



GRAHA ILMU



ELEKTROKIMIA **dan Aplikasinya**

Riyanto, Ph.D.

ELEKTROKIMIA DAN APLIKASINYA

ELEKTROKIMIA DAN APLIKASINYA

Riyanto, Ph.D.

ELEKTROKIMIA DAN APLIKASINYA

Penulis: Riyanto

Edisi Pertama

Cetakan Pertama, 2012

Hak Cipta © 2012 pada penulis,

Hak Cipta dilindungi undang-undang. Dilarang memperbanyak atau memindahkan sebagian atau seluruh isi buku ini dalam bentuk apa pun, secara elektronis maupun mekanis, termasuk memfotokopi, merekam, atau dengan teknik perekaman lainnya, tanpa izin tertulis dari penerbit.



GRAHA ILMU

Ruko Jambusari No. 7A

Yogyakarta 55283

Telp. : 0274-889836; 0274-889398

Fax. : 0274-889057

E-mail : info@grahailmu.co.id

Agustina, Lily

ELEKTROKIMIA DAN APLIKASINYA/Riyanto

-Edisi Pertama - Yogyakarta; Graha Ilmu, 2012

viii + 187 hlm, 1 Jil.: 26 cm.

ISBN: 978-979-756-xxx-xx

1. Fisika

I. Judul

KATA PENGANTAR

Kami bersyukur kehadzrat Allah SWT karena dengan keizinan-Nya buku dengan judul Elektrokimia dan Aplikasinya telah dapat diterbitkan. Buku ini sangat penting karena selama ini tidak banyak buku yang menguraikan dasar-dasar elektrokimia dan aplikasinya dalam kehidupan sehari-hari. Selama ini buku-buku elektrokimia hanya merupakan terjemahan dari Bahasa Inggris dan hanya memuat teori-teori serta jarang sekali ditunjukkan aplikasinya. Karena itu mata kuliah elektrokimia menjadi sangat sulit dan tidak menarik untuk dipelajari. Buku ini hadir untuk mengatasi beberapa kelemahan tersebut. Buku ini diperuntukkan bagi kalangan industri, institusi penelitian, laboratorium dan mahasiswa yang berhubungan dengan mata Kuliah Elektrokimia antara lain Mahasiswa Jurusan Kimia, Analisis Kimia, Farmasi, Fisika, Geologi, Seni, Teknik Kimia, Teknik Pertambangan, Teknik Elektro dan Teknik Mesin.

Buku ini terdiri dari beberapa bagian yaitu dasar-dasar elektrokimia, kemudian diikuti oleh bab-bab berikutnya yang memuat aplikasi elektrokimia seperti elektrodposisi, aplikasi elektrokimia untuk degradasi limbah batik dan tekstil, analisis elektrokimia seperti voltametri siklik serta elektrosintesis. Voltametri siklik (cyclic voltammetry) merupakan bab yang sangat penting untuk melakukan analisis elektrokimia, karena voltametri siklik merupakan langkah untuk menentukan potensial yang akan digunakan dalam elektrolisis dan analisis. Buku ini menjelaskan prinsip dasar dan cara membaca voltametri siklik, cara menentukan voltametri siklik dan cara menentukan potensial. Prinsip dasar didapatkan dari berbagai sumber dan hasil-hasil penelitian yang telah diterbitkan dalam jurnal. Disarankan kepada pembaca untuk membekali beberapa pengetahuan kimia seperti Kimia Dasar, Kimia Fisika dan Kimia Organik, sehingga akan lebih cepat memahami isi buku ini.

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih serta penghargaan setinggi-tingginya kepada:

1. Kedua orangtuaku, istri dan anak-anakku, serta saudara-saudaraku. Mudah-mudahan buku ini bisa bermanfaat.
2. Prof. Dr. Buchari dari ITB yang telah meluangkan waktu dengan teliti menelaah dan memberikan saran yang sangat bermanfaat untuk kesempurnaan buku ini
3. Teman-teman dosen di Jurusan Ilmu Kimia FMIPA UII dan seluruh mahasiswa Jurusan Kimia terimakasih atas semangatnya untuk mendorong terselesainya buku ini.

Kami mengharapkan masukan berupa kritik dan saran untuk kesempurnaan buku ini. Kami mengharapkan masukan berupa aplikasi hasil-hasil penelitian terbaru yang berbasis elektrokimia. Semoga buku ini bermanfaat bagi kita semua. Amin

Yogyakarta, April 2012

Penulis

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
 BAB I. DASAR-DASAR ELEKTROKIMIA	
1.1 Pendahuluan	1
1.2 Perbedaan sel galvani dan sel elektrolisis.....	9
1.3 Sel galvani	10
1.4 Sel elektrolisis	19
1.5 Air sebagai sumber energi	25
 BAB II. SEL ELEKTROKIMIA UNTUK MELAPISI LOGAM (ELEKTROPLATING)	
2.1 Pendahuluan	27
2.2 Teori dasar dan hukum dalam elektroplating	31
2.3 Teknik pembentukan lapisan tipis.....	37
2.4 Tahapan-tahapan dalam elektroplating	40
2.5 Elektrolit dalam elektroplating	42
2.6 Parameter elektroplating.....	42
2.7 Jenis-jenis proses dalam elektroplating.....	42
2.8 Aplikasi elektroplating.....	44
2.9 Tahap akhir plating dan limbah	50
2.10 Pembuatan Nanopartikel Dengan Teknik Pelapisan Logam (Elektrodeposisi)	50
 BAB III. APLIKASI ELEKTROKIMIA DI INDUSTRI PERTAMBANGAN	
3.1 Industri berbasis air laut (garam)	53
3.2 Industri Aluminium.....	57
3.3 Pemurnian tembaga.....	59
3.4 Industri pengolahan emas dan perak.....	60
3.5 Industri pengolahan titanium	64
 BAB IV. ELEKTROLISIS UNTUK DEGRADASI LIMBAH ORGANIK	
4.1 Pendahuluan	67
4.2 Zat warna dalam proses pembuatan batik	70
4.3 Elektrolisis senyawa organik	74
4.4 Proses degradasi limbah zat warna secara elektrokimia.....	76
4.5 Hasil elektrolisis limbah industri batik	77
 BAB V. SEL ELEKTROLISIS UNTUK ANALISIS (ELEKTROANALISIS)	
5.1 Analisis pH.....	81
5.2 Elektrogravimetri dan Coulometri	87
5.3 Titrasi Potensiometri	89
5.4 Teknik Analisis Elektrokimia Modern	94
5.5 Linier Sweep Voltammetry.....	98
5.6 Voltametri Siklik.....	100

5.7	Polarografi.....	131
5.8	Normal Pulse Voltammetry (NPV)	136
5.9	Differential Pulse Voltammetry (DPV).....	138
5.10	Differential Normal Pulse Voltammetry (DNPV) dan Differential Pulse Amperometry.....	141
5.11	Square Wave Voltammetry (SWV)	141
5.12	Anodic Stripping Voltammetry (ASV)	143
5.13	Cathodic Stripping Voltammetry (CSV)	146
5.14	Voltammetry Stripping Adsorbtive (VSA).....	147
 BAB VI. ELEKTROKIMIA UNTUK SINTESIS SENYAWA ORGANIK DAN ANORGANIK		
6.1	Konsep elektrokimia organik	149
6.2	Perlengkapan elektrosintesis	154
6.3	Katalis elektrokimia	157
6.4	Parameter kinetik elektrokimia	162
6.5	Penjerapan senyawa organik di permukaan elektroda.....	167
6.6	Mekanisme oksidasi secara elektrokimia (studi kasus senyawa etanol dalam larutan alkali)...	168
DAFTAR PUSTAKA		179

BAB 1

DASAR-DASAR ELEKTROKIMIA

1.1 PENDAHULUAN

Elektrokimia merupakan bagian dari ilmu kimia yang mempelajari hubungan antara reaksi kimia dengan arus listrik. Elektrokimia dapat diaplikasikan dalam berbagai keperluan manusia, seperti keperluan sehari-hari dalam skala rumah tangga dan industri-industri besar seperti industri yang memproduksi bahan-bahan kimia baik organik maupun anorganik, farmasi, polimer, otomotif, perhiasan, pertambangan, pengolahan limbah dan bidang analisis. Penggunaan elektrokimia diantaranya adalah:

Sel galvani yaitu sel yang didasarkan pada reaksi kimia yang dapat menghasilkan arus listrik, seperti baterai, aki dan sel bahan bakar (*fuel cell*).

Sel elektrolisis, yaitu sel yang didasarkan pada reaksi kimia yang memerlukan arus listrik. Contoh penggunaan sel elektrolisis yaitu:

Elektrodeposisi adalah pengendapan logam dipermukaan elektroda. Teknik ini digunakan untuk pembuatan bahan nanoteknologi, elektroplating, pencegah korosi, perhiasan dan asesoris mobil.

Elektroanalisis adalah aplikasi elektrolisis untuk analisis, seperti: polarografi, voltametri, potensiometri, *Linear Sweep Voltammetry (LSV)*, *Cyclic Voltammetry (CV)*, *Differential Pulse Voltammetry (DPV)*, *Normal Pulse Voltammetry (NPV)*, *Differential Normal Pulse Voltammetry (DNPV)*, *Square Wave Voltammetry (SWV)*, *Anodic stripping voltammetry (ASV)*, *Cathodic stripping voltammetry (CSV)* dan *Voltametri stripping adsorptif (AdSV)*.

Elektrosintesis adalah sintesis senyawa organik dan anorganik dengan cara elektrolisis. Teknik ini dapat mengatasi beberapa kelemahan sintesis dengan cara biasa. Beberapa senyawa organik dapat disintesis dengan cara elektrosintesis antara lain asam asetat, adiponitril, tetra alkil plumbum dan tetrafluoro-p-xylene, sedangkan sintesis senyawa anorganik antara lain Ti, Al, Na, MnO_2 dan Cl_2 .

Elektrodegradasi adalah penguraian limbah organik dan anorganik. Penguraian limbah dengan teknik ini lebih efisien dan hemat energi. Hasil akhir dari penguraian limbah organik adalah air dan gas CO_2 , sedangkan limbah anorganik seperti logam-logam akan terendapkan di katoda. Logam yang sudah terendapkan di katoda, dapat dipisahkan dengan melarutkan logam tersebut dalam asam kuat, kemudian dipisahkan menjadi logam murni melalui pengendapan.

Peralatan elektrokimia minimal terdiri dari tiga komponen penting yaitu anoda, katoda dan elektrolit. **Anoda** adalah elektroda tempat berlangsungnya reaksi oksidasi, elektroda adalah konduktor yang digunakan untuk bersentuhan dengan bagian atau media non-logam dari sebuah sirkuit (misal semikonduktor, elektrolit). Anoda berupa logam penghantar listrik, pada sel elektrokimia anoda akan terpolarisasi jika arus listrik mengalir ke dalamnya. Arus listrik mengalir berlawanan dengan arah pergerakan elektron. Pada sel galvani (baterai) maupun sel elektrolisis, anoda merupakan tempat berlangsung reaksi oksidasi. Katoda merupakan elektroda yang terpolarisasi jika arus listrik mengalir keluar darinya. Pada baterai biasa (baterai karbon–seng), yang menjadi katoda adalah seng, yang juga menjadi pembungkus baterai. Sedangkan, pada baterai alkalin, yang menjadi katoda adalah mangan dioksida (MnO_2).

Elektrolit adalah suatu zat yang larut atau terurai ke dalam bentuk ion-ionnya. Zat yang jumlahnya lebih sedikit di dalam larutan disebut (zat) terlarut atau solut, sedangkan zat yang jumlahnya lebih banyak daripada zat-zat lain dalam larutan disebut pelarut atau solven. Komposisi zat terlarut dan pelarut dalam larutan dinyatakan dalam *konsentrasi* larutan, sedangkan proses pencampuran zat terlarut dan pelarut membentuk larutan disebut *pelarutan* atau *solvasi*. Larutan terdiri dari larutan non elektrolit dan larutan elektrolit. Larutan non elektrolit adalah larutan yang tidak menghantarkan arus listrik, sedangkan larutan elektrolit adalah larutan yang dapat menghantarkan arus listrik dengan mudah. Ion-ion merupakan atom-atom bermuatan elektrik. Elektrolit dapat berupa senyawa garam, asam, atau amfoter. Beberapa gas tertentu dapat berfungsi sebagai elektrolit, hal ini terjadi pada kondisi tertentu misalnya pada suhu tinggi atau tekanan rendah. Elektrolit kuat identik dengan asam, basa, dan garam. Elektrolit merupakan senyawa yang berikatan ion dan kovalen polar. Sebagian besar senyawa yang berikatan ion merupakan elektrolit sebagai contoh adalah garam dapur atau NaCl. NaCl dapat menjadi elektrolit dalam bentuk larutan dalam sistem *aqueous* dan lelehan, sedangkan dalam bentuk padatan senyawa ion tidak dapat berfungsi sebagai elektrolit.

Reaksi elektrokimia melibatkan perpindahan elektron–elektron bebas dari suatu logam kepada komponen di dalam larutan. Kestimbangan reaksi elektrokimia sangat penting dalam sel galvani (sel yang menghasilkan arus listrik) dan sel elektrolisis (sel yang menggunakan/memerlukan arus listrik). Dalam bidang elektrokimia antara sel galvani dan sel elektrolisis terdapat perbedaan yang nyata. Perbedaannya yaitu berhubungan dengan reaksi spontan dan tidak spontan. Sel galvani secara umum terjadi reaksi spontan, sedangkan sel elektrolisis terjadi reaksi tidak spontan. Reaksi spontan artinya reaksi elektrokimia tidak menggunakan energi atau listrik dari luar, sedangkan reaksi tidak spontan yaitu reaksi yang memerlukan energi atau listrik. Beberapa parameter untuk mengetahui reaksi spontan atau tidak spontan adalah parameter ΔG° , K dan E°_{sel} seperti ditunjukkan dalam Tabel 1.1.

Tabel 1.1 Hubungan antara ΔG° , K dan E°_{sel}

ΔG°	K	E°_{sel}	Keadaan reaksi	Aplikasi
Negatif	> 1	Positif	Spontan	Sel Galvani, baterai, aki dan fuel sel
0	$= 1$	0	Kesetimbangan	–
Positif	< 1	Negatif	Tidak spontan	Elektroplating, elektrodposisi, elektrodgradasi, elektroanalisis, elektrosintesis,

Nilai E°_{sel} ditentukan dengan rumus

$$E^\circ_{\text{sel}} = E^\circ_{\text{reduksi}} - E^\circ_{\text{oksidasi}}$$

E°_{reduksi} adalah nilai potensial elektroda standar pada elektroda yang mengalami reduksi dan $E^\circ_{\text{oksidasi}}$ adalah

nilai potensial elektroda standar dari elektroda yang mengalami oksidasi. Elektroda yang memiliki potensial reduksi lebih kecil akan mengalami oksidasi, sebaliknya elektroda yang potensial reduksinya lebih besar akan mengalami reduksi. Berdasarkan data potensial reduksi untuk Cu^{2+} dan Zn^{2+} masing-masing adalah 0,34 volt dan -0,76 volt, sehingga reaksi yang terjadi pada sel di atas adalah:

Reduksi	:	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	E°	=	0,34 V
Oksidasi	:	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	E°	=	0,76 V
Total	:	$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$	E°_{sel}	=	1,10 V

atau E°_{sel} dapat dihitung dengan menggunakan rumus:

$$E^\circ_{\text{sel}} = E^\circ_{\text{reduksi}} - E^\circ_{\text{oksidasi}}$$

$$E^\circ_{\text{sel}} = 0,34 - (-0,76) \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{sel}} = 0,34 + 0,76 = 1,10 \text{ V}$$

Suatu sel elektrokimia dapat terjadi secara spontan atau tidak spontan, dapat diperkirakan dari nilai potensial sel atau E°_{sel} . Jika potensial sel berharga positif, maka reaksi redoks berlangsung spontan. Sebaliknya jika potensial sel berharga negatif maka reaksi tidak berlangsung spontan. Karena nilai E°_{sel} bernilai positif yaitu (+1,10) maka reaksi berlangsung spontan.

Contoh Soal:

Hitung E°_{sel} pada 25°C untuk $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$

Jika diketahui data $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,34 \text{ Volt}$ dan $E^\circ \text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0,40 \text{ Volt}$

Reduksi	:	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
Oksidasi	:	$2\text{Cd} \rightarrow 2\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$
Total	:	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cd} \rightarrow \text{Cu} + \text{Cd}^{2+}$

Berdasarkan data dan reaksi di atas hitunglah E°_{sel} dan tentukan reaksi berlangsung spontan atau tidak spontan?

Diketahui notasi sel $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}//\text{Ag}^+/\text{Ag}$ nilai potensial reduksi standar $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = +0,80 \text{ volt}$ dan $E^\circ \text{Mg}^{2+}/\text{Mg} = -2,38 \text{ volt}$, berdasarkan data hitunglah E°_{sel} ?

Diketahui notasi sel $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}//\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$, nilai potensial reduksi standar $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = +0,80 \text{ volt}$ dan $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,34 \text{ Volt}$, berdasarkan data hitunglah E°_{sel} ?

Nilai E°_{sel} dapat digunakan untuk menentukan nilai ΔG° dan K dengan persamaan Nernst.

Persamaan Nernst

Beda potensial antara elektroda kanan (reduksi) dan elektroda kiri (oksidasi) ditentukan dengan perhitungan (E_{sel}). Secara umum dapat dituliskan rumus berikut:

$$\Delta G = -nFE_{\text{sel}} \text{ dan } \Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{sel}} \quad (1.1)$$

Bila nilai DGL sel positif, maka ΔG negatif dan reaksi berlangsung secara spontan. Sedangkan bila DGL sel negatif, ΔG positif dan reaksi berlangsung tidak spontan. Menurut kesetimbangan kimia,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (1.2)$$

Bila perubahan energi Gibbs dinyatakan sebagai potensial kimia, maka persamaan 1.2 dapat ditulis menjadi

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1.3)$$

Jika nilai μ_i disubstitusi dengan persamaan 1.3, maka

$$-nFE_{sel} = -nFE_{sel}^\circ + RT \ln K \quad (1.4)$$

$$E_{sel} = E_{sel}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (1.5)$$

Hubungan antara E_{sel} dan E_{sel}° ini disebut persamaan Nernst, dimana K adalah tetapan kesetimbangan yang nilainya sama dengan perbandingan aktifitas spesi teroksidasi terhadap spesi tereduksi.

$$K = \frac{[a_{oksidasi}]}{[a_{reduksi}]} \quad (1.6)$$

Pada kesetimbangan, nilai E_{sel} adalah nol sehingga

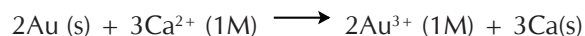
$$E_{sel}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (1.7)$$

$$K = e^{\frac{nFE_{sel}^\circ}{R}} \quad (1.8)$$

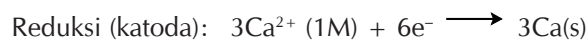
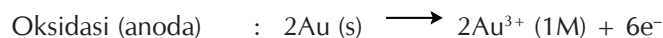
Dengan menggunakan persamaan 1.8, nilai K pada kesetimbangan dapat ditentukan.

Contoh Soal 1

Dalam sel berikut, tentukan E_{sel}° dan ΔG° . Apakah reaksi terjadi secara spontan atau tidak spontan?



Jawab:



$E^\circ \text{ Au}^{3+}/\text{Au} = 1,5 \text{ V}$ dan $E^\circ \text{ Ca}^{2+}/\text{Ca} = -2,87 \text{ V}$, nilai ini dapat dilihat pada Tabel 1.2.

E°_{sel}	=	$E^{\circ}(\text{katoda}) - E^{\circ}(\text{anoda})$
	=	$-2,87 \text{ V} - 1,5 \text{ V}$
	=	$-4,37 \text{ V}$

Atau, menggunakan teknik reaksi redoks seperti berikut:

Oksidasi (anoda)	:	$2\text{Au (s)} \longrightarrow 2\text{Au}^{3+} (1\text{M}) + 6\text{e}^{-}$	E°	=	$-1,50 \text{ V}$
Reduksi (katoda)	:	$3\text{Ca}^{2+} (1\text{M}) + 6\text{e}^{-} \longrightarrow 3\text{Ca(s)}$	E°	=	$-2,87 \text{ V}$
Total	:	$2\text{Au(s)} + 3\text{Ca}^{2+} (1\text{M}) \longrightarrow 2\text{Au}^{3+} (1\text{M}) + 3\text{Ca(s)}$	E°_{sel}	=	$-4,37 \text{ V}$

$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{\text{sel}}$, dimana $n = 6$, $F =$ konstanta Faraday sebesar $96500 \text{ C (Joule/Volt)}$, sehingga:

ΔG°	=	$-6. 96500 \text{ J/V.mol. } -4,37 \text{ V}$
	=	$2,53 \times 10^6 \text{ J/mol}$
	=	$2,53 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$

Dari nilai $E^{\circ}_{\text{sel}} = -4,37 \text{ V}$ (negatif) dan $\Delta G^{\circ} = 2,53 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$ (positif), maka reaksi terjadi secara tidak spontan.

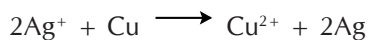
Contoh Soal 2

Diketahui harga potensial reduksi standar logam Ag dan Cu sebagai berikut:

$$\text{Ag}^{+}/\text{Ag} = +0,80 \text{ Volt}$$

$$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,34 \text{ Volt}$$

Tentukan E°_{sel} , ΔG° dan K dari reaksi berikut ini, apakah berlangsung spontan atau tidak spontan.



Jawab:

Reduksi (anoda)	:	$2\text{Ag}^{+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{Ag}$	E°	=	$+0,80 \text{ V}$
Oksidasi (katoda)	:	$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	E°	=	$-0,34 \text{ V}$
Total	:	$2\text{Ag}^{+} + \text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$	E°_{sel}	=	$+0,46 \text{ V}$

$$\begin{aligned} E^{\circ}_{\text{sel}} &= E^{\circ}_{\text{reduksi}} - E^{\circ}_{\text{oksidasi}} \\ &= +0,80 - (+0,34) \\ &= +0,46 \text{ Volt} \end{aligned}$$

ΔG°	=	$-2. 96500 \text{ J/V.mol. } +0,46 \text{ V}$
	=	-88780 J/mol
	=	$-88,780 \text{ kJ/mol}$

Konstanta kesetimbangan dapat dihitung dengan menggunakan data E°_{sel} .

$$E_{\text{sel}}^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$\ln K = \frac{E_{\text{sel}}^{\circ} nF}{RT} = \frac{+0,46 \text{ V} \cdot 2 \cdot 96500 \text{ J V}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}$$

$$\ln K = 35,83 \text{ atau } K = e^{35,83}$$

$$K = 3,65 \times 10^{15}$$

Berdasarkan nilai E_{sel}° positif, ΔG° positif dan K lebih dari satu, maka reaksi berlangsung spontan.

Tabel 1.2 Potensial reduksi standar pada 25°C, relatif terhadap elektroda normal hidrogen (ENH)

No.	Setengah reaksi	E° (V)
1.	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{F}^{-}(\text{aq})$	+2,87
2.	$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
3.	$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1,82
4.	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
5.	$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70
6.	$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1,61
7.	$\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 8\text{H}^{+}(\text{aq}) + 5\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
8.	$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1,50
9.	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$	+1,36
10.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^{+}(\text{aq}) + 6\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
11.	$\text{MnO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
12.	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 4\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
13.	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Br}^{-}(\text{aq})$	+1,07
14.	$\text{NO}_3^{-}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
15.	$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0,92
16.	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0,85
17.	$\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,80
18.	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,77
19.	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0,68
20.	$\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^{-}(\text{aq})$	+0,59
21.	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{I}^{-}(\text{aq})$	+0,53
22.	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 4\text{OH}^{-}(\text{aq})$	+0,40
23.	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34
24.	$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$	+0,22
25.	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,20
26.	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^{+}(\text{aq})$	+0,15

27.	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,13
28.	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,00
29.	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,13
30.	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,14
31.	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,25
32.	$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0,28
33.	$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0,31
34.	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,40
35.	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,44
36.	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,74
37.	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76
38.	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0,83
39.	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1,18
40.	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,66
41.	$\text{Be}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}(\text{s})$	-1,85
42.	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,37
43.	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,71
44.	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,87
45.	$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2,89
46.	$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2,90
47.	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2,93
48.	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3,05

Sumber: Brown et al. (2006)

Jika dilihat dari nilai E° (Tabel 1.2), maka dapat disimpulkan bahwa dari arah atas ke bawah senyawa atau unsur semakin mudah mengalami oksidasi, sedangkan dari arah bawah ke atas senyawa atau unsur semakin mudah mengalami reduksi.

Contohnya:

Campuran senyawa $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ dengan $E^\circ = 1,07 \text{ V}$ dengan $\text{I}_2/2\text{I}^-$ dengan $E^\circ = 0,53 \text{ V}$, tentukan nilai E°_{sel} ?

Dari nilai E° dapat dilihat senyawa yang mengalami oksidasi dan reduksi. Semakin besar nilai E° atau semakin positif maka senyawa tersebut semakin mudah mengalami reduksi. Artinya Br_2 lebih mudah mengalami reduksi dibandingkan dengan I_2 . Reaksi yang terjadi adalah:

Reduksi	:	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	E°	=	+1,07 V
Oksidasi	:	$2\text{I}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^-$	E°	=	-0,53 V
Total	:	$2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 2\text{Br}^-(\text{aq})$	E°_{sel}	=	+0,54 V

Atau dengan menggunakan rumus:

E°_{sel}	=	$E^\circ (\text{katoda}) - E^\circ (\text{anoda})$
	=	$+1,07 \text{ V} - (+0,53)$
	=	$+0,54 \text{ V}$

Contoh Soal

Sel galvani menggunakan elektroda Mg dalam larutan $1,0 \text{ M Mg(NO}_3)_2$ dan elektroda Ag dalam larutan $1,0 \text{ M AgNO}_3$. Tentukan E_{sel} pada suhu 25°C ?

Berdasarkan Tabel 1.2, reaksi dan nilai E°_{sel} adalah:

$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag(s)}$	E°	=	$+0,80 \text{ V}$
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg(s)}$	E°	=	$-2,37 \text{ V}$

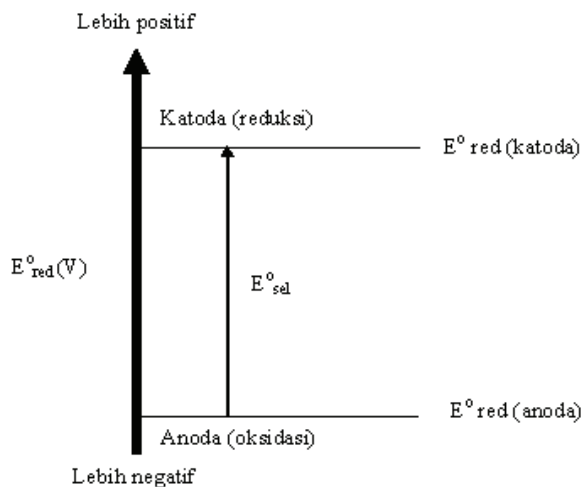
Jawab:

Dari nilai E° dapat dilihat bahwa logam Ag lebih mudah mengalami reduksi dibanding logam Mg.

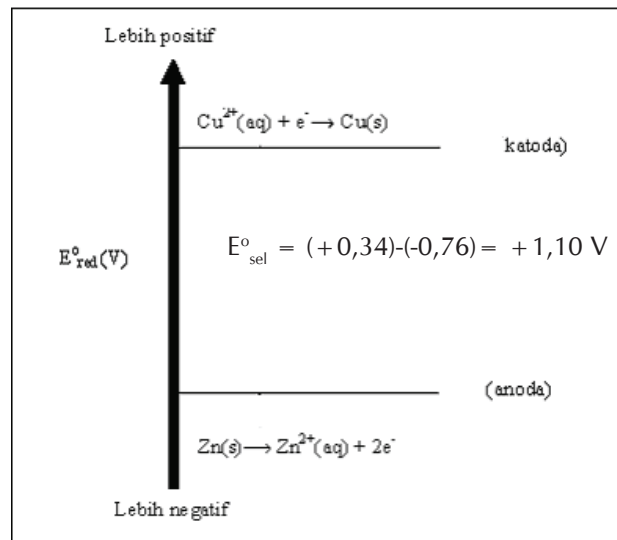
Reduksi	:	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag(s)}$	E°	=	$+0,80 \text{ V}$
Oksidasi	:	$\text{Mg(s)} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	E°	=	$+2,37 \text{ V}$
Total	:	$\text{Mg(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag(s)}$	E°_{sel}	=	$+3,17 \text{ V}$

Atau:

E°_{sel}	=	$E^\circ (\text{katoda}) - E^\circ (\text{anoda})$
	=	$+0,80 \text{ V} - (-2,37 \text{ V})$
	=	$+3,17 \text{ V}$



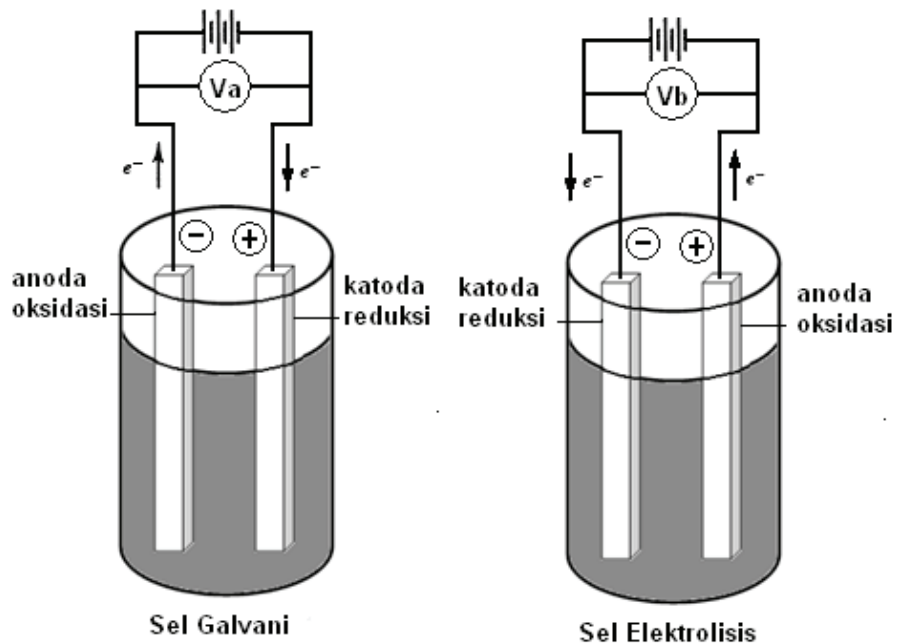
Gambar 1.1 Potensial standar sel pada sel volta



Gambar 1.2 Potensial setengah sel untuk sel volta

1.2 PERBEDAAN SEL GALVANI DENGAN SEL ELEKTROLISIS

Sel elektrokimia minimal terdiri dari dua elektroda, yaitu anoda dan katoda. Pada anoda terjadi reaksi oksidasi, sedangkan pada katoda terjadi reaksi reduksi. Secara umum terdapat dua jenis sel dalam elektrokimia yaitu sel galvani dan sel elektrolisis. Perbedaan dari segi rangkaian listrik ditunjukkan dalam Gambar 1.3.



Gambar 1.3 Perbedaan sel galvani dan sel elektrolisis, V_a adalah potensial yang dihasilkan dan V_b potensial yang diperlukan

1.3 SEL GALVANI

Sel Galvani yaitu sel yang menghasilkan arus listrik. Pada sel galvani, anoda berfungsi sebagai elektroda bermuatan negatif dan katoda bermuatan positif. Arus listrik mengalir dari katoda menuju anoda. Reaksi kimia yang terjadi pada sel galvani berlangsung secara spontan. Salah satu penerapan sel galvani adalah penggunaan sel $\text{Zn}/\text{Ag}_2\text{O}_3$ untuk baterai jam. Syarat-syarat sel galvani ialah:

Reaksi redoks terjadi secara spontan.

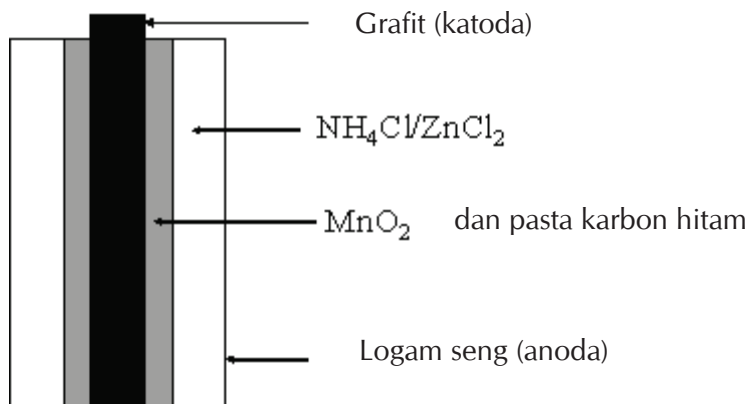
Hasil reaksi menghasilkan energi.

$\Delta G^\circ < 0$ dan E°_{sel} adalah positif.

Contoh dari sel galvani adalah: baterai, sel bahan bakar, baterai Pb dengan elektrolit asam yang digunakan dalam mobil, fuel cell berbahan bakar gas hidrogen, etanol dan metanol.

Baterai

Baterai adalah suatu sel listrik yaitu suatu alat yang dapat menghasilkan listrik dari reaksi kimia. Pada hakekatnya, suatu baterai terdiri dari dua atau lebih sel yang dihubungkan secara urut atau paralel, tetapi biasanya istilah yang digunakan untuk sel tunggal. Suatu sel terdiri dari suatu elektroda negatif, elektrolit untuk menghantarkan ion, suatu pemisah, juga suatu ion penghantar dan elektroda positif. Elektrolit adalah berupa cairan (terdiri dari air) atau nonaqueous (tidak terdiri dari air), cairan, pasta, atau bentuk padat. Ketika sel dihubungkan dengan suatu beban eksternal atau alat berenergi mesin, elektroda negatif memberikan arus elektron dan diterima oleh elektroda positif. Ketika beban eksternal dipindahkan maka reaksi akan berhenti.



Gambar 1.4 Skema dari baterai

Jika diketahui, sistem sel $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}/\text{NH}_4^+/\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C}$, tentukan apakah sistem tersebut termasuk sel galvani atau sel elektrolisis?

$$E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,763 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3 = + 0,800 \text{ V}$$

Tentukan nilai:

- E_{sel}
- ΔG
- Apakah reaksi terjadi secara spontan atau tidak spontan

Jawab:

E_{sel}°	$= E^{\circ} (\text{katoda}) - E^{\circ} (\text{anoda})$
	$= 0,800 - (-0,763) \text{ V}$
	$= 1,54 \text{ V}$

Atau:

Katoda	:	$2\text{NH}_4^+(\text{aq}) + 2\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	E°	=	+0,80 V
Anoda	:	$\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	E°	=	+0,76 V
Total	:	$\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{NH}_4^+(\text{aq}) + 2\text{MnO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	E_{sel}°	=	+1,54 V

Karena nilai E_{sel}° positif, maka reaksi terjadi secara spontan, sehingga baterai termasuk sel galvanik.

a. Baterai Primer

Baterai primer adalah baterai yang dapat mengkonversi bahan kimia menjadi listrik hanya sekali dan kemudian dibuang, sedangkan baterai sekunder mengandung elektroda yang dapat diisi ulang dengan listrik sehingga dapat menyimpan listrik dan dapat digunakan kembali beberapa kali. Salah satu contoh baterai sekunder yaitu baterai perak-seng, yang mana mendominasi industri baterai sejak tahun 1960. Baterai mempunyai daya jenis dan energi sangat tinggi, tetapi harganya mahal, karena menggunakan logam perak. Baterai ini masih digunakan di dalam sarana (angkutan) peluncuran roket dan torpedo. Mars Pathfinder juga menggunakan baterai perak-seng, tetapi dirancang untuk dapat diisi ulang. Reaksi elektrokimia dituliskan seperti berikut:

Katoda (+)	:	$3\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$	E°	=	+0,80 V
Anoda (-)	:	$\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	E°	=	+0,76 V
Total	:	$2\text{Zn}(\text{s}) + 3\text{MnO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{ZnO}(\text{s})$	E_{sel}°	=	+1,54 V

b. Baterai Alkalik

Sebagian besar baterai yang tidak dapat diisi ulang adalah baterai alkalik. Lebih dari 10^{10} baterai alkalik dihasilkan setiap tahun. Anoda baterai ini mengandung serbuk seng yang diimobilisasi dalam bentuk gel yang kontak dengan larutan KOH (karena itu dinamakan baterai alkalik). Katoda merupakan campuran antara MnO_2 dengan grafit yang dipisahkan dengan anoda dengan menggunakan bahan berpori. Reaksi dalam sel sangat kompleks, merujuk pada reaksi yang tertera pada baterai primer.

c. Baterai Nikel–Kadmium

Baterai nikel–kadmium merupakan baterai yang paling umum sejak tahun 1970. Baterai ini banyak digunakan dalam semua satelit komunikasi komersil dan dalam beberapa roket untuk keperluan penelitian, biasanya dibungkus secara efisien. Baterai ini dapat disimpan pada kendaraan angkasa luar dengan sangat sederhana untuk mengurangi keperluan tempat. Sampai sekarang masih digunakan dalam satelit untuk misi menghadapi radiasi terhadap lingkungan.

Baterai ini menggunakan nikel oksida sebagai elektroda positif (katoda), senyawa kadmium sebagai elektroda negatif (anoda), dan larutan kalium hidroksida sebagai elektrolit. Baterai nikel–kadmium adalah baterai yang dapat diisi ulang dan dapat digunakan berulang–ulang. Baterai nikel–kadmium mengubah energi kimia menjadi energi listrik dan ketika digunakan mengubah energi listrik menjadi energi kimia melalui isi ulang. Dalam keadaan penuh baterai Ni–Cd, katoda mengandung nikel hidroksida $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ dan kadmium hidroksida $[\text{Cd}(\text{OH})_2]$ dalam anoda. Sedangkan baterai dalam keadaan diisi ulang, komposisi kimia di katoda dipindahkan dan nikel hidroksida diubah menjadi nikel oksihidroksida $[\text{NiOOH}]$. Dalam anoda, kadmium hidroksida diubah menjadi logam kadmium. Ketika baterai digunakan, prosesnya dibalik, seperti ditunjukkan dalam reaksi berikut:

Katoda (+)	:	$2\text{NiOOH}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
Anoda (–)	:	$\text{Cd}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$
Total	:	$\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NiOOH} \longrightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cd}(\text{OH})_2$

Baterai nikel–kadmium dengan E°_{sel} 1,30 V banyak digunakan sebagai baterai pada *Low Earth Orbit* (LEO).

d. Baterai Nikel–Hidrogen

Baterai nikel–hidrogen merupakan baterai yang paling populer digunakan. Baterai ini merupakan gabungan antara baterai nikel–kadmium dengan sel bahan bakar. Elektroda kadmium digantikan dengan gas hidrogen. Secara bentuknya baterai ini berbeda dengan baterai nikel–kadmium, karena dilengkapi dengan tekanan gas hidrogen. Baterai nikel–hidrogen lebih baik dibanding nikel–kadmium, tetapi lebih sulit dalam desainnya.

Baterai nikel–hidrogen sering dibingungkan dengan baterai nikel–logam hidrida yaitu baterai yang digunakan dalam telepon genggam dan *laptop*. Baterai nikel–hidrogen sama dengan baterai nikel–kadmium, menggunakan elektrolit yang sama yaitu larutan kalium hidroksida.

e. Baterai Litium

Sistem baterai ini berbeda dengan baterai lain, karena tidak menggunakan air sebagai elektrolit. Baterai ini menggunakan elektrolit bukan air, yaitu larutan organik dan garam litium yang sangat baik konduktifitasnya. Sistem ini menghasilkan potensial sel yang lebih tinggi dibanding dengan elektrolit air. Tanpa air, evolusi gas hidrogen dan oksigen dapat dikurangi dan sel dapat dijalankan pada potensial yang tinggi. Baterai ini dikembangkan dengan menggunakan logam litium sebagai anoda. Katoda dibuat dari bahan seperti karbon monofluorida, tembaga oksida atau vanadium pentoksida.

Untuk memperoleh kecepatan isi ulang yang tinggi, dikembangkan katoda cair. Beberapa contoh seperti litium–thionil klorida dan litium–sulfur dioksida. Baterai jenis ini banyak digunakan dalam peralatan militer.

f. Baterai Nikel–Hidrida Logam

Perkembangan baterai nikel/hidrida logam (Ni–MH) disebabkan karena tekanan kesehatan dan lingkungan untuk menggantikan nikel/kadmium sebagai baterai yang dapat diisi ulang. Baterai Ni–MH banyak digunakan dalam listrik berbagai kendaraan.

Baterai ini merupakan gabungan antara baterai Ni–Cd dan NiH_2 . Baterai ini tidak tersedia secara komersial karena penggunaan gas hidrogen sehingga sulit dalam desainnya. Dalam perkembangannya baterai Ni–MH, anoda terbuat dari logam aloi seperti V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co, dan Fe.

Anoda : Nikel aloi dengan beberapa logam

Katoda : Nikel oksihidroksida

Elektrolit : Kalium hidroksida

Potensial yang dihasilkan adalah 1,35 Volt dengan reaksi seperti berikut:

Katoda	:	$\text{MH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	E^0	=	0,83 V
Anoda	:	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$	E^0	=	0,52 V
Total	:	$\text{NiOOH} + \text{MH} \longrightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{M}$	E^0_{sel}	=	1,35 V

Baterai nikel/logam hidrida menggunakan pasta KOH sebagai elektrolit. Elektrolit KOH dapat memindahkan ion OH^- dan menyeimbangkan muatan. Pengembangan khusus elektroda hidrida mengikuti ciri–ciri seperti berikut: (1) waktu hidup yang panjang (2) kapasitas tinggi, (3) kecepatan isi ulang dan pemakaian pada potensial tetap.

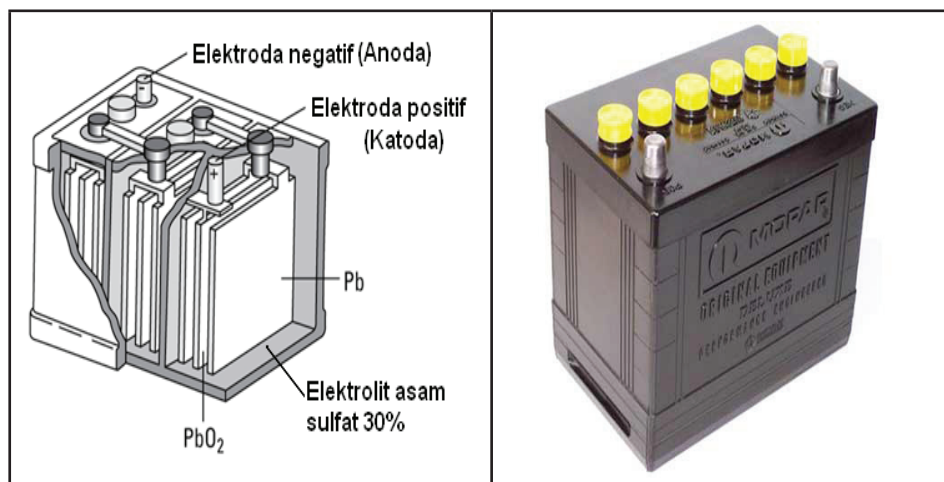
Contoh-contoh produk baterai yang sedang berkembang dan dipakai ditunjukkan pada Gambar 1.5.



Gambar 1.5 Contoh-contoh produk baterai

g. Baterai Pb Asam

Jenis baterai ini banyak digunakan dalam perlengkapan kendaraan bermotor. Baterai ini dapat diisi ulang dan digunakan berkali-kali. Baterai ini dibuat dari anoda logam Pb dan katoda dari PbO_2 dengan elektrolit asam sulfat encer.



Gambar 1.6 Baterai Pb asam yang digunakan dalam mobil

Reaksi yang terjadi dalam baterai Pb asam ketika digunakan adalah:

Katoda	:	$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{HSO}_4(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Anoda	:	$\text{Pb}(\text{s}) + \text{HSO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
Total	:	$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{Pb}(\text{s}) + 2\text{HSO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Baterai Pb asam dapat diisi ulang, dengan memberikan arus listrik, sehingga terjadi reaksi kimia kebalikan dari reaksi kimia di atas. E°_{sel} pada baterai Pb asam adalah:

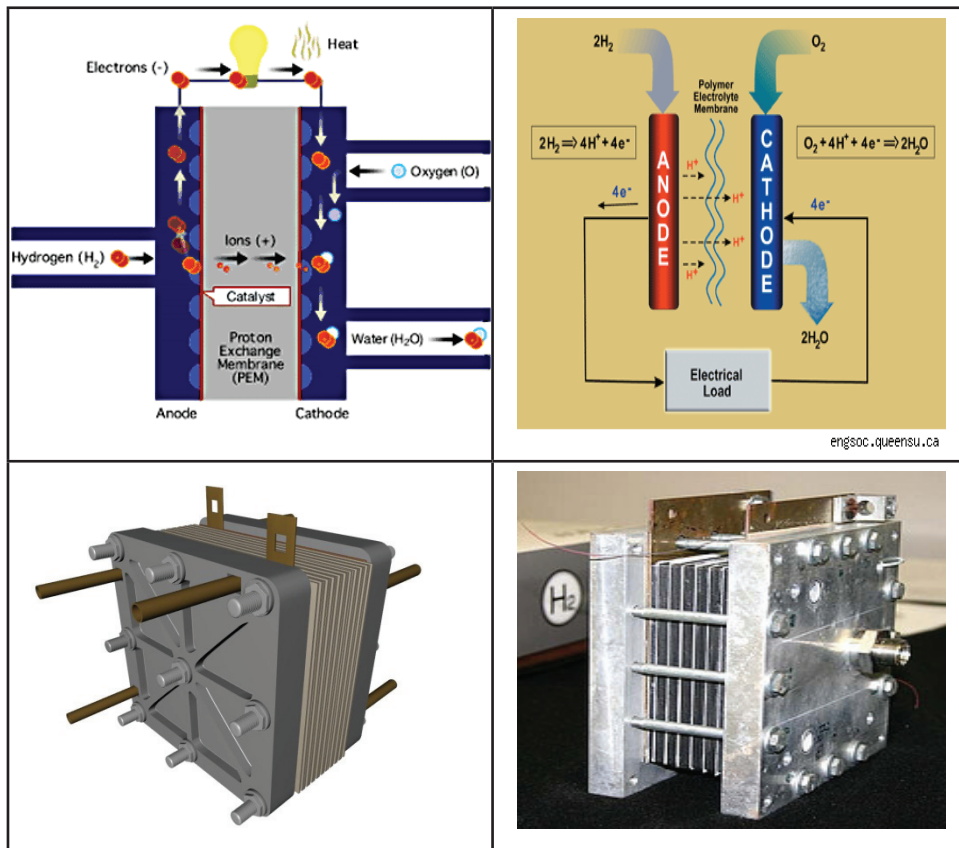
$$\begin{aligned}
 E^\circ_{\text{sel}} &= E^\circ_{\text{reduksi}} (\text{katoda}) - E^\circ_{\text{oksidasi}} (\text{anoda}) \\
 &= (+1,685 \text{ V}) - (-0,356 \text{ V}) = 2,041 \text{ V}
 \end{aligned}$$

h. Sel Bahan Bakar (*Fuel Cell*)

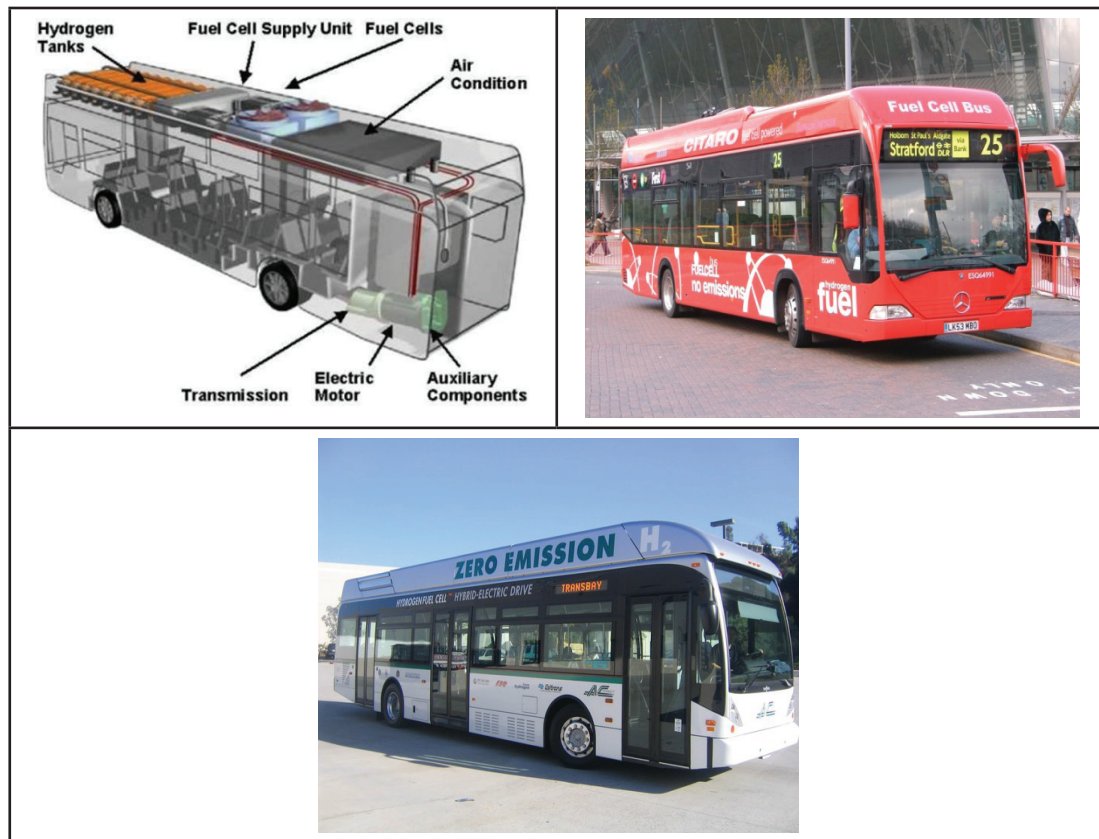
Salah satu jenis sel bahan bakar adalah sel berbahan bakar gas hidrogen. Sel bahan bakar berbahan gas hidrogen dikenal dengan *Hydrogen Fuel Cells (HFC)*. Selama ini energi diperoleh dari energi termal dari pembakaran minyak yang dapat diubah menjadi energi listrik. Panas yang dihasilkan digunakan untuk mengubah air menjadi uap, kemudian menggerakkan turbin dan generator. Teknik ini hanya maksimum 40% energi dapat diubah menjadi energi listrik sehingga banyak kehilangan panas. Sel bahan bakar menghasilkan energi listrik secara langsung dalam sel volta. Prinsipnya adalah menghasilkan energi dari reaksi kimia dengan kecepatan tinggi. Sel volta menggunakan bahan bakar konvensional seperti gas H_2 dan CH_4 sehingga dinamakan

sel bahan bakar. Secara jelas dikatakan bahwa sel bahan bakar bukan baterai karena tidak berada pada satu sistem (*self contained system*).

