwa ammonia yang hilang akibat penguapan lebih kecil apabila dibandingkan dengan ammonia yang hilang akibat elektrolisa.

Dari grafik pada gambar 5 juga dapat dilihat bahwa jumlah ammonia yang hilang akibat penguapan pada pH=9 adalah 5,59%, sedangkan pada pH=14 adalah 53,33%. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi pH larutan (semakin besar konsentrasi OH⁻) maka jumlah ammonia yang hilang semakin besar.

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian, dapat ditarik kesimpulan bahwa pada waktu operasi tertentu, pH larutan ammonia yang semakin tinggi (semakin basa) akan berpengaruh pada penurunan konsentrasi NH_3 semakin cepat, sehingga jumlah ammonia yang dapat dihilangkan juga semakin besar. Hal yang sama juga berlaku bahwa semakin tinggi konsentrasi awal larutan ammonia maka penurunan konsentrasi NH_3 akan semakin lambat, sehingga jumlah ammonia yang dapat dihilangkan juga semakin kecil. Selain itu, konsentrasi NH_3 akan semakin berkurang dengan bertambahnya waktu, sehingga semakin lama waktu operasi elektrolisa, maka jumlah ammonia yang dapat dihilangkan juga semakin besar.

Daftar Notasi

φ	= potensial oksidasi ammonia, Volt
φ°	= potensial oksidasi standar ammonia, Volt
n	= mol ekuivalen, mol
F	= konstanta Faraday (96500 ml^{-1})
R	= konstanta gas ideal ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	= suhu, K
$[\text{NH}_3]_0$	= konsentrasi awal ammonia, M
$[\text{NH}_3]$	= konsentrasi ammonia setelah selang waktu tertentu, M
t	= waktu, detik
k	= konstanta laju reaksi oksidasi ammonia

Daftar Pustaka

Pustaka yang berupa majalah/jurnal ilmiah/prosiding

- Asano, M., Nakamura, K., Katou, Y., Mizutani, H., and Ike, T., *Decomposition System of Nitrogen Compounds in Waste Water with Electrolysis*, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review, 1005, vol 42 No. 4.
- Khelifa, A., Moulay, F., Hannane, F., Benslimene, S., Hecini, M., *Application of an Experimental Design Method to Study The Performance of Electrochlorination Cells*. Desalination 160 (2004) 91-98.
- Liang Li and Yan Liu, *Ammonia Removal in Electrochemical Oxidation: Mechanism and Pseudo-kinetics*, Journal of Hazardous Materials, 2009, vol 161 hal. 1010-1016.
- Rittstieg, K., Robra, K. H. and Somitsch, W., *Aerobic Treatment of A Concentrated Urea Wastewater with Simultaneous Stripping of Ammonia*, Appl Mikrobiol Biotechnol, 2001, vol 56 hal. 820-825.
- Zhou, L. and Cheng, Y. F., *Catalytic Electrolysis of Ammonia on Platinum in Alkaline Solution for Hydrogen Generation*, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, vol 33 hal. 5897-5904.

Pustaka yang berupa disertasi/thesis/skripsi

- Bonfin, E., *Electrolysis of Ammonia Effluents: A Remediation Process with Co-generation of Hydrogen*. Thesis the Fritz J. and Dolores H. Russ College of Engineering and Technology of Ohio University, 2006, hal. 17-18.

Pustaka yang berupa patent

- Matsko, T. N., *Breakpoint Chlorination Control System*, U.S. Patent 4,435,91, 1984.
- Mulder, A., *Waste Water Purification*, U.S. Patent 4,384,956, 1983.
- Reesema, N., *Ion Exchange*, U.S. Patent 3,793,193, 1974.
- Zibrida, J., *Removal of Ammonia from Wastewater*, U.S. Patent 4,689,156, 1987.
- Laciak, D., and Pez, G., *Ammonia Separation Using Ion Exchange Polymeric Membranes and Sorbents*, U.S. Patent 4,758,250, 1988.