Sel bahan bakar melibatkan reaksi antara gas H_2 dengan O_2 , membentuk air yang merupakan satu-satunya bahan kimia hasil reaksi. Sel ini dapat menghasilkan listrik dua kali lebih efisien sebagai alat terbaik untuk bahan bakar mesin.



Gambar 1.7 Contoh skema sel bahan bakar (fuel cell)



Gambar 1.8 Penerapan fuel cell pada kendaraan bermotor

Sel bahan bakar banyak digunakan untuk kendaraan bermotor yang tidak menghasilkan gas buang (*no emission*). Seperti ditunjukkan pada Gambar 1.7.

Contoh soal

Suatu sel bahan bakar dengan data sebagai berikut:

$$E^\circ \text{O}_2/\text{OH}^- = + 0,40 \text{ V (reduksi)}$$

$$E^\circ \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = - 0,83 \text{ V (oksidasi)}$$

Tentukan:

E°_{sel}

ΔG°

Spontan atau tidak spontan

Jawab:

Anoda	:	$2\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$	E°	=	0,83 V
Katoda	:	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	E°	=	0,40 V
Total	:	$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	E°_{sel}	=	1,23 V

E°_{sel} yang bernilai positif menunjukkan reaksi terjadi secara spontan. Oleh karena itu, jika gas hidrogen dan gas oksigen direaksikan secara elektrokimia akan dihasilkan energi dan air.

Secara umum ada dua sistem sel bahan bakar H_2 - O_2 yaitu dalam keadaan basa dan asam. Dalam keadaan asam reaksi dapat dituliskan seperti berikut:

Katoda	:	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Anoda	:	$2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
Total	:	$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Sedangkan dalam keadaan basa adalah:

Katoda	:	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$
Anoda	:	$2\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$
Total	:	$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Sel bahan bakar ini dikenal dengan nama sel PEM atau *proton exchange membrane*, dimana anoda dan katoda dipisahkan dengan membran polimer yang tipis, membran ini permeabel untuk proton tetapi tidak untuk elektron. Membran polimer hampir sama fungsinya dengan jembatan garam (*salt bridge*). Sel ini dapat dijalankan pada suhu 80°C. Pada suhu rendah atau temperatur kamar reaksi terjadi secara perlahan, umumnya menggunakan katalis platinum. NASA menggunakan sel bahan bakar dari hidrogen sebagai sumber energi pada kendaraan ruang angkasa. Cairan hidrogen dan oksigen disimpan sebagai bahan bakar, dan hasil reaksi akan menghasilkan air sebagai minuman awak pesawat ruang angkasa (**Brown et al. 2006**).

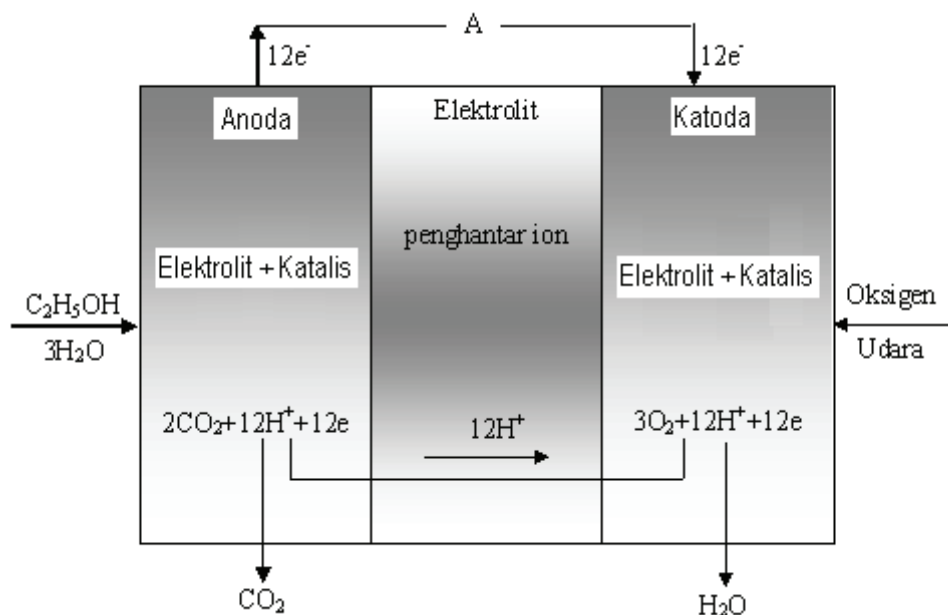
i. Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

DMFC adalah sama dengan sel bahan bakar dari gas hidrogen yang dikenal dengan nama PEM sel, tetapi gas yang digunakan untuk reaksi adalah metanol atau CH_3OH . Sel ini dapat dijalankan pada suhu 120°C, dimana lebih tinggi dari pada sel bahan bakar gas hidrogen. Sel ini memerlukan platinum yang lebih besar berbanding sel bahan bakar gas hidrogen. Selain itu dapat menghasilkan gas CO_2 yang tidak ramah lingkungan. Larutan metanol mempunyai keuntungan yaitu lebih mudah dalam penyimpanan dan pemindahan dibanding gas hidrogen. Reaksi dapat dituliskan seperti berikut:

Katoda	:	$3/2\text{O}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Anoda	:	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
Total	:	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

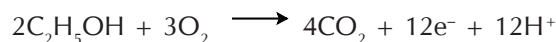
j. Direct Ethanol (alkohol) Fuel Cells (DEFC) atau DAFC

Menurut **Lamy et al. (2001)** DAFC merupakan sel yang tidak beracun. Sel ini menggunakan bahan bakar dari alkohol. Etanol dicampur dengan air dengan konsentrasi 1 M sampai 2 M, dimasukkan dalam ruang anoda dan oksigen dimasukkan dalam ruang katoda. Anoda dan katoda dipisahkan dengan membran penukar proton seperti nafion. DEFC bekerja pada suhu 100–300°C. Diperlukan tekanan 2–5 bar untuk memasukkan alkohol dalam larutan. DAFC sel ditunjukkan dalam Gambar 1.9 seperti berikut:



Gambar 1.9 Skema sel bahan bakar etanol
(Lamy et al. 2001)

Menurut **Lamy et al. (2001)**, reaksi oksidasi elektrokimia etanol di anoda adalah:



Energi perubahan Gibbs, dapat dihitung dari energi standar pembentukan ΔG_i^f yaitu:

$$-\Delta G^- = 2\Delta G^f \text{CO}_2 - \Delta G^f \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 3\Delta G^f \text{H}_2\text{O}$$

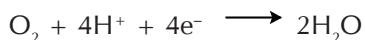
$$-\Delta G^- = -2 \times 394,4 + 174,8 + 3 \times 237,1$$

$$= 97,3 \text{ kJmol}^{-1}$$

Potensial anoda dapat dihitung seperti berikut:

$$E = \frac{-\Delta G^\circ}{12 F} = 0,084 \text{ V vs SHE}$$

Untuk reaksi di katoda dapat dituliskan seperti berikut:

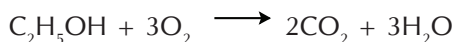


Dengan potensial elektrodanya adalah 1,229 V vs SHE

$$E^\circ_{\text{sel}} = E^\circ \text{ katoda} - E^\circ \text{ anoda}$$

$$E^\circ_{\text{sel}} = 1,229 - 0,084 = 1,145 \text{ V}$$

Reaksi keseluruhan adalah:



1.4 SEL ELEKTROLISIS

Sel elektrolisis adalah sel yang menggunakan arus listrik untuk dapat berlangsungnya reaksi kimia. Pada sel elektrolisis, reaksi kimia tidak terjadi secara spontan tetapi melalui perbedaan potensial yang dipicu dari luar sistem. Anoda berfungsi sebagai elektroda bermuatan positif dan katoda bermuatan negatif, sehingga arus listrik mengalir dari anoda ke katoda. Sel ini terdiri dari: (1) sumber arus searah yang dihubungkan dengan (2) kawat penghantar pada (3) dua buah elektroda (katoda dan anoda), kedua ujung elektroda dicelupkan dalam bejana yang berisi (4) cairan elektrolit. Elektroda yang dihubungkan dengan kutub positif berfungsi sebagai anoda, sedangkan katoda adalah elektroda yang dihubungkan dengan kutub negatif.

Elektroda yang digunakan dalam sel elektrolisis terdiri dari dua jenis yaitu:

1. Elektroda inert

Elektroda inert adalah elektroda yang tidak ikut bereaksi baik sebagai katoda maupun anoda, sehingga dalam sel elektrolisis yang mengalami reaksi redoks adalah elektrolit sebagai zat terlarut dan atau air sebagai pelarut. Elektroda inert contohnya adalah karbon (C) dan platina (Pt).

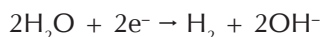
2. Elektroda tidak inert atau elektroda aktif

Elektroda tidak inert atau elektroda aktif yaitu elektroda yang ikut bereaksi, terutama jika digunakan sebagai anoda, dapat mengalami reaksi oksidasi. Contohnya adalah: Fe, Al, Cu, Zn, Ag, dan Au.

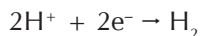
Penggunaan jenis elektroda sangat menentukan reaksi yang terjadi pada sel elektrolisis. Elektrolisis larutan dengan elektroda inert, reaksi yang terjadi di anoda dan katoda adalah sebagai berikut:

1. Reaksi di katoda

- a. Kation logam dari golongan IA, IIA, IIIA, Aluminium, dan Mn tidak dapat tereduksi dalam pelarut air, sehingga air yang mengalami reaksi reduksi sebagai berikut:

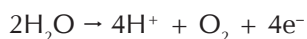


Kation H^+ dan logam selain golongan IA, IIA, IIIA, Aluminium (Al), dan Mangan (Mn) dapat tereduksi sebagai berikut:

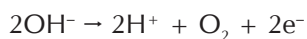


2. Reaksi di anoda

Anion sisa asam oksida (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , ClO_4^-) tidak dapat teroksidasi dalam pelarut air, sebagai gantinya air yang mengalami oksidasi sebagai berikut:



Anion lain (OH^- , Cl^- , S^{2-} , Br^-) mengalami oksidasi:



Reaksi yang terjadi pada sel elektrolisis dengan elektroda aktif biasanya terjadi pada anoda. Anoda mengalami reaksi oksidasi dan diikuti oleh reaksi reduksi di katoda (logam terdepositasi di katoda). Elektrolisis dengan elektroda aktif biasanya menggunakan elektrolit garam, basa, atau oksida dari anoda. Katoda yang digunakan disesuaikan dengan tujuan elektrolisis. Misalkan elektrolisis untuk melapisi logam Au, maka anoda yang digunakan adalah Au dan elektrolitnya adalah AuCl_3 . Elektrolisis demikian dapat digunakan untuk pemurnian logam atau pelapisan logam.

Sel elektrolisis banyak digunakan untuk memisahkan beberapa logam seperti Na, Cu, Au, Ag, Ni, dan lain-lain. Ciri-ciri khusus dari sel elektrolisis ialah:

Reaksi redoks tidak spontan

Reaksi dijalankan dengan tambahan energi

$\Delta G > 0$, E_{sel} adalah negatif

Contoh penggunaan sel elektrolisis adalah:

1. Produksi gas hidrogen dari air

Salah satu contoh penggunaan sel elektrolisis adalah pemecahan air menjadi gas hidrogen dan oksigen. Gas oksigen yang dapat digunakan untuk menjalankan reaksi pada sel bahan bakar. Reaksi oksidasi dan reduksi air ditunjukkan seperti berikut:

Katoda	:	$2\text{H}_2\text{O}(l) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	E_{red}°	=	-0,828 V
Anoda	:	$4\text{OH}^-(aq) \longrightarrow \text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 4\text{e}^-$	E_{oks}°	=	-0,401 V

Reaksi oksidasi di anoda akan menghasilkan gas oksigen, sedangkan reaksi reduksi di katoda akan menghasilkan gas hidrogen. Potensial (E_{sel}°) dari keseluruhan reaksi adalah -1,23 V. Hasil perhitungan di atas dapat juga ditunjukkan dengan menggunakan persamaan:

E°_{sel}	$= E^{\circ}(\text{katoda}) - E^{\circ}(\text{anoda})$
	$= -0,828 - (+0,401) \text{ V}$
	$= -1,23 \text{ V}$

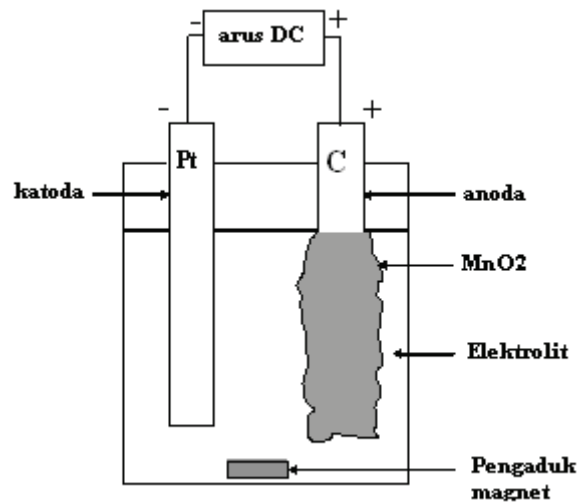
$$E^{\circ} \text{O}_2/\text{OH}^- = +0,401 \text{ V (oksidasi)}$$

$$E^{\circ} \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = -0,828 \text{ V (reduksi)}$$

Hasil perhitungan menunjukkan bahwa nilai E°_{sel} dari reaksi elektrolisis air adalah sebesar 1,23 V. Tanda negatif pada E°_{sel} menunjukkan bahwa reaksi berlangsung secara tidak spontan. Oleh karena itu, untuk menghasilkan gas hidrogen dan oksigen dari air secara teori diperlukan potensial $-1,23 \text{ V}$.

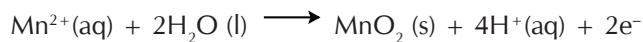
2. Produksi MnO_2 murni dari MnSO_4

Produksi MnO_2 dari MnSO_4 dapat menggunakan teknik elektrolisis. Sel elektrolisis menggunakan anoda C dan katoda Pt. Larutan yang digunakan adalah MnSO_4 dengan elektrolit H_2SO_4 . Sel elektrolisis ditunjukkan dalam Gambar 1.10 seperti berikut:



Gambar 1.10 Sintesis MnO_2 murni dari MnSO_4

Reaksi oksidasi adalah:



Reaksi keseluruhan adalah:



Contoh soal:

Sintesis MnO_2 murni dari MnSO_4 murni, diketahui data sebagai berikut:

$$E^\circ \text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+} = +1,280 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{H}^+/\text{H}_2 = 0 \text{ V}$$

Tentukan:

- E°_{sel}
- ΔG
- Apakah reaksi berlangsung secara spontan atau tidak spontan?

3. Produksi Ti murni dari TiO_2

Produksi titanium dari TiO_2 menggunakan teknik FFC (*Fray–Farthing–Chen*). Teknik ini merupakan teknik pada suhu tinggi dengan menggunakan lelehan garam sebagai elektrolit. Teknik ini dapat digunakan untuk memisahkan Ti, Si, Ge, Zr, Hf, Sm, U, Al, Nd, Mo, Cr, Nb atau aloinya (**Mohandas and Fray 2004**). TiO_2 digunakan sebagai katoda, grafit sebagai anoda dan lelehan kalsium klorida (titik leleh 762°C). Sel dijalankan pada suhu 950°C . Reaksi redoks ditunjukkan seperti berikut:

Katoda	:	$\text{TiO}_2 + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti} + 2\text{O}^{2-}$
Anoda	:	$\text{C} + 2\text{O}^{2-} \longrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{e}^-$
Total	:	$\text{TiO}_2 + \text{C} \longrightarrow \text{Ti} + \text{CO}_2$

4. Sintesis Asam Asetat dari Etanol

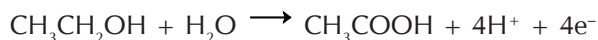
Reaksi oksidasi etanol keseluruhan yang terjadi di anoda dan katoda dapat dituliskan seperti berikut:

Anoda	:	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	E°	=	0,788 V
Katoda	:	$4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^- + 2\text{H}_{2(\text{g})}$	E°	=	-0,828 V
Total	:	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{l})} + 2\text{H}_{2(\text{g})}$	E°_{sel}	=	-0,039 V

Hasil perhitungan di atas dapat pula ditunjukkan dengan menggunakan persamaan:

E°_{sel}	= $E^\circ (\text{katoda}) - E^\circ (\text{anoda})$
	= $-0,828 - (-0,788) \text{ V}$
	= $-0,039 \text{ V}$

Hasil perhitungan menunjukkan bahwa nilai E°_{sel} pada reaksi oksidasi etanol dalam larutan alkali ialah $-0,039 \text{ V}$. Tanda negatif pada E°_{sel} menunjukkan bahwa reaksi berlangsung secara tidak spontan. Oleh karena itu, untuk menghasilkan asam asetat dari etanol dalam larutan alkali secara teori diperlukan potensial sebesar $0,039 \text{ V}$. Reaksi oksidasi etanol menjadi asam asetat dalam larutan asam adalah:



Hasil perhitungan dari data–data ΔG_f° didapatkan nilai ΔG° ialah $15,40 \text{ kJmol}^{-1}$ dan nilai $E^\circ = -0,080 \text{ V}$. Reaksi oksidasi elektrokimia etanol menjadi asam asetat dalam larutan asam adalah:

Anoda	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$E^\circ = +0,080 \text{ V}$
Katoda	$4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^- + 2\text{H}_{2(\text{g})}$	$E^\circ = -0,828 \text{ V}$
Total	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{l})} + 2\text{H}_{2(\text{g})}$	$E_{\text{sel}}^\circ = -0,748 \text{ V}$

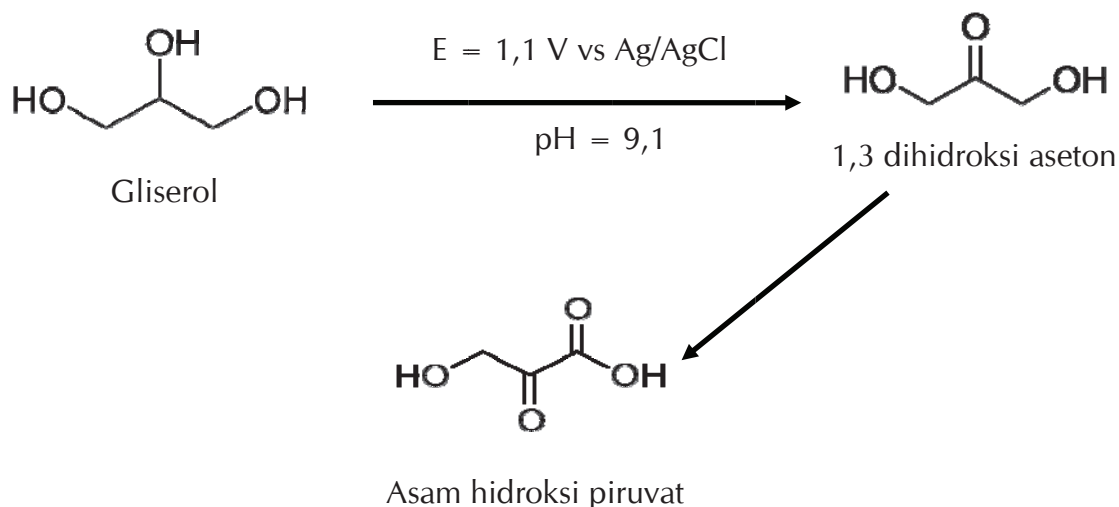
Iwasita (2002) telah menyampaikan data potensial untuk menghasilkan gas karbon dioksida (CO_2) dari etanol dengan tujuan pembuatan sel bahan bakar seperti berikut:

An-oda	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 12 \text{H}^+ + 12\text{e}^-$	$E^\circ = +0,085 \text{ V}$
Ka-toda	$3\text{O}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \longrightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = 1,230 \text{ V}$
Total	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$E_{\text{sel}}^\circ = 1,315 \text{ V}$

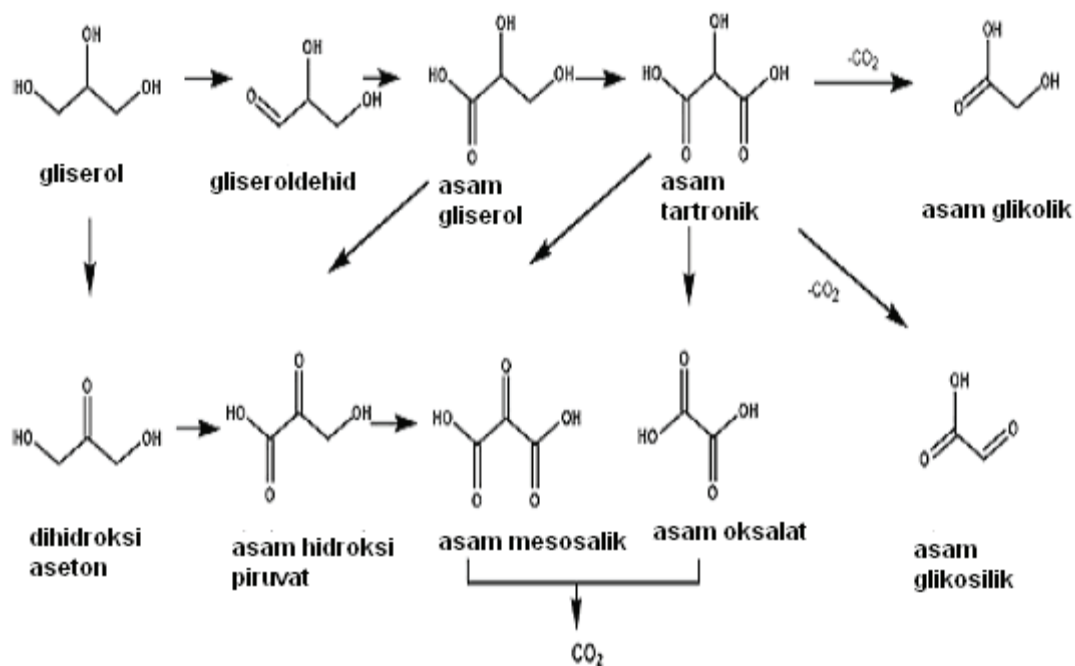
5. Oksidasi Elektrokimia Gliserol

Salah satu kasus yang sangat penting untuk didiskusikan ialah sintesis senyawa organik dengan teknik elektrokimia. Satu kasus yang mempunyai nilai komersial tinggi adalah sintesis *hydroxypyruvic acid* (HPA) dari gliserol. Gliserol merupakan hasil sampingan dari industri biodiesel yaitu 10% wt/wt. Berdasarkan reaksi tersebut gliserol dapat mengalami oksidasi menjadi HPA pada potensial 1,1 volt dengan elektrolit tertentu pada pH 9,1 sesuai reaksi pada Gambar 1.11.

Reaksi–reaksi oksidasi dalam industri berperan sangat penting dalam sintesis senyawa kimia, karena itu kebanyakan industri selama ini menggunakan bahan–bahan oksidator (seperti permanganat) atau proses bioteknologi. Proses–proses tersebut tidak efisien karena menghasilkan limbah dan sisa bahan serta hasil samping yang tinggi. Proses sintesis dengan katalis heterogen melalui teknik elektrosintesis perlu untuk dikembangkan. Beberapa kemungkinan reaksi elektrooksidasi gliserol dan hasil reaksi ditunjukkan pada Gambar 1.12.



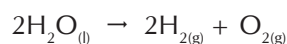
Gambar 1.11 Reaksi elektrooksidasi gliserol
 Sumber: *Ciriminna et al. (2006)*



Gambar 1.12 Berbagai kemungkinan hasil elektrooksidasi gliserol
 Sumber: *Demiral et al. (2007)*

1.5 AIR SEBAGAI SUMBER ENERGI

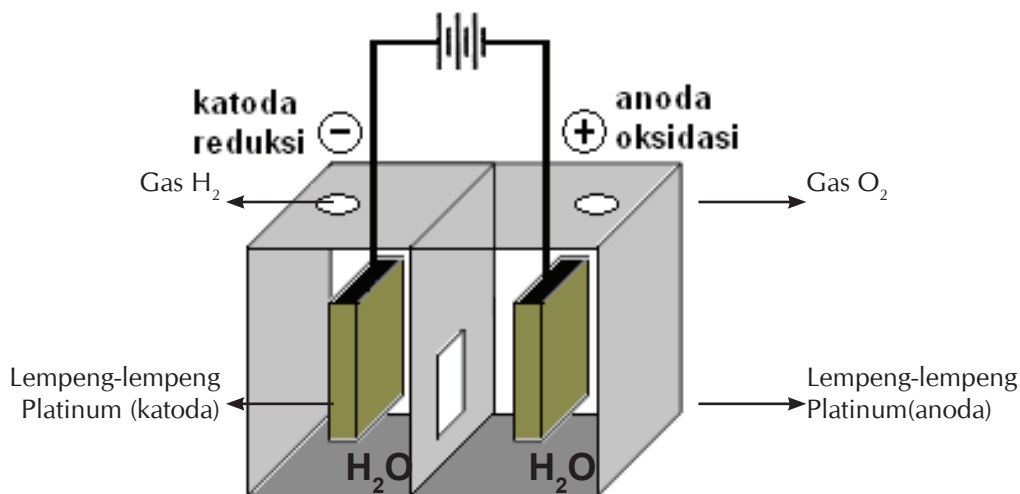
Air merupakan salah satu senyawa kimia dengan rumus molekul H_2O . Jika air dipanaskan akan berubah bentuk menjadi uap air atau gas dengan simbol $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$. Jika air dipecah dengan menggunakan energi yang sesuai, maka akan terurai menjadi gas $\text{H}_{2(\text{g})}$ dan gas $\text{O}_{2(\text{g})}$. Gas yang keluar ketika air dipanaskan bukan gas hidrogen. Banyak orang berkata, jika air dipanaskan sampai mendidih akan menghasilkan gas hidrogen, pendapat itu salah. Air hanya dapat dipecah menjadi gas hidrogen dan gas oksigen (sebagai bahan penyusunnya) dengan teknik tertentu. Banyak teknik untuk memecah air menjadi gas $\text{H}_{2(\text{g})}$ dan gas $\text{O}_{2(\text{g})}$ seperti dengan menggunakan energi nuklir dan elektrolisis. Cara elektrolisis ini sangat mungkin dilakukan, karena selain aman, cara ini juga mudah untuk dilakukan. Elektrolisis yaitu proses yang memerlukan energi listrik untuk terjadinya reaksi kimia, seperti penguraian air menjadi gas hidrogen dan gas oksigen. Reaksi kimia penguraian air menjadi gas hidrogen dan oksigen adalah sebagai berikut:



Satu mol air apabila diuraikan akan menjadi satu mol gas hidrogen dan setengah mol gas oksigen. Gas oksigen banyak tersedia di udara sehingga bukan menjadi masalah untuk pemanfaatan air sebagai bahan bakar alternatif. Fokus penelitian pemanfaatan air sebagai bahan bakar alternatif adalah proses untuk mendapatkan gas hidrogen dari air. Secara kimia air sangat mungkin diuraikan untuk mendapatkan gas hidrogen. Namun cara ini memerlukan penelitian yang serius dan pengetahuan yang mendalam tentang elektrolisis. Proses elektrolisis air menjadi gas hidrogen memerlukan energi dari luar berupa energi listrik karena prosesnya tidak spontan. Energi yang diberikan kepada sel elektrolisis akan digunakan untuk menguraikan air sehingga terjadi reaksi reduksi di katoda membentuk gas hidrogen dan reaksi oksidasi di anoda membentuk gas oksigen.

Reaksi di katoda (reduksi): $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$

Reaksi di anoda (oksidasi): $4\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$

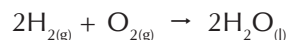


Gambar 1.13 Sel elektrolisis untuk produksi gas hidrogen

Sampai sekarang ini banyak peneliti di dunia belum berhasil mendapatkan gas hidrogen secara ekonomis, karena dalam sel elektrolisis diperlukan energi listrik, katalis atau elektroda yang sesuai dan elektrolit sebagai bahan campuran air. Jika air saja langsung dielektrolisis maka prosesnya sangat lambat. Untuk mempercepat

terurainya air menjadi gas hidrogen diperlukan larutan asam, basa atau garam, untuk meningkatkan sifat konduktor air. Proses ini sangat penting dalam pemanfaatan air sebagai bahan bakar alternatif. Karena itu banyak peneliti belum berhasil dalam tahap ini.

Pemanfaatan air sebagai bahan bakar alternatif tidak berhenti sampai disini. Setelah terbentuk gas hidrogen, maka langkah selanjutnya adalah memasukkan gas hidrogen dan gas oksigen dalam sel yang dikenal dengan sel bahan bakar (*fuel cell*). Proses ini sama dengan proses yang terjadi pada baterai. Pertemuan antara gas hidrogen dan gas oksigen akan menghasilkan energi dan air (reaksinya spontan) dengan reaksi kimia:



Energi yang dihasilkan dapat dikonversi dalam bentuk energi listrik dan energi lain sesuai dengan keperluan. Proses ini tidak menghasilkan bahan pencemar dan gas buang, karena hanya menghasilkan air yang aman dan dapat digunakan kembali untuk proses awal. Oleh karena itu, proses ini dikenal dengan *blue energy*. Banyak negara yang sudah menggunakan gas hidrogen sebagai bahan bakar mobil, tetapi gas hidrogen tidak diperoleh dari air, melainkan dari minyak bumi. Aplikasi sel elektrolisis untuk kehidupan manusia seperti elektroanalisis, elektroindustri, elektrodposisi/elektroplating, elektrosintesis dan elektrodgradasi akan dijelaskan dalam bab–bab berikutnya dalam buku ini.

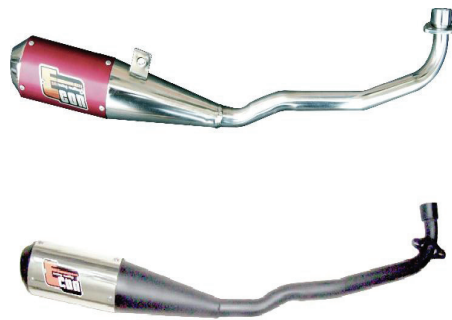
BAB 2

SEL ELEKTROKIMIA UNTUK MELAPISI LOGAM (ELEKTROPLATING)

2.1 PENDAHULUAN

Kehidupan modern tidak terlepas dari peranan industri elektroplating. Berbagai industri, barang perhiasan, kerajinan, komponen sepeda motor, mobil, mesin, barang elektronik, peralatan rumah tangga, persenjataan, industri mainan dan peralatan pabrik dilakukan sentuhan akhir melalui teknologi elektroplating. Elektroplating merupakan pelapisan logam pada benda padat yang mempunyai sifat konduktor dengan bantuan arus listrik. Pelapisan ditujukan untuk memperbaiki permukaan benda sehingga lebih cemerlang dan mengkilap, tahan korosi dan permukaan benda menjadi lebih keras serta sifat teknis/mekanis tertentu. Untuk tujuan dekoratif/penampilan lazim memanfaatkan krom, tetapi juga emas, perak, kuningan, perunggu, nikel, tembaga, dan rodium banyak digunakan dalam bidang teknik misalnya agar terlapis bahan keras, tahan aus, dipergunakan pada mesin, zek, dan sebagainya. Hampir semua benda yang terbuat dari logam dapat dilapisi dengan logam emas, nikel, tembaga, seng, perak, krom dan logam pelapis lain. Contoh bahan-bahan yang dihasilkan dari teknologi elektroplating ditunjukkan pada Gambar 2.1 dan Gambar 2.2.





Gambar 2.1 Berbagai produk hasil elektroplating pada kendaraan bermotor





Gambar 2.2 Berbagai produk hasil elektroplating pada perhiasan

Teknologi elektroplating pertama kali diperkenalkan oleh ahli kimia Italia yaitu Luigi V. Brugnatelli pada tahun 1805. Ketika itu beliau berhasil menemukan cara melapisi logam dengan emas dengan menggunakan arus listrik. Kemudian, cara untuk melapisi logam berkembang dengan pesat. Tidak hanya emas saja yang digunakan untuk melapisi logam lain, tetapi juga dengan logam krom, plating perak, plating nikel, tembaga dan kuningan. Pelapisan logam tergantung pada tujuan dari plating itu sendiri. Sebagai contoh: untuk plating dekoratif, digunakan emas, untuk plating anti karat, digunakan nikel, dan sebagainya.

Industri elektroplating sangat diperlukan dalam menunjang industri pariwisata terutama dalam hal pengadaan barang-barang kerajinan/souvenir yang dibuat dari bahan logam. Untuk menjaga kenyamanan dan kesehatan lingkungan, perlu dicermati cara pengolahan dan pembuangan limbah cairnya karena limbah cair industri elektroplating mempunyai potensi untuk mencemari lingkungan, terutama pencemaran logam berat.

Selain itu pelapisan logam secara elektrokimia bertujuan untuk melapisi logam pada permukaan logam atau permukaan yang konduktif melalui proses elektrokimia atau elektrolisis, agar mencapai permukaan yang tahan korosi dan penampilannya bagus, mengkilap dan cemerlang dari segi estetika. Penyepuhan berguna untuk pencegahan karat/korosi, seperti pada pipa atau besi, yang dilapisi oleh campuran besi (Fe) dan Seng (Zn), yang disebut proses galvanisasi. Elektroplating dimanfaatkan untuk melindungi logam dari korosi dan memperbaiki penampilan benda. Biasanya benda yang disepuh terbuat dari logam yang murah seperti besi lalu disepuh dengan logam yang mahal seperti emas dan perak. Harga produk akhir menjadi jauh lebih mahal jika logam tersebut disepuh. Contoh jam tangan yang dilapisi dengan emas atau sendok yang dilapisi dengan perak melalui proses elektroplating. Komponen yang akan dilapisi dicelupkan di dalam larutan yang mengandung ion-ion logam yang akan diendapkan serta dijadikan katoda yang dihubungkan dengan kutub negatif sedangkan anoda dicelupkan dalam larutan dan dihubungkan dengan kutub positif serta arus yang digunakan adalah arus searah (DC). Arus dari sumber DC mengalir keluar rangkaian proses pelapisan listrik melalui elektron-elektron yang bergerak hingga ke permukaan katoda.

Proses penyepuhan atau elektroplating merupakan proses elektrolisis, yaitu proses perubahan energi listrik menjadi energi kimia. Proses ini melibatkan elektroda (logam-logam yang dihubungkan dengan sumber listrik) dan elektrolit (cairan tempat logam-logam dicelupkan). Bagian inti dari proses elektroplating adalah sel elektrolitik (unit elektroplating). Dalam sel elektrolitik elektron melewati sebuah elektrolit yang mengandung anoda dan katoda.

Elektroplating atau penyepuhan merupakan proses pelapisan logam dengan logam yang lebih tipis melalui prinsip bahwa logam yang akan disepuh diperlakukan sebagai katoda, dan logam penyepuh diperlakukan sebagai anoda. Dalam penyepuhan kedua elektroda dimasukkan dalam larutan elektrolit, yaitu larutan yang mengandung ion logam penyepuh. Elektroplating dikenal juga dengan elektrodposisi pelapis/*coating* logam melekat pada elektroda untuk menjaga substrat yang memberikan permukaan dengan dimensi dan sifat yang berbeda dari logam asalnya. Hasil yang diperoleh dalam proses elektroplating dipengaruhi oleh banyak variabel, diantaranya larutan yang digunakan, suhu larutan, waktu plating, tegangan antara kedua elektroda, dan jenis elektroda yang digunakan. Selain itu dipengaruhi juga oleh kerapatan arus, konsentrasi larutan atau derajat keasaman larutan, adanya pengotor/kontak dengan logam lain yang lebih aktif daripada permukaan lapisannya.

Sistem elektroplating terdiri atas sirkit luar, elektroda negatif (katoda) yakni barang yang akan dilapisi, larutan plating, elektroda positif (anoda). Untuk logam M yang akan dideposisikan pada substrat diletakkan di anoda, sehingga terjadi reaksi:



Logam dalam bentuk padat akan teroksidasi menjadi ion logam dan melepaskan sejumlah elektron. Kation pada larutan kemudian berpindah dan melekat di permukaan katoda.



Jika arus diamati pada saat deposisi berlangsung maka akan tampak bahwa sejumlah massa M anoda akan melapisi pada katoda dan massa M anoda akan berkurang pada anoda sehingga konsentrasi larutan tidak berubah. Hukum Faraday menyatakan bahwa berat bahan yang terbentuk pada elektroda sebanding dengan arus yang melalui sel. Untuk bahan lain jika arus yang melalui sel sama dengan sebelumnya maka berat lapisan yang terbentuk pada katoda sebanding dengan berat ekuivalennya.

Tujuan elektroplating umumnya untuk mencegah korosi. Korosi merupakan kerusakan atau degradasi logam. Logam adalah salah satu dari tiga kelompok unsur yang dibedakan oleh sifat ionisasi dan ikatan, bersama dengan metaloid dan nonlogam. Dalam tabel periodik, garis diagonal dari boron (B) ke polonium (Po) membedakan logam dari nonlogam. Unsur dalam garis ini adalah metaloid. Korosi dapat juga diartikan sebagai serangan yang merusak logam karena logam bereaksi secara kimia atau elektrokimia dengan lingkungan.

Definisi lain mengatakan bahwa, korosi adalah kebalikan dari proses ekstraksi logam dari bijih mineralnya yaitu proses pemisahan suatu zat berdasarkan perbedaan kelarutan terhadap dua cairan tidak saling larut yang berbeda, biasanya air dan yang lainnya pelarut organik. Perkembangan teknologi dewasa ini mengalami kemajuan yang sangat pesat, terlebih lagi setelah berkembangnya teknologi deposisi atom–atom secara individual pada substrat dan pembuatan lapisan dengan ketebalan menurut yang dikehendaki.

Korosi pada logam akan berdampak pada mutu dan tampilan bahan. Korosi akan mengakibatkan kerusakan pada bahan seperti mobil, kapal, peralatan rumah tangga, pagar, kursi dan lain–lain. Kerusakan logam akan mengakibatkan kerugian yang besar. Karena itu, untuk mencegah kerusakan akibat korosi diperlukan proses perlindungan. Mengingat kepentingan tersebut, maka sangat diperlukan suatu cara atau proses pencegahan dengan cara pelapisan dengan logam lain yang lebih stabil (tahan korosi) seperti emas, perak, nikel dan krom.

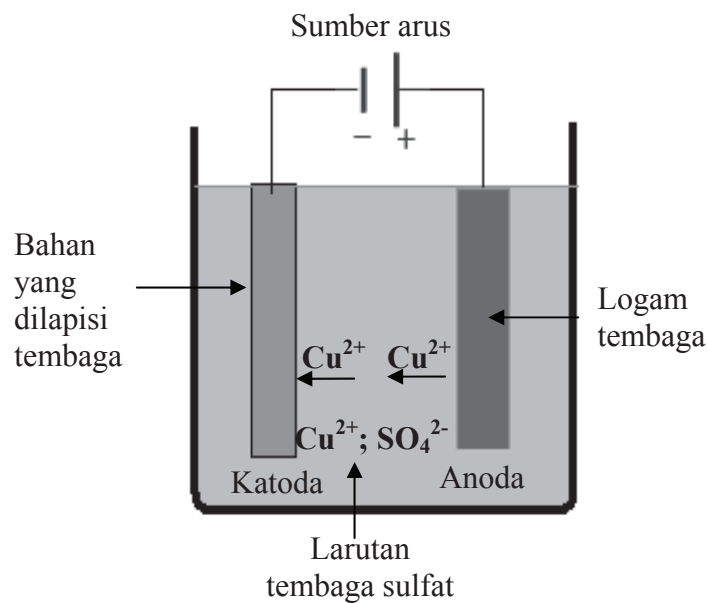
Beberapa logam seperti emas, tembaga, dan perak merupakan logam yang banyak digunakan di masyarakat. Logam–logam tersebut mempunyai beberapa kelebihan seperti tidak mudah korosi, kuat, tidak mudah berubah warna, mempunyai daya hantar listrik tinggi dan warnanya bagus. Karena itu, logam–logam tersebut banyak digunakan sebagai bahan baku mesin, otomotif, pesawat terbang, perkapalan, dan fungsi dekorasi. Diantara logam–logam di atas yang mudah mengalami korosi adalah tembaga. Logam tembaga mudah mengalami oksidasi, sehingga bahan yang terlapisi tembaga akan pudar warnanya.

Tembaga banyak digunakan sebagai bahan lapis dasar, sebelum dilapisi nikel atau krom, disamping itu juga digunakan untuk *eletrofarming* (tahan aus), sehingga digunakan elektroplating tembaga dan perak. Tembaga bersifat liat, lunak, ulet, tidak teroksidasi oleh udara. Karena sifatnya yang elektrotatif (mulia), tembaga mudah diendapkan oleh logam yang deret daya gerak listriknya lebih tinggi semisal besi atau seng. Tembaga juga bagus sebagai lapisan dasar sebelum plating dengan logam lain karena akan dihasilkan lapisan permukaan halus, cerah, dan demikian pula sifat fisik dari tembaga amat baik dan bermanfaat. Perak biasanya lunak dan diperkeras dengan tembaga. Bahan tersebut banyak digunakan untuk baterai, katalis dan fotografi. Sifat perak yang indah cemerlang banyak dimanfaatkan untuk perhiasan.

2.2 TEORI DASAR DAN HUKUM DALAM ELEKTROPLATING

Benda yang akan dilapisi diletakkan sebagai katoda (terminal negatif). Anoda, terdiri dari dua jenis yaitu anoda korban (anoda larut) dan anoda tetap (anoda inert). Anoda korban terbuat dari logam yang akan diplatingkan (diendapkan). Anoda permanen hanya dapat menghantarkan rangkaian listrik, tetapi tidak dapat memberikan sumber logam baru untuk menggantikan logam yang telah mengendap di katoda. Platinum dan karbon biasanya digunakan sebagai anoda inert.

Elektrolit adalah konduktor listrik yang membawa arus dalam larutan. Elektrolit melengkapi sebuah sirkuit listrik antara dua elektroda. Setelah penerapan arus listrik, ion-ion positif dalam elektrolit akan bergerak menuju katoda dan ion bermuatan negatif ke arah anoda. Migrasi ion melalui elektrolit merupakan arus listrik di bagian sirkuit. Migrasi elektron ke anoda melalui kabel dan sebuah generator listrik dan kemudian kembali ke katoda merupakan arus dalam rangkaian eksternal. Ion-ion logam dalam elektrolit membawa muatan positif dan karena itu tertarik ke katoda. Ketika mereka mencapai benda kerja yang bermuatan negatif, ia menyediakan elektron untuk mereduksi ion yang bermuatan positif untuk membentuk logam, dan kemudian atom logam akan disimpan ke permukaan benda kerja bermuatan negatif.



Gambar 2.3 Rangkaian alat elektroplating

Gambar 2.3 menunjukkan rangkaian alat elektroplating untuk penyepuhan bahan dengan tembaga menggunakan larutan tembaga sulfat (CuSO_4). Katoda, merupakan bagian yang dilapisi, bermuatan negatif. Beberapa elektron dari katoda transfer elektron dengan ion tembaga bermuatan positif (Cu^{2+}), dan membebaskannya sebagai atom logam tembaga. Atom tembaga ini mengambil tempat di permukaan katoda. Pada saat yang sama, ion sulfat SO_4^{2-} dibuang pada anoda tembaga, sehingga melengkapi rangkaian listrik. Dengan demikian, mereka membentuk kuantitas baru sulfat tembaga yang larut dalam larutan dan kembali ke posisi semula, prosedur ini berlaku untuk proses elektroplating biasa dengan anoda korban.

Pada tahun 1833, ilmuwan Inggris, Michael Faraday, menemukan hukum Faraday tentang elektrolisis. Hukum pertama Faraday tentang elektrolisis bahwa jumlah bahan yang menempel pada elektroda sebanding dengan jumlah listrik yang digunakan. Jumlah zat yang berbeda dibebaskan oleh sejumlah tertentu listrik sebanding dengan ekuivalen elektrokimia mereka (atau setara berat kimia).

Dalam sistem SI, jumlah unit muatan listrik dan satuan muatan listrik adalah coulomb (C); satu coulomb setara dengan satu ampere mengalir selama satu detik ($1 \text{ C} = 1 \text{ detik A}$). ekuivalen elektrokimia suatu unsur adalah berat atom dibagi dengan perubahan valensi yang terlibat dalam reaksi. Sebagai contoh, untuk reaksi, Fe^{2+} untuk FeO , perubahan valensi adalah 2, dan setara elektrokimia dari besi adalah $55,85/2 = 27,925$.

Secara rinci, untuk mereduksi satu mol logam diberikan dari ion logam dengan muatan valensi n^+ , n mol elektron yang dibutuhkan. Artinya, muatan total katodik yang digunakan dalam deposisi, Q (C), adalah produk jumlah mol gram logam diendapkan, m , jumlah elektron mengambil bagian dalam pengurangan, n , bilangan Avogadro, N_A (nomor atom dalam mol a), dan biaya listrik per elektron, Q_c (C). Dengan demikian, persamaan berikut memberikan biaya yang dibutuhkan untuk mereduksi m mol dari logam:

$$Q = mnN_A Q_c \quad (2.3)$$

Produk dari dua istilah terakhir pada Persamaan. (2.3) adalah F , dimana F adalah konstanta Faraday. Karena itu, jumlah mol logam dikurangi dengan muatan Q dapat diperoleh sebagai:

$$m = \frac{Q}{nF} \quad (2.4)$$

Konstanta Faraday merupakan jumlah muatan listrik yang dibawa oleh 1 mol atau bilangan Avogadro. Konstanta Faraday dapat diperoleh dengan membagi bilangan Avogadro, atau jumlah elektron per mol, dengan jumlah elektron per coulomb.

$$F = \frac{6,02 \times 10^{23}}{6,24 \times 10^{18}} = 9,65 \times 10^4 \text{ C/mol} \quad (2.5)$$

Di sisi lain, muatan total yang digunakan dalam deposisi dapat diperoleh sebagai hasil dari arus, I (A), dan waktu pengendapan, t (detik), jika deposisi saat ini tetap konstan.

$$Q = \int I dt \quad (2.6)$$

Atau, jika arus bervariasi selama pengendapan, berat deposit, W (g), sehingga dapat diperoleh dengan mengalikan jumlah mol logam dikurangi dengan berat atom, M_w , dari logam diendapkan:

$$W = \frac{M_w M_w}{nF nF} \int I dt \int I dt \quad (2.7)$$

Idealnya, ketebalan deposisi, d (cm), bisa diselesaikan dengan:

$$\delta = \frac{W W}{\rho A \rho A} = \frac{M_w M_w}{nF \rho A nF \rho A} \int I dt \int I dt \quad (2.8)$$

dimana ρ adalah densitas dari logam (g/cm^3) dan A adalah luas endapan (cm^2).

Hukum Faraday memberikan prediksi teoritis elektrodeposisi dalam situasi yang ideal. Dalam aplikasi nyata, banyak faktor yang mempengaruhi kuantitas dan kualitas lapisan. Hal ini dinyatakan dalam hukum Faraday bahwa jumlah biaya pada elektroda tepat proporsional dengan jumlah total listrik yang melewati rangkaian plating. Namun, jika beberapa reaksi terjadi secara simultan di elektroda, reaksi samping dapat mengkonsumsi produk. Inefisiensi mungkin timbul dari reaksi samping selain dimaksudkan reaksi berlangsung di elektroda. Efisiensi arus biasanya dinyatakan sebagai persentase dari arus yang melalui suatu sel elektrolitik (atau elektroda).

$$\text{Efisiensi arus} = 100 \times \frac{W_{\text{act}} W_{\text{act}}}{W_{\text{theo}} W_{\text{theo}}} \quad (2.9)$$

mana W_{act} adalah berat logam yang diendapkan atau dilarutkan, dan W_{theo} adalah berat sesuai yang diharapkan dari hukum Faraday jika tidak ada reaksi samping.

Densitas arus (*current density*)

Densitas arus didefinisikan sebagai arus dalam satuan amper per satuan luas elektroda. Ini adalah variabel yang sangat penting dalam elektroplating. Pada elektroplating, tegangan yang sesuai harus mampu disediakan oleh sumber listrik. Hubungan antara tegangan dan arus dapat dijelaskan menurut hukum Ohm. Arus yang diperlukan dalam elektroplating dipengaruhi oleh hambatan dari media, baik elektrolit atau logam yang digunakan. Tegangan yang diperlukan untuk memaksa arus mengalir melalui konduktor menurut hukum Ohm adalah:

$$E = IR \text{ persamaan} \quad (2.10)$$

dimana E adalah tegangan (V) dan R hambatan dari bahan elektrolit, elektroda dan rangkaian luar (kabel).

Dalam elektroplating berlaku hukum Faraday I dan Faraday II.

Hukum Faraday I

Massa zat yang terbentuk pada masing-masing elektroda sebanding dengan kuat arus/arus listrik yang mengalir pada elektrolisis tersebut. Hasil penurunan persamaan 2.7 didapatkan persamaan sebagai berikut:

$$m = \frac{e i t}{96500} \quad (2.11)$$

m = massa zat yang dihasilkan (gram)

e = berat ekivalen = $A_r / \text{Valensi}$ = $M_r / \text{Valensi}$

i = kuat arus listrik (amper)

t = waktu (detik)

Angka 96500 merupakan bilangan faraday dengan satuan Amper detik atau C.

Contoh soal:

Jika arus yang mengalir 0,452 A dalam sel elektrolisis yang mengandung lelehan CaCl_2 selama 1,5 jam, tuliskan persamaan reaksinya dan hitunglah banyaknya hasil yang terbentuk di elektroda (gram)?

Jawab:

Reaksi di anoda $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2e^-$

Reaksi di katoda $\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca(s)}$

Reaksi keseluruhan $2\text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + \text{Ca(s)}$

Logam Ca yang menempel di katoda =

$$\frac{\frac{40,08 \text{ gr mol}^{-1}}{2} \times 0,452 \text{ A} \times 1,5 \times 3600 \text{ detik}}{96500 \text{ C mol}^{-1}}$$

$$\frac{\frac{40,08 \text{ gr mol}^{-1}}{2} \times 0,452 \text{ A} \times 1,5 \times 3600 \text{ detik}}{96500 \text{ C mol}^{-1}}$$

$$= 0,5068 \text{ gram}$$

$$\text{Gas Cl}_2 \text{ yang terbentuk di anoda} = \frac{\frac{70,90 \text{ gr mol}^{-1}}{2} \times 0,452 \text{ A} \times 1,5 \times 3600 \text{ detik}}{96500 \text{ C mol}^{-1}}$$

$$\frac{\frac{70,90 \text{ gr mol}^{-1}}{2} \times 0,452 \text{ A} \times 1,5 \times 3600 \text{ detik}}{96500 \text{ C mol}^{-1}}$$

$$= 0,8966 \text{ gram}$$

Contoh Soal

1. Arus listrik sebesar 965 mA dialirkan melalui suatu larutan asam selama 5 menit. Hitunglah banyaknya gas hidrogen yang terbentuk jika diketahui ($1F = 96500 \text{ C/mol}$)?
2. Pada elektrolisis larutan AgNO_3 dengan elektroda karbon digunakan muatan listrik sebesar 0,05 F. Hitunglah banyaknya perak ($\text{Ar Ag} = 108 \text{ g/mol}$) yang diendapkan pada katoda?
3. Jika seorang ibu ingin melapisi cincin yang terbuat dari besi dengan emas ($\text{Ar Au} = 197 \text{ g/mol}$) seberat 5 g, waktu yang diperlukan 30 menit, hitunglah arus yang diperlukan untuk terjadinya elektroplating?
4. Pabrik velg mobil akan melapisi velg mobil dengan krom. Jika bahan yang digunakan untuk melapisi velg Cr^{6+} (heksavalen) dan arus 1500 mA, waktu elektrolisis 30 menit, berapakah banyak krom yang mengendap pada velg tersebut? ($\text{Ar Cr} = 52 \text{ g/mol}$)

Hukum Faraday II

Massa dari macam–macam zat yang diendapkan pada masing–masing elektroda (terbentuk pada masing–masing elektroda) oleh sejumlah arus listrik yang sama banyaknya akan sebanding dengan berat ekuivalen masing–masing zat tersebut.

$$m_1 : m_2 = e_1 : e_2 \quad (2.12)$$

m = massa zat (gram)

e = berat ekuivalen = $\text{Ar/Valensi} = \text{Mr/Valensi}$

Kronokoulometri

Kronokoulometri merupakan suatu teknik pengukuran elektrokimia yaitu pengukuran berdasarkan pada ketergantungan waktu terhadap muatan yang mengalir (**Ason & Asteryoung 1983**). Menurut **Ross et al. (1975)** koulometri hampir sama dengan kronokoulometri yaitu kajian yang berhubungan dengan waktu mulai dari beberapa menit sampai jam, yang berguna untuk menentukan perubahan konsentrasi reaktan dan hasil elektrolisis. Banyaknya listrik yang diperlukan untuk elektrolisis sesuai dengan persamaan Faraday yaitu:

$$N = \frac{Q}{F} \quad (2.13)$$

dimana N merupakan banyaknya mol senyawa yang dielektrolisis, Q merupakan banyaknya muatan (Coulomb) listrik yang digunakan, F ialah bilangan Faraday dan z ialah banyaknya elektron yang dipindahkan per molekul di permukaan elektroda. Persamaan (2.13) merupakan pendekatan dari teknik elektrolisis yang dilakukan pada

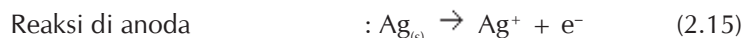
potensial tetap.

Menurut **Lund & Hammerich (2001)** kronokoulometri ialah pengukuran Q (muatan) dan arus sebagai fungsi waktu. Teknik ini sangat berguna untuk mengetahui spesies elektroaktif yang terjerap di permukaan elektroda. Jika dibuat grafik antara Q melawan $t^{1/2}$ akan menghasilkan Q_c (*intercept*). Q_c mengandung informasi tentang banyaknya senyawa yang dijerap di permukaan elektroda menurut persamaan berikut:

$$Q = \frac{2nFAC_A^*(D_A t)^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_c \quad (2.14)$$

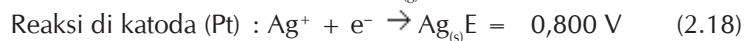
Kronokoulometri atau elektrolisis dapat digunakan untuk berbagai tujuan. Salah satunya adalah pengendapan atau pelapisan logam di permukaan katoda. Teknik elektrolisis yang digunakan untuk tujuan pengendapan logam di permukaan elektroda dikenal dengan nama elektrodposisi atau elektroplating. Salah satu contoh elektroplating yang sering digunakan adalah pelapisan benda-benda yang terbuat dari tembaga dengan logam perak. Tujuan pelapisan bahan dengan perak adalah untuk memperindah penampilan dan meningkatkan ketahanan benda tersebut. Hal ini disebabkan karena perak mempunyai sifat tahan terhadap korosi dan berkilau seperti platinum. Contoh rangkaian elektroplating dapat dilihat pada Gambar 2.4.

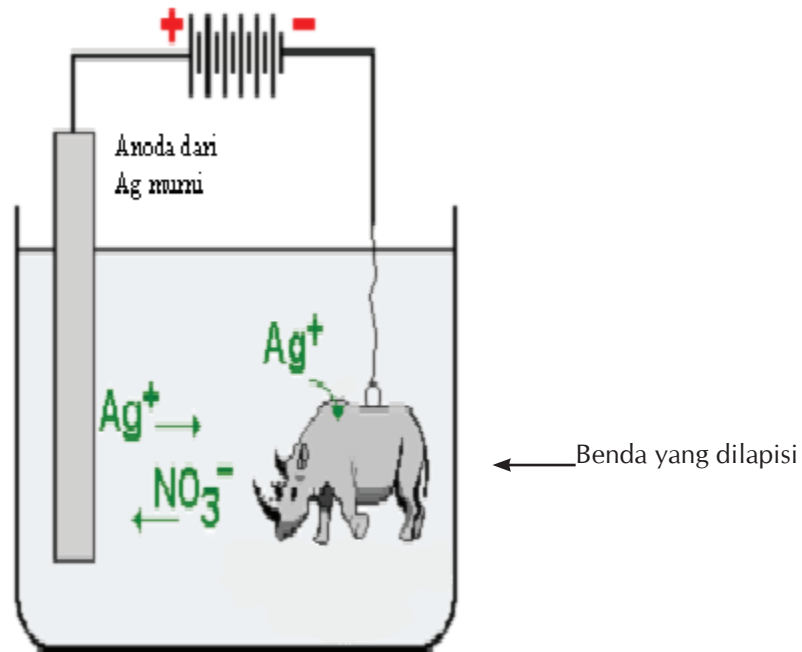
Reaksi yang terjadi pada proses pelapisan Gambar 2.4 adalah reaksi reduksi di katoda dan reaksi oksidasi di anoda. Kedua reaksi dapat dituliskan sebagai berikut:



Reaksi 2.15 menunjukkan reaksi oksidasi di anoda yaitu terbentuknya Ag^+ yang larut, sedangkan reaksi 2.16 menunjukkan Ag^+ merupakan hasil dari oksidasi Ag di anoda yang larut dalam larutan. Prinsip yang digunakan sama dengan prinsip pada Gambar 2.4.

Teknik elektrodposisi logam perak ini dapat juga digunakan untuk pengolahan limbah Ag dengan menggunakan anoda dan katoda dari Pt. Reaksi yang terjadi di anoda bukan berasal dari Pt tetapi berasal dari ion-ion yang ada dalam larutan, sedangkan di katoda terjadi reaksi reduksi dari Ag^+ yang berasal dari limbah. Reaksi yang terjadi pada elektrolisis limbah Ag dengan elektrod Pt adalah:





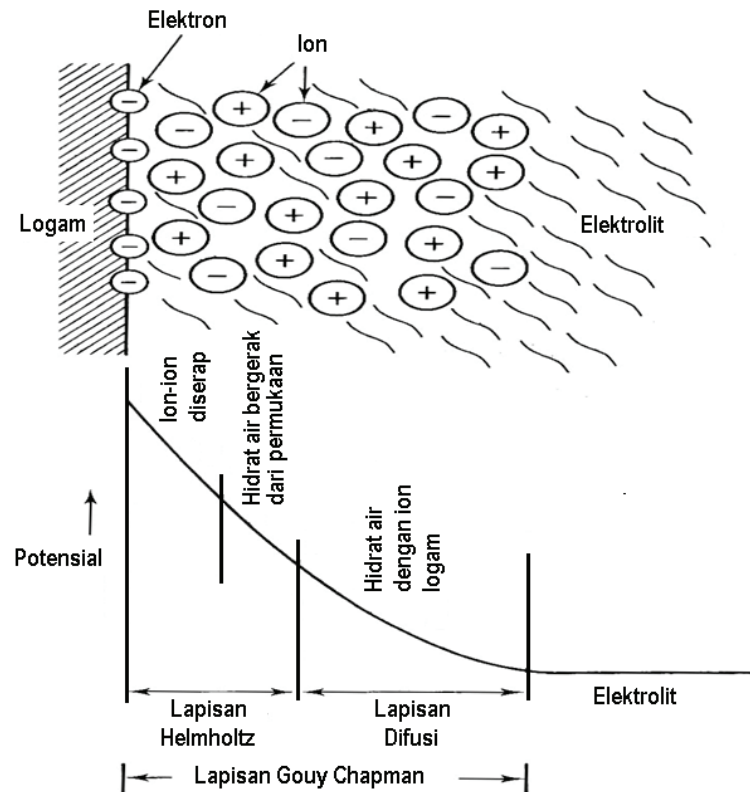
Gambar 2.4 Contoh elektrolisis pelapisan perak pada benda perhiasan dari logam tembaga atau besi berbentuk badak

2.3 TEKNIK PEMBENTUKAN LAPISAN TIPIS

Dalam proses elektrodposisi, reaksi kimia yang terjadi di sekitar daerah elektroda sangat rumit. Tahap pertama logam dengan pemberian potensial ion logam mengalami penyusunan di permukaan elektroda membentuk lapisan ganda Helmholtz, diikuti dengan pembentukan difusi lapisan. Kedua lapisan disebut sebagai lapisan Gouy–Chapman. Proses terbentuknya lapisan adalah sebagai berikut:

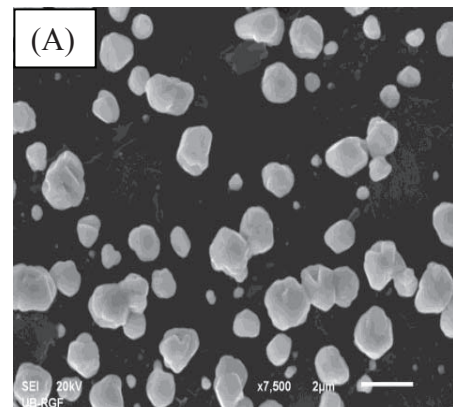
1. Migrasi ion logam dalam larutan terhidrasi bermigrasi ke arah katoda bawah pengaruh arus serta pengaruh difusi dan konveksi.
2. Transfer elektron pada permukaan katoda, sebuah ion logam terhidrasi memasuki lapisan ganda menyebar di mana molekul air ion terhidrasi berada. Kemudian ion logam memasuki lapisan *double Helmholtz* dan kehilangan hidrat.
3. Ion terdehidrasi dinetralkan dan teradsorpsi pada permukaan katoda.
4. Atom teradsorpsi kemudian bermigrasi atau berdifusi ke pertumbuhan titik pada permukaan katoda.

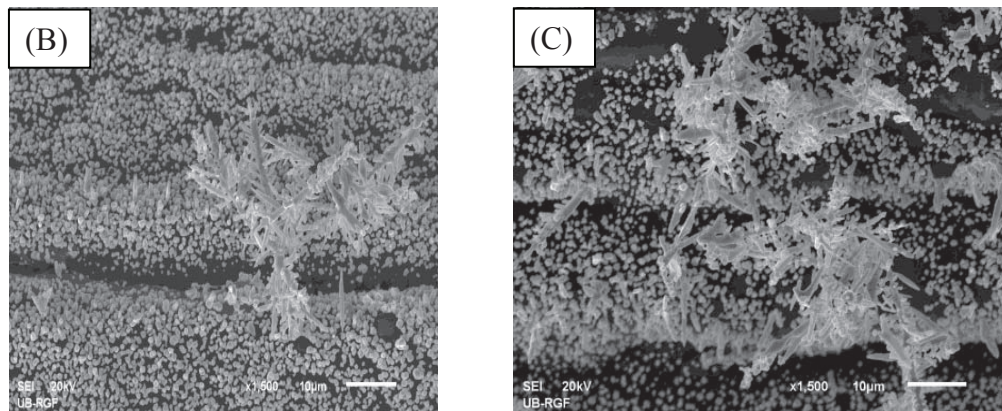
Proses terbentuknya lapisan di permukaan bahan ditunjukkan pada Gambar 2.5 Ketebalan lapisan substrat ditentukan oleh durasi waktu pelapisan. Semakin lama waktu pelapisan semakin tebal lapisan yang dihasilkan. Biasanya tebal lapisan mencapai 0,1–30 mikron.



Gambar 2.5 Proses terbentuknya lapisan di permukaan bahan

Peralatan yang dapat digunakan untuk mengamati terbentuknya lapisan di permukaan bahan adalah pemindaian mikroskop elektron (*Scanning Electron Microscopy/SEM*). Salah satu contoh adalah elektrodeposisi perak dalam larutan nitrat pada overpotentials tinggi. Morfologi endapan perak diperoleh pada overpotentials berbeda dan dengan waktu elektrodeposisi yang berbeda. Menurut Popov et al. (2012), pada proses elektrodeposisi ukuran butir menurun dan jumlah mereka meningkat dengan meningkatnya potensial lebih (*overpotential*). Elektrodeposito perak diperoleh pada potensial lebih dari 300–700 mV. Perbedaan waktu elektrodeposisi terhadap ketebalan lapisan ditunjukkan pada Gambar 2.6.





Gambar 2.6 Elektrodeposisi perak diperoleh pada potensial 300 mV, dengan waktu deposisi (a) 1 detik, (b) 3 detik, dan (c) 5 detik. (Popov et al. 2012)

Lapisan tipis terbentuk di permukaan bahan secara rinci mengikuti beberapa tahap yaitu:

1. Ion dari logam akan mendekati bahan/logam yang dilapisi dan terdeposisi membentuk lapisan tipis. Ion menumbuk bahan sehingga kehilangan kecepatan tegak lurus dan kehilangan sebagian energinya.
2. Ion-ion akan terserap dan bergerak pada permukaan bahan. Ion-ion berinteraksi satu dengan lain membentuk *cluster*.
3. Setelah mencapai ukuran kritis tertentu, kelompok tersebut menjadi stabil dan mencapai ukuran inti tertentu.
4. Kemudian setelah ukuran kritis tumbuh dalam jumlah dan ukuran tertentu, sehingga keadaan jenuh tercapai. Kerapatan dan ukuran tergantung pada beberapa parameter seperti: energi partikel dan jenis tumbukan, laju tumbukan, energi aktivasi dari *adsorpsi*, *desorpsi*, difusi termal, suhu, topografi, sifat kimia dari substrat. Laju pertumbuhan cabang pada tahap ini lebih besar daripada pertumbuhan yang tegak lurus. Inti yang berlubang-lubang (*porous*) disebut dengan pulau-pulau. Suatu lapisan kontinyu akhirnya terbentuk secara sempurna dengan menempati atau mengisi kanal-kanal dan lubang-lubang pasca permukaan substrat.
5. Tahap selanjutnya dalam proses pembentukan lapisan tipis adalah: tingkat penggabungan (*coalescence stage*). Pada tahap ini pulau-pulau kecil mulai bergabung satu dengan lainnya dalam rangka mengurangi luas permukaan. Kecenderungan membentuk pulau-pulau yang lebih besar ini disebut *aglomerasi*. Proses *aglomerasi* ini meningkat dengan bertambahnya mobilitas permukaan atom-atom yang *teradsorpsi*, misalnya dengan naiknya suhu.
6. Struktur alat lapisan pada tingkat ini berubah dari jenis pulau yang terputus putus (*diskontinuus*) menjadi jenis jaringan yang berlubang-lubang (*porous*). Suatu lapisan yang kontinu akan terbentuk dengan terisinya seluruh kanal dan lubang yang ada pada permukaan substrat.

2.4 TAHAPAN-TAHAPAN DALAM ELEKTROPLATING

1. Persiapan permukaan

Benda kerja atau bahan yang akan dilapisi terlebih dulu melalui proses seperti pembersihan permukaan, modifikasi permukaan dan pembilasan. Tujuan dari *pretreatment* ini adalah untuk menghapus kontaminan, seperti debu dan lapisan tipis dari permukaan. Kontaminasi permukaan terdiri dari sampah organik dan debu mineral dari lingkungan atau proses sebelumnya atau terbentuk dari logam itu sendiri seperti lapisan oksida. Kontaminan dan film akan mengganggu ikatan bahan dengan logam pelapis, sehingga dapat menyebabkan hasil plating yang tidak bagus dan bahkan mencegah deposisi. Oleh karena itu, pretreatment permukaan adalah penting untuk menjaga kualitas plating. Sebagian besar permukaan logam sebelum dilapisi, diperlukan tiga perlakuan yaitu pembersihan permukaan, modifikasi permukaan dan pembilasan. Proses ini dikenal dengan *butting* yaitu proses penghalusan permukaan barang yang akan dilapisi. Dalam proses penghalusan tersebut menggunakan emery (amplas) yang berupa kain 120–320 kali putaran. Tetapi tidak semua bahan dilakukan proses ini.

2. Pembersihan dengan basa

Membersihkan permukaan harus dapat meminimalkan kerusakan substrat saat menghilangkan kotoran, debu, lapisan tipis, dan puing–puing yang didasarkan pada dua cara yaitu kimia dan mekanik. Cara kimia yaitu meliputi pembersihan dengan menggunakan pelarut, larutan alkali dan pembersihan dengan menggunakan larutan asam encer. Proses ini dikenal dengan *degreding* yaitu proses pembersihan dari kotoran, minyak, cat, ataupun lemak. Dalam proses pembersihan ini digunakan larutan NaOH sebagai *metal cleaner*. Alat yang digunakan dalam proses ini adalah bak yang terbuat dari plat seng yang didalamnya berisi larutan NaOH yang dipanaskan selama 30–60 menit, dengan suhu 60–70°C, dengan konsentrasi larutan 20 gr/L–100 gr/L, (sebaiknya larutan ini diganti selang 2 bulan sekali). Benda kerja direndam dalam tangki yang mengandung larutan basa panas sebagai larutan pembersih untuk menghilangkan kotoran dan bahan padat yang melekat di permukaan. Setelah proses pembersihan dengan basa selesai dilakukan pembilasan dengan air.

3. Pembersihan dengan asam

Pembersihan dengan asam digunakan untuk menghilangkan logam berat oksida dan sejenisnya. Asam yang paling sering digunakan adalah asam sulfat dan asam klorida. Preparasi secara mekanis yang dilakukan meliputi *polishing*, *buffing*, dan beberapa variasi. *Polishing* adalah proses menghilangkan dan menyempurnakan bentuk permukaan bahan yang akan dilapisi melalui penggosokan. *Buffing* mirip dengan *polishing*, tetapi menggunakan *abrasive* yang lebih halus untuk menghapus logam yang sangat sedikit. *Buffing* dapat menghasilkan permukaan yang sangat halus.

Proses ini dikenal juga dengan *pickling*. Setelah dicuci dengan air bersih, pada tahap ini barang yang akan dilapisi dicelupkan kedalam larutan *pickling* yang terbuat dari asam klorida (HCl) 32%, berfungsi untuk menghilangkan koral pada permukaan barang. Proses ini dilakukan selama 3–5 menit (penggantian larutan ini sebaiknya dilakukan selama 1 bulan sekali). Setelah itu barang yang akan dilapisi dibilas dengan air sebanyak tiga kali.

4. Degreasing

Penghilangan kontaminan terdiri dari minyak dan grease dari berbagai jenis, lilin, dan bahan–bahan organik. Kontaminan ini dapat dihilangkan dengan pelarut–pelarut organik seperti n–heksana.

5. Modifikasi Permukaan

Modifikasi permukaan merupakan perubahan bentuk permukaan logam yang akan dilapisi.

6. Etching

Etching adalah proses pembukaan pori-pori dengan menggunakan larutan asam sulfat (H_2SO_4 10%) yang bertujuan untuk mempercepat proses pelapisan nikel dan krom. Proses ini dilakukan selama 3–5 menit. Setelah itu dibilas dengan air mengalir.

7. Pembilasan

Pada proses persiapan pelapisan, bahan kerja akan mengandung sisa-sisa pelarut atau residu, sehingga permukaan bahan kerja harus dibilas dengan air. Air bilasan yang mengandung kotoran akan dikirim ke unit pengolahan limbah untuk diproses sebelum dibuang ke lingkungan.

8. Proses Elektroplating

Ada tiga jenis pengendapan logam secara elektrolitik yaitu elektrodposisi arus searah (DC), *pulsa plating*, dan laser-deposisi logam diinduksi (*Deposition Laser-Induced Metal*). Elektrodposisi arus searah merupakan plating menggunakan sumber listrik arus searah (DC) yang berasal dari baterai atau *rectifier* (yang mengubah listrik arus bolak-balik menjadi arus DC dengan tegangan rendah) dan mampu memberikan arus sesuai yang diperlukan. Elektroplating dilakukan dalam sel elektrolisis dengan elektroda yang tenggelam dalam bak elektroplating (elektrolit), yang terhubung dengan sumber arus DC. Benda kerja yang akan dilapisi bermuatan negatif bertindak sebagai katoda dan anoda bermuatan positif melengkapi rangkaian listrik.

Pulse Plating

Elektrodposisi menggunakan arus berdenyut dikenal sebagai *pulse plating*. Arus dapat berdenyut unipolar (*on-off*) atau bipolar (pembalikan arus). Dengan menggunakan pulsa bipolar, pengendapan logam terjadi pada periode pulsa katodik, dengan jumlah terbatas logam yang dipekatkan pada periode anodik. Deposisi ini diulang sehingga dapat meningkatkan morfologi dan sifat fisik dari deposit.

Deposition Laser-Induced Metal

Dalam *Deposition Laser-Induced Metal*, sinar laser terfokus digunakan untuk mempercepat pengendapan logam. Percobaan telah menunjukkan bahwa laju deposisi dapat ditingkatkan sebesar 1000 kali. Peralatan pelapisan terutama terdiri dari kepala laser dengan fokus optik dan sel elektrolisis. Sinar laser difokuskan dapat melewati lubang di anoda melalui elektrolit dan mengenai pada permukaan katoda.

9. Drying

Drying adalah proses pengeringan setelah bahan terlapisi. Dalam proses ini terdiri dari dua cara yaitu dengan media pencelupan air panas pada suhu 60°C dan proses ini hanya sebentar saja untuk pembersihan. Cara kedua yaitu dengan pemanasan menggunakan oven. Proses ini dilakukan selama 20 menit dengan suhu 60°C .

2.5 ELEKTROLIT DALAM ELEKTROPLATING

Elektroplating pada logam yang berbeda memerlukan berbagai jenis elektrolit yang berbeda. Komposisi dan sifat elektrolit sangat penting untuk menghasilkan kualitas plating. Jenis elektrolit meliputi larutan asam, basa, atau garam logam, cairan murni tertentu, dan cairan garam. Gas dapat bertindak sebagai elektrolit pada kondisi suhu tinggi atau tekanan rendah. Selain garam, elektrodposisi biasanya mengandung beberapa aditif untuk berbagai keperluan. Beberapa agen digunakan untuk meningkatkan konduktivitas elektrolit (elektrolit pendukung). Tujuannya adalah meningkatkan stabilitas, mengaktifkan, permukaan (surfaktan atau agen pembasah), meningkatkan distribusi logam, atau mengoptimalkan sifat kimia, fisik, atau teknologi lapisan tersebut. Sifat lapisan ini termasuk ketahanan kecerahan, korosi, kekerasan, kekuatan mekanik, resistensi, atau *solderability*. Senyawa anorganik dan organik, garam, asam atau basa dapat digunakan untuk meningkatkan elektrolitik konduktansi. Konduktivitas dari elektrolit dipengaruhi oleh sifat disosiasi, mobilitas ion individu, suhu, viskositas, dan komposisi elektrolit.

2.6 PARAMETER ELEKTROPLATING

Beberapa parameter yang sangat berpengaruh dalam elektroplating adalah suhu larutan, konsentrasi, dan waktu deposisi. Peralatan elektroplating dilengkapi dengan pengatur jarak elektroda, pengatur potensial elektroda, serta pengukur suhu. Beberapa variabel tersebut dijelaskan sebagai berikut:

1. Suhu larutan

Perlakuan suhu larutan dapat mempercepat keberhasilan deposisi. Hal ini disebabkan karena pemberian suhu merupakan pemberian energi termal pada elektron sehingga energi kinetiknya menjadi meningkat dan kecepatan elektron menjadi meningkat. Selain itu kenaikan suhu menjadikan larutan bertambah encer sehingga gerak elektron menjadi lebih leluasa.

2. Potensial

Kenaikan tegangan antar kedua elektroda akan meningkatkan jumlah atom yang terionisasi. Selain itu medan listrik antar kedua elektroda semakin besar. Pada medan listrik yang besar maka ion ataupun elektron akan lebih cepat bergerak. Akibatnya pembentukan lapisan pada katoda semakin cepat.

3. Waktu deposisi

Semakin lama waktu deposisi semakin banyak ion logam yang menempel pada katoda. Dengan demikian diharapkan lapisan yang terbentuk juga semakin tebal.

2.7 JENIS-JENIS PROSES DALAM ELEKTROPLATING

Massa Plating

Massa plating digunakan untuk melapisi benda kerja berukuran kecil tetapi dalam jumlah banyak, seperti mur dan baut. *Massa plating* tidak digunakan untuk benda kerja yang halus. Teknik yang paling banyak digunakan adalah sistem plating yang disebut barel, dimana benda kerja dimasukkan dalam tong.

Rack Plating

Beberapa bahan tidak dapat dilapisi/plating karena ukuran, bentuk, atau fitur khusus. Rack plating berarti benda kerja sudah terpasang pada rak yang sesuai dengan bentuk bahan yang akan dilapisi. Rack plating disebut juga dengan sistem batch.

Continuous Plating

Continuous Plating adalah plating secara terus menerus artinya benda kerja yang akan disepuh bergerak terus menerus melewati salah satu atau antara dua baris anoda. Plating ini biasanya digunakan untuk benda kerja geometri sederhana dan seragam, seperti strip logam, kawat, dan tabung.

Jenis–Jenis Teknik Pelapisan Logam

Pelapisan dengan logam korban

Logam korban digunakan sebagai pelapis untuk melindungi logam dasar, biasanya besi dan baja. Nama lain untuk pelapisan dengan logam korban adalah pelapisan anodik. Pelapisan anodik adalah pelapisan dengan logam yang mengorbankan diri untuk melindungi logam lain dari korosi. Seng (Zn) dan kadmium (Cd) dapat digunakan sebagai logam korban. Karena toksisitas tinggi, kadmium sekarang telah dilarang di banyak negara.

Pelapisan untuk perlindungan dan dekorasi

Pelapisan ini digunakan untuk menambahkan penampilan supaya menarik dan untuk perlindungan. Logam dalam kategori ini meliputi tembaga (Cu), nikel (Ni), kromium (Cr), seng (Zn), dan timah (Sn).

Teknik Pelapisan Rekaya

Teknik pelapisan rekayasa (kadang–kadang disebut *functional coating*) digunakan untuk meningkatkan sifat spesifik permukaan, seperti *solderability*, ketahanan aus, pemantulan, dan konduktivitas. Logam untuk tujuan ini biasanya adalah emas (Au) dan perak (Ag), platinum, timah, dan timbal (Pb). Logam yang sering dipakai yaitu rutenium (Ru), rodium (Rh), palladium (Pd), osmium (Os), iridium (Ir), dan platinum (Pt), mempunyai potensial elektroda positif dan relatif inert.

Pelapisan dengan metode alloy

Pelapisan dengan metode alloy yaitu terdiri dari dua atau lebih logam. Logam–logam yang menyusun paduan tidak dapat dibedakan oleh mata telanjang. Contoh pelapisan dengan emas–tembaga–kadmium, seng–kobal, seng–besi, seng–nikel, kuningan (paduan tembaga dan seng), perunggu (tembaga–timah), timah–seng, timah–nikel, dan timah–kobal. Paduan pelapis yang dihasilkan oleh plating dua logam dari larutan yang sama.

Elektrodeposisi multilayer

Elektrodeposisi dengan menggunakan logam yang berlapis–lapis dengan logam yang berbeda dari larutan yang sama pada potensial yang berbeda. Sebuah potensial pulsa diberlakukan, sehingga menghasilkan deposisi multilayer. Misalnya, lapisan multilayer dengan tembaga, krom dan nikel, sehingga, dapat diterapkan untuk logam atau komponen plastik untuk memperbaiki tampilan visual, mencegah korosi dan ketahanan aus.

Lapisan Komposit

Material komposit dapat didefinisikan sebagai lapisan yang terdiri dari partikel dengan dua fasa yang tersebar dalam seluruh logam matriks. Ukuran kedua fase partikel bisa berkisar dari 10 mm sampai ke skala nano dan partikel dapat anorganik, organik, atau kadang-kadang logam. Kehadiran partikel halus dalam logam matriks umumnya meningkatkan kekuatan mekanis dan sifat kimia bahan untuk berbagai keperluan.

Konversi Coating

Konversi coating terbentuk oleh reaksi dari logam pada permukaan substrat dengan larutan. Sebagai contoh, lapisan kromat dibentuk oleh reaksi larutan asam kromat atau garam kromium. Lapisan kromat dapat diterapkan pada logam aluminium, seng, kadmium, dan magnesium. Lapisan biasanya memiliki ketahanan korosi yang baik. Pelapisan kromat secara luas digunakan dalam melindungi produk-produk rumah tangga, seperti sekrup, engsel, dan *hardware* dengan penampilan kuning-coklat.

Anodized Electroplating (Pelapisan Anoda)

Dalam proses pelapisan anoda, benda kerja yang akan dilapisi diletakkan di anoda dan menggunakan elektrolit yang sesuai. Arus listrik yang melewati elektrolit, akan mengubah permukaan logam menjadi bentuk oksida. Proses pelapisan anoda biasanya digunakan pada aluminium untuk tujuan perlindungan. Elektrolit yang digunakan dapat menyediakan ion oksigen yang bereaksi dengan ion logam untuk membentuk oksida, dan hidrogen dilepaskan pada katoda. Pada elektroplating, benda kerja yang akan dilapisi adalah katoda, dan pelapisan logam disimpan pada benda kerja. Dalam anodisasi, benda kerja adalah anoda, dan permukaannya dikonversi menjadi suatu bentuk oksida tersebut.

2.8 APLIKASI ELEKTROPLATING

Elektroplating nikel

Elektroplating nikel yaitu proses pelapisan logam dengan menggunakan logam nikel sebagai pelapisnya. Tujuannya adalah untuk melindungi logam dasar dari serangan korosi. Larutan elektrolit (bahan) yang sering dipakai adalah larutan nikel sulfat. Benda yang akan dilapisi dicelupkan dalam larutan elektrolit selama kurang lebih 15 menit pada suhu 55–65°C. Komposisi larutan terdiri dari nikel sulfat 280 gr/L, nikel klorida 50 gr/L, asam borak 40 gr/L, nickstar 31:20 mL/L, nickstar 32:1 mL/L. Nikel plating memerlukan kondisi kerja yang khusus yaitu pH larutan 4,2 dengan rapat arus 4 A/dm², suhu larutan 45–46 °C, potensial/tegangan 6 Volt dengan arus 300 Ampere. Setelah proses ini selesai kemudian dilakukan pembilasan dengan air yang mengalir dalam 3 tabung pencelupan.

Selain itu elektroplating nikel digunakan untuk dekoratif, bahan-bahan teknik, dan *electroforming*. Elektroplating nikel untuk dekoratif berbeda dengan plating nikel lain khususnya dalam penggunaan larutan yang mengandung bahan organik, seperti asam benzena disulfonic, asam benzena trisulfonic, asam naftalena trisulfonic, benzena sulfonamida, formaldehida, coumarin, sianohidrin etilena, dan butynediol. Pelapisan nikel untuk aplikasi teknik menggunakan larutan nikel murni. Dalam bak elektroplating mengandung total nikel 60–84 g/L dan konsentrasi asam borat 30–37,5 g/L. Densitas arus yang digunakan sebesar 540–600 A/m², dan efisiensi katoda sebesar 93–97%.

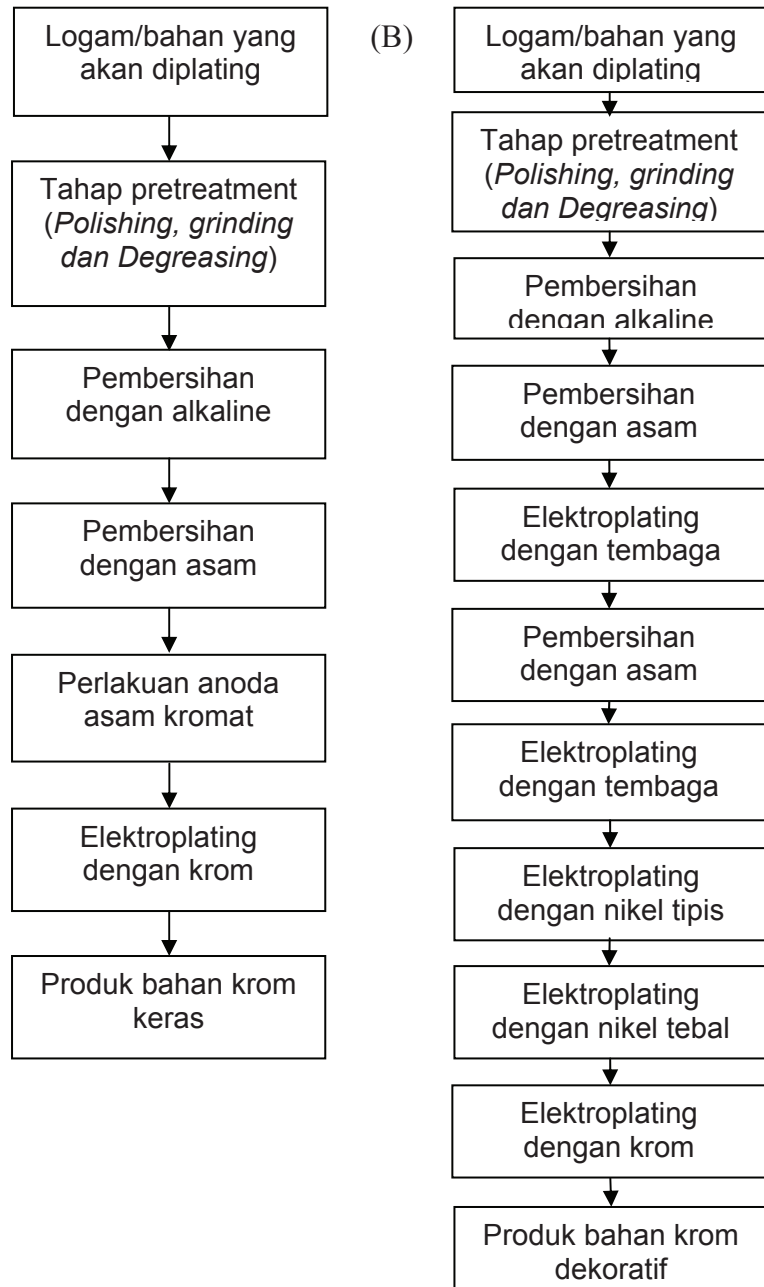
Elektroplating Krom

Elektroplating krom yaitu proses pelapisan bahan atau benda dengan logam krom. Fungsi elektroplating krom adalah untuk meningkatkan ketahanan bahan terhadap korosi, aus dan anti gores, serta untuk meningkatkan aspek dekoratif terhadap benda yang dihasilkan sehingga menjadi mengkilat dan halus permukaannya. Pencelupan dilakukan selama 15–60 menit pada temperatur 40–55°C dalam larutan asam kromat. Komposisi larutan terdiri dari asam kromat 80 gr/L, asam sulfonat 1 gr/L dan asam klorida 20 gr/L. Kondisi kerja elektrolisis pada suhu 40,5°C dan rapat arus 15 A/menit.

Elektroplating Krom Keras

Elektroplating krom keras yaitu pelapisan dengan logam krom yang relatif tebal diendapkan langsung pada logam dasar (biasanya baja) untuk memberikan permukaan dengan sifat tahan aus, koefisien gesek yang rendah, keras, dan tahan korosi, atau untuk memperbaiki permukaan yang telah terkikis. Pelapisan krom keras digunakan berbagai keperluan seperti silinder hidrolik, batang kecil, gulungan industri, bahan seng, cetakan plastik, komponen mesin dan perangkat keras dalam air laut.

Proses ini terdiri dari *pretreatment* yaitu pembersihan dengan larutan alkali, mencelupkan dalam larutan asam, anodisasi dengan asam kromat, dan elektroplating krom. Langkah *pretreatment* seperti *polishing, grinding, dan degreasing*. *Degreasing* merupakan pencelupan bahan yang akan diplating dalam pelarut organik, seperti trikloroetilen atau perkloroetilena, atau menggunakan uap dari pelarut organik untuk menghilangkan lemak di permukaan. Pembersihan alkali digunakan untuk mengusir kotoran di permukaan dengan larutan pembersih anorganik, seperti natrium karbonat, natrium fosfat, atau natrium hidroksida.



Gambar 2.7 Diagram alir proses elektroplating untuk menghasilkan (A) bahan krom keras dan (B) bahan krom dekoratif

Pencelupan dalam asam digunakan untuk menghilangkan noda atau film oksida yang terbentuk dalam langkah pembersihan alkali dan menetralkan film basa. Larutan asam biasanya mengandung 10–30% asam klorida atau asam sulfat. Asam kromat untuk membersihkan permukaan logam dan meningkatkan adhesi dari krom dalam langkah elektroplating. Langkah terakhir dalam proses ini adalah proses elektroplating. Bak-bak plating dilengkapi dengan beberapa jenis penukar panas. Skema proses elektroplating krom keras ditunjukkan pada Gambar 2.7 (A).

Agitator mekanis atau udara tekan dipasok melalui pipa di bagian bawah tangki sehingga memberikan keseragaman suhu dan komposisi. Elektroplating krom membutuhkan kontrol suhu konstan, rapat arus, waktu pelapisan, dan komposisi elektrolit yang sesuai. Krom heksavalen paling banyak digunakan untuk plating krom pada logam. Krom heksavalen terdiri dari asam kromat, asam sulfat, dan air. Asam kromat merupakan sumber utama dari krom heksavalen.

Elektroplating Krom Untuk Dekorasi

Elektroplating krom dekoratif dapat diterapkan pada logam dan plastik. Dalam elektroplating krom dekoratif logam atau bahan dasar umumnya dilapisi dengan lapisan tembaga dan nikel, kemudian diikuti oleh lapisan krom yang relatif tipis untuk memberikan permukaan yang terang. Plating dekoratif digunakan untuk otomotif, furnitur logam, sepeda, perkakas tangan, dan perlengkapan pipa. Diagram alir proses elektroplating krom dekoratif ditunjukkan pada Gambar 2.6 (B). Proses ini terdiri dari pembersihan basa, dan asam, diikuti dengan pelapisan tembaga tipis, elektroplating tembaga, elektroplating nikel, dan elektroplating krom. Langkah elektroplating tembaga menggunakan lapisan tipis tembaga dalam tembaga sianida untuk meningkatkan sifat konduktif logam dasar. Substrat kemudian dilapisi dengan nikel dalam dua lapisan untuk lebih meningkatkan ketahanan terhadap korosi dan mengaktifkan permukaan logam untuk elektroplating krom. Langkah terakhir dalam proses ini adalah elektroplating krom itu sendiri.

Pelapisan krom dekoratif membutuhkan waktu pelapisan yang lebih pendek dan beroperasi pada densitas arus lebih rendah daripada pelapisan krom keras. Beberapa operasi krom plating dekoratif menggunakan katalis fluorida bukan asam sulfat karena katalis fluorida, seperti fluosilikat atau fluoborat, telah ditemukan dapat menghasilkan efisiensi yang tinggi. Kebanyakan plastik yang dapat dilapisi dengan krom terbuat dari akrilonitril butadiena stirena (ABS). Langkah terakhir dari setiap proses electroplating adalah pembilasan dengan air.

Elektroplating dengan anodisasi asam kromat

Elektroplating anodisasi asam kromat digunakan terutama pada bagian-bagian pesawat dan struktur arsitektur yang memiliki kekerasan tinggi dan korosi. Elektroplating anodisasi asam kromat digunakan untuk menyediakan lapisan oksida pada aluminium untuk perlindungan korosi, isolasi listrik, kemudahan pewarnaan, dan kekuatan. Sebelum anodisasi, aluminium harus melalui pra-perawatan dengan menggunakan langkah-langkah seperti direndam dalam larutan alkali. Langkah *pretreatment* yang digunakan untuk substrat aluminium tertentu tergantung pada komposisi aluminium. Substrat aluminium dibilas untuk menghilangkan pembersih. Pada proses anodisasi, tegangan yang digunakan sebesar 5 V per/menit dari rentang potensial 0–40 V dan dipertahankan pada 40 V selama sisa waktu anodisasi.

Elektroplating krom trivalen

Elektroplating krom trivalen telah dikembangkan terutama untuk menggantikan krom heksavalen pada plating dekoratif. Pengembangan krom trivalen menjadi sulit karena krom trivalen dalam air membentuk ion kompleks yang stabil dan tidak mudah melepaskan krom. Saat ini, ada dua jenis proses elektroplating krom trivalen di pasar yaitu dengan menggunakan sel tunggal dan sel ganda. Perbedaan utama dalam kedua proses tersebut adalah bahwa pada proses sel ganda konsentrasi larutan klorida rendah, sedangkan sel tunggal mengandung konsentrasi klorida tinggi. Selain itu, proses dua sel tersebut menggunakan anoda timah yang ditempatkan dalam kotak anoda yang mengandung larutan asam sulfat encer dan dilapisi dengan membran permeabel, sedangkan proses sel tunggal menggunakan anoda karbon atau grafit yang ditempatkan dalam kontak langsung dengan larutan plating. Keuntungan dari proses krom trivalen dibandingkan dengan krom heksavalen adalah masalah lingkungan karena toksisitas krom trivalen lebih rendah, produktivitas lebih tinggi, dan biaya operasi yang lebih rendah. Penggunaan krom trivalen juga mengurangi masalah pembuangan limbah dan biaya. Kelemahan dari proses krom trivalen adalah proses ini lebih sensitif terhadap kontaminasi daripada proses krom heksavalen, dan proses krom trivalen tidak bisa berbagai ketebalan pelat sedangkan proses krom heksavalen bias dilakukan.

Elektroplating Kuningan

Kuningan merupakan paduan logam tembaga dan seng. Elektroplating kuningan banyak digunakan untuk aplikasi dekoratif, kabel kawat lapis baja dan untuk baja pada ban radial. Meskipun semua paduan tembaga dan seng dapat dilapisi, paduan kuningan yang paling sering digunakan adalah 70–80% tembaga, dan sisanya seng. Larutan terdiri dari 34 g/L tembaga sianida dan 10 g/L seng sianida. Larutan lain yang digunakan adalah natrium sianida, natrium hidroksida, dan amoniak.

Elektroplating Kadmium

Elektroplating kadmium umumnya dilakukan dalam alkali sianida yang dibuat dengan melarutkan kadmium oksida dalam larutan natrium sianida. Sianida merupakan bahan yang beracun, maka larutan kadmium non sianida lebih banyak digunakan dalam plating. Larutan nonsianida yang sering digunakan adalah asam sulfat. Konsentrasi kadmium dalam larutan adalah 3,7–94 g/L.

Elektroplating Tembaga

Larutan tembaga sianida banyak digunakan dalam elektroplating tembaga. Tembaga sianida harus dikomplekskan dengan kalium atau natrium untuk membentuk senyawa tembaga yang larut dalam air. Tembaga sianida biasanya mengandung 30 g/L tembaga sianida dan 59 g/L kalium sianida atau 48 g/L natrium sianida. Larutan yang digunakan dalam pelapisan tembaga adalah tembaga pirofosfat dan tembaga sulfat.

Elektroplating Emas

Emas dan pelapisan paduan emas digunakan dalam berbagai aplikasi. Larutan dalam elektroplating emas dapat diklasifikasikan dalam lima kelompok umum yaitu plating emas dalam alkali sianida, plating emas dan paduan, plating emas dengan sianida netral, plating emas dengan kemurnian tinggi, plating emas dengan asam sianida dan plating emas keras dan cerah. Plating emas yang umum menggunakan 8–20 g/L emas kalium sianida dan 15–100 g/L kalium sianida. Densitas arus antara 11–86 A/m² dan efisiensi katoda mencapai 90–100%.

Elektroplating Indium

Secara umum, elektroplating indium menggunakan tiga jenis larutan yaitu sianida, sulfamate, dan fluoborate. Indium adalah logam trivalen yang mudah terdeposisi dalam larutan sianida. Larutan plating berisi 33 g/L logam indium dan 96 g/L larutan sianida. Densitas arus yang digunakan adalah 162–216 A/m².

Elektroplating Paladium dan Paladium–Nikel

Elektroplating paladium menggunakan larutan yang mengandung 10–15 g/L paladium nitrat, amonium klorida atau paladium amonium, dan densitas arus antara 1–25 A/m². Plating paladium dalam larutan asam mengandung 50 g/L paladium klorida, dan densitas arus sebesar 1–10 A/m². Paduan paladium dengan nikel banyak digunakan dalam plating. Perbandingan paladium dan nikel dalam larutan adalah 3 g/L paladium dan 3 g/L logam nikel.

Elektroplating Platinum

Larutan yang digunakan untuk pelapisan platinum mirip dengan pelapisan palladium. Larutan plating mengandung 5,0–20 g/L asam sulfat atau asam dinitroplatinit kloroplatina, dan densitas arus sebesar 1–20 A/m².

Elektroplating Rodium

Elektroplating rodium secara tradisional telah digunakan sebagai plating dekoratif dalam perhiasan. Penggunaan bahan pelapisan rodium untuk elektronik dan aplikasi industri lainnya telah meningkat dalam beberapa tahun terakhir. Untuk pelapisan dekoratif, larutan mengandung 1,3–2,0 g/L rodium fosfat atau rodium sulfat dan 25–80 mL/L fosfat atau asam sulfat. Densitas arus yang digunakan sebesar 20–100 A/m². Untuk aplikasi industri dan elektronik, larutan plating mengandung sekitar 5,0 g/L logam rodium sebagai konsentrat sulfat dan 25–50 mL/L asam sulfat. Densitas arus sebesar 10–30 A/m², dan efisiensi sebesar 70–90% dengan pengadukan atau 50–60 persen tanpa pengadukan.

Elektroplating Rutenium

Rutenium adalah konduktor listrik yang sangat baik dan menghasilkan lapisan yang sangat keras. Larutan yang digunakan mengandung sekitar 5,3 g/L ruthenium sulfamate dan 8,0 g/L asam sulfamat. Densitas arus sebesar 108–320 A/m², dan efisiensi katoda sekitar 20 persen.

Elektroplating Perak

Pelapisan logam dengan perak termasuk pelapisan yang banyak diterapkan pada perhiasan–perhiasan. Tidak berbeda dengan pelapisan yang lain, pelapisan perak membutuhkan persiapan yang sangat baik supaya menghasilkan lapisan yang kuat dan mengkilat. Hasil pelapisan perak akan lebih baik, jika sebelumnya bahan/ benda telah dilapisi dengan nikel. Tetapi bila sebelumnya tidak dilakukan pelapisan dengan nikel, maka harus dilapisi dengan tembaga (*copper-strike*). Supaya hasil lapisan mengkilat dapat dilakukan penggosokan (*buffing*). Tetapi dapat juga ditambahkan bahan pengkilat pada larutan elektrolit.

Larutan elektrolit yang digunakan adalah larutan yang terdiri dari perak sianida 45 gr/L, kalium sianida 127 gr/L, kalium karbonat 15 gr/L, dan brightener 30 mL/L. Kondisi operasi jika menggunakan elektrolit tersebut adalah rapat arus 0,1–15 A/dm², suhu 25–27°C dan pH 12,2–12,5. Pelapisan perak dapat menggunakan elektrolit perak nitrat 30–35 gr/L, natrium sianida 40–45 gr/L dan kalium hidroksida 5–8 gr/L. Kondisi operasi pelapisan dengan elektrolit ini adalah rapat arus 0,3–0,4 gr/L dan temperature 30–35°C.

Pada pelapisan dengan larutan sianida maka anoda yang digunakan harus perak dengan kadar kemurnian tinggi sehingga hasil pelapisan dapat optimal sedangkan pada larutan nitrat dapat digunakan anoda fero. Dalam pencampuran elektrolit harus diusahakan secara hati-hati. Sebagai contoh pada jenis larutan nitrat. Pertama larutan perak nitrat pada seperempat bagian air. Dalam tempat yang terpisah larutkan sodium cyanide pada setengah bagian air. Kemudian campurkan larutan perak nitrat dan natrium sianida serta tambahkan natrium karbonat dan natrium hidroksida, kemudian ditambahkan air sesuai keperluan. Bila proses pelapisan berjalan baik maka warna lapisan putih keperakan atau agak kekuningan. Bila warna lapisan kelihatan kusam dan kotor berarti proses pelapisan tidak baik.

Plating perak secara tradisional telah dilakukan menggunakan larutan plating sianida. Meskipun beberapa larutan non sianida telah dikembangkan, karena berbagai kelemahan, larutan sianida masih umum digunakan. Larutan plating mengandung 5,0–40 g/L perak sebagai perak kalium sianida dan 12–120 g/L potasium sianida. Densitas arus sebesar 11–430 A/m².

Elektroplating Timah

Plating timah umumnya dilakukan dengan menggunakan salah satu dari tiga jenis larutan plating (fluoborate stannous, sulfat stannous, atau natrium atau kalium stannate) atau timah halogen. Larutan yang digunakan mengandung 75–110 g/L stannous fluoborate, 30–45 g/L timah, 190–260 g/L asam fluoboric, dan 23–38 g/L asam borat. Densitas arus sebesar 215–270 A/m², dan efisiensi katoda lebih besar dari 95 persen. Jika electroplating dengan larutan yang mengandung 15–45 g/L stannous sulfat, 7,5–22,5 g/L timah stannous, dan 135–210 g/L asam sulfat. Densitas arus sebesar 10–270 A/m², dan efisiensi katoda lebih besar dari 95 persen.

Elektroplating Tin–Nikel

Elektroplating paduan timah–nikel digunakan dalam rekayasa cahaya dan aplikasi elektronik dan digunakan sebagai alternatif untuk penyepuhan krom dekoratif. Larutan timah–nikel fluorida mengandung 49 g/L stannous klorida anhidrat, 300 g/L nikel klorida, dan 56 g/L amonium bifluorida. Densitas arus sebesar 270 A/m². Larutan yang digunakan dapat menggunakan 28 g/L stannous klorida, 31 g/L nikel klorida, dan 190 g/L kalium pirofosfat. Densitas arus yang digunakan adalah 52–150 A/m².

Elektroplating Seng

Logam seng paling banyak digunakan sebagai bahan plating dalam asam klorida, basa nonsianida, dan sianida. Paduan seng–nikel, seng–kobal, dan seng–besi banyak digunakan dalam elektroplating. Larutan yang digunakan mengandung 15–38 g/L seng asam klorida, 6,0–23 g/L seng non sianida, atau 7,5–34 g/L seng sianida. Elektroplating kondisi asam paduan seng–nikel mengandung 120–130 g/L seng klorida dan 110–130 g/L nikel klorida. Elektroplating kondisi basa seng–nikel mengandung 8,0 g/L logam seng dan 1,6 g/L dari logam nikel. Densitas arus untuk larutan asam 5,0–40 A/m² dan 20–100 A/m² untuk larutan basa. Elektroplating kondisi asam paduan seng–kobalt mengandung 30 g/L logam seng dan 1,9–3,8 g/L logam kobalt. Elektroplating kondisi basa paduan seng–kobalt mengandung 6,0–9,0 g/L logam seng dan 0,030–0,050 g/L dari logam kobalt. Densitas arus yang digunakan adalah 1,0–500 A/m² untuk asam dan 20–40 A/m² untuk larutan basa. Elektroplating kondisi asam paduan seng–besi mengandung 200–300 g/L besi sulfat dan 200–300 g/L seng sulfat. Elektroplating kondisi basa paduan seng–besi mengandung 20–25 g/L logam seng dan 0,25–0,50 g/L dari logam besi. Densitas arus sekitar 15–30 A/m².

Kesalahan–kesalahan yang terjadi selama proses pelapisan dapat dijelaskan secara singkat sebagai berikut:

1. Warna hitam atau coklat pada katoda berarti adanya rapat arus yang terlalu tinggi atau proses pengadukan yang tidak baik.
2. Lapisan tidak mau menempel berarti adanya pemisahan perak dari elektrolit dan ini kadang terjadi hanya pada penggunaan anoda fero.

Elektrolit perak tidak boleh disimpan atau ditempatkan pada bak logam/ *stainless steel* tetapi harus pada bahan non logam untuk mencegah pengotoran larutan, demikian juga pengadukan harus dilakukan untuk mencegah “*pitting*” pada hasil lapisan.

2.9 TAHAP AHKIR ELEKTROPLATING DAN LIMBAH

Faktor–faktor yang mempengaruhi kualitas elektroplating adalah kondisi udara, ketebalan lapisan plating dan kondisi akhir bahan tersebut digunakan. Rata–rata ketebalan lapisan hasil elektroplating nikel dan krom berkisar antara 10–15 mikron. Jika pada lapisan tersebut mengalami abrasi mencapai 1 mikron pertahun maka dengan ketebalan rata–rata 12 mikron, maka ketahanan bahan tersebut mencapai 10 tahun. Bahan yang diberi lapisan nikel dan krom akan terbebas dari korosi. Barang–barang yang dihasilkan dalam elektroplating dapat mengalami kerusakan seperti karat, gelembung, dekok, tergores, permukaan kasar, tidak mengkilat, buram, terdapat bintik, berlubang dan mengelupas. Barang–barang yang tidak terlapsi dengan baik, maka dapat diplating setelah melalui proses lebih lanjut yang dinamakan nikel *stripping*. Nikel *stripping* merupakan proses daur ulang (pengembalian) suatu barang setelah mengalami proses elektroplating kembali ke bentuk asal (bentuk mulanya sebelum dilapsi).

Kromium heksavalen, Cr (VI), banyak digunakan oleh industri sebagai bahan pelapis yang mencegah korosi. Logam ini juga banyak digunakan oleh industri pembuatan *stainless steel*, *welding*, elektroplating, dan berbagai proses *coating* lainnya. Logam yang terdapat secara alami di alam ini diketahui memiliki sifat toksik dan bersifat karsinogen bagi manusia. Logam Cr (VI) bersifat toksik dan logam ini merupakan bahan penting dalam industri logam hulu sebagai pengontrol korosi. Logam ini berdampak pada lingkungan dan kesehatan sehingga diperlukan material baru atau bahan lain.

Dalam proses elektroplating akan menghasilkan limbah yang berupa logam krom, biasanya dalam bentuk Cr^{6+} . Cara yang sederhana untuk mengendapkan krom adalah dengan kapur CaCO_3 . Elektroplating menghasilkan limbah cair yang bersifat asam dan merupakan limbah bahan berbahaya dan beracun atau B3 dan penetralannya dapat dilakukan dengan menambahkan natrium hidroksida. Pengolahan limbah elektroplating yang mengandung krom dengan konsentrasi tinggi dapat dilakukan juga dengan elektrodposisi di katoda.

1.10 PEMBUATAN NANOPARTIKEL DENGAN TEKNIK PELAPISAN LOGAM (ELEKTRODEPO-SISI)

Nanopartikel adalah partikel yang memiliki ukuran kurang dari 100 nm (nanometer). Sifat material banyak mengalami perubahan jika material tersebut nanopartikel, karena nanopartikel memiliki luas permukaan lebih besar per berat partikel, hal ini menyebabkan nanopartikel lebih reaktif dibanding dengan molekul lainnya. Nanopartikel banyak digunakan di berbagai bidang. Nanopartikel besi oksida dapat digunakan untuk meningkatkan kejelasan gambar oksida besi dan meningkatkan gambar dari scan *Magnetic Resonance Imaging* (MRI) dari tumor kanker. Nanopartikel dilapsi dengan peptida sehingga dapat mengikat

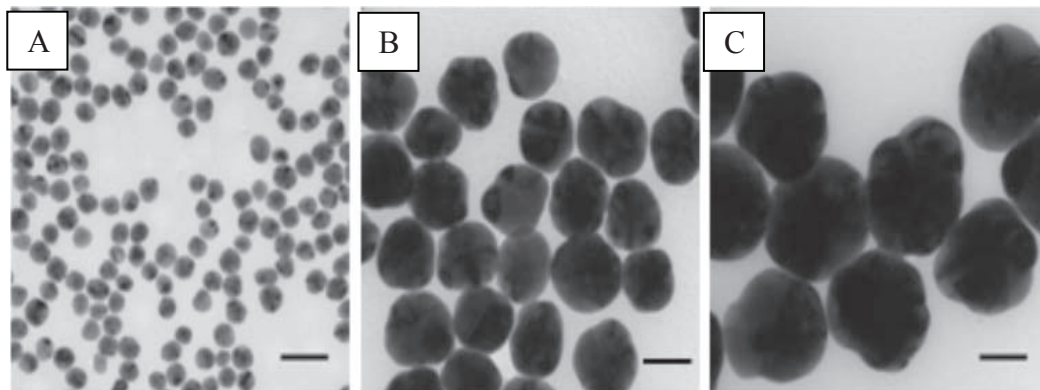
tumor kanker. Nanopartikel yang melekat pada tumor mempunyai sifat magnetik dari oksida besi sehingga meningkatkan kejelasan gambar dari scan MRI. Beberapa aplikasi nanopartikel yaitu:

- a. Lapisan nanopartikel paladium dapat digunakan untuk mendeteksi gas hidrogen. Ketika hidrogen diserap paladium nanopartikel menjadi membengkak, menyebabkan jarak antara nanopartikel menjadi rendah pada lapisan paladium.
- b. *Quantum Dots* yaitu kristal nanopartikel yang mengidentifikasi lokasi sel-sel kanker dalam tubuh.
- c. Menggabungkan nanopartikel emas dengan molekul organik untuk membuat transistor dikenal sebagai NOMFET (*Nano Partikel Memori Transistor Field-Effect Organik*).
- d. Nanopartikel yang memberikan obat kemoterapi langsung ke sel-sel kanker.
- e. Besi nanopartikel digunakan untuk membersihkan polusi karbon tetraklorida dalam air tanah.
- f. Silicon nanopartikel coating anoda litium untuk meningkatkan daya baterai dan mengurangi waktu mengisi ulang.
- g. Emas nanopartikel yang memungkinkan panas dari laser inframerah untuk ditargetkan pada tumor kanker.
- h. Silikat nanopartikel digunakan untuk memberikan penghalang untuk gas (oksigen misalnya), atau uap air dalam film plastik yang digunakan untuk kemasan. Hal ini dapat mengurangi kemungkinan makanan kering.
- i. Seng oksida nanopartikel tersebar dalam pelapis bahan untuk melindungi kayu, plastik dan tekstil dari paparan sinar UV.
- j. Dioksida silikon kristal nanopartikel mengisi kesenjangan antara serat karbon memperkuat raket tenis.
- k. Perak nanopartikel dalam kain yang membunuh bakteri membuat pakaian tahan dari bau.

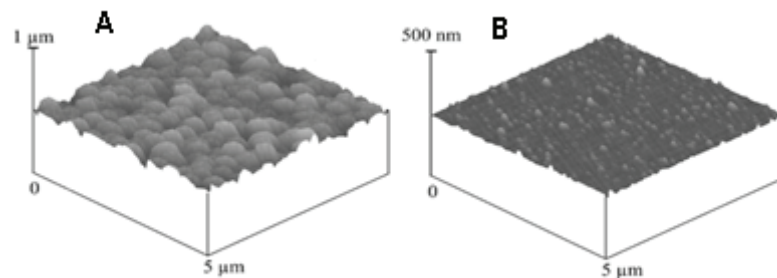
Perak nanopartikel dapat digunakan dalam berbagai teknologi dan dimasukkan ke dalam berbagai macam produk, sehingga konsumen dapat mengambil keuntungan dari sifat yang diinginkan seperti optik, konduktif, dan antibakteri. Perak nanopartikel dapat diaplikasikan sebagai:

1. Keperluan diagnostik yaitu digunakan dalam biosensor dan tes, bahan perak nanopartikel dapat digunakan sebagai tes biologis untuk deteksi kuantitatif.
- b. Antibakteri, dimana perak nanopartikel digabungkan dalam pakaian, alas kaki, cat, pembalut luka, peralatan, kosmetik, dan plastik untuk sifat antibakteri mereka.
- c. Bahan konduktif yaitu digunakan dalam tinta konduktif dan diintegrasikan ke dalam komposit untuk meningkatkan konduktivitas panas dan listrik.
- d. Bahan optical yaitu digunakan untuk efisien panen cahaya dan untuk spektroskopi optik dalam instrument *Metal Enhanced Fluorescence* (MEF) and *Surface Enhanced Raman Scattering* (SERS).

Ukuran bahan sangat menentukan sifat nanopartikelnya. Contoh ukuran dan bentuk permukaan bahan perak nanopartikel dapat dilihat pada Gambar 2.8 dan 2.9.



Gambar 2.8 Transmisi elektron mikroskopi (TEM) nanopartikel perak dengan diameter (A) 20 nm (B) 60 nm dan (C) 100 nm, produksi Aldrich



Gambar 2.9 Perbandingan bentuk permukaan (A) perak film dan (B) perak nanopartikel (Welch & Compton, 2000)

Selain beberapa fungsi di atas, nanopartikel banyak diaplikasikan sebagai katalisis dan elektroanalisis. Nanopartikel mempunyai empat keuntungan sebagai bahan mikroelektroda ketika digunakan untuk elektroanalisis yaitu peningkatan transportasi massal, katalisis, luas permukaan yang tinggi dan efektif serta mudah dilakukan kontrol pada mikro elektroda. Kebanyakan menggunakan logam emas, perak, platinum, besi, nikel dan tembaga serta beberapa contoh logam lainnya seperti iridium, ruthenium, kobal, krom dan paladium. Beberapa modifikasi nanopartikel bimetal (dua logam) dapat menyebabkan katalisis unik melalui pencampuran sifat kedua logam (Welch & Compton, 2000).

Nanopartikel dapat disintesis dengan banyak metode dalam larutan atau dalam fasa gas tetapi diperlukan suatu syarat bahwa partikel yang dihasilkan harus melekat erat pada permukaan. Metode elektrodeposisi dapat digunakan untuk mensintesis bahan nanopartikel karena selektivitas yang tinggi dan efektivitas biaya. Beberapa penerapan teknik elektrodeposisi untuk membuat bahan nanopartikel telah banyak dilakukan penelitian seperti pembuatan emas dan perak nanopartikel melalui kondisi elektrodeposisi untuk mengontrol ukuran dan konsentrasi permukaan. Bandyopadhyay dan Chakravorty (1997) telah membuat tembaga dengan ukuran partikel pada kisaran 3,1–11,4 nm dengan proses elektrodeposisi, menerapkan tegangan yang bervariasi dari 5 sampai 15 V. Beberapa peneliti telah membuat bahan nanopartikel berdasar Ni seperti yang dilakukan oleh Zhou et al. (2010) dan nanopartikel Ag dilakukan oleh Hoi et al. (2010) dan Wang & Zheng (2010).

BAB 3

APLIKASI ELEKTROKIMIA DI INDUSTRI PERTAMBANGAN

Banyak industri skala besar melibatkan reaksi oksidasi dan reduksi untuk memproduksi senyawa organik dan anorganik, terutama untuk memproduksi logam seperti natrium, kalsium, magnesium, emas, titanium dan aluminium. Proses yang terjadi merupakan reaksi nonspontan sehingga memerlukan energi dari eksternal melalui *power supply* dengan arus searah (DC).

Kebanyakan logam-logam berharga dan mempunyai nilai ekonomi tinggi yang ada di alam bersenyawa dengan sulfur membentuk logam sulfida seperti kadmium, kobal, tembaga, timah, molibdenum, nikel, perak, dan seng. Selain itu, logam emas dan platinum merupakan kelompok logam yang terikat dengan sulfat. Ekstraksi logam dari bijihnya menjadi faktor penting untuk memperoleh logam murni. Kebanyakan logam sulfida mempunyai sifat semikonduktor, sehingga memungkinkan reaksi elektrokimia terjadi pada antarmuka padat/larutan. Elektrokimia memainkan peran kunci dalam setiap proses yang terlibat untuk memperoleh logam dari bijih sulfida. Tahap-tahap penting dalam proses pemurnian logam dari bijih yaitu pemisahan dan konsentrasi komponen berharga dari bijih (flotasi), melarutkan kandungan logam berharga dari bijih (ekstraksi metalurgi), pemisahan logam dari larutan (*electrowinning*), dan memurnikan logam (*electrorefining*).

3.1 INDUSTRI BERBASIS AIR LAUT (GARAM)

Natrium klorida tersedia dalam bentuk garam padat, ditambang dari air laut melalui proses penguapan. Selain itu juga tersedia dalam bentuk cairan oleh pertambangan garam. Garam padat memiliki berbagai konsentrasi kotoran yang harus dihilangkan, sehingga sel elektrolitik mempunyai efisiensi arus yang tinggi. Kotoran yang utama adalah kalsium, magnesium, dan sulfat. Kotoran kecil lainnya, yang tidak diinginkan, adalah barium, strontium, mangan, aluminium, silika, besi, vanadium, kromium, molibdenum, titanium dan lain-lain. Cara menghilangkan kotoran adalah air garam ditambah dengan natrium karbonat dan natrium hidroksida untuk mengendapkan kalsium karbonat dan magnesium hidroksida, kemudian disaring dan diumpukan dalam sel elektrolisis.

Elektrolisis air garam dilakukan pada skala besar untuk industri soda klorin dan kaustik (natrium hidroksida). Produk utama dari elektrolisis air garam adalah gas klor, gas hidrogen, dan larutan natrium hidroksida (soda kaustik atau kaustik). Namun, jika elektrolit dipertahankan pada pH 6,5 atau 10, dapat menghasilkan produk

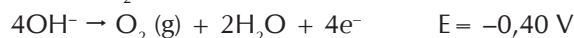
hipoklorit, klorat atau klorin dan kaustik. Bahan-bahan ini adalah bahan dasar untuk memproduksi natrium klorat atau natrium hipoklorit (pemutih). Klorin dan natrium hidroksida merupakan sepuluh bahan kimia yang diproduksi dan bahan utama pembuatan berbagai macam produk yang digunakan dalam kehidupan sehari-hari seperti produk-produk farmasi, deterjen, deodoran, desinfektan, herbisida, pestisida, dan plastik.

Klorin dapat digunakan untuk pemutih tekstil, industri kertas, serat selulosa, pengolahan air minum (kaporit) untuk membunuh penyebab penyakit tipus, pembuatan etilen glikol, pelarut diklorinasi, vinil klorida, sintesis dikloroetana, kloroform dan polivinil klorida (PVC).

Natrium hidroksida merupakan bahan yang banyak digunakan dalam berbagai industri. Aplikasi utamanya adalah dalam reaksi netralisasi asam, pembuatan bahan kimia organik, kontrol pH, dehidroklorinasi, dan sebagai sumber natrium dalam berbagai reaksi kimia. Sebagai contoh, digunakan dalam tahap dehidroklorinasi produksi resin epoksi dan reaksi hidrolisis melibatkan epiklorohidrin dalam pembentukan gliserin yang digunakan dalam industri farmasi, makanan dan minuman. Industri berbasis air laut di Amerika Serikat pada tahun 2006, sekitar 84% dari kapasitas total klorin dunia sekitar 59 juta metrik ton diproduksi secara elektrokimia dengan menggunakan diafragma dan sel-sel membran dan sementara sekitar 13% dibuat menggunakan sel merkuri. Klorin diproduksi dengan elektrolisis natrium klorida (air garam). Natrium klorida dilarutkan dalam air, kemudian terdisosiasi menjadi kation natrium dan anion klorida. Ion-ion klorida dioksidasi pada anoda untuk membentuk gas klor dan molekul air direduksi pada katoda untuk membentuk anion hidroksil dan gas hidrogen. Ion natrium dalam larutan dan ion hidroksil yang dihasilkan di katoda merupakan komponen natrium hidroksida terbentuk selama elektrolisis natrium klorida.

Karena potensial reduksi Na^+ jauh lebih tinggi daripada air, maka Na^+ mengalami dekomposisi pada katoda membentuk Na(s) , dan di anoda menghasilkan gas hidrogen dan OH^- .

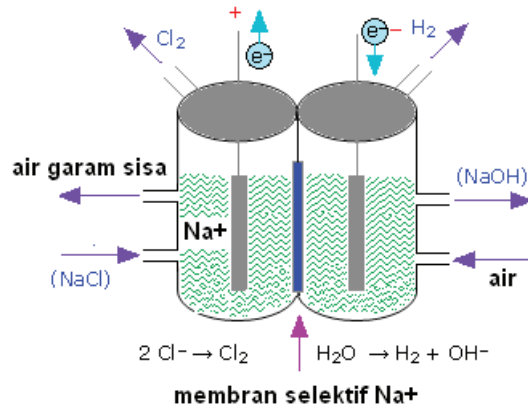
Reaksi di anoda



Reaksi di katoda

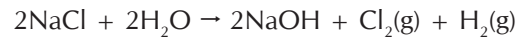


Dilihat dari nilai E maka, dapat diketahui reaksi yang mungkin terjadi. Penguraian air lebih sukar terjadi dibandingkan dengan reduksi Na^+ , sehingga hasil dari elektrolisis air garam adalah produksi gas Cl_2 dan NaOH (kaustik), yang keduanya sangat penting sebagai bahan baku pada industri-industri besar.



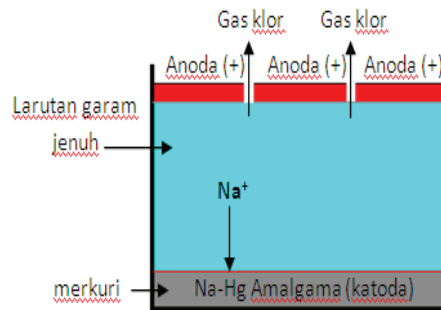
Gambar 3.1 Sel sederhana pengolahan garam dengan elektrolisis

Reaksi keseluruhan proses pengolahan garam dengan elektrolisis adalah:



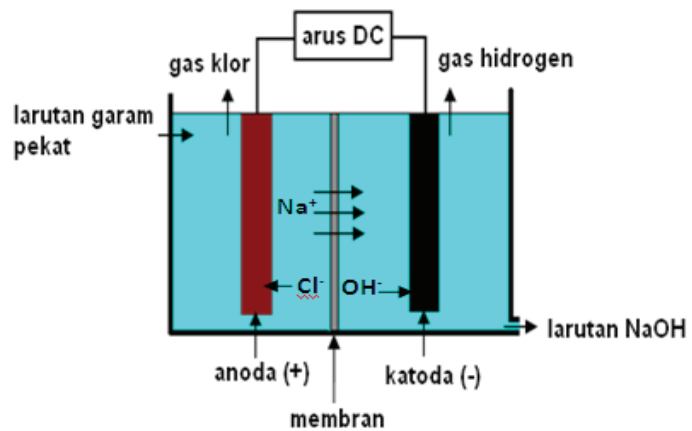
Klorin diproduksi dengan elektrolisis natrium klorida (larutan garam), sering disebut “air garam.” Jadi, ketika natrium klorida dilarutkan dalam air, kation natrium terdisosiasi menjadi klorida dan anion. Ion-ion klorida dioksidasi pada anoda untuk membentuk gas klor dan molekul air direduksi pada katoda untuk membentuk anion hidroksil dan gas hidrogen. Ion natrium dalam larutan dan ion hidroksil yang dihasilkan di katoda merupakan komponen natrium hidroksida terbentuk selama elektrolisis natrium klorida.

Klorin diproduksi dengan menggunakan tiga jenis sel elektrolitik. Perbedaan utama dalam teknologi ini terletak pada cara di mana gas klor dan natrium hidroksida dicegah dari pencampuran satu sama lain untuk memastikan produk murni. Penggunaan sel membran digunakan sebagai membran penukar ion dan sebagai pemisah. Anoda yang digunakan adalah logam titanium dilapisi dengan lapisan oksida, atau anoda berbasis karbon. Katoda biasanya baja, nikel dalam sel membran, dan merkuri dalam sel merkuri.



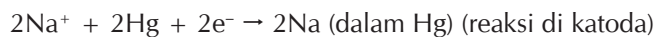
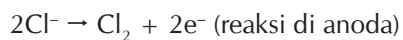
Gambar 3.2 Skema sel elektrolisis dengan sistem amalgama

Sel merkuri terbuat dari baja diisi dengan larutan merkuri sebagai katoda. Anoda logam menggantung di atas, dan merkuri (katoda) dibagian bawah dibuat miring sehingga mudah keluar dari sel. Air garam jenuh masuk dalam sel elektrolisis dan terjadi reaksi di anoda untuk menghasilkan gas klor, yang mengalir dari bagian atas palung dan kemudian keluar. Ion natrium yang dihasilkan bereaksi dengan merkuri untuk membentuk amalgam natrium (paduan merkuri dan natrium), yang mengalir keluar dari kotak akhir untuk sebuah tangki silinder vertikal. Sekitar 0,25% sampai 0,5% amalgam natrium diproduksi dalam sel. Amalgam natrium bereaksi dengan air di dekomposer, kemudian diproses dengan dengan partikel grafit untuk memproduksi NaOH dan gas hidrogen. Gas hidrogen jenuh dengan uap air, keluar dari atas bersama dengan uap merkuri. NaOH kemudian mengalir keluar dari dekomposer dengan kemurnian sebesar 50%. Air garam yang tidak bereaksi mengalir keluar dari kotak reaktor. Beberapa sel dirancang dengan pengeluaran hasil seperti gas klor dan NaOH. Merkuri dari dekomposer dipompa kembali ke sel.



Gambar 3.3 Sel elektrolisis larutan garam dengan sistem membran/sel diafragma

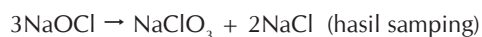
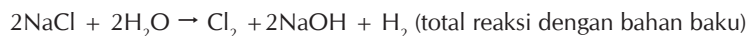
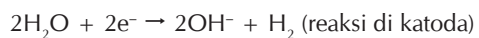
Reaksi redoks dalam sel elektrolisis merkuri yaitu:



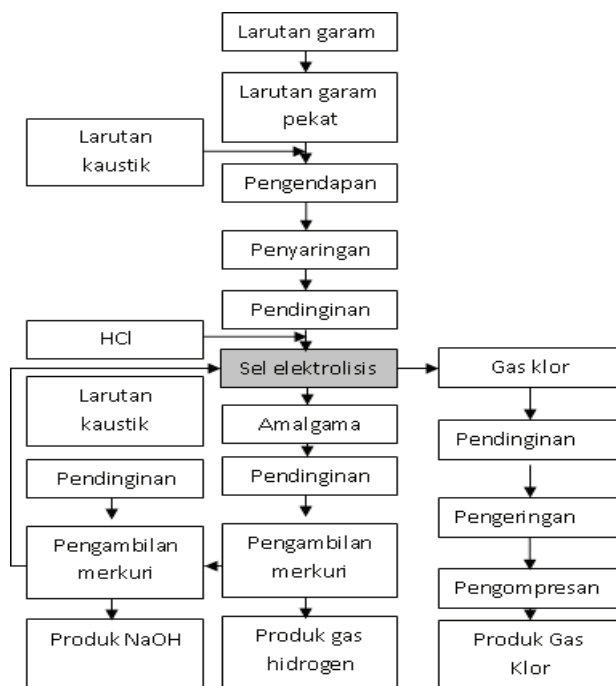
Reaksi penguraian Hg:



Reaksi sel elektrolisis dengan diafragma dan sel membrane yaitu:



Proses pengolahan air laut menjadi produk-produk berharga dengan sistem amalgama dapat dilihat pada bagan berikut:

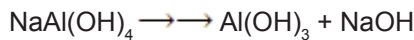
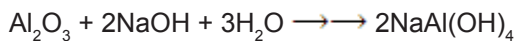
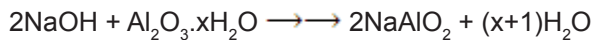


Gambar 3.4 Skema proses sel elektrolisis larutan garam dengan sistem amalgama

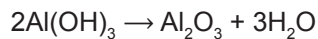
3.2 INDUSTRI ALUMINIUM

Aluminium di alam berada dalam bentuk bijih aluminium yang biasa disebut bauksit. Bauksit adalah aluminium oksida murni. Kotoran yang utama termasuk oksida besi, silikon dioksida dan titanium dioksida. Bauksit sebenarnya mengandung salah satu dari berbagai aluminium oksida terhidrasi sebagai $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Proses pemurnian aluminium dari bijinya yaitu dengan melarutkan bauksit dengan larutan natrium hidroksida. Konsentrasi, suhu dan tekanan yang digunakan tergantung pada sumber bauksit dan apa bentuk aluminium oksida yang dikandungnya. Suhu biasanya dari 140°C sampai 240°C , tekanan bisa sampai sekitar 35 atmosfer. Tekanan tinggi diperlukan untuk menjaga air dalam cairan larutan natrium hidroksida pada suhu di atas 100°C . Semakin tinggi suhu, semakin tinggi tekanan yang dibutuhkan.

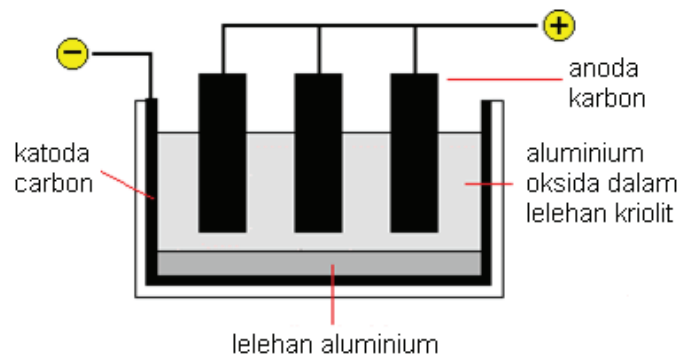
Pada kondisi panas larutan natrium hidroksida bereaksi dengan aluminium oksida membentuk natrium tetrahidroksialuminat.



Dengan larutan natrium hidroksida panas, aluminium oksida bereaksi untuk memberikan larutan natrium tetrahydroxoaluminate. Kotoran dalam bauksit tetap sebagai padatan. Sebagai contoh, oksida logam lain yang hadir cenderung tidak bereaksi dengan larutan natrium hidroksida dan sebagainya tetap tidak berubah. Beberapa silikon dioksida bereaksi, tetapi terus membentuk natrium aluminosilikat yang berupa endapan. Semua padatan dipisahkan dari larutan dengan penyaringan membentuk sebuah lumpur yang berwarna merah. Langkah selanjutnya adalah konversi dari aluminium oksida ke aluminium dengan elektrolisis. Aluminium oksida dibuat dari aluminium hidroksida pada suhu $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$.



Aluminium oksida dielektrolisis dalam larutan kriolit cair, Na_3AlF_6 . Kriolit merupakan bahan yang langka dan mahal, dan kebanyakan sekarang dibuat secara kimia. Meskipun lapisan karbon dari sel diberi label sebagai katoda, katoda efektif terutama aluminium cair yang terbentuk pada bagian bawah sel. Aluminium cair keluar dari sel dari waktu ke waktu, dan oksida aluminium baru ditambahkan di bagian atas. Sel beroperasi pada tegangan rendah sekitar 5–6 volt, tetapi pada arus besar 100.000 amp atau lebih. Efek pemanasan menyebabkan sel elektrolisis bekerja pada suhu sekitar 1000°C .

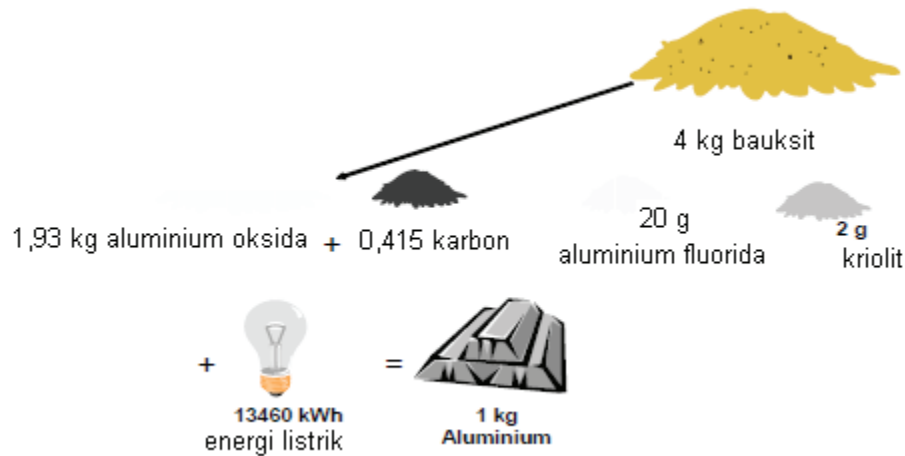
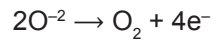


Gambar 4.5 Skema alat pengolahan aluminium

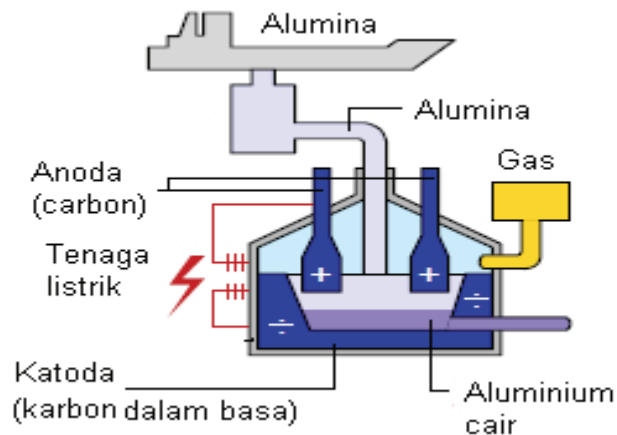
Aluminium dilepaskan di katoda, dengan menerima tiga elektron:



Oksigen diproduksi di anoda dengan reaksi:



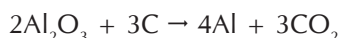
Gambar 4.6 Perbandingan berat bahan dan produk untuk mendapatkan 1 kg aluminium



Gambar 4.7 Skema proses pemurnian aluminium

Aluminium berada dalam batuan dan merupakan unsur logam yang paling melimpah di kerak bumi, tetapi isolasinya sangat sulit dan mahal karena mempunyai $E^\circ = -1,66 \text{ V}$ dengan pasangan redok Al^{3+}/Al . Aluminium tidak dapat dipisahkan dengan elektrolisis larutan berair dari senyawanya, karena itu diperlukan metode elektrolisis yang khusus.

Anoda terbuat dari karbon (campuran pitch dan batubara), dan ini memainkan peran langsung dalam proses; karbon teroksidasi (oleh ion-ion oksida yang tersisa dari reduksi Al^{3+} menjadi CO, dan energi bebas dari reaksi ini membantu mendorong pengurangan aluminium, menurunkan tegangan yang harus diterapkan dan dengan demikian mengurangi konsumsi daya, karena pemurnian aluminium memerlukan listrik yang besar sekitar 5% konsumen terbesar listrik. Sel elektrolisis untuk pengolahan aluminium umumnya dioperasikan pada sekitar 100.000 A.

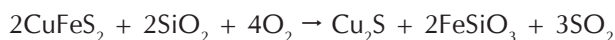


Lebih dari 100 tahun aluminium diekstrak dengan cara elektrolisis. Proses pertama kali ditemukan pada tahun 1825 dengan proses pemanasan dengan kalium–amalgama dengan aluminium klorida, kemudian didestilasi untuk memisahkan merkurnya. Pada tahun 1886 ditemukan proses elektrolisis lelehan garam untuk pemurnian aluminium. Aluminium oksida dilarutkan dalam natrium–aluminium florida pada suhu 1000°C.

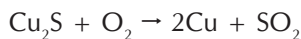
3.3 PEMURNIAN TEMBAGA

Tembaga dapat dihasilkan dalam keadaan murni dengan menggunakan elektrolisis. Dengan elektrolisis didapatkan tembaga dengan kemurnian antara 99,94% sampai 99,96%. Metode yang digunakan untuk mengekstrak bijih tembaga tergantung pada sifat bijih. Bijih sulfida seperti kalkopirit dapat dikonversi menjadi tembaga dengan metode yang berbeda dari silikat, karbonat atau bijih sulfat. Bijih tembaga yang paling umum adalah kalkopirit (juga dikenal sebagai pirit tembaga) dan mirip bijih sulfide. Bijih–bijih tersebut biasanya mengandung tembaga dalam persentase yang rendah sehingga harus dipekatkan, misalnya dengan flotasi buih sebelum pemurnian.

Konsentrat bijih tembaga dipanaskan dengan silikon dioksida (silika) dan udara atau oksigen dalam tungku. Ion tembaga (II) dalam kalkopirit direduksi menjadi tembaga sulfida (yang direduksi lebih lanjut menjadi logam tembaga. Kandungan besi dalam bijih yang terikut akan direduksi menjadi besi (II) silikat. Sebagian besar belerang dalam kalkopirit berubah menjadi gas belerang dioksida yang digunakan untuk membuat asam sulfat melalui Proses Kontak. Reaksi keseluruhan untuk langkah–langkah ini adalah:



Tembaga (I) sulfida yang dihasilkan diubah menjadi tembaga melalui oksidasi dengan oksigen dengan reaksi:



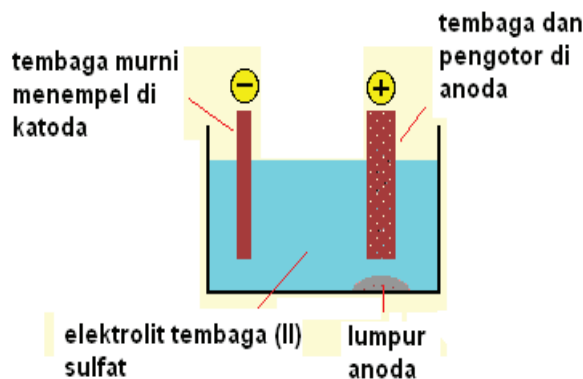
Produk akhir dari proses ini disebut tembaga blister yaitu produk yang berbentuk rapuh dan berpori dengan kemurnian 98–99,5%.

Dalam berbagai rujukan lain, dijelaskan bahwa tembaga dapat diekstraksi dari bijih non–sulfida dengan proses yang berbeda yang melibatkan tiga tahap yang terpisah yaitu:

1. Reaksi dari bijih (selama waktu yang cukup lama dan pada skala besar) dengan asam encer seperti asam sulfat encer untuk menghasilkan larutan tembaga (II) sulfat sangat encer.
2. Ekstraksi larutan tembaga (II) sulfat dengan pelarut yang tidak bercampur dengan air. Ekstraksi menggunakan pelarut organik yang akan mengikat ion tembaga (II) sehingga, terpisah dari larutan encer. Ion tembaga (II) dipisahkan dari pelarut organik melalui reaksi dengan asam sulfat segar dan menghasilkan tembaga (II) sulfat yang mempunyai konsentrasi lebih besar dari sebelumnya.
3. Pemurnian dengan menggunakan elektrolisis. Ion tembaga (II) diendapkan dalam bentuk logam tembaga

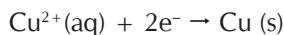
di katoda. Anoda untuk proses ini biasanya menggunakan alloy, tetapi sekarang banyak menggunakan titanium atau stainless steel.

Pemurnian menggunakan elektrolit tembaga (II) sulfat, anoda dari tembaga murni, dan strip tembaga kemurnian tinggi untuk katoda.

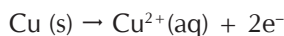


Gambar 3.8 Sel elektrolisis untuk pemurnian tembaga

Reaksi di katoda, ion tembaga (II) diendapkan sebagai tembaga:



Reaksi di anoda, tembaga masuk ke dalam larutan sebagai ion tembaga (II):



Katoda akan semakin besar karena tembaga murni diendapkan dan anoda secara bertahap menghilang. Dalam prakteknya, tidak sesederhana itu karena kotoran banyak yang terlibat. Proses mengendapkan ion logam dari konsentrat di katoda dengan reaksi reduksi dan penggunaan arus dinamakan *electrowinning*.

3.4 INDUSTRI PENGOLAHAN EMAS DAN PERAK

Emas dan perak merupakan logam yang banyak digemari karena mempunyai sifat yang kurang reaktif yaitu tidak mudah teroksidasi di udara bahkan pada suhu panas. Karena itu kedua logam tersebut banyak digunakan sebagai perhiasan, kerajinan, pelistrikan dan industri lainnya. Industri pertambangan emas biasanya bercampur dengan perak. Pertambangan bijih tembaga banyak yang mengandung emas dan perak seperti pertambangan PT Freeport.

Emas di alam biasanya berada dalam bentuk senyawaan sebagai mineral telurida, AuTe_2 dan silvanit, AuAgTe_4 . Sedangkan perak terkandung dalam beberapa jenis mineral pembawa perak seperti Ag_2S (cerargirat), polibatifit $\{(\text{Ag,Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}\}$, pirargirit (Ag_3SbS_3), proustit (Ag_3AsS_3). Mineral emas–perak mempunyai berat jenis yang tinggi yaitu 10–19 kali berat jenis air dan sekurang–kurangnya 5–7 kali berat batuan yang ada di atas tanah. Karena itu endapan emas dan perak umumnya terdapat di sepanjang lembah sungai atau teras–teras sungai. Umumnya mineral perak hanya ditemukan sebagai mineral ikutan dari mineral emas.

Proses penambangan emas dan perak sangat tergantung pada kondisi geologinya. Untuk biji emas dan perak yang berasosiasi dengan batuan lepas seperti pasir seperti dialiran sungai dapat ditambang dengana cara

pendulangan. Endapan bijih emas dan perak yang terdapat di dalam tanah, penambangan dapat dilakukan dengan cara mengupas tanah penutupnya, kemudian bijihnya diambil dan diangkut dengan menggunakan truk ke pabrik pengolahan.

Tahap-tahap pengolahan bijih emas dan perak yaitu:

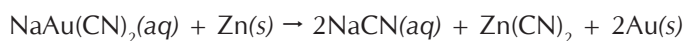
1. Peremukan, penggilingan dan klasifikasi ukuran untuk memudahkan proses ekstraksi. Jika bijih emas-perak berkadar tinggi tidak perlu dilakukan peningkatan kadar. Jika kadar emas dan perak rendah, perlu dilakukan peningkatan kadar dengan proses *gravity* maupun flotasi. Jika biji emas dan perak mengandung sulfida tinggi, maka harus diberikan perlakuan pemanggangan atau biooksidasi sehingga terbebas dari sulfide.
2. Proses ekstraksi menggunakan sianida yang berasal dari NaCN atau KCN untuk bijih emas dengan ukuran yang halus (75–150 μm) dan proses amalgamasi dengan Hg atau air raksa untuk ukuran lebih besar dari 150 μm .

Proses ekstraksi dan pemurnian emas dilakukan melalui beberapa tahap. Bijih emas awalnya dilakukan penggilingan, biasanya dengan sebuah alat yang disebut *ballmill*. Bijih emas dimasukan dalam ballmill sehingga emas terlepas dari tanah. Setelah emas terlepas dari tanah dilanjutkan dengan proses pengayakan. Proses pengayakan didasarkan pada perbedaan massa jenis. Emas yang memiliki massa jenis lebih besar dari tanah berada di bagian bawah, sedangkan tanah berada di bagian atas dapat dibuang.

Hasil pengayakan ditambah air kemudian dialirkan di atas lembaran tembaga yang bagian atasnya telah diberi Hg sebanyak 1–5 g/ton bijih. Aliran air menyebabkan butiran emas dan perak atau logam-logam lain melekat pada raksa sedangkan air, tanah dan kotoran-kotoran yang lain terus mengalir. Campuran emas, perak maupun logam lain dan perak disebut amalgam. Amalgam yang terbentuk dikumpulkan pada saat-saat tertentu untuk proses selanjutnya sedangkan Hg dikembalikan untuk digunakan kembali. Hg ini masih mengandung emas dan perak yang dapat dimurnikan dengan proses sianidasi.

Amalgam yang terbentuk selanjutnya dilakukan proses penyulingan. Proses penyulingan ini bertujuan memisahkan emas, perak atau logam-logam lain dari raksa. Penyulingan ini sangat berbahaya karena Hg bersifat volatil dengan titik didih 37 °C sedangkan amalgam memiliki titik didih yang tinggi, sekitar 1000 °C. Residu yang diperoleh dari penyulingan masih mengandung emas yang dapat dimurnikan dengan proses elektrolisis.

Selain menggunakan merkuri, pemisahan emas dapat menggunakan sianida yang dikenal dengan proses sianidasi. Proses sianidasi dilakukan menggunakan larutan NaCN encer. Bahan yang akan diolah dapat berupa bijih emas yang telah digiling atau Hg dari proses amalgamasi. Proses ini didasarkan pada sifat emas dan perak yang dapat larut dalam garam sianida dengan adanya oksigen. Larutan yang terbentuk kemudian ditambahkan serbuk seng untuk mengendapkan emas dan perak. Proses penambahan seng ini disebut proses Merrill Crowe. Berikut adalah reaksi yang terjadi dari setiap proses:

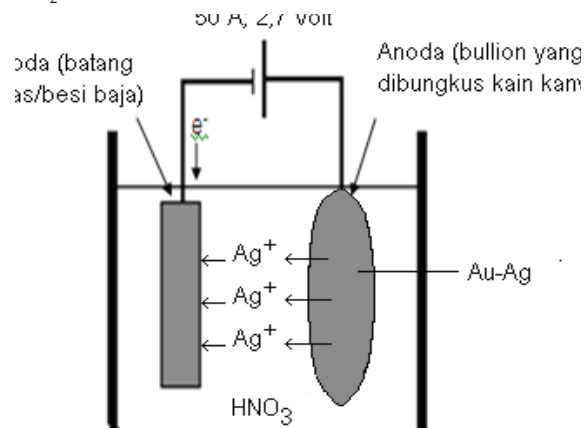
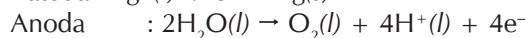
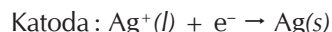


Larutan emas-perak sianida dipisahkan dari partikel-partikel yang tidak larut dengan cara pengendapan lumpur dan filtrasi. Larutan jernih yang kaya emas dan perak selanjutnya diproses dengan cara presipitasi, atau dengan cara penyerapan dengan karbon aktif. Proses presipitasi yaitu penambahan serbuk seng (*Zn dust*) sebanyak kira-kira 20–80 g/ton bijih, sambil dideaerasi untuk menghilangkan udara terlarut, sehingga terbentuk lumpur (*Zn slime*) dan barren solution. Lumpur mengandung emas, perak, seng dan logam berat lainnya,

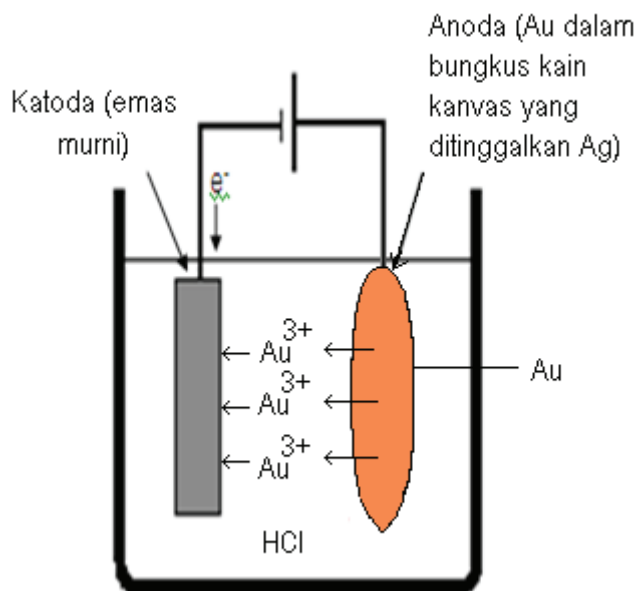
sedangkan barren solution diproses lagi dengan sianida. Lumpur yang diperoleh dicuci dengan asam klorida, agar logam Zn dan logam lainnya terpisah dari Au–Ag membentuk ZnCl_2 , PbCl_2 dan logam lain. Selanjutnya lumpur dikalsinasi pada suhu 700°C , dan dilebur pada suhu 1200°C dengan menambahkan borak dan silica. Hasil peleburan dihasilkan bullion dengan kadar emas sekitar 60% dan perak sekitar 40%.

Proses penjerapan dengan karbon aktif, dengan cara larutan kaya emas dan perak, dialirkan dalam kolom yang mengandung karbon aktif. Ion–ion perak sianida dijerap oleh karbon. Karbon yang telah menangkap ion emas–perak dicuci dengan HCl untuk menghilangkan pengotor menjadi CaCl_2 , ZnCl_2 dan lain–lain. Untuk emas–perak yang terjerap dalam karbon dilakukan stripping pada suhu 100°C dengan menambahkan NaOH atau NaCN. Logam emas–perak kemudian *dielektrowinning*, sedangkan karbon direaktifasi untuk digunakan kembali dalam proses penjerapan. Endapan logam emas dan perak di katoda dicuci dengan HCl untuk menghilangkan Fe sehingga menjadi FeCl_3 . Selanjutnya endapan kaya emas–perak dilebur pada suhu 1200°C dengan menambahkan borak dan silica sehingga didapatkan bullion dengan kadar emas sekitar 60% dan perak sekitar 40%. Proses amalgamasi dengan menggunakan merkuri, harus terhindar dari bahan perusak seperti solar dan minyak pelumas. Kelebihan air raksa dipisahkan dengan cara penyaringan dan diperas sehingga amalgam berada dalam saringan (kain) sedangkan air raksa (merkuri) lolos dalam bak penampung. Air raksa dimurnikan dengan pemanasan dan didinginkan melalui kondensor sehingga didapatkan air raksa yang dapat digunakan kembali.

Emas yang diperoleh melalui proses amalgasi atau sianidasi belum dalam keadaan murni karena masih bercampur dengan logam lain. Umumnya perak, arsen, tembaga dan mungkin logam–logam yang lain yang dapat larut dalam sianida. Untuk memperoleh emas murni umumnya dilakukan dengan proses elektrolisis. Produk yang diperoleh dari proses elektrolisis, emas dan perak masih bersatu sehingga dilakukan elektrolisis berlanjut untuk memisahkan emas dan perak. Pemisahan emas dan perak dapat dilakukan melalui dua tahap. Tahap pertama: campuran emas dan perak (*bullion*) dimasukkan ke dalam kain kanvas. Kain kanvas ini bertindak sebagai pembungkus sekaligus sebagai anoda pada proses elektrolisis. Katoda digunakan perak murni, batang emas atau batang besi baja, sedangkan elektrolitnya digunakan perak nitrat encer yang telah diasamkan dengan asam nitrat. Selama proses elektrolisis berlangsung perak pada anoda akan larut dalam elektrolit dan bergerak menuju katoda. Pada katoda ion Ag^+ direduksi menjadi padatan Ag yang akan melekat pada katoda. Padatan perak yang terbentuk dapat diambil secara periodik, dicuci kemudian dicetak. Perak yang diperoleh dengan cara ini mempunyai kemurnian 99,9%. Kondisi operasi elektrolisis berlangsung pada arus 50 Ampere dan tegangan listrik sekitar 2,7 Volt. Reaksi yang terjadi di ruang katoda dan anoda:



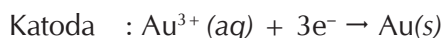
Gambar 3.9 Elektrolisis pemisahan perak dari emas



Gambar 3.10 Elektrolisis pemurnian emas

Dari proses elektrolisis Gambar 3.9, logam emas tidak ikut melarut karena emas menempati urutan paling rendah dalam seri elektrokimia. Emas yang diperoleh dari proses elektrolisis perak di atas (dalam kantong kain kanvas) belum dalam keadaan murni karena masih mengandung sedikit perak, palladium dan platinum. Untuk memperoleh emas murni maka dilakukan elektrolisis berlanjut pada tahap kedua.

Tahap kedua: Elektrolisis pada tahap kedua emas yang diperoleh dari proses elektrolisis perak pada Gambar 3.9, dijadikan sebagai anoda, katoda menggunakan emas murni sedangkan yang bertindak sebagai elektrolit adalah larutan aurik klorida (AuCl_3) yang telah diasamkan dengan asam klorida (Gambar 3.10). Selama proses elektrolisis berlangsung emas dari anoda, larut dalam elektrolit membentuk ion Au^{3+} yang bergerak menuju katoda. Pada katoda ion Au^{3+} direduksi menjadi padatan emas yang akan melekat pada katoda. Emas yang terbentuk diambil secara periodik, dicuci kemudian dicetak. Emas yang diperoleh melalui cara ini mempunyai kemurnian 99,95%. Berikut reaksi yang terjadi di ruang katoda dan anoda:

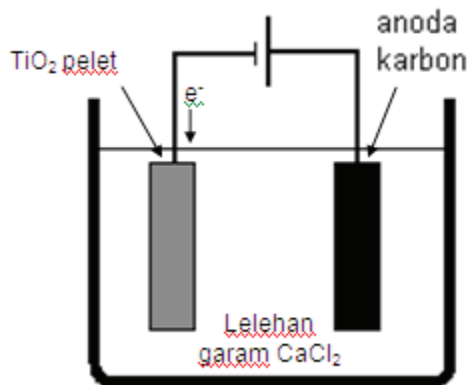


Pada proses elektrolisis perak yang masih terkandung dalam emas ikut larut dalam elektrolit tetapi akan segera bereaksi dengan klorida dari elektrolit membentuk padatan AgCl yang dapat digunakan untuk proses selanjutnya.

3.5 INDUSTRI PENGOLAHAN TITANIUM

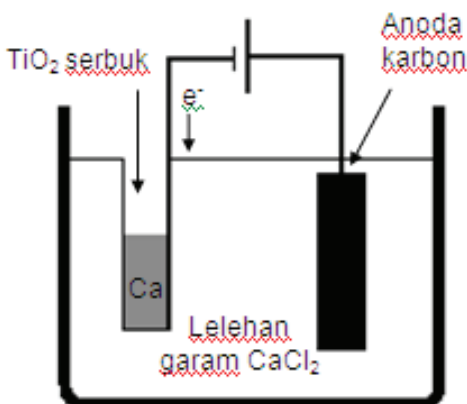
Logam titanium banyak digunakan dalam industri pesawat, automotive, peralatan olah raga dan lain-lain. Pada tahun 2009 diperkirakan kapasitas produksi global untuk titanium spons adalah sekitar 220.000 ton. Titanium diperoleh dari bijih TiO_2 melalui proses reduksi. Teknik reduksi yang terkenal adalah dengan cara Proses Kroll, namun proses ini tidak dapat diterapkan di industri karena tidak efisien.

Masalah utama yang dihadapi dalam beberapa teknik reduksi dalam fase larutan adalah adanya proses lanjutan yaitu reduksi ion titanium multivalen. Masalah ini dihindari dalam proses FFC (*Fray–Farthing–Chen*) di mana titanium selalu tetap dalam fase padat pada katoda. Perkembangan terbaru teknik reduksi yang dikembangkan adalah proses FFC. FFC proses, didasarkan pada reduksi elektrokimia secara langsung bijih TiO_2 menjadi logam titanium dalam cairan garam CaCl_2 .



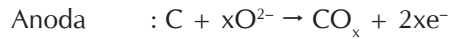
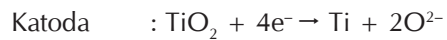
Gambar 3.11 Sel elektrolisis pengolahan titanium dengan FFC proses

TiO_2 dicetak dan diletakkan sebagai elektroda (katoda) direndam dalam garam CaCl_2 cair, sehingga terjadi penghilangan oksigen dari elektroda tersebut. Logam titanium langsung diperoleh dengan teknik elektrokimia ini. Proses FFC, memiliki beberapa kelemahan yaitu terbentuknya kotoran seperti karbon dan besi, yang menumpuk di endapan titanium.

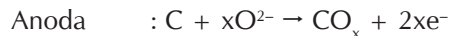


Gambar 3.12 Sel elektrolisis pengolahan titanium dengan proses Ono dan Suzuki (Ono dan Suzuki 2002)

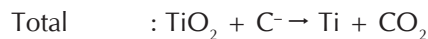
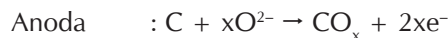
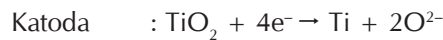
FFC proses



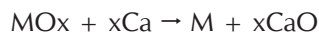
Proses Ono dan Suzuki (2002)



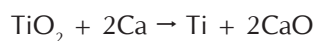
Proses Okabe dan Uda (2002)



FFC Cambridge Proses ini dikembangkan oleh George Z. Chen, Derek J. Fray dan Tom Duit W. antara 1996 dan 1997 di Universitas Cambridge (Nama FFC berasal dari huruf pertama dari nama terakhir mereka). Mereka mereduksi titanium oksida pada foil, serta pelet kecil bubuk titanium dioksida dengan elektrolit garam cair. Teknologi ini telah dikomersialkan dalam bentuk perusahaan yang dikenal sebagai Metalysis, yang berbasis di Sheffield, Inggris. Proses ini terjadi pada suhu antara 900–1100 °C, dengan anoda (karbon) dan katoda (titanium oksida) dalam elektrolit CaCl_2 cair. Katoda kemudian terpolarisasi ke tegangan yang lebih negatif dibandingkan anoda. Ini hanya dicapai dengan menerapkan tegangan antara anoda dan katoda. Ketika terpolarisasi untuk tegangan lebih negatif, oksida melepaskan ion oksigen ke dalam garam CaCl_2 yang ada sebagai CaO . Untuk menekan biaya, ion oksigen yang dilepaskan dari katoda ke garam, dan ion oksigen harus dibebaskan dari garam ke anoda. Hal ini diamati sebagai CO atau CO_2 yang berevolusi pada anoda karbon. Secara teori sebuah anoda inert dapat digunakan untuk menghasilkan oksigen. Ketika tegangan negatif tercapai, katoda akan mulai memproduksi Ca (yang larut dalam CaCl_2). Mekanisme reaksi yang terjadi adalah:



Jika reaksi ini terjadi dengan sendirinya, ini disebut sebagai *reduksi calciothermic* (atau, lebih umum, contoh reduksi metallothermic). Sebagai contoh, jika katoda itu dibuat dari TiO maka reduksi calciothermic akan muncul seperti reaksi berikut:



Sementara reaksi katoda dapat ditulis seperti di atas itu sebagai penghilangan bertahap oksigen dari oksida. Sebagai contoh, telah ditunjukkan bahwa TiO_2 tidak hanya mereduksi Ti , tetapi juga bijih yang lain seperti Ti_3O_5 , Ti_2O_3 dan TiO .

Pengembangan metode FFC telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Produksi serbuk titanium secara langsung dari titanium dioksida melalui reduktor kalsium telah berhasil dilakukan. TiO_2 serbuk dan reduktor alloy Ca dan Ni dalam sel yang mengandung lelehan garam (CaCl_2) pada suhu 1173 K (Abiko et al. 2003).

BAB 4

ELEKTROLISIS UNTUK DEGRADASI LIMBAH ORGANIK

4.1 PENDAHULUAN

Industri tekstil adalah industri yang memerlukan air dan bahan kimia yang cukup besar dalam proses produksinya. Produk-produk bahan kimia yang digunakan sangat berbeda dalam komposisi berasal dari senyawa anorganik seperti polimer dan senyawa organik. Secara umum limbah tekstil berupa larutan yang dikelompokkan berdasarkan nilai COD-nya. Keberadaan zat warna dalam limbah cair tekstil sangat besar dan berwarna tajam. Tergantung zat warna yang digunakan, limbah zat warna akan berubah menjadi zat warna lain dalam beberapa waktu (*Esteves dan Silva 2004*).

Secara umum limbah industri batik dan tekstil sangat sulit untuk degradasi, karena mengandung senyawa-senyawa yang sangat kompleks seperti partikel zat padat yang tidak larut, garam, zat warna dan logam berat. Kasus yang sering terjadi adalah reaksi antara zat warna satu dengan lainnya sehingga kondisi limbah menjadi lebih kompleks (*Chatzisyneon et al. 2006*).

Beberapa industri tekstil dan batik di Indonesia yang terkenal yaitu di kota Solo, Yogyakarta dan Pekalongan. Ditinjau dari proses produksinya, industri tekstil menghasilkan limbah cair dengan volume yang cukup besar. Industri tekstil yang bergerak dalam bidang batik, cap, printing dan sablon sebagian besar masih membuang limbah cair langsung ke lingkungan. Karakteristik limbah cair tersebut adalah berwarna keruh, berbusa, pH tinggi, konsentrasi BOD tinggi, terdapat kandungan lemak alkali, serta terdapat bahan-bahan lain dari zat warna dan kandungan logam di dalamnya. Pencemaran ini diakibatkan oleh limbah cair hasil dari proses pewarnaan industri tekstil, batik, sablon. Indikasi dari pencemaran sungai ditunjukkan dengan perubahan warna air sungai menjadi gelap dan keruh. Limbah logam tersebut mengandung Cr (VI) yang dihasilkan dari aktifitas industri tekstil. Krom yang dihasilkan berasal dari senyawa krom yang digunakan pada proses pencelupan, baik sebagai zat warna (CrCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) maupun sebagai mordan yaitu pengikat zat warna, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, dan PbCrO_4 . Cr (VI) sangat toksik bersifat karsinogenik dan mutagenik serta dapat masuk ke dalam jaringan tanaman, hewan dan manusia.

Adanya kandungan zat warna dan logam-logam Cu, Pb dan Cr dalam sungai-sungai akibat industri tekstil sangat membutuhkan perhatian dan penanganan serius karena sungai-sungai tersebut digunakan untuk sarana irigasi sawah dan logam-logam tersebut termasuk jenis limbah B3 (bahan berbahaya dan beracun). Untuk itu perlu adanya sistem pengolahan limbah industri tekstil sebelum dibuang ke lingkungan. Permasalahan

yang timbul adalah pengolahan limbah memerlukan biaya yang cukup tinggi dan sangat mempengaruhi biaya produksi industri tekstil, sehingga diperlukan sistem pengolahan air limbah yang murah.

Tujuan dari pengolahan limbah cair industri tekstil adalah mengurangi polutan organik, anorganik, padatan tersuspensi, warna dan logam berat sebelum dibuang ke badan air. Jika limbah pabrik mengandung zat warna maka aliran limbah dari proses pencelupan harus dipisahkan dan diolah tersendiri. Limbah hasil pencelupan dapat diolah dengan efektif untuk menghilangkan logam dan warna. Pada limbah hasil pencelupan dapat diolah menggunakan flokulasi kimia, koagulasi, dan penjernihan (tawas, garam ferri, atau polielektrolit). Limbah dari pengolahan kimia dapat dicampur dengan semua aliran limbah yang lain untuk dilanjutkan ke pengolahan biologi.

Berbagai perlakuan baik secara fisika, kimia maupun gabungan antara keduanya telah lama digunakan untuk menghilangkan logam berat dari limbah industri. Pengolahan limbah secara biologi menggunakan aktifitas mikroorganisme yang mempunyai efek samping lebih kecil, melalui proses biodegradasi. Salah satu metode pengolahan limbah secara biologi adalah dengan pengolahan limbah yang berbasis bioteknologi. Pengolahan limbah dengan biologi lebih efisien, ekonomis, dan ramah lingkungan. Pengolahan limbah secara biologis dapat dibagi menjadi 3 macam yaitu:

Secara aerobik yaitu istilah aerobik yang digunakan dalam proses penanganan biologis berarti proses yang memerlukan oksigen terlarut. Oksidasi bahan organik menggunakan molekul oksigen sebagai aseptor elektron. Elektron akhir adalah proses utama yang menghasilkan energi kimia untuk mikroba dalam proses ini. Mikroba yang menggunakan oksigen sebagai akseptor elektron akhir adalah mikroba aerobik.

Secara anaerobik yaitu sebagian mikroba fungsi tanpa adanya oksigen terlarut dalam sistem. Mikroba anaerob tertentu tidak dapat hidup bila terdapat oksigen terlarut dan merupakan obligat anaerob. Contoh mikroba ini adalah bakteri metana yang umum ditemukan dalam digester anaerobik dan lagun anaerobik. Anaerob memperoleh energinya dari oksidasi bahan organik kompleks tanpa menggunakan oksigen terlarut tetapi menggunakan senyawa-senyawa lain sebagai pengoksidasi. Senyawa pengoksidasi selain oksigen yang dapat digunakan oleh mikroba termasuk karbon dioksida, senyawa organik yang teroksidasi sebagian, sulfat dan nitrat. Proses dimana bahan organik dipecah tanpa adanya oksigen sering disebut fermentasi. Kelemahannya adalah prosesnya lama, menghasilkan bau busuk dan bakterinya sangat peka terhadap bahan toksik.

Secara fakultatif yaitu hanya beberapa organisme adalah obligat aerob atau anaerob. Sejumlah besar mikroba dapat hidup baik dengan atau tanpa oksigen. Organisme yang berfungsi di bawah kondisi aerobik dan anaerobik adalah organisme fakultatif. Jika tidak ada oksigen dalam lingkungannya mereka mampu memperoleh energi dari degradasi bahan organik dengan mekanisme non aerobik, tetapi bila terdapat oksigen terlarut, mereka akan memecah bahan organik lebih sempurna. Organisme dapat memperoleh energi lebih banyak dengan oksidasi aerobik daripada oksidasi anaerobik.

Penanggulangan pencemaran akibat limbah tekstil dapat dilakukan secara terpadu, antara bidang fisika, kimia dan biologi. Suatu metode alternatif pengolahan limbah industri yang dianggap lebih menguntungkan dan semakin banyak digunakan adalah proses pengolahan limbah dengan menggunakan elektrolisis. Senyawa-senyawa zat warna yang biasa digunakan dalam industri batik seperti ditunjukkan dalam Tabel 4.1 di bawah ini:

Tabel 4.1 Senyawa-senyawa zat warna yang biasa digunakan dalam industri batik dan tekstil

No.	Komponen
1.	Remazol Black B
2.	Remazol Red RB
3.	Remazol Golden Yellow RNL
4.	Cibacron Black WNN

5.	Cibacron Red FN–R
6.	Cibacron Blue FN–G
7.	Drimaren Red K–8B
8.	Drimaren Scarlet K–2G
9.	Drimaren Yellow K–2R
10.	Drimaren Orange X–3LR
11.	Drimaren Blue X–3LR
12.	Drimaren Violet K–2RL
13.	Drimaren Red K–4BL
14.	Drimaren Blue K–2RL

Batik selain menjadi produk budaya dan identitas bangsa, juga menjadi bagian dari kegiatan ekonomi. Banyak masyarakat yang menggantungkan hidupnya dari batik. Batik kini mengalami pertumbuhan yang pesat pada bidang perekonomian, terutama industri tekstil baik berskala besar, menengah dan kecil, maupun industri rumah tangga. Namun di sisi lain, perkembangan itu berdampak pada pencemaran lingkungan. Industri batik banyak yang membuang limbahnya ke sungai sehingga memberikan dampak tercemarnya lingkungan air sungai dan perubahan peruntukan badan sungai. Hal itu sangat berpengaruh terhadap kehidupan masyarakat, khususnya yang berdomisili di sekitar aliran sungai pada saat ini dan masa mendatang. Untuk mengatasinya, diperlukan cara pengolahan limbah sebelum dibuang ke media umum/sungai sehingga tidak melampaui ambang batas yang ditetapkan sesuai dengan baku mutu limbah cair.

Mahalnya harga pengelolaan unit pengolahan limbah, mengakibatkan para pengusaha batik *home industry* melakukan pembuangan limbah batik ke sungai. Dampaknya, air sungai menjadi berwarna–warni dan berbau, terutama pada musim kemarau. Akibatnya, ekosistem sungai terganggu, mengingat limbah batik itu menggunakan zat kimia, terutama dalam proses pewarnaan. Beberapa kasus banyak industri batik yang ditutup karena mendapatkan protes dari masyarakat. Hal ini akan berdampak pada prospek batik dan perekonomian masyarakat. Karena itu, pengolahan limbah batik yang mudah, murah dan cepat sangat diperlukan.

Banyak penelitian yang sudah dilakukan untuk mengolah limbah batik diantaranya pengolahan secara alami dengan rawa buatan, cara kimia dengan bahan oksidator, aerasi, koagulasi menggunakan aluminium, cara biologi, absorpsi dengan menggunakan arang aktif dan zeolit serta cara fisik yaitu dengan menggunakan aerasi atau kontak dengan udara. Semua cara di atas umumnya tidak efisien, bahkan menimbulkan limbah baru yang berasal dari bahan–bahan oksidator bekas digunakan. Selain itu beberapa pertimbangan, terutama pada biaya operasional, pemeliharaan, dan pengoperasian beberapa metode pengolahan limbah tidak dapat diterapkan oleh pengusaha batik.

Beberapa peneliti mengusulkan pengolahan limbah batik dengan menggunakan cara elektrolisis. Cara ini lebih hemat dan tidak menghasilkan bahan–bahan pencemar baru. Cara elektrolisis tidak menggunakan bahan–bahan kimia, katalis dan suhu tinggi, karena elektroda yang digunakan dapat berfungsi sebagai katalis dan tempat oksidasi. Cara elektrolisis hanya memerlukan arus atau potensial dalam jumlah yang kecil.

Batik memerlukan bahan–bahan kimia baik alami maupun non alami serta air dalam jumlah yang sangat besar dalam proses pewarnaan. Setelah proses pewarnaan selesai, akan dihasilkan limbah cair yang berwarna keruh dan pekat. Biasanya warna air limbah tergantung pada zat warna yang digunakan. Limbah air yang berwarna–warni ini yang menyebabkan masalah terhadap lingkungan.

Pemerintah telah menetapkan peraturan kepada industri batik, untuk mengolah limbah batik sebelum dibuang ke lingkungan. Pemerintah telah menetapkan baku mutu limbah batik. Beberapa industri batik skala besar biasanya telah mempunyai tempat pengolahan limbah. Namun masih banyak industri batik, terutama skala kecil tidak mempunyai tempat pengolahan limbah. Berbagai alasan yang sering dikemukakan adalah

mahalnya biaya pengolahan limbah batik, tidak menguasai teknologi pengolahan limbah dan kepedulian terhadap lingkungan yang rendah.

Beberapa peneliti telah melakukan penelitian untuk mengolah limbah batik. Metode yang banyak digunakan adalah dengan proses kimia. Pengolahan limbah batik dengan proses kimia yaitu menggunakan bahan kimia seperti H_2O_2 , Al, arang aktif, zeolit dan ozon. Proses pengolahan limbah batik menggunakan cara biologi yaitu menggunakan bantuan mikroba. Proses pengolahan limbah dengan menggunakan cara fisik yaitu menggunakan baling-baling untuk memutar limbah sehingga terjadi kontak dengan udara dan terjadi proses degradasi.

Proses pengolahan limbah batik umumnya memiliki kelemahan yaitu memerlukan bahan kimia yang mahal, memerlukan proses pemisahan bahan kimia dengan air limbah serta menghasilkan limbah baru yang berasal dari sisa bahan kimia yang telah digunakan. Proses kimia tidak ramah terhadap lingkungan. Proses biologi memerlukan teknologi yang sangat rumit dan proses ini tidak tahan terhadap konsentrasi zat warna dalam limbah sangat pekat, karena mikroba akan keracunan. Kelemahan cara fisik memerlukan biaya yang mahal untuk prosesnya.

Cara elektrolisis sangat sesuai untuk mengolah limbah batik yang banyak mengandung zat warna organik, karena degradasi di anoda akan mudah terjadi. Cara elektrolisis tidak memerlukan bahan-bahan kimia tambahan, tidak memerlukan proses pemisahan karena katalis bersifat heterogen dan cara penggunaan yang mudah. Hasil akhir proses elektrolisis adalah air dan gas karbon dioksida. Cara elektrolisis tidak memerlukan katalis karena anoda dapat bersifat sebagai katalis dan tempat degradasi. Dengan didapatkan cara pengolahan yang tepat dan murah, pihak industri di samping merasa tidak dirugikan, juga limbah yang dikeluarkan sudah memenuhi baku mutu lingkungan.

Elektroda kerja atau anoda memegang peranan yang sangat penting dalam proses elektrolisis limbah batik. Pemilihan elektroda kerja yaitu *stainless steel* didasarkan kepada alloy yang terdiri dari tiga logam yaitu Cr, Ni dan Mg. Penggunaan tiga logam lebih baik dibandingkan dengan satu logam. Hal ini disebabkan karena akan terjadi *synergistic effect* diantara ketiga logam. Elektroda tunggal (satu logam) hanya memiliki satu tempat aktif, sedangkan elektroda yang mengandung dua logam atau lebih dalam satu elektroda memiliki dua atau lebih tempat aktif yang berperan sebagai katalis elektrokimia. Desain elektroda yang dibuat dari dua logam dalam satu elektroda akan menyebabkan *synergistic effect*.

4.2 ZAT WARNA DALAM PROSES PEMBUATAN BATIK

Secara umum proses pembuatan batik melalui 3 tahap yaitu pewarnaan, pemberian malam (lilin) pada kain dan pelepasan lilin dari kain. Kain putih yang akan dibatik dapat diberi warna dasar sesuai selera atau tetap berwarna putih sebelum kemudian di beri malam. Proses pemberian malam ini dapat menggunakan proses batik tulis dengan canting tangan atau dengan proses cap. Pada bagian kain yang diberi malam, maka pada proses pewarnaan pada batik tidak dapat masuk karena tertutup oleh malam (*wax resist*). Setelah diberi malam, batik dicelup dengan warna. Proses pewarnaan ini dapat dilakukan beberapa kali sesuai keinginan dan beberapa warna yang diinginkan. Gambar proses ditunjukkan pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Salah satu contoh proses pewarnaan pada industri batik

Jika proses pewarnaan dan pemberian malam selesai maka malam dilunturkan dengan proses pemanasan. Batik yang telah jadi direbus hingga malam menjadi leleh dan terlepas dari air. Proses perebusan ini dilakukan dua kali, yang terakhir dengan larutan soda ash untuk mematikan warna yang menempel pada batik, dan menghindari kelunturan. Setelah perebusan selesai, batik direndam air dingin dan dijemur.

4.2.1 LIMBAH BATIK DAN TEKSTIL

Limbah utama dalam industri batik dan tekstil dapat dilihat dari beberapa parameter yaitu padatan tersuspensi, *chemical oxygen demand* (COD), suhu, warna, keasaman dan senyawa terlarut (*Dae-Hee et al. 1999*). Menurut *Al-kdasi (2004)* parameter limbah industri tekstil ditunjukkan dalam Tabel 4.2.

Al-kdasi (2004) mengatakan, beberapa zat warna yang sering digunakan dalam industri tekstil adalah remazol black B, remazol red AB dan remazol golden yellow RNL. Beberapa senyawa tersebut merupakan golongan azo. Contoh limbah industri batik berbagai warna dapat dilihat pada Gambar 4.2. Sedangkan contoh struktur senyawa zat warna ditunjukkan pada Gambar 4.3.

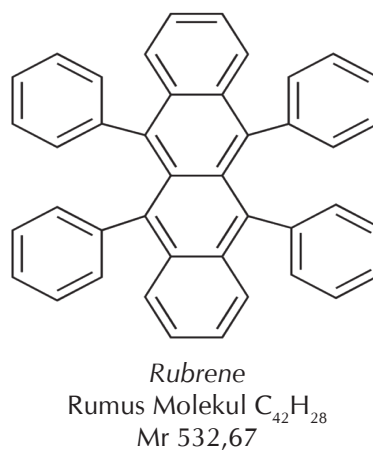
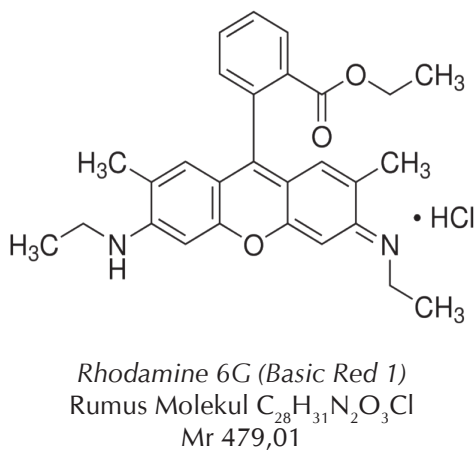
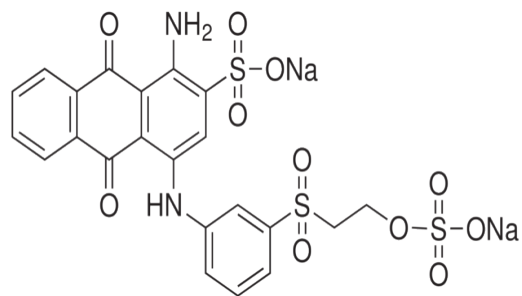
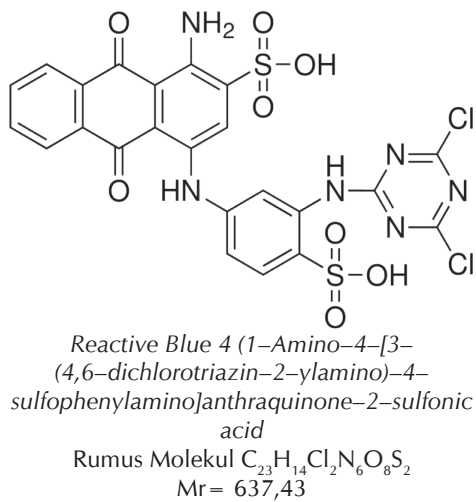
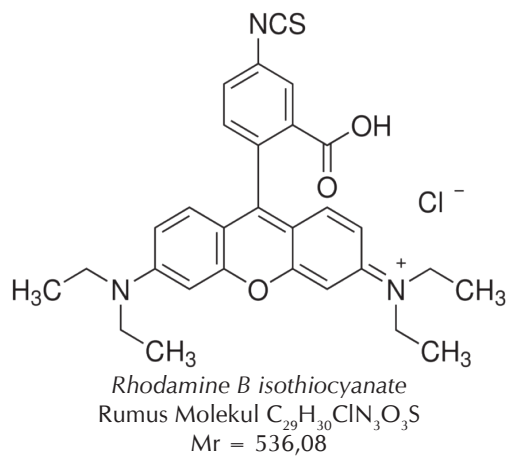
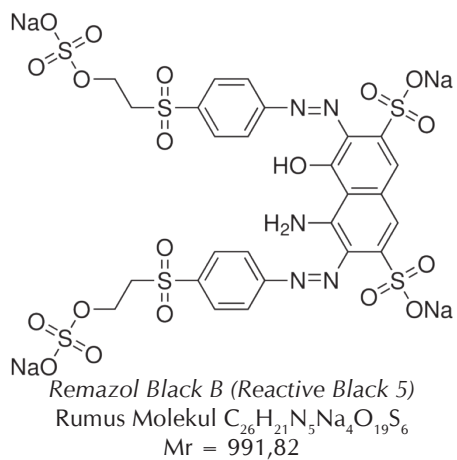
Tabel 4.2. Komposisi dan karakterisasi limbah industri tekstil

Parameters	Nilai
pH	7,0–9,0
BOD (mg/L)	80–6.000
COD (mg/L)	150–12.000
TSS (mg/L)	15–8.000
TDS (mg/L)	2,900–3.100
Klorida (mg/L)	1000–1600
Total Kjeldahl Nitrogen (mg/L)	70–80
Warna (Pt–Co)	50–2.500

Sumber: *Al-kdasi (2004)*



Gambar 4.2 Limbah batik berbagai warna dari industri batik



Gambar 4.3 Struktur senyawa zat warna yang sering digunakan dalam industri tekstil dan batik

Limbah batik merupakan limbah yang dihasilkan dalam proses pengkanjian, proses penghilangan kanji, penggelantangan, pemasakan, merserisasi, pewarnaan, pencetakan dan proses penyempurnaan. Proses penyempurnaan kapas menghasilkan limbah yang lebih banyak dan lebih kuat daripada limbah dari proses penyempurnaan bahan sistesis.

Gabungan air limbah pabrik batik di Indonesia rata-rata mengandung 750 mg/L padatan tersuspensi dan 500 mg/L BOD. Perbandingan COD:BOD adalah dalam kisaran 1,5:1 sampai 3:1. Pabrik serat alam menghasilkan beban yang lebih besar. Beban tiap ton produk lebih besar untuk operasi kecil dibandingkan dengan operasi modern yang besar, berkisar dari 25 kg BOD/ton produk sampai 100 kg BOD/ton.

Di balik semua keindahan batik yang penuh variasi warna, tersimpan satu masalah yang cukup membahayakan bagi lingkungan, yaitu limbah. Karena hampir semua produsen batik masih memakai cara tradisional dalam pembuatan batik, maka rata-rata mereka jarang sekali ada yang memperhatikan limbah buangan sisa pencelupan dan didapat mencemari lingkungan, karena kebanyakan hanya dibuang ke saluran air yang akhirnya bermuara di sungai.

4.2.2 PROSES PEMBUATAN TEKSTIL

Serat buatan dan serat alam (kapas) diubah menjadi tekstil dengan menggunakan serangkaian proses. Serat kapas dibersihkan sebelum disatukan menjadi benang. Pemintalan mengubah serat menjadi benang. Sebelum proses penenunan atau perajutan, benang buatan maupun kapas dikanji agar serat menjadi kuat dan kaku. Zat kanji yang lazim digunakan adalah pati, perekat gelatin, getah, polivinil alkohol (PVA) dan karboksimetil selulosa (CMC). Penenunan, perajutan, pengikatan dan laminasi merupakan proses kering (Setyaningsing 2007).

Sesudah penenunan serat dihilangkan kanjinya dengan asam (untuk pati) atau hanya air (untuk PVA atau CMC). Penghilangan kanji pada kapas dapat memakai enzim. Sering pada waktu yang sama dengan pengkanjian, digunakan pengikisan (pemasakan) dengan larutan alkali panas untuk menghilangkan kotoran dari kain kapas. Kapas direndam dalam natrium hidroksida, dilanjutkan pembilasan dengan air atau asam untuk meningkatkan kekuatannya.

Penggelantangan dengan natrium hipoklorit, peroksida atau asam perasetat dan asam borat akan memutihkan kain yang dipersiapkan untuk pewarnaan. Kapas memerlukan pengelantangan yang lebih ekstensif daripada kain buatan (seperti pendidihan dengan soda abu dan peroksida). Pewarnaan serat, benang dan kain dapat dilakukan dalam tong atau dengan memakai proses kontinyu, tetapi kebanyakan pewarnaan tekstil sesudah ditenun. Di Indonesia denim biru (kapas) dicat dengan zat warna. Kain dibilas diantara kegiatan pemberian warna. Pencetakan memberikan warna dengan pola tertentu pada kain diatas rol atau kasa.

Larutan penghilang kanji biasanya langsung dibuang dan ini mengandung zat kimia pengkanji dan penghilang kanji pati, PVA, CMC, enzim, asam. Penghilangan kanji biasanya memberikan BOD paling banyak dibanding dengan proses-proses lain. Pemasakan dan merserisasi kapas serta pemucatan semua kain adalah sumber limbah cair yang penting, yang menghasilkan asam, basa, COD, BOD, padatan tersuspensi dan zat-zat kimia. Proses-proses ini menghasilkan limbah cair dengan volume besar, pH yang sangat bervariasi dan beban pencemaran yang tergantung pada proses dan zat kimia yang digunakan. Pewarnaan dan pembilasan menghasilkan air limbah yang berwarna dengan COD tinggi dan bahan-bahan lain dari zat warna yang dipakai, seperti fenol dan logam. Di Indonesia zat warna berdasar logam (krom) tidak banyak dipakai. Proses pencetakan menghasilkan limbah yang lebih sedikit daripada pewarnaan. Jenis-jenis kandungan limbah industri batik adalah:

1. Logam berat terutama As, Cd, Cr, Pb, Cu, Zn.

2. Hidrokarbon terhalogenasi (dari proses *dressing* dan *finishing*)
3. Pigmen, zat warna dan pelarut organik
4. Tensioactive (*surfactant*)

Zat pewarna yang sedang dipakai akan menentukan sifat dan kadar limbah proses pewarnaan. Pewarna dengan dasar pelarut harus diganti pewarna dengan dasar air untuk mengurangi banyaknya fenol dalam limbah. Bila digunakan pewarna yang mengandung logam seperti krom, mungkin diperlukan reduksi kimia dan pengendapan dalam pengolahan limbahnya. Proses penghilangan logam menghasilkan lumpur yang sukar diolah dan sukar dibuang. Pewarnaan dengan permukaan kain yang terbuka dapat mengurangi jumlah kehilangan pewarna yang tidak berarti (**Tzitzitzi et al. 1994**).

Pengolahan limbah cair dilakukan apabila limbah pabrik mengandung zat warna, maka aliran limbah dari proses pencelupan harus dipisahkan dan diolah tersendiri. Limbah operasi pencelupan dapat diolah dengan efektif untuk menghilangkan logam dan warna, jika menggunakan flokulasi kimia, koagulasi dan penjernihan (dengan tawas, garam feri atau poli-elektrolit). Limbah dari pengolahan kimia dapat dicampur dengan semua aliran limbah yang lain untuk dilanjutkan ke pengolahan biologi. Jika pabrik menggunakan pewarnaan secara terbatas dan menggunakan pewarna tanpa krom atau logam lain, maka gabungan limbah sering diolah dengan pengolahan biologi saja, sesudah penetralan dan ekualisasi. Cara-cara biologi yang telah terbukti efektif ialah laguna aerob, parit oksidasi dan lumpur aktif. Sistem dengan laju alir rendah dan penggunaan energi yang rendah lebih disukai karena biaya operasi dan pemeliharaan lebih rendah. Kolom percik adalah cara yang murah akan tetapi efisiensi untuk menghilangkan BOD dan COD sangat rendah, diperlukan lagi pengolahan kimia atau pengolahan fisik untuk memperbaiki daya kerjanya.

4.3 ELEKTROLISIS SENYAWA ORGANIK

Elektrolisis ialah satu bidang elektrokimia yang mengkaji perpindahan elektron di permukaan elektroda. Teknik ini ramah lingkungan sehingga dikenal sebagai satu teknik teknologi hijau masa depan. Teknik elektrokimia merupakan teknologi kimia yang paling inovatif. Teknik elektrolisis merupakan teknik dengan biaya yang rendah dan menghasilkan bahan dengan kemurnian tinggi. Teknik elektrokimia ialah teknik yang menggunakan elektroda sebagai katalis heterogen.

Bagian terpenting dalam teknik elektrolisis ialah elektroda. Elektroda yang baik harus mempunyai sifat-sifat seperti kestabilan, konduktivitas dan elektrokatalis yang baik. Anoda yang digunakan untuk oksidasi harus memiliki sifat kestabilan dalam larutan limbah yang dielektrolisis, mudah dihasilkan serta murah harganya.

Teknik elektrolisis tidak memerlukan bahan pengoksida dan juga katalis, kerana elektroda (kutub positif) dapat berfungsi sebagai tempat oksidasi dan pada waktu yang sama dapat berfungsi sebagai katalis. Hal ini menurut pendapat **Conway dan Monzota (1986)** menyatakan bahwa senyawa organik banyak yang mengalami reaksi di permukaan elektroda bahan padat. Logam dan oksidanya mempunyai sifat alami sebagai katalis aktif, sehingga reaksi organik elektrokimia berlangsung lebih efisien dan elektroda juga berfungsi sebagai tempat oksidasi. Dari uraian di atas disimpulkan bahwa pada waktu yang sama di permukaan elektroda terjadi peristiwa oksidasi dan katalisis sehingga dapat meningkatkan kecekapan reaksi. Menurut teori termodinamika *reversible* kemungkinan adanya penggabungan oksidasi dan katalisis di permukaan elektroda sangat mungkin terjadi.

Semua reaksi elektrokimia melibatkan katalis, karena dalam reaksi elektrokimia mengandung elektroda yang digunakan sebagai tempat pertukaran elektron iaitu katalis heterogen. Elektroda memainkan peranan sebagai katalis atau lebih tepat menggunakan istilah katalis elektrokimia, kerana katalisis ialah reaksi perpindahan elektron. **Kyriacou (1981)** menamakan peristiwa katalisis dalam elektrokimia dengan elektrokatalis.

Secara umum, semua elektroda ialah katalis dan semua reaksi elektrokimia melibatkan katalis heterogen, yang dipengaruhi oleh medan listrik. Elektroda ialah katalis yang berguna untuk memindahkan elektron, sehingga disebut katalis elektrokimia (*electrocatalyst*) dan peristiwanya ialah elektrokatalisis (*electrocatalysis*) (**Kyriacou 1981**). Pengolahan limbah industri batik atau yang lebih umum limbah industri tekstil telah banyak dilakukan penelitian. Beberapa teknik yang selama ini digunakan dapat ditunjukkan dalam Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Perbandingan beberapa metode untuk mengolah limbah tekstil

Metode pengolahan limbah tekstil	Cara kerja	Efektifitas
Cara Biologi	Lumpur yang diaktivasi dengan bantuan aerasi	Penurunan BOD
Pengendapan Kimia	Penambahan bahan pengendap: Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} dengan pengaturan pH.	Penurunan logam berat, TSS, COD dan BOD
Karbon yang diaktivasi	Penjerapan dengan karbon	COD, BOD dan warna
Ultrafiltrasi	Penyaringan dengan menggunakan membrane polimer	COD, BOD dan warna
Oksidasi dengan Ozon	Proses oksidasi limbah dengan ozon	COD, BOD dan warna

Sumber: **Demmin dan Uhrich (1988)**

Teknik pengolahan limbah yang banyak digunakan adalah dengan proses kimia dan fisika, hal ini karena tujuan utama dari pengolahan limbah batik adalah penghilangan warna dan menetralkan limbah batik sehingga sesuai dengan ambang batas yang dipersyaratkan. Koagulan yang digunakan adalah $FeSO_4$ dan $Ca(OH)_2$. Untuk mendapatkan pengolahan limbah dengan cara paling tepat, dilakukan rangkaian percobaan pengolahan limbah yaitu koagulasi/flokulasi–sedimentasi, koagulasi flotasi, koagulasi/flokulasi sedimentasi–adsorpsi dan proses adsorpsi.

Metode oksidasi dengan menggunakan bahan–bahan pengoksida dengan teknik *advanced oxidation processes* (AOPS) telah dikembangkan dengan menggunakan radikal bebas hidroksi. AOPS proses menggunakan kombinasi ozon (O_3), hidrogen peroksida (H_2O_2) and radiasi sinar UV. Teknik ini sangat baik untuk mengurangi warna limbah tetapi tidak mampu menurunkan angka COD (**Ahmet et al. 2003 dan Tzitzis et al. 1994**).

Beberapa metode konvensional yang digunakan untuk mengolah limbah tekstil adalah kombinasi dari proses biologi, fisika dan kimia. Karena limbah tekstil biasanya dihasilkan dalam skala besar maka beberapa metode tersebut menjadi tidak menguntungkan. Metode baru yaitu penggunaan ozon dan photooksidasi telah juga dikembangkan untuk mengolah limbah tekstil (**Tratnyek dan Hoigne, 1991; Tratnyek et al. 1994**). Metode ozonasi dan photooksidasi memerlukan biaya yang sangat tinggi dan sukar jika diterapkan untuk masyarakat. Metode elektrokimia merupakan metode yang sukses untuk mengolah beberapa limbah cair industri, termasuk limbah zat warna dari industri tekstil (**Sheng and Peng, 1994**).

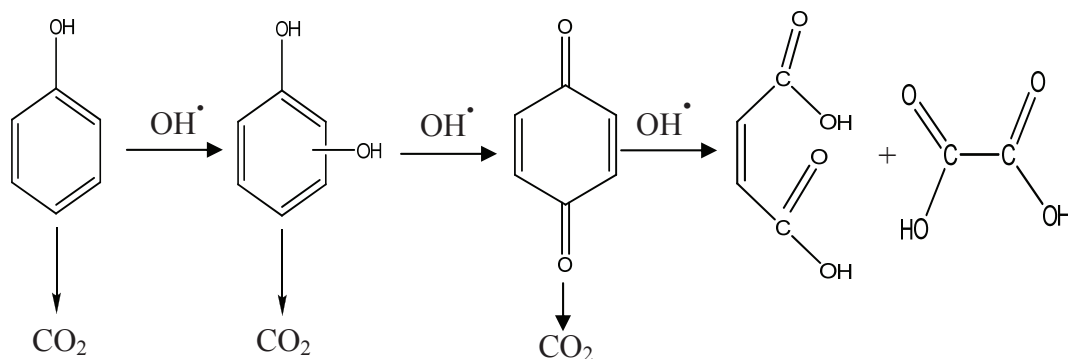
Elektroda yang sering digunakan dalam elektrolisis senyawa organik seperti zat warna adalah ruthenium, rhodium, lead dan stannum oksida. Penggunaan elektroda PbO_2 sebagai anoda telah banyak digunakan untuk elektrolisis. Senyawa orange II dapat didegradasi secara sempurna selama 120 menit dengan metode elektrolisis menggunakan anoda PbO_2 dengan densitas arus $0,2 \text{ Acm}^{-2}$. **Polcaro et al. (1999)** telah melakukan studi elektrolisis 2–chlorophenol dengan anoda Ti/PbO_2 . Elektroda Ti/PbO_2 banyak digunakan dalam berbagai industri untuk mengolah limbah cair. Elektroda alloy yaitu gabungan antara Cr, Ni dan Mg (*stainless steel*) secara spesifik banyak digunakan dalam elektrolisis limbah tekstil. Metode elektrolisis yang sering digunakan dalam mengolah limbah batik adalah metode elektrooksidasi. Metode ini merupakan metode yang efektif, selektif, ekonomis, bebas polutan dan sangat sesuai untuk senyawa–senyawa organik. Hasil akhirnya adalah air dan gas karbon dioksida (**Polcaro et al. 1999**).

4.4 PROSES DEGRADASI LIMBAH ZAT WARNA SECARA ELEKTROKIMIA

Degradasi limbah secara elektrokimia yang paling banyak digunakan adalah proses oksidasi. Oksidasi didefinisikan sebagai molekul memperoleh oksigen atau kehilangan hidrogen dan jika molekul kehilangan oksigen atau memperoleh hidrogen maka molekul tersebut tereduksi. (**Alinger 1976**) menjelaskan yang dimaksud dengan reaksi oksidasi adalah menghilangkan atom H atau pembentukan ikatan baru antara C dan H. Fenol adalah senyawa dengan gugus OH yang terikat pada cincin aromatik, karena itu fenol termasuk dalam senyawa alkohol. Fenol dapat disubstitusikan dengan gugus fungsi seperti Cl^- , Br^- dan I^- , sehingga secara alami maupun sintesis banyak dijumpai senyawa–senyawa turunan dari fenol. Fenol sendiri tahan terhadap oksidasi karena pembentukan suatu gugus karbonil akan mengakibatkan penstabilan aromatik. Namun 1,2 dan 1,4 dihidroksi benzene atau hidroquinon dapat dioksidasi menjadi quinon dengan pengoksidasi seperti Ag^+ dan reaksinya mudah balik.

Oksidasi fenol secara elektrokimia dapat memecahkan cincin induk benzene hal ini memungkinkan produk oksidasi fenol adalah senyawa organik lain seperti metana dan golongan alkana lainnya. Terbentuknya produk tersebut didasarkan pada pendapat **Suidan (1981)** bahwa elektrokimia merupakan cara yang efektif untuk memecah cincin induk benzene pada fenol. Bila cincin induk benzene pecah maka akan mudah terbentuk senyawa lain. Apalagi jika fenol telah tersubstitusi dengan gugus fungsi lain seperti Cl^- , maka akan membentuk senyawa seperti klorofenol. Senyawa turunan fenol lebih mudah dioksidasi daripada fenol sendiri.

Senyawa–senyawa organik seperti fenol dapat mengalami reaksi melalui mekanisme transfer muatan di permukaan elektroda dan adanya oksida SnO_2 dalam elektroda dapat berperan sebagai katalis, untuk terjadinya oksidasi fenol. Terjadinya peristiwa elektrolitik dan katalitik pada proses oksidasi fenol menyebabkan metode elektrokimia lebih efisien. Mekanisme oksidasi fenol secara elektrokimia disampaikan oleh **Comninellis dan Pulgarin (1991)** adalah sebagai berikut:



Gambar 4.3 Mekanisme oksidasi fenol secara elektrokimia (**Comninellis dan Pulgarin, 1991**)

Mekanisme di atas dijelaskan sebagai berikut:

1. Radikal hidroksi diproduksi dari oksidasi air selama elektrolisis.
2. Radikal hidroksi diserap oleh permukaan elektroda dan bereaksi dengan fenol atau radikal OH^\bullet bereaksi lebih lanjut membentuk air dan oksigen.
3. Pada waktu yang bersamaan senyawa organik diserap oleh permukaan elektroda dan terjadi oksidasi membentuk CO_2 .

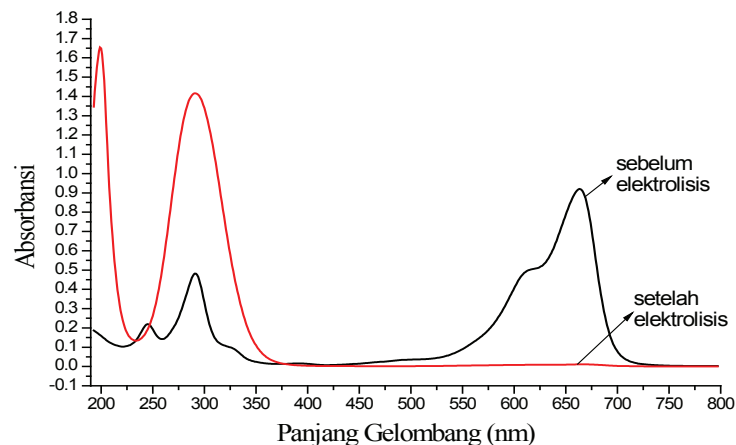
4.5 HASIL ELEKTROLISIS LIMBAH BATIK

Aplikasi elektrolisis untuk mendegradasi limbah warna biru dari industri batik dapat dilakukan dengan menggunakan peralatan yang sederhana. Peralatan utama yang diperlukan adalah potensiometer sebagai sumber arus yang dapat diatur potensialnya, kemudian ampermeter dan pengaduk magnet. Peralatan elektrolisis ditunjukkan pada Gambar 4.5 berikut:



Gambar 4.5 Rangkaian alat elektrolisis untuk mendegradasi limbah batik

Proses elektrolisis dilakukan dengan mengatur potensial dan dengan menambahkan NaCl sebagai elektrolit. Jika elektrolisis tanpa penambahan elektrolit, maka hasilnya tidak maksimal. Hasil degradasi dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan ditunjukkan pada Gambar 4.6 berikut:

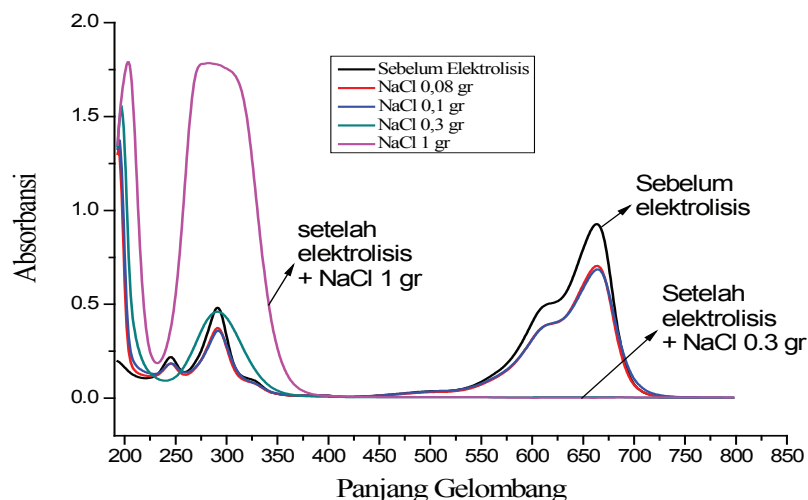


Gambar 4.6

Spektra hasil analisis dari limbah batik berwarna biru sebelum dan sesudah elektrolisis selama 15 menit dengan penambahan 0,5 gr NaCl, pada potensial 7,5 volt

Elektrolisis dilakukan dengan penambahan NaCl sebanyak 0,5 gram dan potensial 7,5 Volt. Konsentrasi NaCl yang ditambahkan sangat berpengaruh terhadap degradasi limbah batik. Semakin tinggi konsentrasi

NaCl hasil degradasi semakin baik, tetapi pada panjang gelombang UV puncaknya semakin tinggi, hal ini menunjukkan terbentuk senyawa baru. Senyawa tersebut kemungkinan adalah benzene, kloro benzene atau dikloro benzene. Spektra variasi penambahan NaCl ditunjukkan pada Gambar 4.6 berikut:



Gambar 4.7

Spektra hasil analisis dari limbah batik berwarna biru sebelum dan sesudah elektrolisis selama 15 menit dengan variasi NaCl, pada potensial 7,5 V

Degradasi cincin benzene dengan elektrolisis

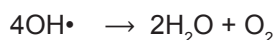
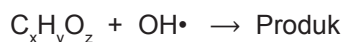
Senyawa organik akan teroksidasi membentuk gas O_2 sedangkan ion H^+ yang terbentuk di anoda akan menuju katoda membentuk gas H_2 .



Apabila terjadi oksidasi dari air dengan reaksi sebagai berikut :



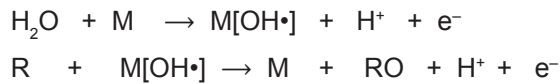
Radikal hidroksi yang terbentuk akan digunakan untuk mensubstitusi senyawa organik sehingga terbentuk senyawa yang mudah teroksidasi.



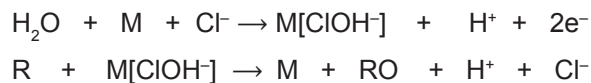
Radikal hidroksi terserap oleh permukaan elektroda dan bereaksi dengan senyawa organik membentuk air dan O_2 . Potensial yang diukur menggunakan elektroda rujukan yaitu elektroda kalomel jenuh (EKJ).

Chatzisymeon et al. (2006), menyebutkan bahwa dua mekanisme yang memungkinkan senyawa organik yang di lambangkan dengan R didegradasi secara elektrokimia yaitu: pertama oksidasi secara langsung dimana

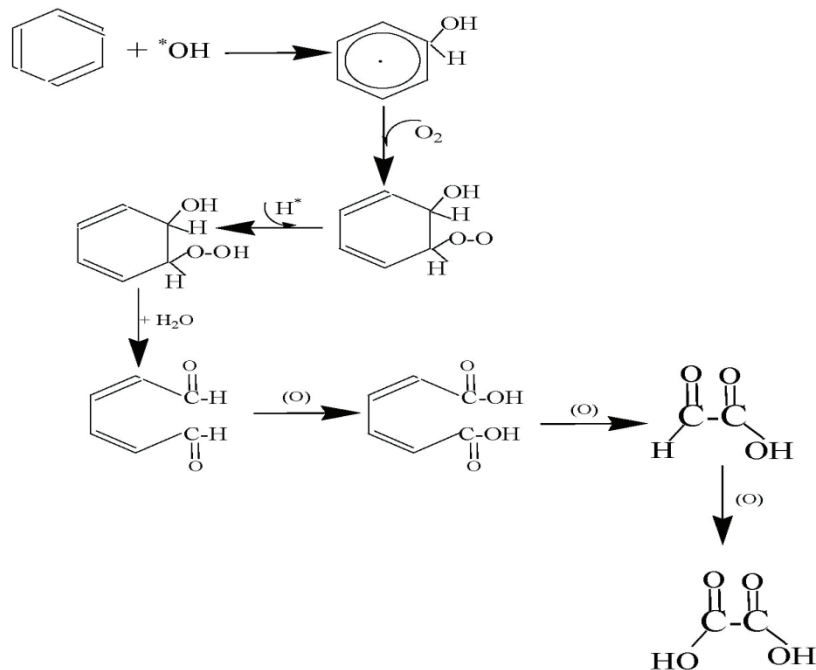
senyawa organik akan terabsorpsi di permukaan anoda, yang kedua yaitu oksidasi secara tidak langsung yaitu dengan menggunakan perantara zat-zat pengoksida misalnya seperti klorin, hipoklorat, radikal hidroksi, ozon, dan hidrogen peroksida. Anoda akan membebaskan air dan hasilnya yaitu terbentuk radikal hidroksi yang kemudian yang kemudian akan mengoksida senyawa organik reaksinya yaitu:



Pada penambahan NaCl klorohidroksi radikal yang akan terbentuk pada permukaan anoda yang akan mengoksidasi senyawa organik reaksinya yaitu:



Gambar 4.8 merupakan proses degradasi benzene yang merupakan komponen utama dalam senyawa-senyawa organik pada limbah batik dan tekstil.



Gambar 4.8 Tahap reaksi degradasi pada gugus benzene

Radikal hidroksil adalah radikal utama yang melakukan inisiasi degradasi pada gugus utama senyawa azo, dengan menghasilkan radikal fenil dan fenoksi. Pada tahap berikutnya dengan adanya oksigen terlarut, akan terjadi abstraksi ion hidrogen dan radikalnya, pada radikal fenil. Pada tahap lebih lanjut akan keluar gas nitrogen yang diikuti dengan proses reduksi pada radikal cincin benzen menjadi senyawa aromatik sederhana. Di sisi lain, gugus radikal fenoksi akan teroksidasi oleh radikal hidroksil menjadi gugus benzena.

Gambar 4.8 menunjukkan bahwa cincin aromatik benzena akan terdegradasi menjadi radikal hidroksi sikloheksadienil. Radikal ini akan bereaksi dengan oksigen terlarut menghasilkan hidroksi hidroperoksida yang tidak stabil. Reaksi berikutnya adalah terjadinya penghilangan satu molekul air dan pembentukan cincin

aromatis dari hidroksi hidroperoksida menjadi mukondialdehid. Mukodialdehid kemudian teroksidasi menjadi asam mukanot. Pada proses oksidasi selanjutnya akan terbentuk glioksial yang kemudian teroksidasi menjadi asam karboksilat.

BAB 5

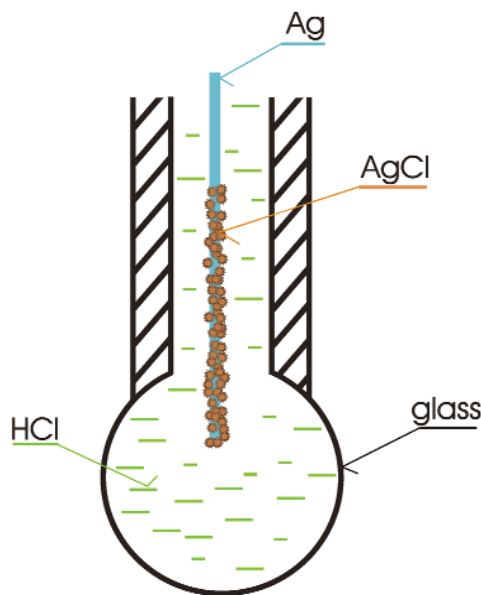
SEL ELEKTROLISIS UNTUK ANALISIS (ELEKTROANALISIS)

Sel elektrolisis untuk tujuan analisis atau elektroanalisis meliputi penentuan pH dengan pH meter, elektrogravimetri, titrasi potensiometri, polarografi, voltametri siklik serta metode analisis turunan polarografi dan voltametri seperti *Linear Sweep Voltammetry (LSV)*, *Cyclic Voltammetry (CV)*, *Differential Pulse Voltammetry (DPV)*, *Normal Pulse Voltammetry (NPV)*, *Differential Normal Pulse Voltammetry (DNPV)*, *Square Wave Voltammetry (SWV)*, *Anodic stripping voltammetry (ASV)*, *Cathodic stripping voltammetry (CSV)*, *Voltametri stripping adsorptif (AdSV)*. Masing-masing metode analisis akan dijelaskan secara rinci dalam bab ini.

5.1. Analisis pH

Analisis pH pada berbagai sampel dengan menggunakan pH meter. pH meter merupakan salah satu aplikasi elektrokimia dalam bidang analisis. Alat ini sangat populer untuk analisis derajat keasaman dan kebasaan dalam berbagai sampel. Penentuan tingkat keasaman suatu cairan telah dimulai pada tahun 1906 ketika Max Cremer melakukan studi tentang antarmuka cair (interaksi antara cairan dan padatan). Beliau menemukan bahwa antarmuka antara cairan dan padatan dapat dipelajari dengan melakukan kontak antara gelembung kaca tipis dengan cairan, sehingga dihasilkan potensial listrik yang dapat diukur. Gagasan ini dilanjutkan oleh Fritz Haber (yang menemukan sintesis amonia dan pupuk buatan) dan Zygmunt Klemsiewicz yang menemukan bahwa bola kaca (elektrode kaca) dapat digunakan untuk mengukur aktivitas ion hidrogen dan diikuti fungsi logaritma. Ahli biokimia Denmark Soren Sorensen kemudian menemukan skala pH pada tahun 1909.

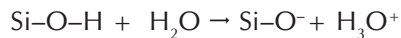
Perkembangan pH meter yaitu mampu mengatasi interferensi oleh garam dan ion halogen. Elektroda rujukan, yang umum digunakan adalah perak klorida (AgCl) telah digantikan oleh elektroda (mercuri klorida, HgCl_2) dan kalomel yang menggunakan merkuri klorida (HgCl_2) dalam kalium klorida (KCl) sebagai gel (seperti gelatin). Penampang dari pH meter ditunjukkan pada Gambar 5.1.



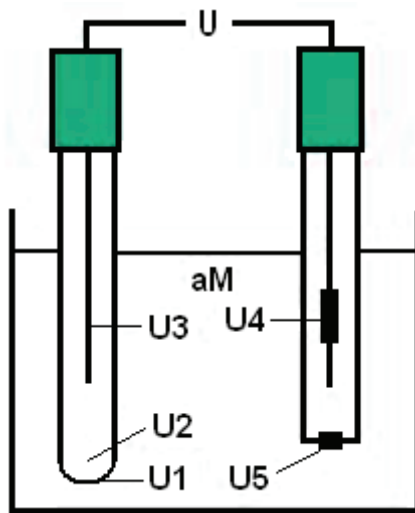
Gambar 5.1 Bagian-bagian elektroda kaca dalam pH meter

Elektroda kaca merupakan sensor elektrokimia yang paling sukses. Alat ini mampu menyediakan informasi tentang aktivitas ion hidronium, H_3O^+ , dalam air, karena air sedikit terdisosiasi menjadi H_3O^+ dan ion OH^- , dan reaksi kimia dalam air sangat tergantung pada aktivitas H_3O^+ . Elektroda kaca terdiri dari membran bola kaca, yang memisahkan larutan internal dan elektroda perak/perak klorida dari larutan yang dianalisis. Elektroda Ag/AgCl terhubung dengan konektor yang dapat menghubungkan rangkaian ke jaringan luar atau voltmeter. Perbedaan potensial diperoleh antara elektroda dengan larutan internal dan elektroda rujukan yang tercelup dalam larutan sampel.

Bagian utama, membran kaca, berbentuk bola dengan tebal dinding sekitar 0,1 mm. Bola tersebut kemudian diisi dengan larutan HCl ($0,1 \text{ mol/dm}^3$). Larutan dalam bola dijaga dengan konsentrasi Cl^- konstan dengan elektroda Ag/AgCl dengan potensial tetap. Kemampuan pengukuran pH dari elektroda kaca berasal dari pertukaran ion milik membran kaca. Kaca sebagian besar amorf silikon dioksida, oksida tertanam dengan logam alkali. Ketika permukaan kaca terkena air, beberapa gugus Si-O- menjadi terprotonasi:



Pertukaran hidronium (atau ditulis sebagai proton, H^+) antara membran padat dan larutan sekitarnya, dan sifat kesetimbangan pertukaran ini, merupakan prinsip kunci dari pengukuran H_3O^+ .



Gambar 5.2 Rangkaian elektroda pada pH meter dan potensial yang dihasilkan

Pada Gambar 5.2 terlihat bahwa pH meter terdiri dari dua elektroda yaitu elektroda kaca yang mengandung tiga potensial yaitu U_1 , U_2 dan U_3 . Potensial rujukan mengandung dua potensial yaitu potensial U_4 dan U_5 . Potensial pada elektroda kaca yaitu U_1 merupakan potensial antara larutan sampel dengan membrane kaca. U_2 merupakan potensial antara membrane kaca dengan inner (dalam) elektrolit dan U_3 merupakan potensial antara elektrolit dalam dengan elektrolit dalam pada elektroda rujukan. Peristiwa pada elektroda rujukan (Ag/AgCl) yaitu U_4 merupakan potensial pada elektroda rujukan, U_5 merupakan potensial diaphragma (*diffusion potential*) dan a_M adalah aktivitas ion dalam larutan sampel.

Potensial U_2 , U_3 , U_4 dan U_5 dapat dibuat konstan, sehingga potensial yang terukur hanya tergantung pada potensial antara membrane kaca dengan larutan.

$$a_M = Y C_M \quad (5.1)$$

Aktivitas ion a_M dapat diukur dengan persamaan Nernst, yang berhubungan dengan konsentrasi analit C_M dan koefisien aktifitas Y .

$$U = U_o + \frac{2,303 RT}{zF} \log a_M \quad (5.2)$$

U = Potensial yang diukur

U_o = Potensial standar elektroda tergantung pada suhu

R = Konstanta gas $8,31439 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

T = Temperatur dalam Kelvin

Z = muatan ion

F = konstanta faraday $96493,1 \text{ Cmol}^{-1}$

Dari persamaan di atas didapatkan kemiringan (slope) Nernst adalah:

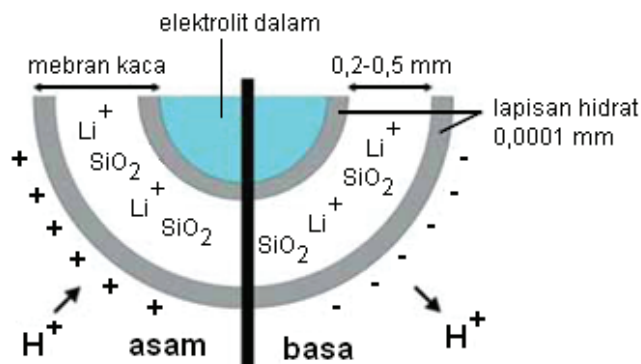
$$U_N = \frac{2,303RT}{zF} \quad (5.3)$$

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (5.4)$$

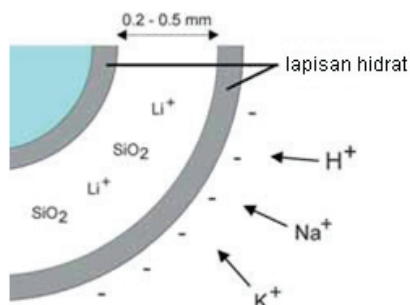
$$U = U_o - \frac{2,303RT}{zF} \text{pH} \quad (5.5)$$

$$U = U_o + \frac{2,303RT}{zF} \log \frac{a_{\text{oks}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{red}}} \quad (5.6)$$

Membran kaca pada elektroda pH mengandung silikat dan ion litium. Ketika permukaan elektroda gelas bersentuhan dengan larutan akan terbentuk lapisan tipis dimana struktur permukaan kaca sangat lembut. Gambar 5.3 berikut menunjukkan interaksi antara permukaan membrane kaca dengan larutan yang bersifat asam dan basa. Jika sampel yang diukur mengandung kation selain H^+ , maka akan terjadi kompetisi untuk dapat masuk dalam membrane kaca.

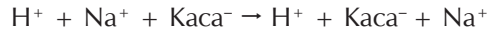


Gambar 5.3 Interaksi permukaan elektroda kaca dengan asam dan basa

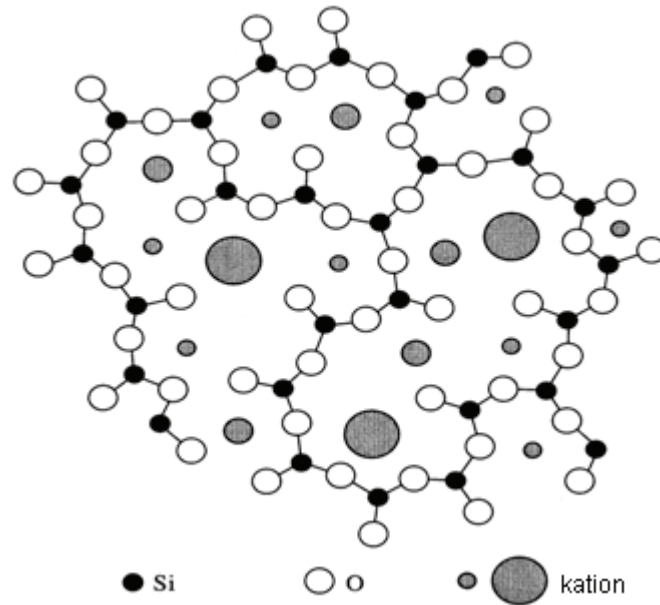


Gambar 5.4 Interaksi permukaan elektroda kaca dengan kation selain H^+

Membran kaca merupakan SiO_4^{4-} dengan komposisi SiO_2 72%, Na_2O 22%, CaO 6%. Dalam larutan terjadi reaksi pertukaran ion di permukaan dengan reaksi sebagai berikut:

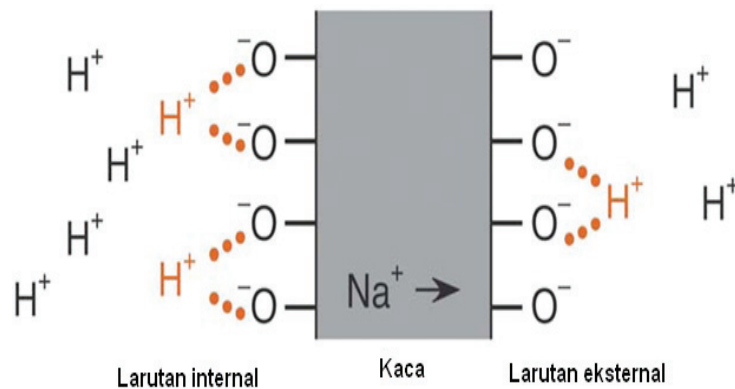


Ion H^+ dibawa arus dekat permukaan kaca, kation Na^+ dibawa arus dalam kaca dan Ca^{2+} tidak terpengaruh oleh arus (*immobile*).

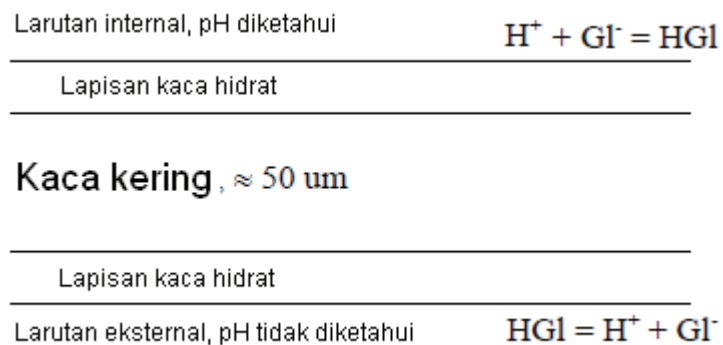


Gambar 5.5 Struktur molekul membrane kaca

Membran kaca bermuatan negatif sehingga ion H^+ dapat terikat oleh oksigen di permukaan kaca.



Gambar 5.6 Interaksi atom oksigen dari elektroda kaca dengan H^+

Gambar 5.7 Reaksi ion H^+ dengan elektroda kaca

Dimana Gl^- adalah tempat kaca yang bermuatan negatif atau anion. Permukaan kaca terdisosiasi sehingga bermuatan negatif. Potensial Boundary atau $E_b = E_1 - E_2$, perbedaan potensial ditentukan melalui potensial referensi satu atau E_{rujukan} biasanya digunakan elektroda SCE dengan potensial tetap. Potensial yang terbentuk adalah potensial referensi dua atau E_{rujukan} yaitu $Ag/AgCl$.

$$E_b = E_1 - E_2 = 0,0592 \log \frac{a_1}{a_2} \quad (5.7)$$

a_1 = larutan yang dianalisis

a_2 = bagian dalam elektroda rujukan 2

Jika a_2 konstan maka

$$E_b = 0,0592 \log a_1 - 0,0592 \log a_2, \text{ dimana } L = -0,0592 \log a_2$$

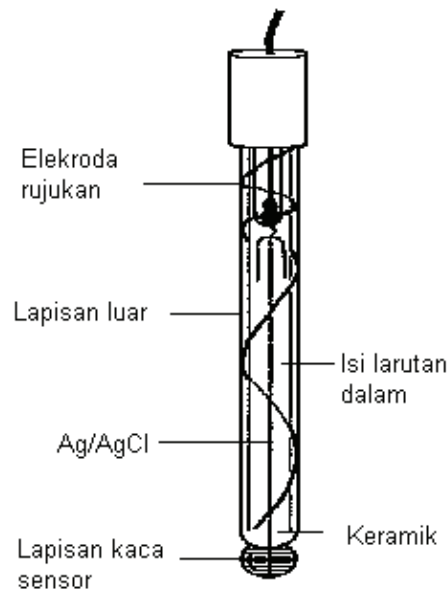
$$E_b = L + 0,0592 \log a_1$$

$$E_b = L - 0,0592 \text{ pH}$$

$E_{\text{rujukan 1}}$ dan $E_{\text{rujukan 2}}$ tetap, maka:

$$E_b = L - 0,0592 \text{ pH}$$

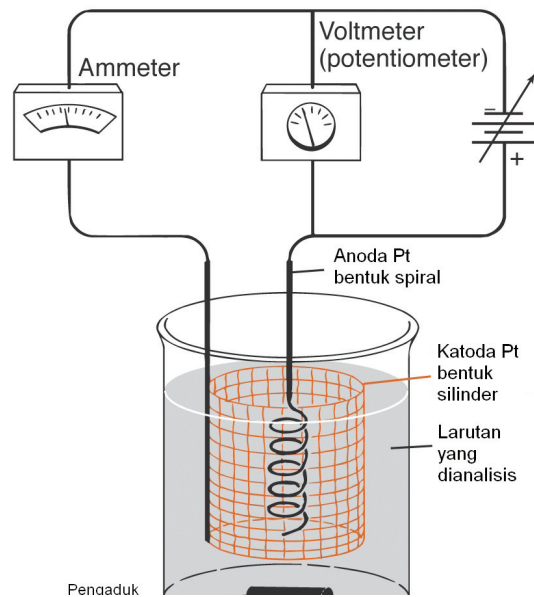
$E_{\text{sel}} = \text{tetapan} - 0,0592 \text{ pH}$, persamaan ini menunjukkan respon pH pada elektroda kaca.



Gambar 5.8 Elektroda pada pH meter yang digunakan sekarang (elektroda kombinasi)

5.2 ELEKTROGRAVIMETRI DAN COULOMETRI

Elektrogravimetri adalah metode analisis elektrokimia dengan mengatur potensial yang diberikan, disesuaikan dengan spesies yang dianalisis dan diendapkan di katoda. Larutan yang dianalisis diaduk untuk menyempurnakan pengendapan dan luas katoda dimaksimumkan. Rangkaian alat elektrogravimetri dapat dilihat pada Gambar 5.9.

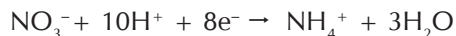


Gambar 5.9 Rangkaian alat elektrogravimetri

Elektrogravimetri dan coulometri merupakan dua teknik analisis elektrokimia. Elektrolisis dilakukan cukup lama untuk memastikan bahwa analit benar-benar dioksidasi atau direduksi menjadi produk tunggal. Dalam elektrogravimetri, produk ditimbang sebagai deposit di salah satu elektroda, sedangkan dalam coulometry, kuantitas listrik yang diperlukan untuk menyelesaikan elektrolisis diukur sebagai coulomb. Kedua metode tersebut cukup sensitif, cepat dan akurat. Analisis elektrogravimetri mirip dengan analisis gravimetri konvensional. Namun dalam elektrogravimetri produk diendapkan kuantitatif pada elektroda oleh reaksi elektrolit dan jumlah produk ditentukan dengan menimbang elektroda sebelum dan setelah elektrolisis. Materi yang disimpan pada elektroda dengan penerapan potensial bukan pengendapan kimia dari suatu larutan. Oleh karena itu, elektrogravimetri didasarkan pada berat produk setelah elektrolisis. Kulometri metode analisis yang didasarkan pada pengukuran kuantitas muatan listrik yang melewati larutan selama reaksi elektrokimia. Prinsip metode analisis kulometri diatur oleh hukum Faraday.

Elektrodeposisi telah banyak digunakan untuk penentuan logam. Pada kebanyakan aplikasi, logam diendapkan pada platinum sebagai katoda dan ditimbang. Ada dua jenis metode elektrogravimetri adalah elektrolisis arus konstan dan elektrolisis dengan potensial konstan. Elektrolisis arus konstan, elektrodeposisi ini dilakukan dengan menjaga arus konstan. Sedangkan elektrodeposisi potensial konstan, dilakukan dengan memberikan pada sel elektrolisis dengan potensial tetap. Ampermeter dan voltmeter digunakan untuk menunjukkan arus dan tegangan yang digunakan. Tegangan yang diberikan ke sel dikendalikan oleh sebuah resistor. Katoda yang digunakan adalah kasa platina silinder.

Aplikasi dari elektrogravimetri adalah analisis Cu^{2+} dan Ni^{2+} dalam campuran. Kation Cu^{2+} lebih mudah direduksi daripada Ni^{2+} pada katoda platina, sehingga ketika tegangan negatif diberikan pada elektroda, tembaga akan lebih dulu mengendap. Setelah sebagian besar tembaga dari larutan dengan proses ini, Ni^{2+} kemudian akan mulai mengendap. Hal ini dapat dihindari dengan melakukan elektrolisis dalam larutan asam nitrat–asam sulfat. Kedua ion hidrogen dan nitrat sukar direduksi dari Cu^{2+} tetapi lebih mudah direduksi daripada Ni^{2+} . Ketika sebagian besar tembaga telah diendapkan, dan tidak ada Ni^{2+} yang diendapkan.



Sebuah elektroda platina berbentuk silinder seperti jaring digunakan untuk deposisi logam karena luas permukaan besar sehingga menghasilkan kerapatan arus yang rendah (Amper/cm^2) dan dihasilkan deposit yang lebih baik. Sebuah anoda terbuat dari kawat platinum yang berbentuk spiral. Katoda yang luas dan berbentuk silinder bertujuan untuk menghasilkan deposit yang seragam pada seluruh bagian katoda. Elektroda Pt harus bersih dan utuh pada akhir percobaan, hal ini penting karena cukup mahal dan mudah cacat. Juga, jangan sentuh elektroda sementara pasokan listrik dihidupkan, demi keamanan. Pakailah sarung tangan jika menangani elektroda platinum untuk menghindari minyak dari tangan dan mengubah berat elektroda. Bersihkan elektroda platinum dengan merendam dalam HNO_3 pekat hangat selama sekitar satu menit. Elektroda dibilas dengan air suling dan kemudian dengan aseton. Tempatkan elektroda dalam gelas kimia yang bersih dan kering dalam oven pada suhu 110°C selama 3–5 menit. Kemudian dibiarkan dingin elektroda di udara selama 5 menit, dan kemudian ditimbang. Tempatkan elektroda Pt dalam sel elektrolisis, dan sesuaikan posisinya sehingga tidak menyentuh anoda Pt.

Jika terjadi sentuhan elektroda, sirkuit akan konslet, dan sumber listrik dapat rusak. Masukkan elektrolit yang digunakan sesuai keperluan seperti HNO_3 dan H_2SO_4 . Sumber arus (*power supply*) dihidupkan dan perlahan–lahan meningkatkan tegangan yang diberikan dalam sel elektrolisis. Biarkan elektrolisis selama 30 menit. Pastikan ada aliran gelembung gas yang berasal dari anoda. Pastikan bahwa elektroda tidak menyentuh satu sama lain. Jika elektrolisis telah selesai perlahan–lahan angkat elektroda dari sel elektrolisis dan dicuci dengan aliran air dan kemudian dengan aseton. Keringkan elektroda dalam oven selama 5 menit dalam sebuah gelas kimia kecil, bersih, kemudian biarkan dingin, dan timbang beratnya.

Proses deposisi logam yang dianalisis didasarkan pada potensial reduksi. Kation Cu^{2+} direduksi pada potensial $+0,34 \text{ V}$, dan Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , dan Cd^{2+} direduksi pada potensial $-0,13$, $-0,14$, $-0,25$, $-0,40$, dan $-0,76 \text{ V}$. Secara umum lebih positif E_0 maka spesies tersebut lebih mudah direduksi. Beberapa spesies mempunyai E_0 yang hampir sama sehingga diperlukan kondisi khusus seperti Ag^+ , Hg^+ , dan Hg^{2+} dengan E^0 masing-masing adalah $+0,80$; $+0,80$ dan $+0,85 \text{ V}$.

Tabel 5.1 Aplikasi elektrolisis dengan arus tetap

Analit	Berat yang ditimbang	Katoda	Anoda	Elektrolit
Ag^+	Ag	Pt	Pt	Larutan basa sianida
Cd^{2+}	Cd	Cu pada Pt	Pt	Larutan basa sianida
Cu^{2+}	Cu	Pt	Pt	Larutan H_2SO_4 atau HNO_3
Mn^{2+}	MnO_2 di anoda	Pt	Pt	Larutan HCOOH atau HCOONa
Ni^{2+}	Ni	Cu pada Pt	Pt	Larutan amoniak
Pb^{2+}	PbO_2 di anoda	Pt	Pt	Larutan HNO_3 kuat
Zn^{2+}	Zn	Cu pada Pt	Pt	Larutan asam sitrat

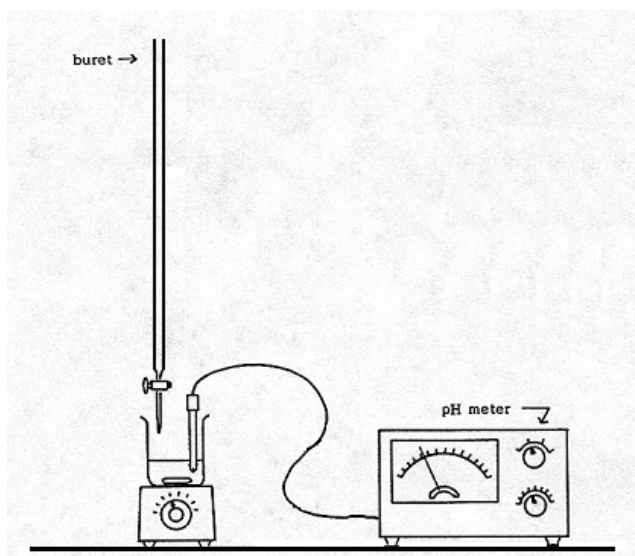
Tabel 5.2 Aplikasi elektrolisis dengan potensial tetap

Analit	Katoda	Anoda	Elektrolit
Cu^{2+}	Pt	Pt	Larutan H_2SO_4 atau HNO_3
Cd^{2+}	Cu pada Pt	Pt	Larutan basa
Zn^{2+}	Cu pada Pt	Pt	Larutan amoniak
Ag^+	Pt	Pt	10% KCN

5.3. TITRASI POTENSIOMETRI

Titration ini sebenarnya sama dengan titration konvensional, tetapi titik akhir titration diketahui tidak menggunakan indikator melalui perubahan warna atau terbentuknya endapan. Jika menggunakan indikator untuk mengetahui titik akhir titration, maka mengandung beberapa kelemahan yaitu sukarnya menentukan perubahan warna secara visual, sehingga penentuan volume titik akhir tidak tepat.

Titration potensiometri dapat digunakan untuk hampir semua titration volumetri seperti asidi alkalimetri, argentometri, kompleksometri dan reaksi redoks. Titration selain titration asam dan basa maka yang diamati perubahan potensial atau E . Peralatan yang digunakan adalah buret, erlenmeyer, pH meter dan pengaduk magnet. Susunan alat dalam titration potensiometri seperti terlihat pada Gambar 5.10.

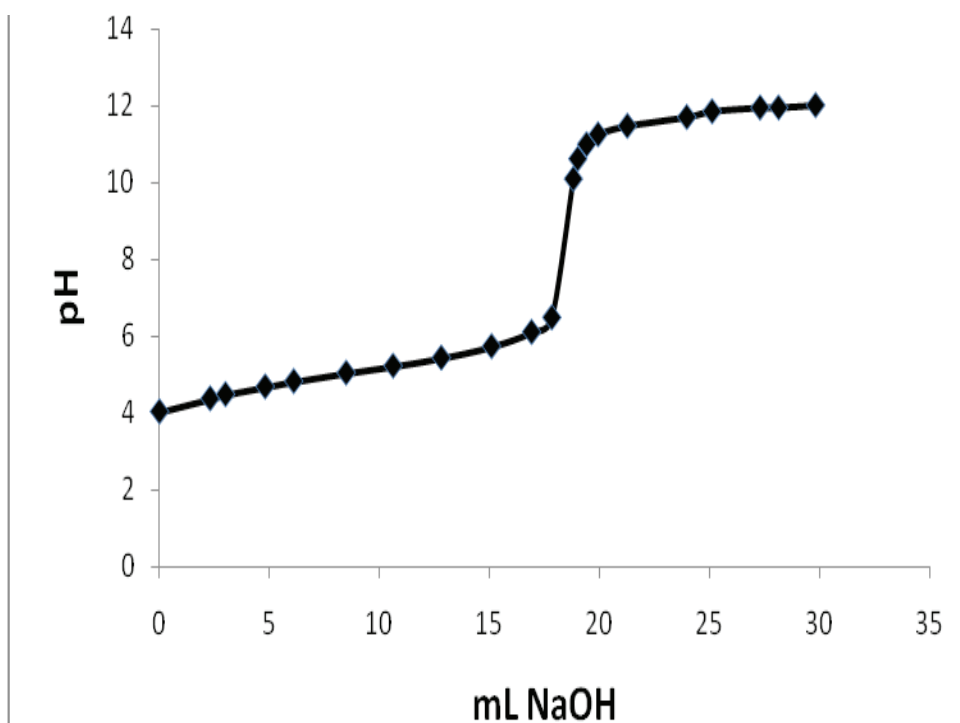


Gambar 5.10 Susunan alat dalam titration potensiometer

Analisis dilakukan dengan cara, sampel dimasukkan dalam erlenmeyer, dan larutan titran diletakkan di buret. Sebelum penambahan titran, pH dicatat dan pengaduk magnet dihidupkan. Setiap penambahan 1 mL (volume tertentu) titran, larutan diaduk sampai perubahan pH terjadi dan konstan, kemudian dicatat. Pembacaan dilakukan pada pH tetap. Penambahan titran diteruskan dan setiap penambahan 1 mL dicatat pH nya. Titik akhir titrasi diketahui dengan membuat kurva hubungan antara mL titran dengan pH. Jika reaksi redoks, maka yang diukur adalah potensial dalam V atau mV. Misalkan diketahui data hasil analisis larutan HCl yang tidak diketahui konsentrasinya dan dititrasi dengan NaOH menghasilkan data sebagai berikut:

Tabel 5.3 Data hasil percobaan dengan titrasi potensiometri

mL NaOH	pH	mL NaOH	pH
0,00	4,02	18,80	10,08
2,30	4,36	19,00	10,60
3,00	4,47	19,40	10,98
4,80	4,67	19,92	11,24
6,10	4,81	21,25	11,46
8,48	5,03	23,95	11,69
10,61	5,21	25,10	11,84
12,80	5,42	27,28	11,94
15,08	5,72	28,12	11,94
16,90	6,09	29,80	12,00
17,82	6,47		

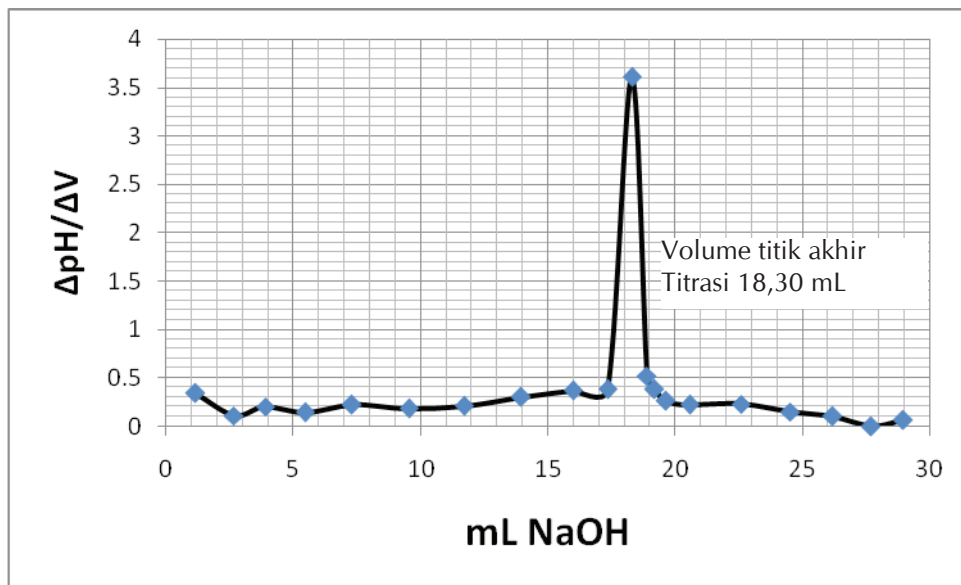


Gambar 5.11 Grafik plot antara mL titran dengan pH

Penentuan titik akhir titrasi dengan menggunakan data langsung sangat sukar, karena kurva yang diperoleh tidak sempurna (Gambar 5.11), sehingga batas bawah dan atas tidak jelas. Karena itu, perlu ditentukan turunan pertama dan kedua. Pada grafik turunan pertama terlihat puncak dan kemudian ditarik garis sehingga menyentuh sumbu x. Titik akhir titrasi terlihat jelas ketika menggunakan data turunan kedua. Garis yang memotong sumbu x merupakan titik akhir titrasi (Gambar 5.12).

Tabel 5.4 Data mL titran dengan pH pada turunan pertama

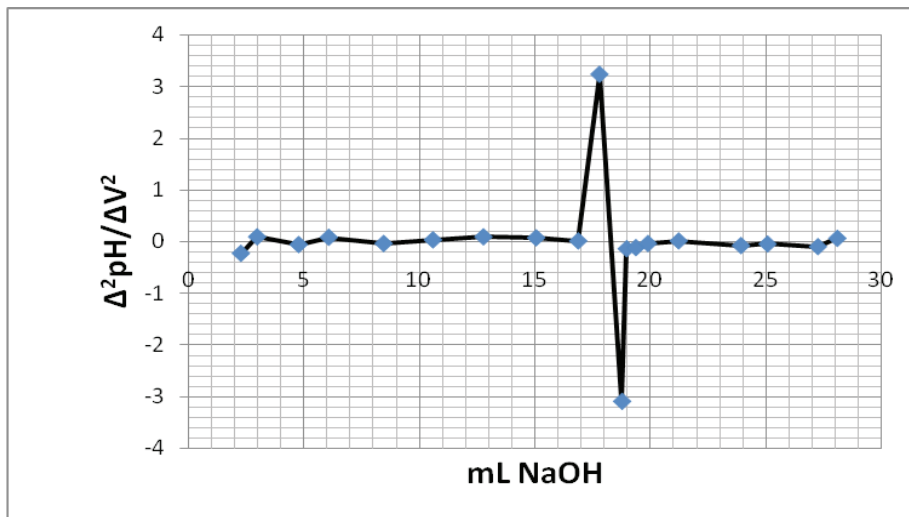
mL NaOH	$\Delta\text{pH}/\Delta V$	mL NaOH	$\Delta\text{pH}/\Delta V$
1,15	0,34	18,31	3,61
2,65	0,11	18,90	0,52
3,90	0,20	19,20	0,38
5,45	0,14	19,66	0,26
7,29	0,22	20,59	0,22
9,55	0,18	22,60	0,23
11,71	0,21	24,51	0,15
13,94	0,30	26,19	0,10
15,99	0,37	27,70	0,00
17,36	0,38	28,96	0,06



Gambar 5.12 Grafik plot antara mL titran dengan pH turunan pertama

Tabel 5.5 Data turunan kedua

mL NaOH	$\Delta^2\text{pH}/\Delta V$	mL NaOH	$\Delta^2\text{pH}/\Delta V$
2,30	-0,23	18,80	-3,09
3,00	0,09	19,00	-0,14
4,80	-0,06	19,40	-0,12
6,10	0,08	19,92	-0,04
8,48	-0,04	21,25	0,01
10,61	0,03	23,95	-0,08
12,80	0,09	25,10	-0,05
15,08	0,07	27,28	-0,10
16,90	0,01	28,12	0,06
17,82	3,23		

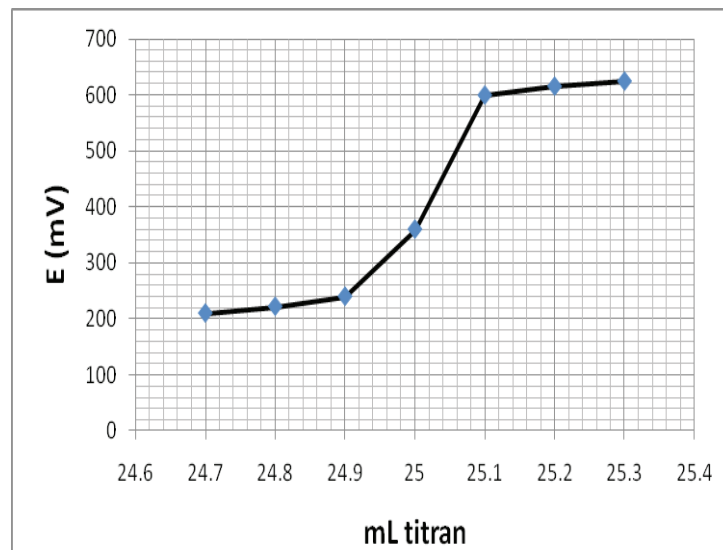


Gambar 5.13 Grafik plot antara mL titran dengan pH turunan kedua

Pada titrasi redoks, titik akhir titrasi ditentukan dengan mengukur perubahan potensial selama penambahan titran. Penentuan titik akhir titrasi dapat dilihat pada Tabel 5.6 yaitu data di dekat titik kesetaraan seperti berikut:

Tabel 5.6 Data mL titran dengan potensial

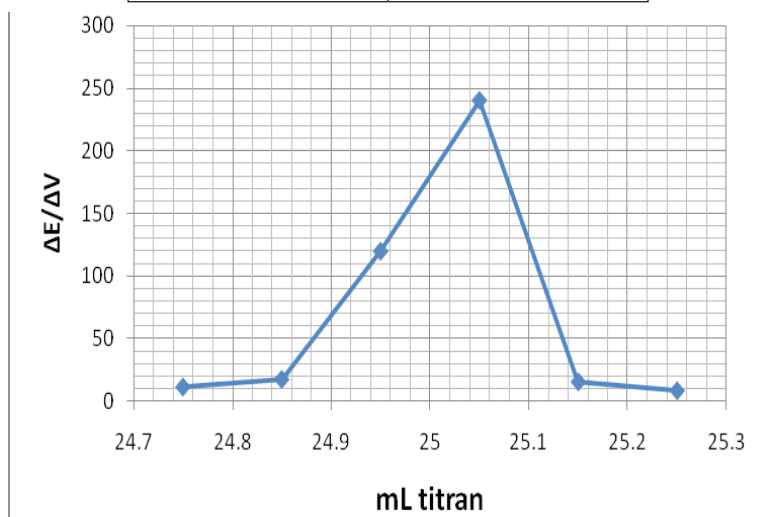
Titran (mL)	E, mV
24,70	210
24,80	222
24,90	240
25,00	360
25,10	600
25,20	616
25,30	625



Gambar 5.14 Grafik hubungan mL titran dengan potensial (E Volt)

Tabel 5.7 Data mL titran dengan potensial turunan pertama

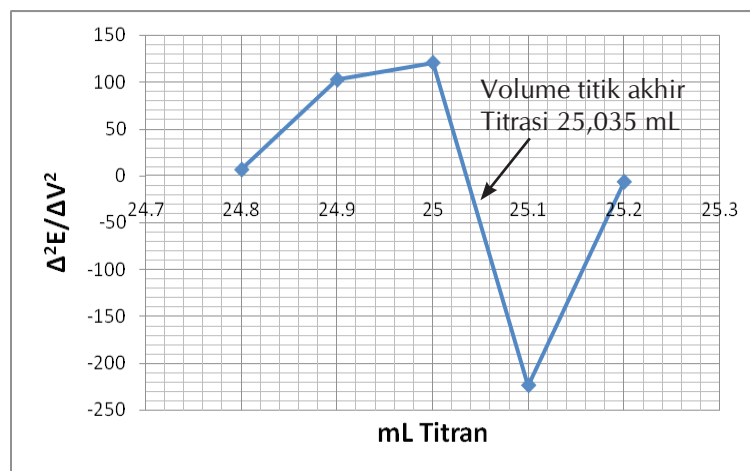
Titran (mL)	$\Delta E/\Delta V$, mV
24,75	12
24,85	18
24,95	120
25,05	240
25,15	16
25,25	9



Gambar 5.15 Grafik hubungan mL titran dengan potensial (E Volt) turunan pertama

Tabel 5.8 Data mL titran dengan potensial turunan kedua

Titran (mL)	$\Delta^2 E / \Delta V^2$
24,8	6
24,9	102
25,0	120
25,1	-224
25,2	-7
24,8	6

Gambar 5.16 Grafik hubungan mL titran dengan potensial (E Volt) turunan kedua

Data mL titran dengan potensial turunan kedua terlihat memotong sumbu x dan volume titrasi ditentukan dengan melihat angka yang ada pada potongan di sumbu x (Gambar 5.16).

5.4. TEKNIK ANALISIS ELEKTROKIMIA MODERN

Beberapa peralatan analisis elektrokimia mempunyai komponen penting yaitu elektroda seperti elektroda kerja (*working electrode/WE*) biasanya yang digunakan adalah *glassy carbon* (C), platinum (Pt), perak (Ag) dan emas (Au). Elektroda pembanding (*counter electrode/CE*) kawat Pt dan *glassy karbon rod*. Elektroda rujukan (*reference electrode/RE*) biasanya digunakan Ag/AgCl 3 M dalam larutan KCl, *Normal Hydrogen Electrode* (NHE), *Saturated Calomel Electrode* (SCE) dan Ag/AgNO₃ (0,01 M asetonitril). Larutan garam sebagai elektrolit diperlukan untuk mempertahankan konduktivitas yang cukup dalam larutan.

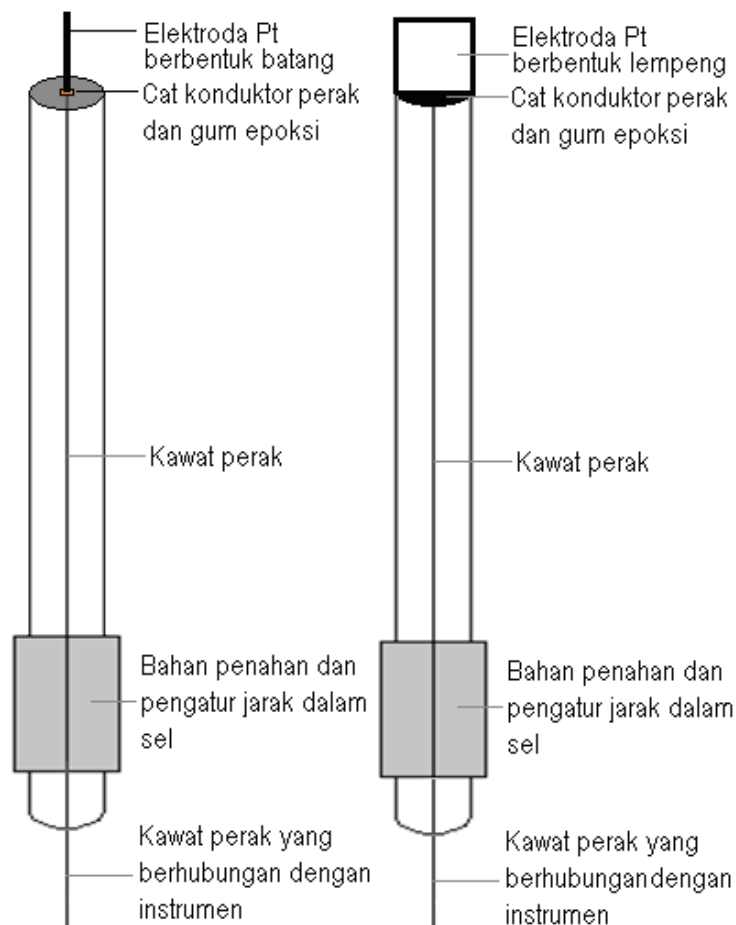
Elektroda kerja dan elektroda pembanding

Bagian yang paling penting dalam analisis elektrokimia adalah elektroda kerja. Karena itu elektroda kerja harus mendapat perhatian terbesar. Cara yang paling baik untuk memilih elektroda adalah jenis bahan, morfologi permukaan dan desain elektroda. Syarat-syarat logam yang dapat digunakan sebagai elektroda kerja adalah stabil, reaktif, konduktor baik dan sifat elektrokatalitik. Logam padat seperti platinum, nikel dan

tembaga mempunyai kemampuan yang baik sebagai elektroda. Permasalahan yang dihadapi dalam pembuatan elektroda adalah faktor pengotor dari komponen lain. Hanya bagian permukaan saja yang bersentuhan dengan larutan. Teknik pembuatan elektroda kerja dan pembanding adalah:

Logam (Pt, Ni, Cu, Ir dan Co) yang berbentuk kepingan 1 cm x 1 cm atau batang (diameter 0,5 mm dan panjang 1 cm). Proses dimulai dengan memotong pipa kaca dengan panjang 10 cm dan dibersihkan dari kotoran. Kawat perak sepanjang 18 cm kemudian dimasukkan ke dalam pipa sehingga keluar disebelah ujungnya kira-kira 1 cm, untuk berhubungan dengan rangkaian listrik luar. Untuk menyangga elektroda supaya tidak jatuh dalam larutan digunakan selotif. Kawat diujung ini kemudian dibengkokkan untuk memudahkan diletakkan di atas permukaan kepingan logam yang bersentuh dengan kawat.

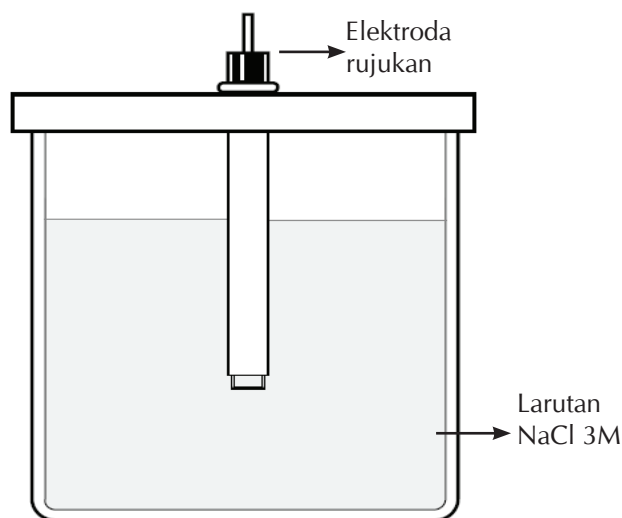
Cat konduktor perak (*silver conductives paint*) digunakan untuk menghubungkan kawat perak dengan kepingan (lempeng) atau batang logam dan untuk meningkatkan sifat konduktor diantara kawat perak dengan kepingan logam serta menurunkan rintangan terhadap arus. Cat konduktor perak dibiarkan kering selama 3 jam, kemudian gam epoksi dioleskan sehingga semua permukaan cat konduktor perak dan kawat perak ditutupi dengan lapisan gam epoksi. Lapisan gam epoksi dibiarkan selama satu hari untuk memastikan betul-betul kering. Jika sudah kering, kemudian elektroda siap untuk digunakan.



Gambar 5.17 Elektroda kerja dan pembanding buatan sendiri yang berbentuk batang dan lempeng

Elektroda lempeng dan batang Pt pada Gambar 5.17, dapat diganti dengan logam lain sesuai dengan keperluan seperti nikel, tembaga, karbon, kobal, iridium dan logam lain.

Elektroda rujukan adalah elektroda yang memiliki potensial elektrokimia yang stabil dan digunakan untuk mengukur potensial elektroda kerja dalam sel elektrokimia. Elektroda rujukan Ag/AgCl merupakan elektroda yang banyak digunakan, tetapi mudah rusak oleh pengeringan. Cara untuk mengatasinya adalah elektroda dibasahi setiap saat dan disimpan dalam larutan 3 M NaCl bila tidak digunakan. Penting untuk dipastikan bahwa elektroda harus diperiksa secara berkala dan mengganti larutan dalam bejana penyimpanan dengan larutan 3 M NaCl untuk menjaga agar tetap basah. Jangan membenamkan sepenuhnya elektroda dalam larutan. Cara menjaga elektroda rujukan seperti berikut:



Gambar 5.18 Cara penyimpanan elektroda rujukan

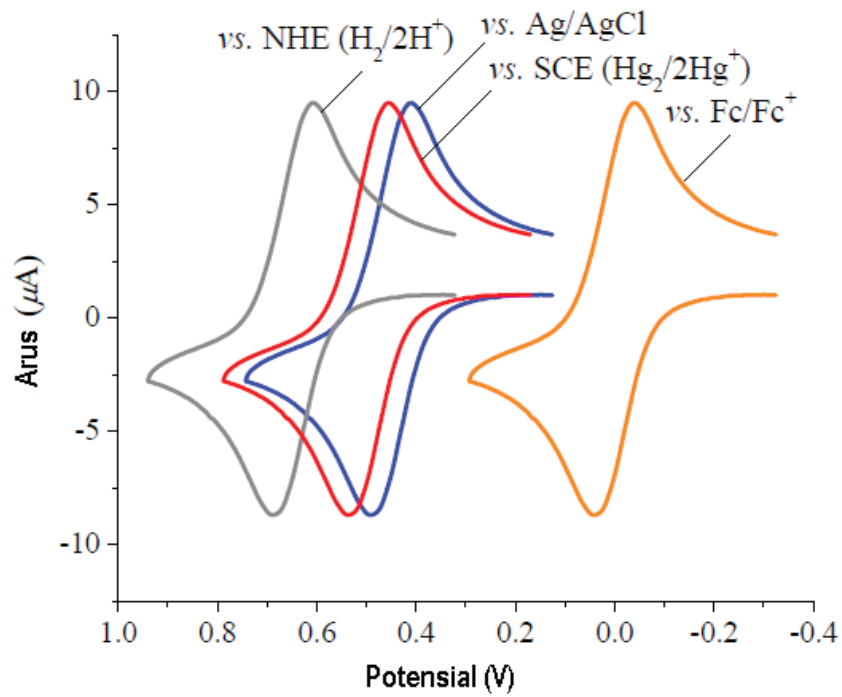
Table 5.9 Jenis-jenis elektroda rujukan yang digunakan

Jenis elektroda rujukan	Reaksi redoks	E vs. SCE (V)	E vs. NHE (V)
<i>Saturated Calomel (SCE)</i>	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0	0,241
<i>Silver/Silver Chloride (Ag/AgCl)</i>	$\text{AgCl} + \text{e} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	-0,042	0,198
<i>Mercury/Mercurous Sulphate (Hg/HgSO₄)</i>	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0,40	0,64
<i>Mercury/Mercury Oxide (Hg/HgO)</i>	–	-0,076	0,165
<i>Normal Hydrogen Electrode (NHE)</i>	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2(\text{g}); 1 \text{ atm}, 1\text{M}$ larutan pada suhu 25°C	-0,241	0

Perbedaan hasil penggunaan elektroda rujukan untuk percobaan voltametri siklik dari ferosen (ferrocene) dapat dilihat pada Tabel 5.10.

Tabel 5.10. Data perbedaan elektroda rujukan pada siklik voltammetri ferrocene

Elektroda rujukan	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	$E_{1/2}$
Ag/AgCl	+0,48	+0,42	60	+0,45
NHE	+0,68	+0,62	60	+0,65
SCE	+0,53	+0,47	60	+0,47
Fc/Fc ⁺	+0,30	-0,30	60	+0,00



Gambar 5.19 Hasil analisis voltammetri siklik ferrocene menggunakan elektroda rujukan yang berbeda.

Teknik analisis elektrokimia modern didasarkan beberapa jenis teknik analisis seperti:

Teknik Sweep:

1. Linear Sweep Voltammetry (LSV)
2. Cyclic Voltammetry (CV)
3. Polarografi

Teknik Step dan teknik pulsa:

1. Staircase Voltammetry (SCV)
2. Chronoamperometry (CA)
3. Chronocoulometry (CC)
4. Differential Pulse Voltammetry (DPV)

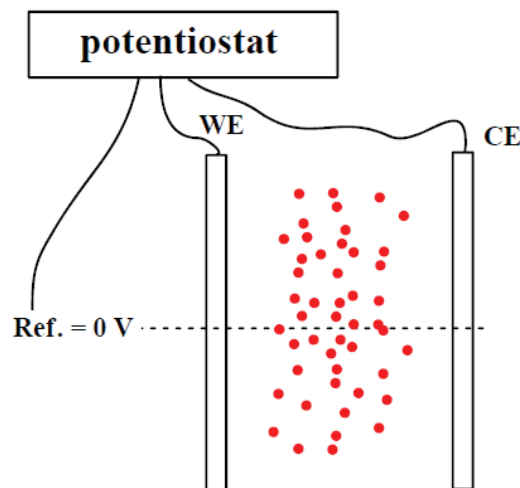
5. Normal Pulse Voltammetry (NPV)
6. Differential Normal Pulse Voltammetry (DNPV)
7. Square Wave Voltammetry (SWV)

Teknik yang lain:

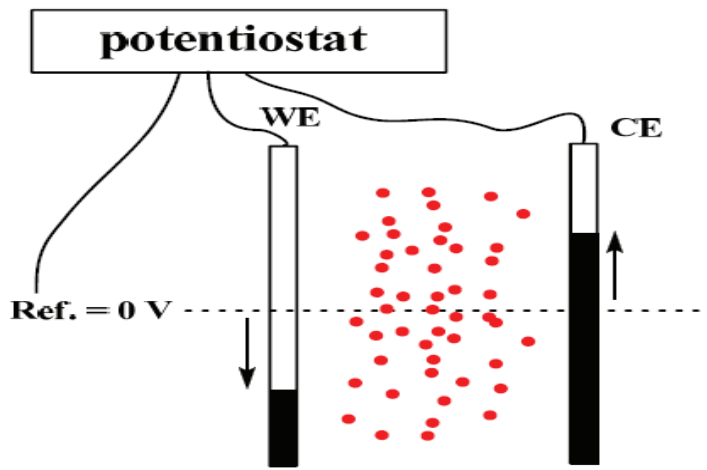
1. Anodic stripping voltammetry (ASV)
2. Cathodic stripping voltammetry (CSV)
3. Voltametri stripping adsorptif (AdSV)

5.5. LINIER SWEEP VOLTAMMETRY (LSV)

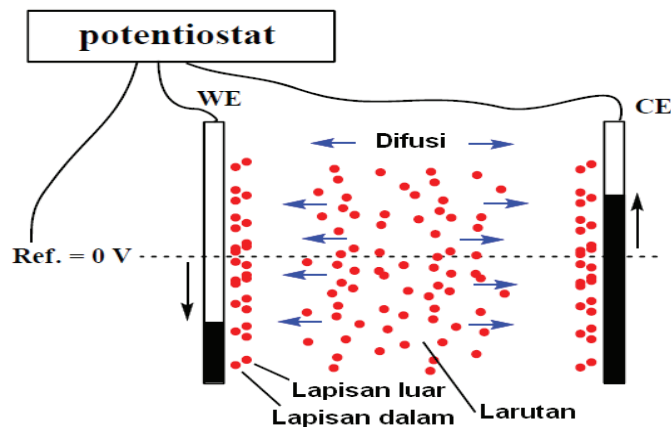
Linear sweep voltammetry merupakan metode yang paling dasar dalam metode potensial sweep. Dalam LSV pada elektroda diberikan potensial mulai dari potensial awal (E_f) sampai potensial akhir (E_i), selama pemberian potensial perubahan nilai diukur melalui pergerakan kurva. Gambar 5.20 menunjukkan proses yang terjadi dalam sel pada keadaan awal atau tidak ada potensial (*open circuit*). Kation dan anion berada pada keadaan diam ditengah antara elektroda kerja/*working electrode* (WE) dan elektroda pembanding/*counter electrode* (CE). Ketika potensial diberikan pada sel elektrolisis mulai terjadi pergerakan kation dan anion (Gambar 5.21).



Gambar 5.20 Proses yang terjadi dalam sel pada keadaan awal atau tidak ada potensial (*open circuit*).

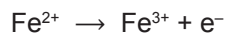


Gambar 5.21 Proses yang terjadi dalam sel ketika potensial diberikan (close circuit)

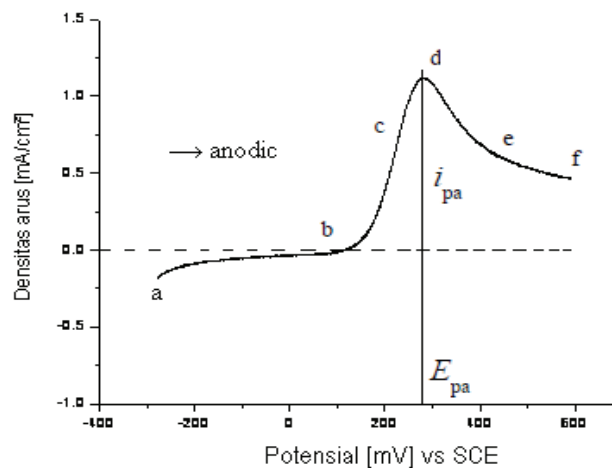


Gambar 5.22 Difusi dan lapisan ganda Helmholtz yang terjadi dalam sel ketika potensial diberikan (close circuit)

Linear sweep voltammetry merupakan teknik satu kali sweep. Salah satu contoh *linear sweep voltammetry* pada Gambar 5.23 untuk senyawa ferrocene. Pada gambar 5.23 terlihat bahwa pada potensial -300 mV tidak ada arus yang dihasilkan (a). Ketika potensial discan ke arah potensial lebih positif (b) mulai terlihat kenaikan arus yang menunjukkan terjadi oksidasi dari ferrocene menjadi ferrocenium (c) yang pada dasarnya merupakan oksidasi dari Fe^{2+} menjadi Fe^{3+} :



Konsentrasi ferrocene turun secara cepat pada permukaan elektroda dan arus anoda naik (d). Arus kemudian menurun dan konsentrasi ferrocene menjadi lebih rendah dan ion ferrocenium berada disekitar elektroda (e). Oksidasi lengkap pada potensial akhir 600 mV (f).

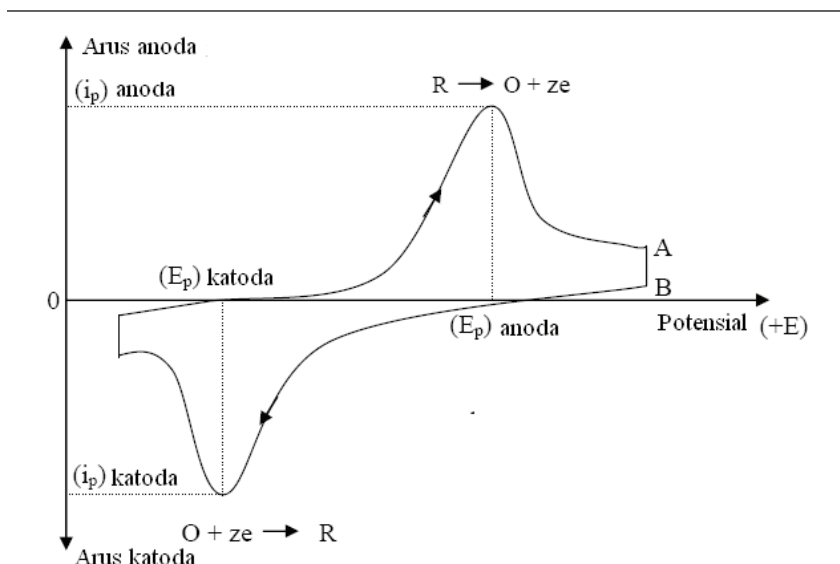


Gambar 5.23 Hasil analisis dengan Linear sweep voltammetry senyawa ferrocene

Penentuan secara voltametri didasarkan pada respon analit ketika diberi potensial dan memberikan perubahan arus yang membentuk suatu gelombang. Besarnya arus puncak sebanding dengan konsentrasi analit dalam larutan. Voltametri mempunyai kelebihan terutama untuk menentukan konsentrasi dalam ppm-ppb.

5.6. VOLTAMETRI SIKLIK

Voltametri siklik merupakan teknik yang banyak digunakan untuk mendapatkan informasi tentang reaksi elektrokimia (Evans et al. 1983; Lund & Hummerich 2001). *Voltametri siklik* diperoleh dari scan potensial melawan densitas arus dengan berbagai kecepatan scan. Dari voltamogram siklik didapatkan beberapa nilai parameter penting seperti potensial puncak anoda (E_{pa}), potensial puncak katoda (E_{pc}), puncak arus anoda (i_{pa}), puncak arus katoda (i_{pc}), potensial setengah katoda ($E_{p/2}$) dan potensial setengah gelombang ($E_{1/2}$) (Gambar 5.24).



Gambar 5.24 Contoh voltamogram siklik (Sumber: Ross et al. 1975)

Ross et al. (1975) menyatakan bahwa voltamogram siklik dapat digunakan untuk mengetahui perilaku senyawa di permukaan elektroda. Kajian potensiometri dilakukan dengan tidak ada arus yang mengalir dalam sel elektrokimia dan keseimbangan terjadi antara muka (*interface*) elektroda–larutan. Potensial elektroda hanya bergantung pada konsentrasi spesies elektroaktif dalam larutan sesuai dengan persamaan Nernst.

Menurut reaksi redoks $O + ze^- \longrightarrow R$, potensial elektroda dapat ditunjukkan oleh persamaan:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_R}{C_O} \right) \quad (5.8)$$

dimana E^0 adalah potensial tetap sistem dapat berbalik (*reversible system*), C_R dan C_O adalah konsentrasi spesies yang mengalami oksidasi dan reduksi. Jika arus yang mengalir melalui sel elektrolisis dan keseimbangan di antara muka elektroda–larutan diganggu, seterusnya potensial dinaikkan dan konsentrasi spesies elektroaktif di permukaan elektroda dikontrol dalam nilai yang baru maka kecepatan perpindahan spesies elektroaktif dari elektroda menjadi tetap. Keadaan mantap (*steady state*) adalah keadaan dimana fenomena keseimbangan terjadi di antara permukaan elektroda dan larutan, dan keadaan ini tergantung pada waktu. Walau bagaimanapun, waktu yang tertentu diperlukan untuk terjadinya perubahan dari keadaan keseimbangan menjadi keadaan mantap. Dalam keadaan tersebut potensial elektroda, arus, dan konsentrasi spesies di antara elektroda–larutan bergantung pada waktu. Kebergantungan potensial dan arus terhadap waktu merupakan dasar dari elektrokimia. Kajian di atas adalah sangat berguna karena informasi tentang penjerapan perantara dan reaktan dalam reaksi atau semua proses yang terjadi di permukaan elektroda dapat diketahui.

Teknik voltametri siklik menggunakan dua pendekatan yaitu (1) scan satu siklik yaitu satu grafik i – E direkam, voltamogram dengan konsentrasi yang asli (*original*) didapatkan, (2) teknik dengan banyak scan (lebih dari satu siklik) yaitu beberapa grafik i – E direkam. Perubahan konsentrasi spesies elektroaktif di permukaan elektroda (termasuk hasil reaksi elektroda) dari satu siklik ke siklik yang lain adalah profil dari grafik i – E . Perbedaan yang signifikan akan diperoleh antara siklik pertama dan kedua. Grafik i – E dengan lebih dari satu siklik dapat digunakan untuk mempelajari kestabilan senyawa dan elektroda.

Voltamogram siklik dalam Gambar 5.24, menunjukkan voltamogram siklik dengan scan ke arah potensial positif. Arus awal merupakan arus tidak Faraday (*non-faradic*), seterusnya dengan perubahan potensial, terjadi perubahan muatan listrik dua lapis. Dengan menaikkan potensial dalam reaksi oksidasi, arus mengalami kenaikan secara cepat hingga kepotensial tertentu, sehingga arus maksimum atau arus puncak (i_p) akan diperoleh. Potensial pada arus maksimum dinamakan potensial puncak, (E_p) dimana pada potensial ini konsentrasi bahan reaksi di permukaan elektroda hampir nol. Kemudian arus akan menurun hingga pada keadaan resapan terbatas, seperti yang diperoleh dari polarografi. Arah potensial yang diterapkan diubah ke arah katoda dan arus menurun dengan cepat (AB dalam Gambar 5.24). Perubahan arus telah ditunjukkan sama dengan dua kali arus yang diperlukan untuk mengubah lapisan ganda listrik (*electric double layer*) dari potensial elektroda tertentu. Arus meningkat secara perlahan sehingga hasil reaksi oksidasi elektrokimia mengalami reduksi di permukaan elektroda, dimana terdapat peningkatan arus secara cepat dan didapatkan potensial katoda maksimum (E_p) dan arus katoda maksimum (i_p). Arus kemudian menurun dari resapan terbatas sehingga siklik lengkap.

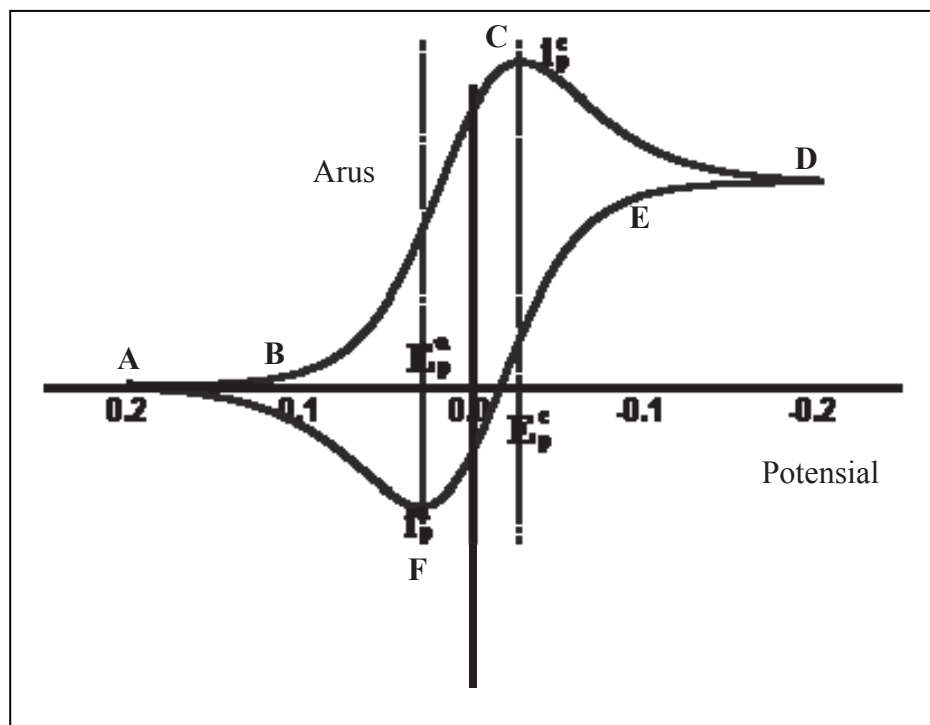
Reaksi $R \longrightarrow O + ze^-$ menunjukkan reaksi oksidasi, sedangkan reaksi $O + ze^- \longrightarrow R$ menunjukkan reaksi reduksi. Pemisahan kedua potensial puncak, E_p anoda dan E_p katoda, bermanfaat untuk pengukuran proses elektroda dapat berbalik (*reversible*). Persamaan potensial puncak (E_p) dari proses reaksi pada elektroda dapat berbalik dituliskan sebagai berikut:

$$E_p = E_{1/2} - 1.1 \left(\frac{RT}{zF} \right) \quad (5.9)$$

Menurut Delahay dalam **Ross et al. (1975)**, proses tidak berbalik E_p merupakan logaritma yang tergantung dari kecepatan scan, tetapi tidak bergantung pada konsentrasi spesies elektroaktif, menurut persamaan berikut:

$$E_p = E_1 - \frac{RT}{\alpha z F} \left[0.77 - \ln k_1 + \ln D^{1/2} + 0.5 \ln \left(\frac{\alpha z F v}{RT} \right) \right] \quad (5.10)$$

Menurut **Lund dan Hummerich (2001)**, voltametri siklik harus dilakukan dalam keadaan tidak diaduk (*unstirred*) dimana perpindahan massa hanya terjadi karena resapan (*diffusion*), yang banyak digunakan dalam elektrokimia. Voltametri siklik pengukuran elektrokimia secara potensiodinamik, yaitu suatu teknik yang digunakan untuk mengkaji sifat redoks dalam reaksi elektrokimia dan struktur antara muka (*interfacial*) elektroda dengan larutan. Gambar 5.25 menunjukkan bentuk lain dari voltamogram siklik.



Gambar 5.25

Voltamogram siklik discan dari potensial positif ke arah potensial negatif

Sumber: Ross et al. 1975

Voltamogram siklik dalam Gambar 5.25 didapatkan dengan melakukan scan dari potensial positif ke arah potensial negatif. Jika potensial discan dari potensial positif menuju potensial negatif maka akan dihasilkan arus puncak katoda (i_{pc}) dan potensial puncak katoda (E_{pc}).

Puncak dari voltamogram siklik mempunyai informasi tentang proses penjerapan senyawa di permukaan elektroda. Gambar 5.25 menunjukkan bahwa (A) merupakan potensial awal, (C) dan (F) merupakan pasangan potensial formal, (B dan E) menunjukkan konsentrasi reaktan di permukaan elektroda nol, sehingga dari data dapat dicirikan pada beberapa parameter penting. Data yang sangat penting dari voltamogram siklik yaitu dua puncak arus dan dua potensial puncak. Jenis-jenis voltamogram siklik mengikut sistem reaksi yaitu:

Sistem dapat berbalik (*reversible system*)

Puncak arus pada pasangan dapat berbalik pada suhu 25°C diberikan menurut persamaan Randles–Sevcik:

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{2/3} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (5.11)$$

dimana n merupakan bilangan elektron, A luas permukaan elektroda (cm^2), C konsentrasi dalam mol/cm^3 , D adalah tetapan difusi (cm^2/s) dan v kecepatan scan V/sec . Pengukuran arus puncak dilakukan dengan ekstrapolasi ke garis sumbu arus (sumbu x). Potensial puncak (E_p) berhubungan dengan potensial formal (E^0) dalam proses redoks. Potensial formal dari sistem dapat berbalik mengikuti persamaan berikut:

$$E^0 = (E_{pa} + E_{pc})/2 \quad (5.12)$$

dan pemisahan antara potensial puncak (E_p) diberikan menurut persamaan:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59 \text{ mV} / n \quad (5.13)$$

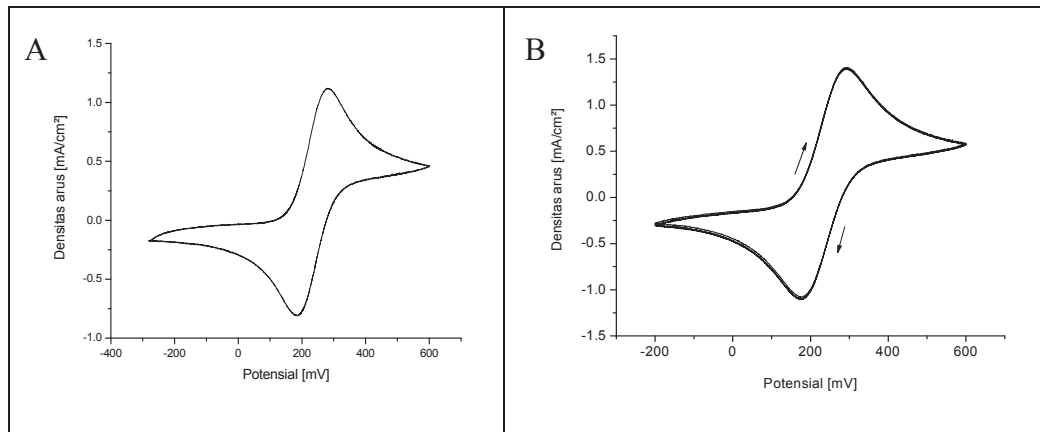
pemisahan puncak ini dapat digunakan untuk menentukan banyaknya elektron yang dipindahkan dan memenuhi persyaratan persamaan Nernst. Informasi ini juga berguna untuk menentukan potensial setengah puncak ($E_{p/2}$) dengan menggunakan persamaan:

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm 29 \text{ mV} / n \quad (5.14)$$

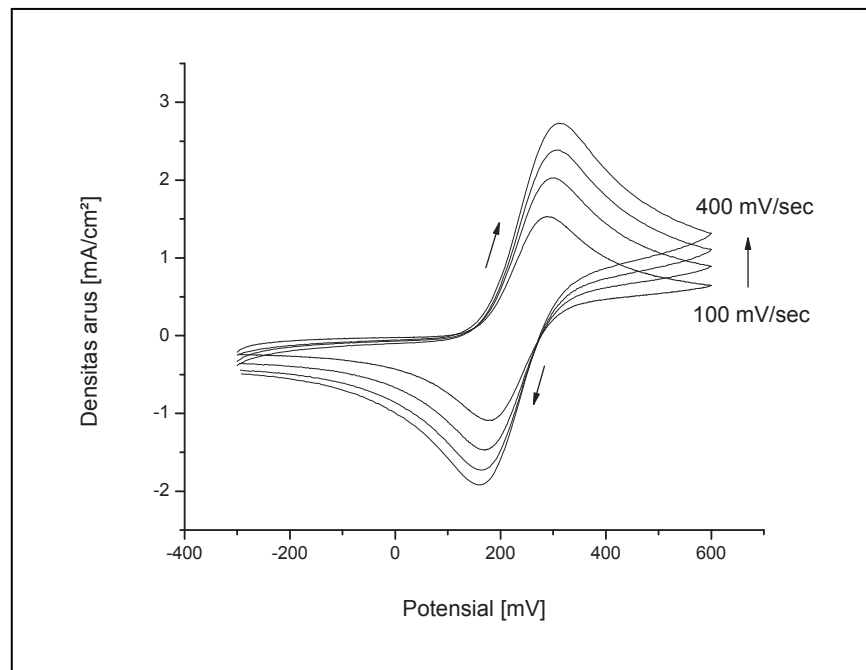
Selain itu menurut Ross et al. (1975), ciri-ciri voltamogram siklik yang termasuk kelompok sistem dapat

berbalik yaitu mempunyai $\Delta E = \frac{59}{n} \text{ mV}$, kedudukan potensial puncak tidak berubah dengan berubahnya kecepatan scan, perbandingan arus puncak sama dengan 1 (satu) dan arus puncak dengan kecepatan scan (v), atau i_p^a dan $i_p^c \propto \sqrt{v}$.

Satu kasus yang selalu digunakan dalam penelitian dan pengajaran voltametri yaitu penggunaan ferrocyanida dalam elektrolit KNO_3 . Voltamogram yang dihasilkan adalah dapat berbalik. Voltamogram ferrocyanida dalam KNO_3 ditunjukkan dalam Gambar 5.26.



Gambar 5.26 Voltamogram siklik 0,025 M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dalam 1,0 M KNO_3 menggunakan anoda dan katoda Pt dengan luas 1 cm^2 dan kecepatan scan 50 mV/sec, (A) 1 putaran dan (B) 5 putaran



Gambar 5.27 Voltamogram siklik 0,025 M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dalam 1,0 M KNO_3 menggunakan anoda dan katoda Pt dengan luas 1 cm^2 dan kecepatan scan 100, 200, 300 dan 400 mV/sec

2. Sistem kuasi dapat berbalik (*quasi reversible system*)

Voltamogram siklik kuasi dapat berbalik yaitu puncak reduksi bergerak pada potensial negatif yang jauh, sedangkan puncak oksidasi bergerak pada potensial positif, sehingga menghasilkan pemisahan puncak ΔE_p yang lebih besar dari 75 mV. Hal ini disebabkan karena berbagai fenomena penjerapan yang terjadi di

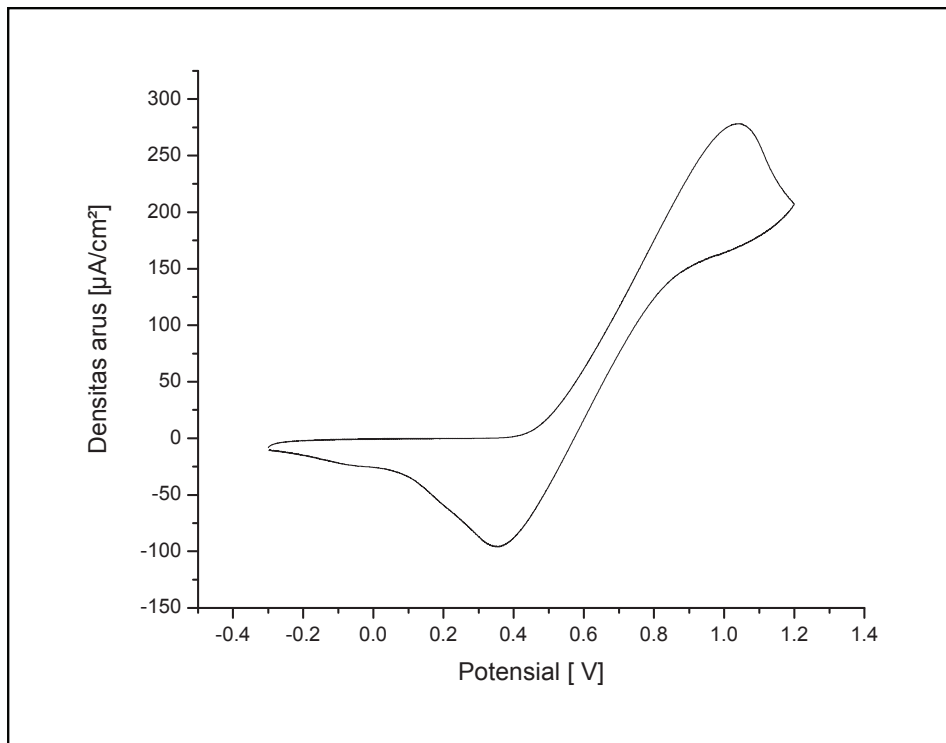
permukaan elektroda. Menurut Lund & Hummerich (2001), persamaan yang menunjukkan sistem kuasi dapat berbalik adalah:

$$E_p - E^0 = \Xi(\Lambda, \alpha) \frac{RT}{nF} \quad (5.15)$$

$$E_p - E_{p/2} = -\Delta(\Lambda, \alpha) \frac{RT}{nF} \quad (5.16)$$

$$i_p = 0.4463K(\Lambda, \alpha)nFAC_A^*D_A^{1/2}v^{1/2}\left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} \quad (5.17)$$

Dimana, $\Xi(\Lambda, \alpha)$, $\Delta(\Lambda, \alpha)$ dan $K(\Lambda, \alpha)$ merupakan fungsi tidak linear (*function non linear*) pada Λ dan α , sedangkan Λ merupakan magnitud parameter tidak berdimensi. Contoh voltamogram siklik kuasi dapat berbalik ditunjukkan dalam Gambar 5.28 seperti berikut:



Gambar 5.28 Voltamogram siklik 0,25 M ferrocene dalam TBA dan aseton menggunakan anoda dan katoda Pt dengan kecepatan scan 100 mV/sec

3. Sistem tidak dapat berbalik (*irreversible system*)

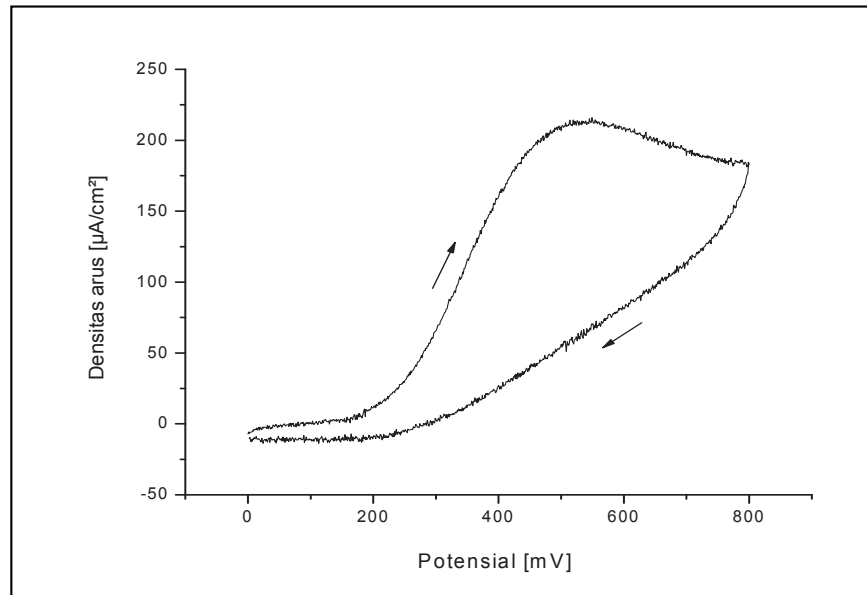
Sistem tidak dapat berbalik dimana Λ menjadi sangat besar dan bentuk voltamogram selalu berubah-ubah. Bentuk yang tetap ketika Λ nilainya lebih kecil dari 0,2. Voltamogram siklik jenis ini mempunyai puncak-puncak reduksi yang lebih negatif dan puncak oksidasi bergerak lebih positif. Menurut Lund dan Hummerich (2001), persamaan yang berhubungan dengan sistem tidak dapat berbalik adalah seperti berikut:

$$E_p - E^o = \left(-0.783 + \ln \frac{k^o}{D_A^{1/2}} - 1/2 \ln \frac{\alpha n F}{RT} \right) \frac{RT}{\alpha n F} \quad (5.18)$$

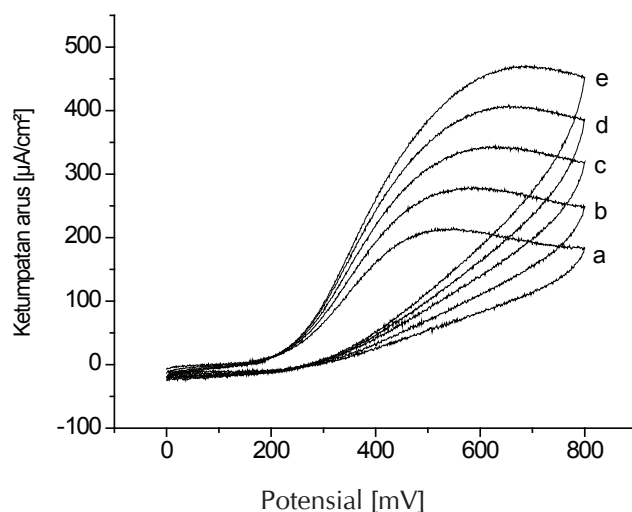
$$E_p - E_{p/2} = -1.857 \frac{R}{\alpha n F} V = -\frac{47.7}{\alpha n} mV \quad (5.19)$$

$$i_p = 0.4958 n F A C_A^* D_A^{1/2} v^{1/2} \left(\frac{\alpha n F}{RT} \right)^{1/2} \quad (5.20)$$

Dimana α merupakan konstanta perpindahan elektrokimia dan k^o merupakan standar heterogen kecepatan perpindahan elektron. Persamaan (5.20) berhubungan dengan Gambar 5.29. Satu kasus voltamogram siklik yang menunjukkan sistem tidak dapat berbalik adalah seperti ditunjukkan pada Gambar 5.29 seperti berikut:



Gambar 5.29 Voltamogram siklik 1,5 M vitamin C dalam 1,0 M KOH menggunakan anoda dan katoda Pt, kecepatan scan 100 mV/sec



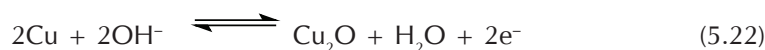
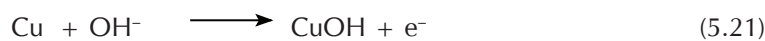
Gambar 5.30 Siklik voltamogram 1,5 M vitamin C dalam 1,0 M KOH menggunakan anoda dan katoda Pt, kecepatan scan (a) 100 (b) 150 (c) 200 (d) 250 dan (e) 300 mV/sec

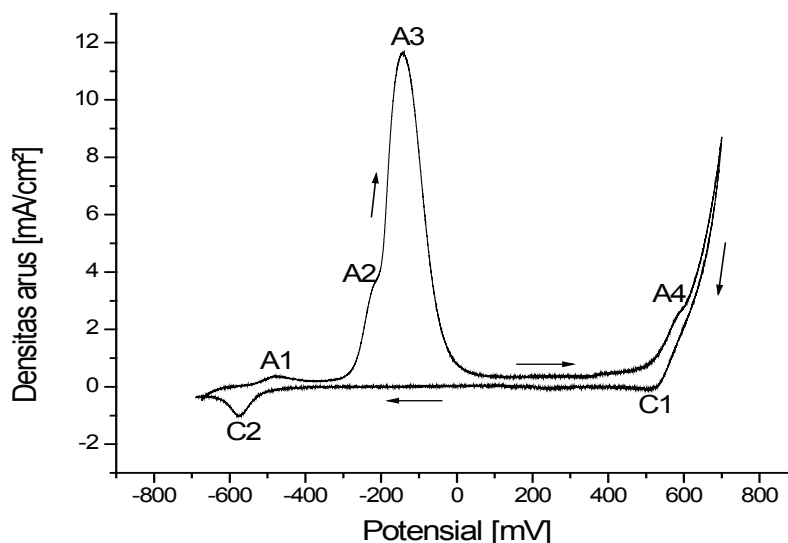
Gambar 5.30 menunjukkan bahwa perubahan kecepatan scan akan memberi hubungan pada arus. Semakin besar kecepatan scan maka semakin besar arus yang dihasilkan. Dalam sistem dapat berbalik, dengan naiknya kecepatan scan tidak akan mengubah nilai potensial puncak (E_p). Kenaikan kecepatan scan menyebabkan kenaikan arus sebesar dua kali. Voltametri siklik dengan kecepatan scan yang berbeda dapat digunakan untuk mengetahui kestabilan dan mekanisme reaksi di permukaan elektroda.

5.6.1. STUDI KASUS VOLTAMETRI SIKLIK LOGAM Cu

Gambar 5.31 menunjukkan voltamogram siklik elektroda Cu padat dalam 0,8 M KOH dengan scan ke arah potensial positif yaitu -700 sampai 700 mV, seterusnya scan berbalik dari potensial $+700$ mV sampai -700 mV. Puncak A1, A2, A3 dan A4 merupakan puncak-puncak yang didapatkan dari scan anoda. Puncak-puncak ini berhubungan dengan oksidasi Cu menjadi Cu(I), Cu(II) dan Cu(III). Logam Cu mudah mengalami oksidasi menjadi bentuk oksidanya terutama dalam larutan alkali. Permukaan elektroda Cu dalam larutan alkali akan tertutupi oleh senyawa Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O_3 dan CuOOH (Pereira et al. 2004).

Terbentuknya senyawa oksida di permukaan elektroda Cu tergantung pada potensial, pH larutan, keadaan perpindahan masa, pengadukan dan morfologi permukaan elektroda (Paixao et al. 2002). Puncak A1 (Gambar 5.31) pada potensial sekitar -500 mV merupakan puncak oksidasi Cu(0) atau Cu logam menjadi Cu(I). Hal ini menyebabkan permukaan elektroda Cu terbentuk senyawa CuOH dan Cu_2O . Kedua senyawa terbentuk di permukaan elektroda mengikuti reaksi seperti berikut:

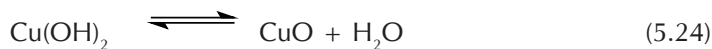
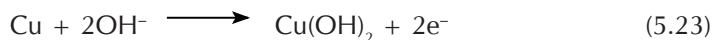




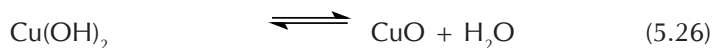
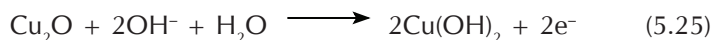
Gambar 5.31

Voltamogram siklik elektroda Cu padat dalam 0,8 M KOH. Arah scan dari -700 mV hingga $+700$ mV (vs. SCE). Kecepatan scan 10 mVs^{-1}

Puncak A2 merupakan puncak perantara terbentuknya puncak A3. Hal ini menunjukkan puncak oksidasi Cu(0) menjadi Cu(II) dan Cu(I) menjadi Cu(II). Reaksi oksidasi Cu(0) menjadi Cu(II) membentuk Cu(OH)_2 , dan seterusnya berubah menjadi CuO mengikut reaksi seperti berikut:



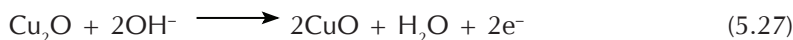
Sedangkan reaksi oksidasi Cu(I) menjadi Cu(II) semula dari oksidasi Cu(I) berbentuk Cu_2O (ditunjukkan oleh terbentuknya lapisan tipis di permukaan elektroda Cu padat) menjadi Cu(OH)_2 dan seterusnya berubah menjadi CuO mengikut reaksi berikut:



Oleh karena itu, puncak A2 merupakan puncak terbentuknya senyawa campuran antara Cu(OH)_2 dengan CuO.

Puncak A3 merupakan puncak dengan densitas arus yang sangat tinggi. Hal ini menunjukkan proses oksidasi Cu(0) menjadi Cu(II). Puncak A2 dan A3 terdapat persamaan proses oksidasi yaitu oksidasi Cu(0)

menjadi Cu(II). Potensial antara -200 mV hingga $+200$ mV terjadi proses oksidasi Cu(0) menjadi Cu(II). Menurut **Brisard et al. (1995)** puncak A3 merupakan puncak terbentuknya senyawa CuO mengikut reaksi seperti berikut:

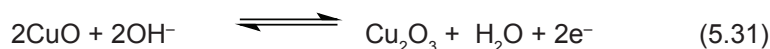


Torto et al. (1999) menyatakan bahwa puncak A2 pada potensial -200 mV merupakan proses oksidasi Cu(0) menjadi Cu(I) dan Cu(I) menjadi Cu(II), sedangkan puncak A3 pada potensial -150 mV merupakan proses pelarutan spesies (*solubilization of species*) dari Cu(II). Puncak A3 merupakan puncak dari bentuk spesies yang terlarut. Reaksi (5.28) menunjukkan spesies yang terlarut, sedangkan reaksi (5.29) menunjukkan proses pelarutan kaseimbangan seperti berikut:

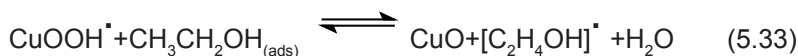


Karena terdapat perbedaan tersebut diusulkan bahwa puncak A2 merupakan proses oksidasi Cu(I) menjadi Cu(II). Spesies Cu(I) merupakan hasil oksidasi dari Cu(0) pada potensial -500 mV. Puncak A2 merupakan puncak yang kecil, hal ini menunjukkan bahwa oksidasi Cu(I) menjadi Cu(II) menghasilkan senyawa Cu(OH)₂ dengan konsentrasi rendah. Sedangkan puncak A3 menunjukkan dua proses oksidasi yaitu Cu(0) menjadi Cu(II) dan Cu(I) menjadi Cu(II), sehingga didapatkan konsentrasi Cu(II) maksimum. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh He et al. (2006) yang melakukan analisis senyawa yang terbentuk di permukaan elektroda Cu dengan XPS dan XRD pada potensial yang berbeda yaitu: $-0,175$; $-0,125$; $0,00$; $0,20$ dan $0,40$ V. Pada potensial maksimum $0,40$ V spesies yang terbentuk di permukaan elektroda Cu adalah CuO dan Cu(OH)₂, kedua senyawa merupakan Cu(II) dan tidak mengandung spesies Cu(III).

Puncak A4 merupakan puncak hasil oksidasi Cu(II) menjadi Cu(III). Spesies Cu(III) mudah terbentuk di permukaan elektroda Cu, terutama pada konsentrasi KOH tinggi, menurut reaksi yang dinyatakan oleh **Marioli & Kuwana (1992)** seperti berikut:

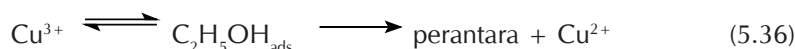


Spesies Cu(III) dapat terbentuk pada potensial positif yaitu $+0,6$ V. Spesies Cu(III) yang terbentuk pada potensial $>0,6$ V mempunyai peranan penting dalam reaksi elektrokimia. Cu (III) merupakan katalis elektrokimia. Mekanisme reaksi oksidasi katalis elektrokimia etanol dengan elektroda Cu dalam larutan alkali menurut **Pereira et al. (2004)** adalah:

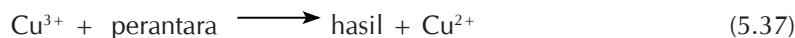




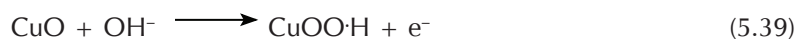
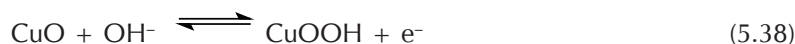
Spesies Cu(III) secara umum terbentuk melalui oksidasi Cu(II). Oksidasi etanol yang melibatkan katalis elektrokimia Cu(II) menjadi Cu(III) mengikut mekanisme berikut:



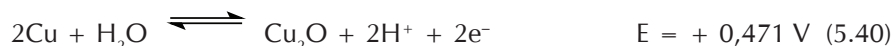
Senyawa perantara (*intermediate*) seterusnya mengalami proses oksidasi membentuk hasil, mengikut mekanisme seperti berikut:



Spesies Cu^{3+} merupakan senyawa yang berbentuk kuprum oksihidroksi (CuOOH), seterusnya berubah menjadi radikal dengan bentuk CuOO^\bullet seperti yang diusulkan oleh beberapa peneliti. Peneliti lain mengusulkan bahwa mekanisme yang terjadi di permukaan elektroda yaitu perpindahan oksigen ke atas lapisan film CuO sehingga membentuk CuOOH dan seterusnya terjadi penjerapan radikal hidroksi. Spesies aktif berfungsi sebagai sarana perpindahan elektron melalui reaksi berikut:



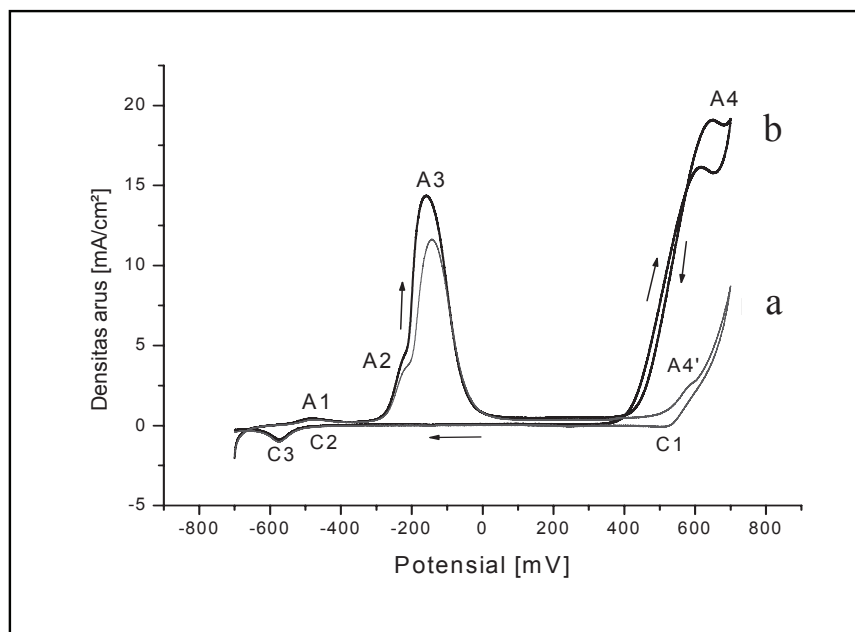
Terbentuknya senyawa Cu_2O , CuO dan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ di permukaan elektroda Cu didukung oleh Zhou et al. (2000), yang menyatakan bahwa kuprum pada scan potensial positif mengalami dua proses oksidasi yaitu: proses pertama terbentuknya Cu_2O dengan pertumbuhan yang sangat besar dan diikuti oleh proses kedua yaitu terbentuknya lapisan CuO dan $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Menurut data termodinamik potensial terbentuknya senyawa Cu_2O dan CuO seperti berikut:



Burke et al. (2000) telah melakukan kajian voltametri siklik dalam larutan 1,0 M NaOH dengan menggunakan elektroda Cu padat. Hal ini didapatkan bahwa di permukaan elektroda Cu terbentuk satu lapisan (monolayer) α dari Cu_2O oksida pada potensial 0,45 V (puncak pertama) dengan puncak yang sangat rendah, karena Cu_2O hampir bersifat isolator. Puncak kedua merupakan puncak yang besar dan tinggi, terjadi pada potensial 0,7 V. Hal ini berhubungan dengan terbentuknya Cu(II) oksida, yaitu campuran dari CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dan bentuk hidrat dari kedua spesies tersebut.

Menurut Brisard et al. (1995), oksidasi logam kuprum dalam larutan alkali sangat kompleks. Hal ini melibatkan hasil yang larut dan hasil yang tidak larut dengan tiga peringkat oksidasi yang berbeda yaitu Cu(I), Cu(II), dan Cu(III). Ketiga peringkat oksidasi logam Cu bergantung menjadi pH larutan, morfologi permukaan elektroda dan potensial. Oksidasi etanol dengan elektroda Cu diperkirakan terjadi pada potensial lebih dari 0,650 V (vs. SCE). **Heli et al. (2004)** menyatakan bahwa oksidasi elektrokimia etanol terjadi pada potensial 550 mV (vs. SCE). Pada potensial tersebut proses katalisis elektrokimia terjadi oleh katalis Cu^{3+} yang terbentuk pada potensial yang sama dengan proses oksidasi etanol.

Gambar 5.32 menunjukkan voltamogram siklik elektroda Cu padat 0,25 M etanol dalam 0,8 M KOH dengan scan ke arah potensial positif yaitu dari -700 hingga 700 mV, seterusnya scan berbalik dari potensial $+700$ mV hingga -700 mV. Puncak A4 menunjukkan puncak oksidasi etanol. Pendapat ini berdasarkan pada tidak terbentuknya puncak A4 dalam voltamogram siklik dengan KOH saja (Gambar 5.32a). Sedangkan dengan mencampurkan etanol (Gambar 5.32b) terjadi kenaikan densitas arus yang sangat tinggi. Pencampuran etanol dalam KOH menyebabkan puncak A4' atau puncak oksidasi Cu(II) menjadi Cu(III), bergabung dengan puncak oksidasi etanol. Karena itu, diusulkan bahwa pada potensial $+600$ mV terjadi proses oksidasi etanol bersamaan dengan oksidasi Cu(II) menjadi Cu(III). Proses katalis elektrokimia etanol terjadi sewaktu proses oksidasi Cu(II) menjadi Cu(III).



Gambar 5.32

Voltamogram siklik elektroda Cu padat dalam (a) 0,8 M KOH dan (b) 0,25 M etanol + 0,8 M KOH. Arah scan dari -700 mV hingga $+700$ mV (vs. SCE). Kecepatan scan 10 mVs^{-1}

Mekanisme oksidasi elektrokimia etanol menjadi asam asetat dengan elektroda Cu dalam larutan alkali mengikut reaksi berikut:



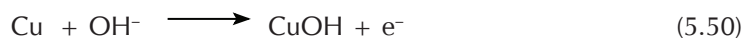
Reaksi (5.42) merupakan reaksi oksidasi Cu(II) menjadi Cu(III). Sedangkan reaksi (5.43–5.46) merupakan proses katalis oksidasi elektrokimia etanol menjadi asam asetat. Spesies Cu(II) berbentuk Cu(OH)_2 dan CuO , sedangkan spesies Cu(III) berbentuk CuOOH dan Cu_2O_3 .

Puncak C1 dalam Gambar 5.32 menunjukkan proses reduksi Cu(III) menjadi Cu(II), sedangkan puncak C2 menunjukkan reduksi Cu(II) menjadi Cu(I). Puncak C3 menunjukkan proses reduksi Cu(I) menjadi Cu(0). Reaksi yang terjadi pada scan katodik adalah seperti berikut:

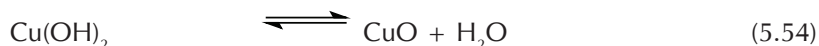
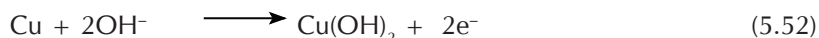


Voltamogram siklik Gambar 5.34 sama dengan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh **Heli et al. (2004)**. Hal ini menunjukkan voltamogram siklik logam Cu dalam 0,5 M KOH (tanpa etanol) yang mengandung empat puncak anoda (A1–A4) dan tiga puncak katoda (C1–C3).

Puncak A1 menunjukkan sepasang redoks Cu/Cu(I). Logam Cu bereaksi dengan OH⁻ (karena hubungan pH) membentuk kuprum (I) hidroksida dan seterusnya berubah menjadi bentuk oksida kuprum dengan reaksi:



Puncak A2 menunjukkan sepasang redoks Cu/Cu(II) sama halnya perubahan menjadi oksida kuprum melalui reaksi seperti berikut:



Puncak A3 berhubungan dengan terbentuknya spesies yang larut mengikut reaksi seperti berikut:



Proses reaksi yang berhubungan dengan puncak A3 dapat dibuktikan dengan menggunakan analisis konsentrasi Cu dalam larutan dengan teknik AAS. Hasil analisis menunjukkan konsentrasi Cu yang sangat rendah dalam larutan elektrolit, sehingga anion yang terbentuk dari persamaan (5.55) merupakan spesies perantara.

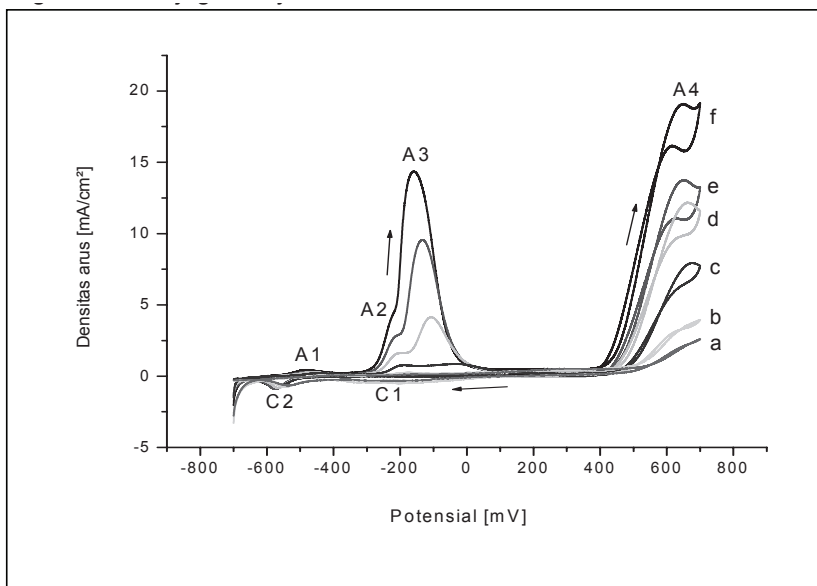
Puncak A4 diperkirakan puncak yang berhubungan dengan oksidasi Cu(II) menjadi Cu(III) sama seperti hasil penelitian Brisard et al. (1995). Menurut Heli et al. (2004) peranan spesies Cu(III) dalam proses oksidasi elektrokimia etanol ditunjukkan oleh terbentuknya puncak A4. Cu (III) juga berperan sebagai katalis dalam proses oksidasi beberapa senyawa organik. Hal ini dihasilkan pada potensial positif dan berperanan sebagai perantara redok dalam oksidasi beberapa senyawa organik seperti etanol, metanol dan karbohidrat. Beberapa peneliti mengusulkan oksidasi elektrokimia amina dan alkohol di permukaan oksida nikel, kuprum, perak dan kobalt melalui penjerapan atom hidrogen dari senyawa organik, seterusnya reaksi melalui mekanisme yang melibatkan radikal bebas.

Selain itu, terdapat pasangan redoks yang berhubungan dengan Cu/Cu(I), Cu/Cu(II) dan Cu(II)/Cu(III). Bentuk dan ciri voltamogram siklik elektroda kuprum padat dalam larutan alkali bergantung pada pH larutan, kecepatan scan, keadaan eksperimen dan mekanisme reaksi.

Puncak C1 atau puncak katoda (Gambar 5.32) menunjukkan proses reduksi Cu(I) menjadi Cu, puncak C2 menunjukkan reduksi dari Cu(II) menjadi Cu(I), sedangkan puncak C3 merupakan puncak reduksi Cu(I) menjadi Cu(0). Sewaktu kajian voltamogram siklik dijalankan, di permukaan katoda terbentuk *sponge*. Hal ini disebabkan karena terjadi proses reduksi spesies Cu^{2+} terlarut membentuk Cu padat yang melekat di permukaan katoda melalui proses elektrodposisi atau Cu^{2+} yang terlarut dalam elektrolit bereaksi dengan OH^- membentuk senyawa $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ melekat di permukaan katoda sehingga menutupi elektroda platinum. Hal ini dapat menyebabkan elektroda platinum menurun keaktifannya. Berdasarkan pada *sponge* yang terbentuk di permukaan platinum, menunjukkan terjadi dua langkah proses reaksi di katoda. Langkah pertama yaitu elektroendapan Cu^{2+} menjadi Cu di permukaan elektroda platinum. Langkah kedua yaitu terbentuknya spesies $\text{Cu}(\text{OH})_2$ di elektroda platinum setelah semua permukaan elektroda platinum tertutupi oleh Cu.

Kajian kasus konsentrasi KOH terbatas sifat elektrokimia elektroda Cu dapat dilakukan dengan menggunakan voltamogram siklik seperti ditunjukkan dalam Gambar 5.32. Konsentrasi KOH yang berbeda, hal ini hanya menyebabkan perubahan densitas arus dan tidak menunjukkan perubahan bentuk voltamogram siklik. Perubahan densitas arus terjadi sangat signifikan pada puncak A3 dan A4, artinya oksidasi elektrokimia etanol lebih baik dilakukan dengan konsentrasi KOH yang tinggi. Jika konsentrasi KOH lebih kecil dari 0,16 M, puncak oksidasi Cu (puncak A3) dan oksidasi etanol (A4) tidak didapatkan. Karena itu diusulkan untuk kajian voltamogram siklik elektroda Cu dalam larutan KOH, batas minimum konsentrasi KOH adalah 0,16 M. Oksidasi elektrokimia etanol perlu dilakukan pada konsentrasi KOH yang tinggi sehingga asam asetat yang dihasilkan juga banyak.



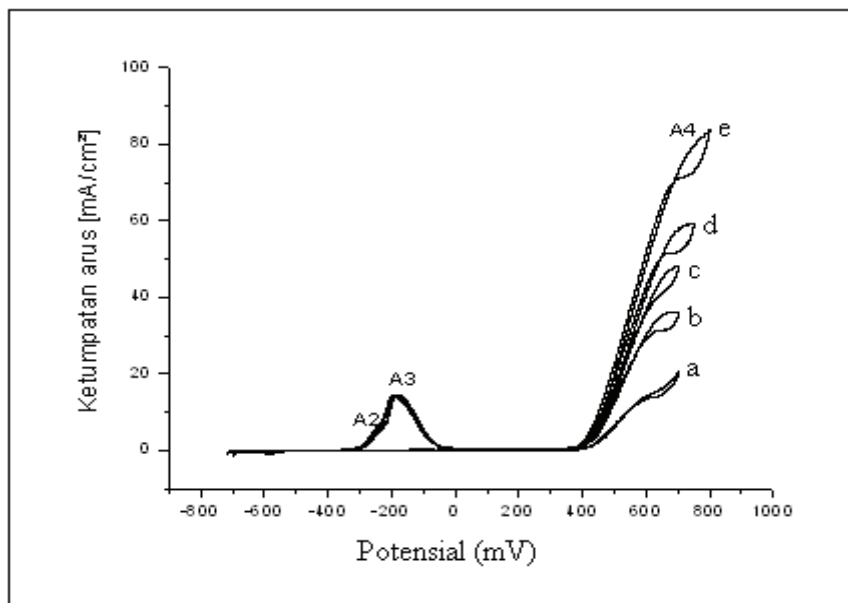
Gambar 5.33

Voltamogram siklik elektroda Cu padat dalam 0,25 M etanol + KOH (a) 0,08 M (b) 0,16 M (c) 0,32 M (d) 0,48 M (e) 0,64 M dan (f) 0,8 M. Arah scan dari -700 mV hingga $+700$ mV (vs. SCE).

Kecepatan scan 10 mVs^{-1}

Teknik voltametri siklik dengan beberapa kali putaran dapat digunakan untuk mengetahui kestabilan dan kereaktifan elektroda Cu dalam larutan alkali. Elektroda Cu sangat tidak stabil dalam larutan alkali terutama pada konsentrasi tinggi. Bagaimanapun, elektroda Cu mempunyai kereaktifan yang baik dalam larutan alkali. Kedua sifat yaitu kereaktifan dan kestabilan elektroda sangat diperlukan dalam oksidasi elektrokimia. Elektroda Cu termasuk dalam kelompok logam yang mempunyai kereaktifan tinggi, tetapi tidak stabil dalam larutan alkali. Elektroda Cu dalam larutan alkali mudah mengalami oksidasi menjadi Cu^{2+} dan Cu^{3+} membentuk senyawa oksida dan hidroksida.

Gambar 5.34 menunjukkan voltamogram siklik menggunakan konsentrasi etanol yang berbeda. Voltamogram siklik digunakan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi etanol terhadap hasil oksidasi elektrokimia etanol menggunakan elektroda Cu dalam larutan alkali dan menentukan potensial oksidasi etanol. Gambar 5.34 menunjukkan bahwa dengan menaikkan konsentrasi etanol tidak memberikan perubahan pada puncak A3, yaitu untuk oksidasi Cu(I) menjadi Cu(II). Kenaikan konsentrasi etanol sangat berhubungan terhadap kenaikan densitas arus khususnya pada puncak A4 yaitu puncak oksidasi etanol. Selain itu, pada puncak A4 terjadi pergeseran potensial ke arah potensial positif, artinya kenaikan konsentrasi etanol menyebabkan kenaikan potensial oksidasi etanol.

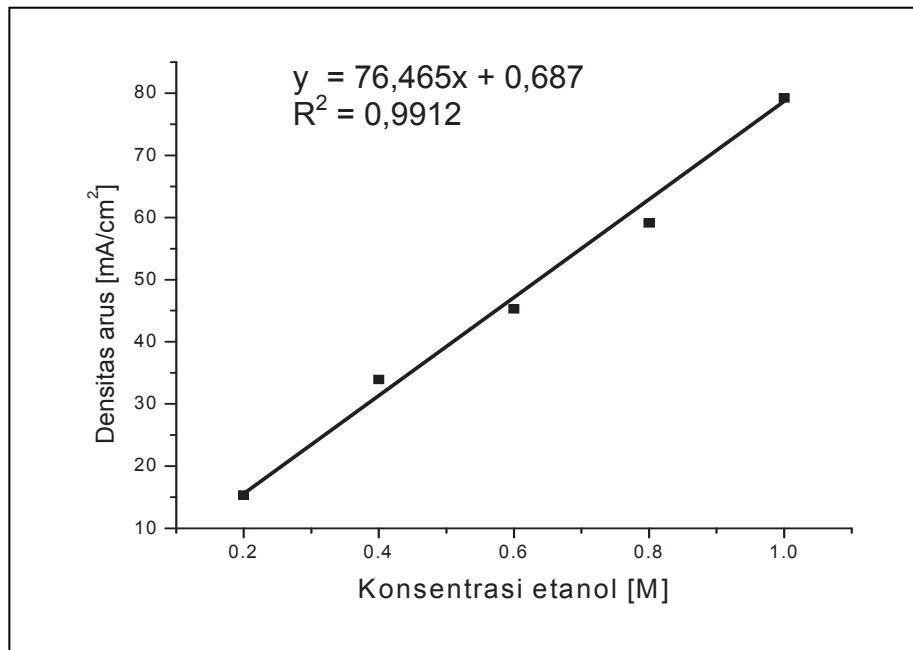


Gambar 5.34

Voltamogram siklik elektroda Cu padat dalam (a) 0,2 (b) 0,4 (c) 0,6 (d) 0,8 dan (e) 1,0 M etanol + 1,0 M KOH. Arah scan dari -700 mV hingga +800 mV (a); -700 mV hingga +750 mV (b) dan -700 mV sampai +700 mV (c,d,e) (vs. SCE). Kecepatan scan 10 mVs⁻¹

Kenaikan konsentrasi etanol menyebabkan kenaikan densitas arus dan bergeser ke arah lebih positif. Hubungan konsentrasi etanol dengan densitas arus menghasilkan garis linear seperti ditunjukkan dalam Gambar 5.35. Sifat korelasi ini sangat berguna untuk menentukan potensial oksidasi etanol dalam larutan KOH. Teknik ini telah digunakan beberapa peneliti sebelumnya seperti yang dilakukan oleh **Filho et al. (1998)**. Filho telah menentukan potensial oksidasi elektrokimia etanol dengan elektroda Au dengan menggunakan konsentrasi etanol yang berbeda.

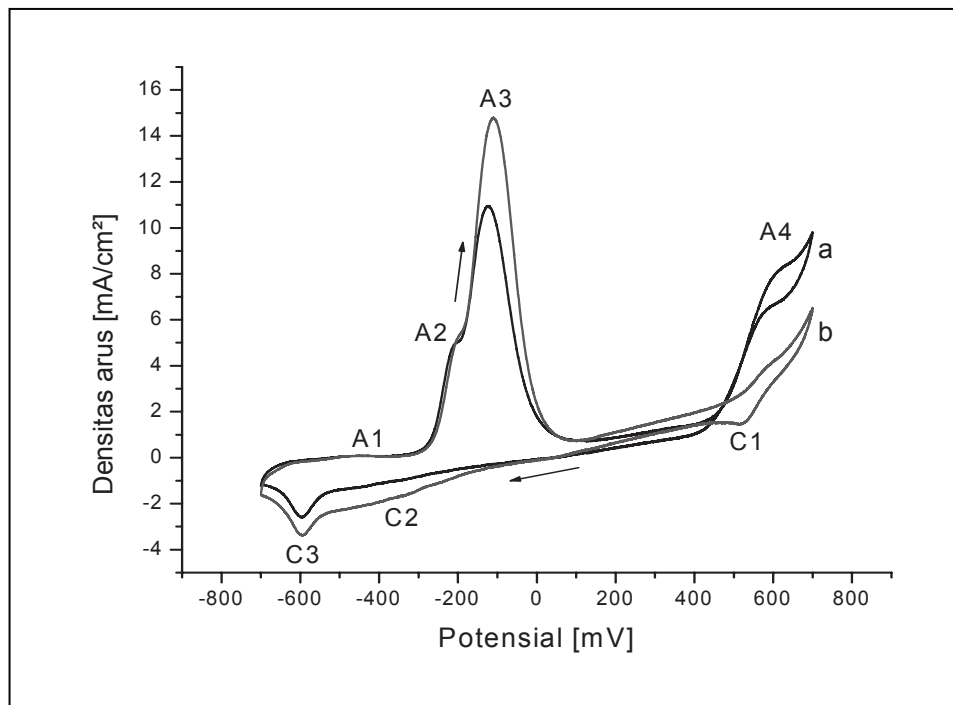
Gambar 5.35 menunjukkan bahwa garis linear dari grafik konsentrasi etanol vs. densitas arus mempunyai nilai R^2 yaitu 0,9912. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat hubungan linear antara konsentrasi etanol dengan densitas arus yang terhasil pada potensial 675–750 mV. Beberapa peneliti menggunakan voltamogram siklik untuk analisis konsentrasi etanol dalam minuman dengan elektroda Cu dalam larutan alkali.



Gambar 5.35

Grafik hubungan konsentrasi etanol dengan densitas arus pada puncak A4

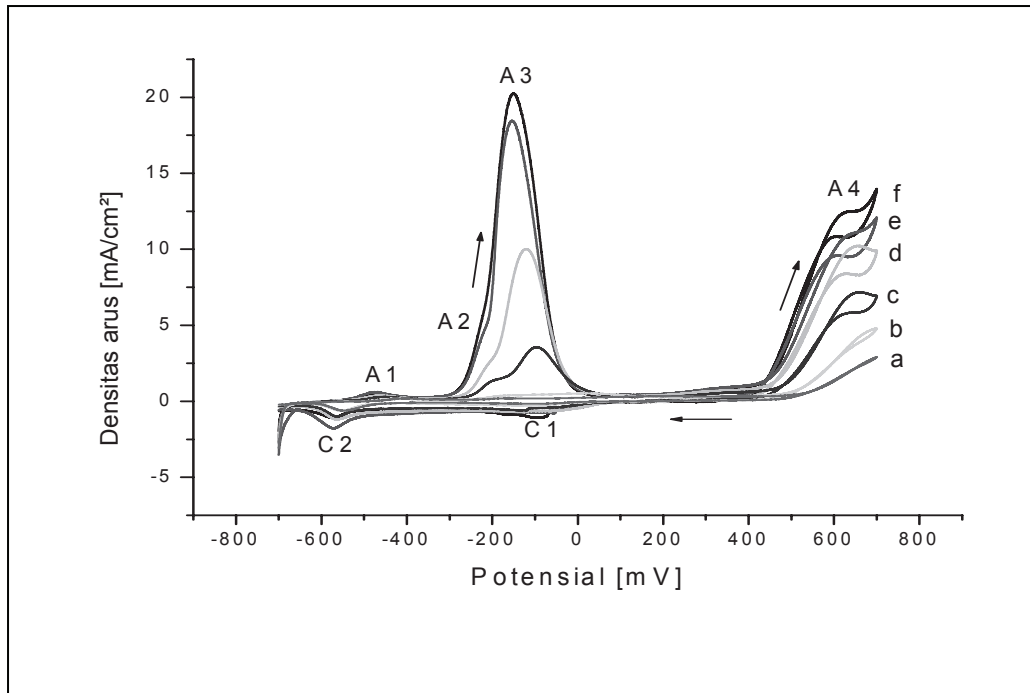
Gambar 5.36 menunjukkan voltamogram siklik 0,25 M etanol dalam larutan NaOH. Reaksi oksidasi yang terjadi di permukaan elektroda Cu dengan menggunakan elektrolit NaOH dan KOH sama. Perbedaannya yaitu puncak yang terbentuk pada scan katodik (cathodic scan) dengan NaOH lebih menurun dibanding KOH yang mendatar. Densitas arus pada puncak A4 (potensial 600 mV) pada NaOH lebih rendah dibanding pada KOH dimana masing–masing mencatatkan densitas arus puncak A4 kira–kira 8 mAcm^{-2} dan 19 mAcm^{-2} (Gambar 5.36). Pada konsentrasi yang sama, elektrolit KOH memberikan densitas arus oksidasi etanol dua kali lebih tinggi dibanding elektrolit NaOH.



Gambar 5.36

Voltamogram siklik elektroda Cu padat dalam (a) 0,8 M NaOH dan (b) 0,25 M etanol + 0,8 M NaOH. Arah scan dari -700 mV hingga $+700$ mV (vs. SCE). Kecepatan scan 10 mVs^{-1}

Gambar 5.37 menunjukkan hubungan konsentrasi NaOH terhadap bentuk voltamogram siklik dalam larutan etanol dengan elektroda Cu, bahwa semakin tinggi konsentrasi NaOH semakin tinggi densitas arus. Hal ini ditunjukkan pada kenaikan yang signifikan yaitu puncak pada potensial -150 mV dan 600 mV. Jika voltametri siklik dengan elektroda kuprum dilakukan pada konsentrasi NaOH di bawah $0,016$ M, tidak akan muncul puncak pada scan anoda. Tidak ada perbedaan yang signifikan bentuk voltamogram siklik antara elektrolit KOH dan NaOH.



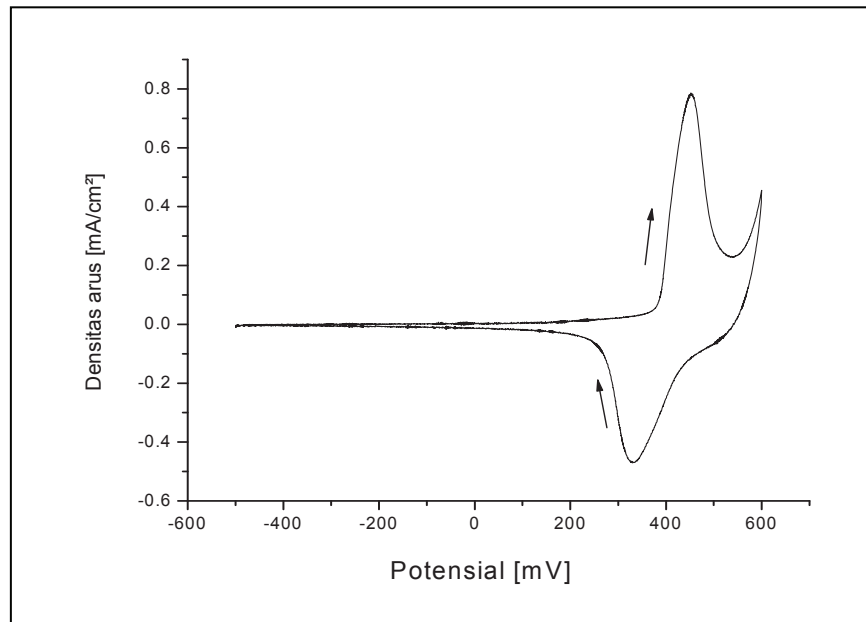
Gambar 5.37

Voltamogram siklik elektroda Cu padat dalam 0,25 M etanol + NaOH: (a) 0,08 M (b) 0,16 M (c) 0,32 M (d) 0,48 M (e) 0,64 M dan (f) 0,8 M. Arah scan dari -700 mV hingga $+700$ mV (vs. SCE). Kecepatan scan 10 mVs^{-1}

Penelitian hubungan penggunaan elektrolit KOH, NaOH, LiOH, Ba(OH)_2 , Sr(OH)_2 dan Ca(OH)_2 terhadap voltamogram siklik telah dilakukan Kamath dan Ahmed (1993). Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa terdapat perbedaan nilai potensial anodik (E_a) dan potensial katodik (E_c), namun perbedaannya tidak signifikan. Terdapat persamaan bentuk voltamogram siklik antara elektrolit KOH dan NaOH, tetapi potensial puncak A4 sedikit bergeser ke arah positif.

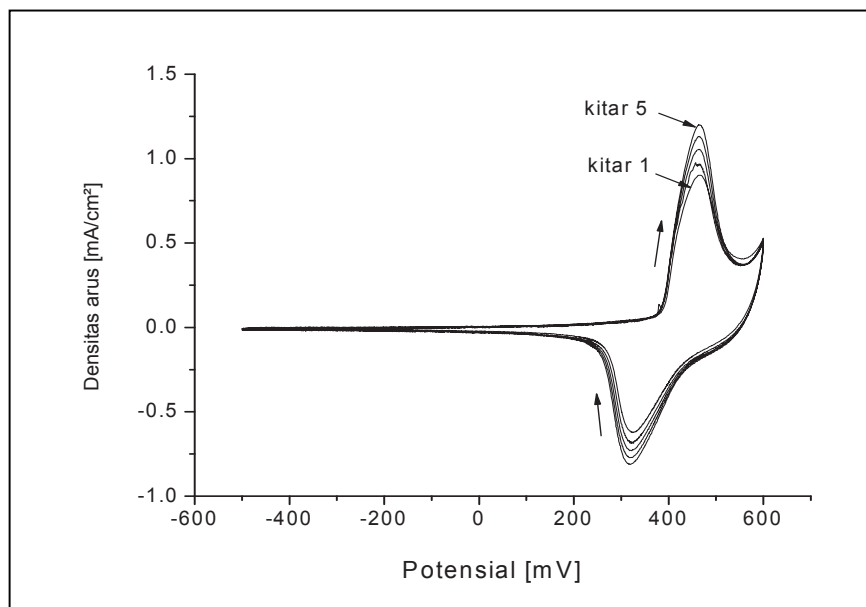
5.6.2. STUDI KASUS VOLTAMETRI SIKLIK LOGAM Ni

Voltamogram siklik elektroda Cu dalam elektrolit KOH merupakan jenis voltamogram siklik tidak dapat berbalik, sedangkan voltamogram siklik elektroda Ni dalam larutan alkali (Gambar 5.38) menunjukkan voltamogram siklik kuasi dapat berbalik.



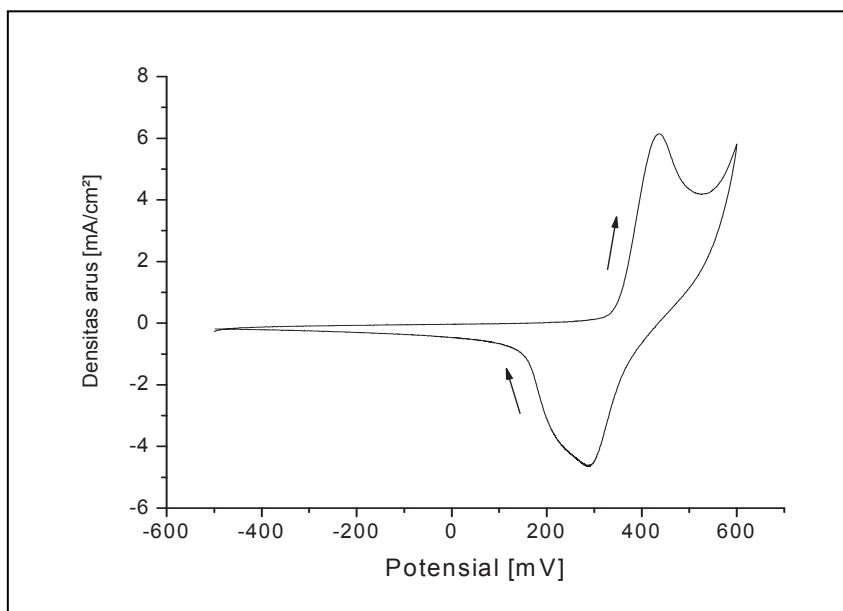
Gambar 5.38

Voltamogram siklik elektroda Ni padat dalam 0,1 M KOH. Arah scan dari -500 mV hingga $+600$ mV (vs. SCE). Kecepatan scan 100 mVs^{-1}



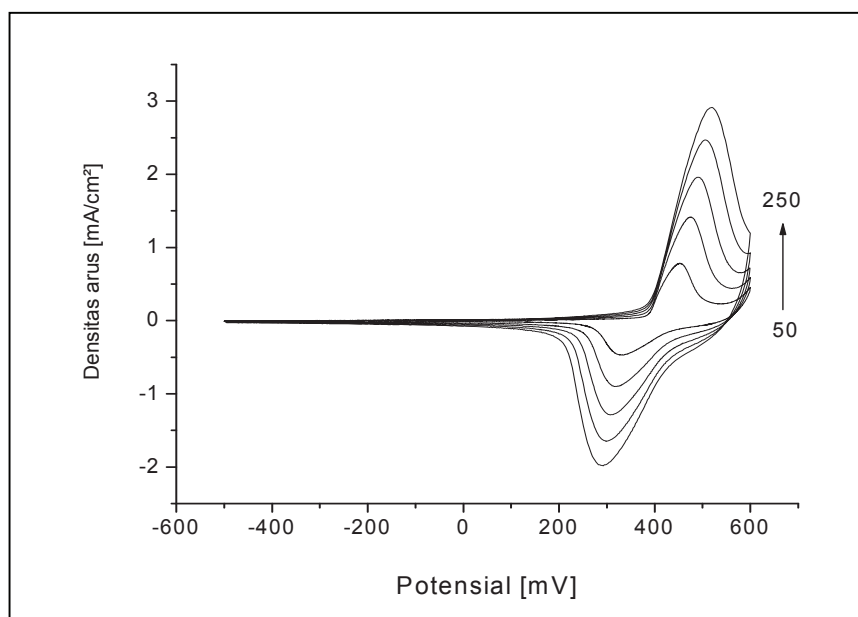
Gambar 5.39

Voltamogram siklik elektroda Ni padat dalam 0,1 M KOH. Arah scan dari -500 mV hingga $+600$ mV (vs. SCE). Kecepatan scan 100 mVs^{-1} dengan 5 kali scan.



Gambar 5.40

Voltamogram siklik elektroda Ni padat dalam 1,0 M KOH. Arah scan dari -500 mV hingga +600 mV (vs. SCE). Kecepatan scan 100 mVs⁻¹



Gambar 5.41

Voltamogram siklik elektroda Ni padat dalam 0,1 M KOH. Arah scan dari -500 mV hingga +600 mV (vs. SCE). Kecepatan scan 50, 100, 150, 200 and 250 mV/sec.

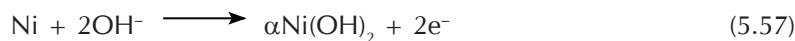
Gambar 5.38–5.41 menunjukkan voltamogram siklik elektroda Ni dalam 1,0 M KOH, yang diimbas ke arah potensial positif 100 mV hingga 500 mV dan berbalik dari potensial 500 mV hingga 100 mV. Didapatkan voltamogram siklik elektroda Ni dalam KOH mempunyai satu puncak oksidasi dan satu puncak reduksi. Puncak oksidasi (puncak A1) terjadi pada potensial 355 mV dengan densitas arus 4,53 mAcm⁻². Puncak oksidasi ini berhubungan dengan reaksi oksidasi Ni(II) menjadi Ni(III) yaitu perubahan senyawa Ni(OH)₂ menjadi NiOOH menurut reaksi:



Oksidasi Ni(0) atau Ni logam menjadi Ni(II) berbentuk $\alpha\text{Ni(OH)}_2$ terjadi pada potensial negatif (–1,5 V hingga –0,8 V) yaitu pada daerah hidrogen (hydrogen region). Sedangkan pada potensial –0,8 V hingga +0,3 V merupakan proses perubahan $\alpha\text{Ni(OH)}_2$ menjadi $\beta\text{Ni(OH)}_2$. Jenis kristal $\alpha\text{Ni(OH)}_2$ dan $\beta\text{Ni(OH)}_2$ adalah amorfus. Senyawa $\alpha\text{Ni(OH)}_2$ tidak stabil karena berbentuk tak hidrat, sedangkan $\beta\text{Ni(OH)}_2$ lebih stabil dan berbentuk terhidrat. Karena itu $\alpha\text{Ni(OH)}_2$ mudah berubah bentuk menjadi $\beta\text{Ni(OH)}_2$. Karena itu, puncak A1 merupakan proses oksidasi $\beta\text{Ni(OH)}_2$ menjadi NiOOH.

Puncak reduksi (puncak C1) terjadi pada potensial 255 mV dengan densitas arus 2,8 mAcm⁻². Hal ini merupakan proses reduksi dari Ni(III) menjadi Ni(II) yaitu dari NiOOH menjadi Ni(OH)₂. Sedangkan proses reduksi Ni(II) menjadi Ni(0) terjadi pada potensial 0 V hingga –1,2 V. Hal ini menyatakan bahwa puncak C1 merupakan puncak senyawa βNiOOH , seterusnya mengalami perubahan bentuk menjadi γNiOOH . Kajian reaksi katodik menggunakan voltamogram siklik menunjukkan bahwa pada potensial yang discan dari potensial +500 mV menjadi +100 mV hanya terbentuk satu puncak. Jika C1 merupakan puncak senyawa βNiOOH dan γNiOOH , maka pada potensial katoda seharusnya terbentuk puncak baru setelah puncak C1. Hal ini menunjukkan proses reduksi Ni(III) menjadi Ni(II), tetapi dari voltamogram siklik puncak tersebut tidak terbentuk. Pendapat ini mendukung bahwa puncak C1 merupakan puncak reduksi Ni(III) menjadi Ni(II).

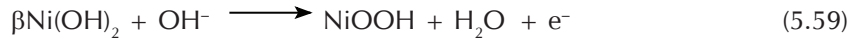
Menurut **Hahn et al. (1987)** puncak anodik yang terbentuk pada voltamogram siklik menunjukkan terjadinya reaksi oksidasi Ni(II) menjadi Ni(III). Spesies Ni(II) berbentuk Ni(OH)₂ pada potensial yang lebih positif akan mengalami oksidasi seterusnya membentuk Ni(III) dalam bentuk senyawa NiOOH. Voltamogram siklik dengan elektroda nikel dalam larutan alkali pada potensial antara –1,6 V hingga +0,2 V didapatkan dua puncak, puncak pertama pada potensial negatif –1,0 V merupakan puncak dari oksidasi Ni menjadi Ni(II) menurut reaksi berikut:



dan puncak kedua pada potensial antara –0,8 V (vs. SCE) hingga 0 V (vs. SCE), karena terjadi reaksi $\alpha\text{Ni(OH)}_2$ menjadi $\beta\text{Ni(OH)}_2$ yaitu:



$\beta\text{Ni(OH)}_2$ menjalani pertumbuhan yang terus menerus membentuk lapisan di permukaan elektroda nikel. Pada potensial yang lebih positif $\beta\text{Ni(OH)}_2$ mengalami oksidasi menjadi nikel oksihidroksi (NiOOH) menurut reaksi seperti berikut:



Hahn et al. (1987) menyatakan bahwa voltamogram siklik pada scan negatif didapatkan dua puncak reduksi dengan puncak kedua sangat kecil (hampir tidak nampak). Hal ini menyatakan bahwa puncak tersebut berhubungan dengan dua bentuk kristal oksihidroksi dengan nama β dan α . Selain itu, hasil kajian menggunakan spektroskopi UV–tampak didapatkan bahwa terjadi perubahan bentuk dari $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ menjadi $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ dan seterusnya terjadi proses dapat berbalik dari $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ menjadi βNiOOH .

Hasil voltamogram siklik dan analisis beberapa peneliti menyatakan bahwa logam nikel dalam larutan 1,0 M NaOH terjadi reaksi pada scan anodik dan katodik seperti disampaikan dalam Tabel 5.11.

Tabel 5.11

Hubungan potensial dan proses reaksi pada elektroda nikel dalam larutan 1,0 M NaOH, voltamogram siklik yang discan dari –0,9 V sampai +0,6 V dan kembali dari +0,6 V hingga –0,9 V

Potensial (V)	Jenis proses	Proses reaksi di permukaan elektroda nikel
–0,9 hingga –0,75	Scan anoda	Belum terjadi reaksi, permukaan nikel masih murni
–0,75 hingga –0,4	Scan anoda	Oksidasi Ni menjadi $\text{Ni}(\text{OH})_2$
–0,4 hingga +0,5	Scan anoda	Oksidasi $\text{Ni}(\text{OH})_2$ menjadi NiOOH
+0,5 hingga +0,2	Scan katoda	Reduksi NiOOH menjadi $\text{Ni}(\text{OH})_2$
+0,2 hingga –0,9	Scan katoda	Reduksi semua bentuk nikel oksida menjadi nikel logam

Sumber: Bagotsky 2006

Peneliti lain menyatakan bahwa oksidasi elektroda nikel dalam larutan alkali pada potensial positif yaitu lebih besar dari –0,1 V (vs. SCE) (scan anoda) terjadi oksidasi $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ menjadi NiOOH . Beberapa peneliti menyatakan voltamogram siklik menggunakan elektroda nikel dalam 1,0 M KOH atau NaOH terbentuk puncak A1 (Gambar 3.13) berhubungan dengan reaksi oksidasi Ni(II) menjadi Ni(III) yaitu perubahan $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ menjadi NiOOH . Terbentuknya senyawa $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ bermula dari oksidasi Ni(0) menjadi $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ seterusnya terjadi oksidasi $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ menjadi $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ pada daerah potensial negatif (daerah hidroksida). Sedangkan oksidasi $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ menjadi NiOOH pada potensial positif atau daerah oksihidroksida. Reaksi di permukaan elektroda nikel disampaikan dalam Tabel 5.12.

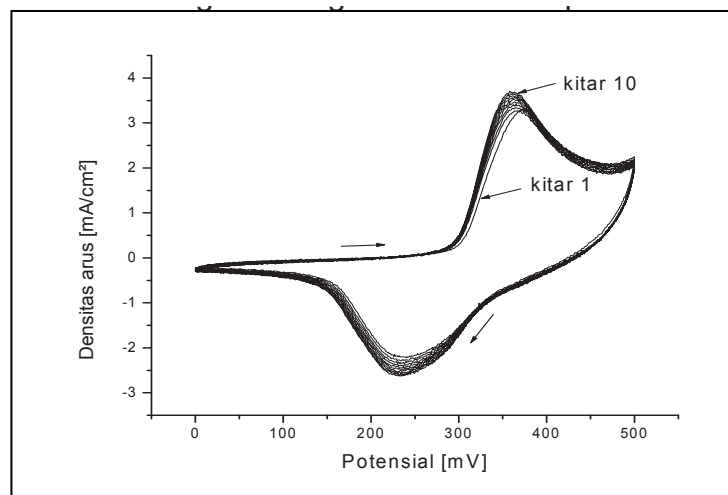
Tabel 5.12

Reaksi oksidasi elektrokimia elektroda nikel dalam larutan alkali dengan scan ke arah potensial positif

Potensial(vs. SCE)	Reaksi di permukaan elektroda nikel	
–1,5 V hingga –0,8 V	$\text{Ni} + 2\text{OH}^-$	$\longrightarrow \alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$
–0,8 V hingga 0,0 V	$\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$	$\longrightarrow \beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$
+0,1 V hingga +0,5 V	$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	$\longrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

Sumber: Parpot et al. 2004

Gambar 5.42 menunjukkan voltamogram siklik elektroda nikel dalam 1,0 M KOH dengan 10 kali putaran. Teknik ini digunakan untuk mengkaji kestabilan elektroda nikel dalam larutan alkali dengan konsentrasi tinggi. Gambar 5.42 menunjukkan dengan 10 kali putaran didapatkan bentuk voltamogram siklik yang tidak berubah, artinya elektroda nikel sangat stabil dalam larutan KOH. Hal ini tidak menunjukkan kenaikan potensial pada puncak anoda dan puncak katoda maupun densitas arus. Hal ini sangat berbeda dengan elektroda kuprum. Elektroda kuprum menunjukkan voltamogram siklik yang jauh berbeda antara siklik 1, 2 dan 3. Hal ini terjadi perubahan densitas arus dan pergeseran potensial ke arah potensial negatif. Karena itu, elektroda nikel lebih stabil dibandingkan dengan elektroda kuprum dalam larutan alkali.



Gambar 5.42

Voltamogram siklik elektroda Ni padat dalam 1,0 M KOH. Arah scan dari 0 mV hingga +500 mV (vs. SCE). Kecepatan scan 100 mVs^{-1} , dengan 10 kali putaran

Voltamogram siklik Gambar 5.42 menunjukkan elektroda nikel mempunyai kekuatan mekanik dan sifat listrik yang baik. Elektroda yang mempunyai densitas arus tinggi maka elektroda tersebut juga mempunyai sifat listrik yang tinggi.

Kajian kestabilan elektroda dalam larutan alkali dapat dilihat menggunakan teknik voltametri siklik dengan perbedaan kecepatan scan. Perubahan v (kecepatan scan) sangat berhubungan terhadap i_p . Peningkatan kecepatan scan menyebabkan pada peningkatan i_p sebesar dua kali. Teknik voltametri siklik dengan meningkatkan kecepatan scan banyak dilakukan oleh beberapa peneliti dalam desain elektroda. **Davila et al. (1997)** telah melakukan voltametri siklik melalui perbedaan kecepatan scan untuk membandingkan kualitas elektroda nikel padat dengan nikel poliester.

Semakin tinggi kecepatan scan semakin tinggi densitas arus. Kecepatan scan 50 mVs^{-1} menghasilkan puncak anoda dengan densitas arus $1,5 \text{ mAcm}^{-2}$, sedangkan kecepatan scan 100 mVs^{-1} menghasilkan puncak anoda dengan densitas arus $2,1 \text{ mAcm}^{-2}$. Beberapa parameter penting yang didapatkan dari voltamogram siklik Gambar 5.43 ditunjukkan dalam Tabel 5.13. Pada Tabel 5.13 menunjukkan bahwa ΔE_{pc} mempunyai nilai lebih besar dari 75 mV/n . Lund dan Hummerich (2001) menyatakan bahwa voltamogram siklik yang memiliki nilai pemisahan puncak antara puncak anoda dan katoda lebih besar dari 75 mV/n , maka voltamogram siklik tersebut termasuk kelompok kuasi dapat berbalik.

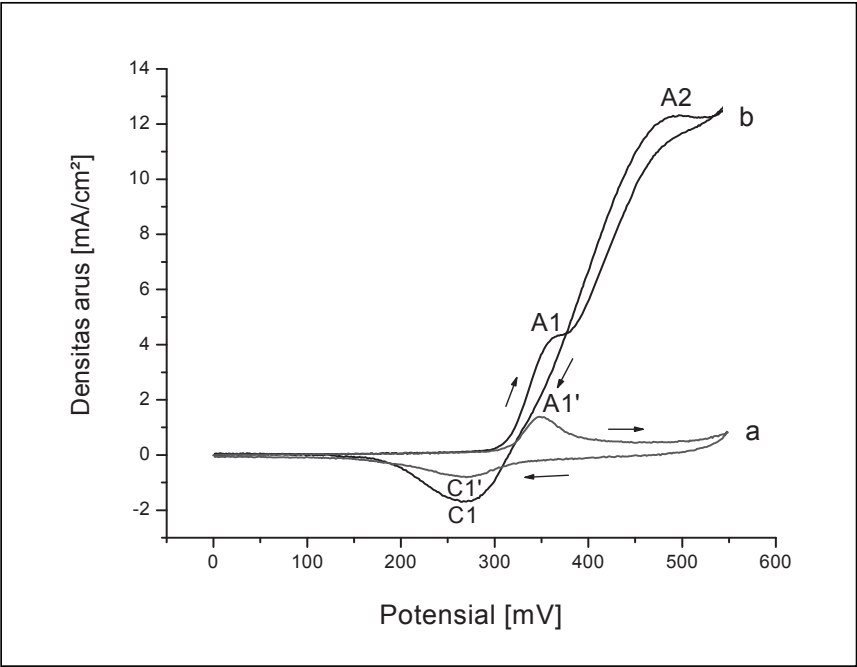
Menurut **Kibria dan Tarafdar (2002)** dengan pertambahan kecepatan scan, puncak anoda bergerak ke arah potensial positif, sedangkan puncak katoda bergerak sangat sedikit atau bahkan tetap. Puncak arus semakin meningkat dengan peningkatan kecepatan scan, tetapi nisbah (i_{pc}/i_{pa}) lebih besar dari satu. Hal ini menunjukkan bahwa proses oksidasi Ni(II) menjadi Ni(III) termasuk proses kuasi dapat berbalik. Tabel 5.13 yang menunjukkan bahwa E_{pa} terus meningkat dengan meningkatnya kecepatan scan, sedangkan E_{pc} tetap.

Tabel 5.13 Hubungan kecepatan scan terhadap arus puncak dan potensial puncak

Kecepatan scan (mVs ⁻¹)	i_{pa} (mAcm ⁻²)	i_{pc} (mAcm ⁻²)	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_{pc} (mV)/n
50	1,5	-0,8	337	255	82
100	2,1	-1,3	340	255	85
150	3,1	-2,0	348	255	93
200	4,3	-2,7	350	255	95

Teknik penelitian dengan voltametri siklik dalam KOH dengan elektroda Ni seperti Gambar 5.43 bertujuan untuk mengetahui daerah oksidasi etanol. Teknik voltametri siklik telah dilakukan oleh **Filho et al. (1998)** untuk mengetahui potensial oksidasi etanol dalam KOH dengan elektroda Au. Gambar 5.43(a) menunjukkan voltamogram siklik elektroda nikel dalam KOH saja (tanpa etanol). Pencampuran 0,25 M etanol dalam 1,0 M KOH (Gambar 5.43(b)) menyebabkan naiknya puncak A1' menjadi puncak A1 dan terbentuknya puncak A2. Puncak A2 dikenal dengan puncak oksidasi elektrokimia etanol (E_{pa}). Voltamogram siklik elektroda nikel untuk oksidasi elektrokimia etanol dalam KOH (Gambar 5.43b) merupakan jenis voltamogram siklik tidak dapat berbalik. Gambar 5.43b menunjukkan bahwa pencampuran etanol dalam KOH menyebabkan pergeseran puncak (A1') ke arah potensial positif (A1), sedangkan puncak C1 tidak mengalami pergeseran.

Gambar 5.44 menunjukkan bahwa potensial oksidasi minimum elektrokimia etanol dalam 1,0 M KOH adalah 500 mV. Reaksi perlepasan oksigen (OER) mulai terjadi pada potensial 500 mV. Karena itu, untuk menentukan potensial yang pasti harus dilakukan optimasi potensial dengan menggunakan teknik kronokoulometri yaitu dengan menentukan kuantitas hasil oksidasi elektrokimia.



Gambar 5.43
Voltamogram siklik elektroda Ni padat dalam (a) 1,0 M KOH dan (b) 0,25 M etanol + 1,0 M KOH. Arah scan dari 0 mV hingga +550 mV (vs. SCE). Kecepatan scan 150 mVs⁻¹

Bagaimanapun, voltamogram siklik sangat berguna untuk mengetahui batas minimal potensial yang harus digunakan dalam elektrolisis.

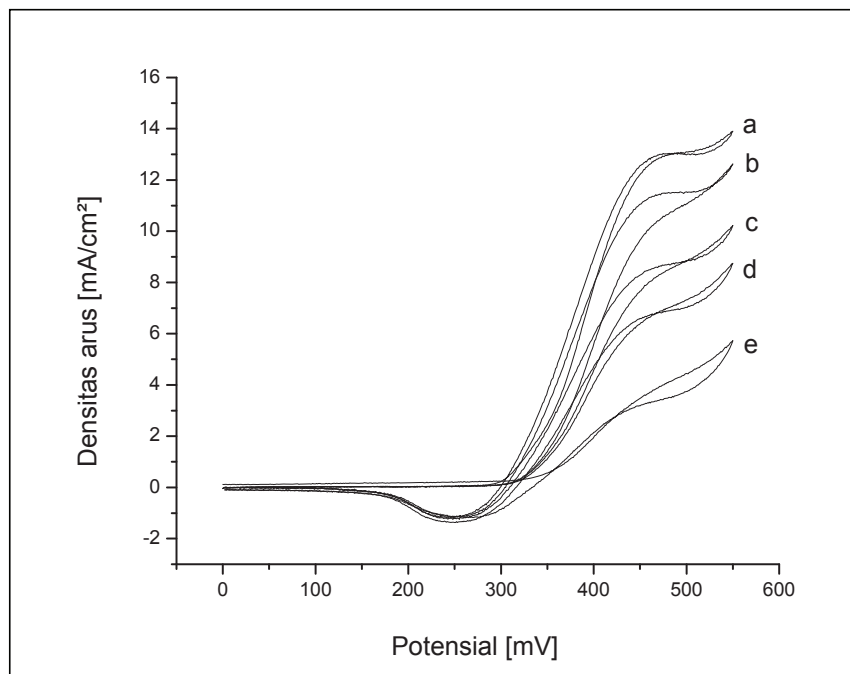
Pada potensial 500 mV di permukaan elektroda nikel telah terbentuk NiOOH yang berperan sebagai katalis elektrokimia. Menurut **Kim dan Park (1999)**, mekanisme reaksi katalis elektrokimia yang menunjukkan peran NiOOH sebagai katalis di permukaan elektroda nikel seperti berikut:



Kim dan Park (1999) menyatakan bahwa nikel oksihidroksi (NiOOH) berperan dalam oksidasi secara elektrokimia etanol menjadi asetaldehid dan kemudian terjadi reaksi oksidasi asetaldehid menjadi asam asetat. Asetaldehid dihasilkan terlebih dahulu dibanding asam asetat karena kecepatan oksidasi asetaldehid lebih tinggi dibanding dengan oksidasi etanol. Tahap kecepatan reaksi oksidasi elektrokimia senyawa organik dengan elektroda nikel ditentukan melalui reaksi yang melibatkan bilangan oksidasi nikel tertinggi atau Ni^{3+} .

Oksidasi elektrokimia senyawa organik seperti galaktosa, asam askorbat dan glukosa dalam larutan alkali dengan elektroda nikel dilakukan oleh Parpot et al. (2004). Bentuk voltamogram siklik yang dihasilkan sama dengan voltamogram siklik galaktosa dalam 0,1 M NaOH dengan elektroda Ni yang dihasilkan oleh Parpot et al. (2004) memperlihatkan dua puncak oksidasi yaitu pada potensial 0,65 V dan 1,23 V. Kedua puncak merupakan daerah NiOOH dengan densitas arus masing-masing 13,51 dan 33,90 mAcm^{-2} .

Menurut Yeo dan Johnson (2001), dari voltamogram siklik menggunakan elektroda nikel menunjukkan bahwa senyawa organik seperti glukosa dalam larutan alkali berhubungan terhadap peningkatan potensial dan densitas arus. Pencampuran etanol dalam KOH menyebabkan naiknya densitas arus terbentuknya NiOOH yaitu

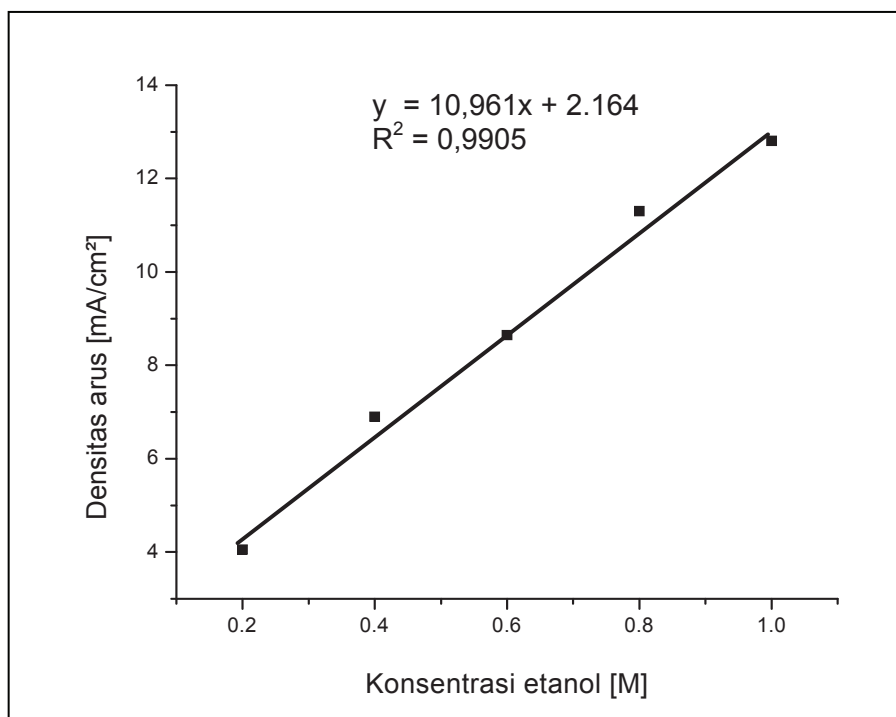


Gambar 5.44

Voltamogram siklik elektroda Ni padat dalam (a) 1,0 (b) 0,8 (c) 0,6 (d) 0,4 dan (e) 0,2 M etanol dalam 1,0 M KOH. Arah scan dari -700 mV hingga $+700$ mV (vs. SCE). Kecepatan scan 100 mVs^{-1}

dari $1,0 \text{ mAcm}^{-2}$ menjadi $4,2 \text{ mAcm}^{-2}$, sedangkan potensial bergeser dari 350 mV menjadi 375 mV.

Gambar 5.44 menunjukkan hubungan konsentrasi etanol terhadap densitas arus, yaitu menunjukkan bahwa semakin meningkat konsentrasi etanol semakin meningkat pula densitas arus. Kenaikan densitas arus memenuhi persamaan regresi linear yaitu berupa garis linear, seperti ditunjukkan dalam Gambar 5.45. Nilai R^2 yaitu 0,9905 menunjukkan hubungan yang linear antara konsentrasi etanol dengan densitas arus pada potensial 450–500 mV. Terdapat hubungan antara konsentrasi etanol dengan kenaikan densitas arus, yaitu semakin tinggi konsentrasi etanol, semakin tinggi densitas arus. Karena itu, diperkirakan potensial oksidasi elektrokimia etanol dalam KOH adalah 450 mV.



Gambar 5.45

Grafik perhubungan konsentrasi etanol vs. densitas arus yang didapatkan dari voltamogram siklik Gambar 5.44 pada potensial 450–500 mV

Menurut Ross et al. (1975) elektrolisis senyawa organik dalam larutan alkali dengan logam nikel menyebabkan permukaan anoda mengalami oksidasi. Sebagai contoh nikel anoda dalam larutan alkali akan tertutupi oleh nikel hidroksida dan seterusnya mengalami oksidasi pada potensial yang lebih khusus menurut reaksi:



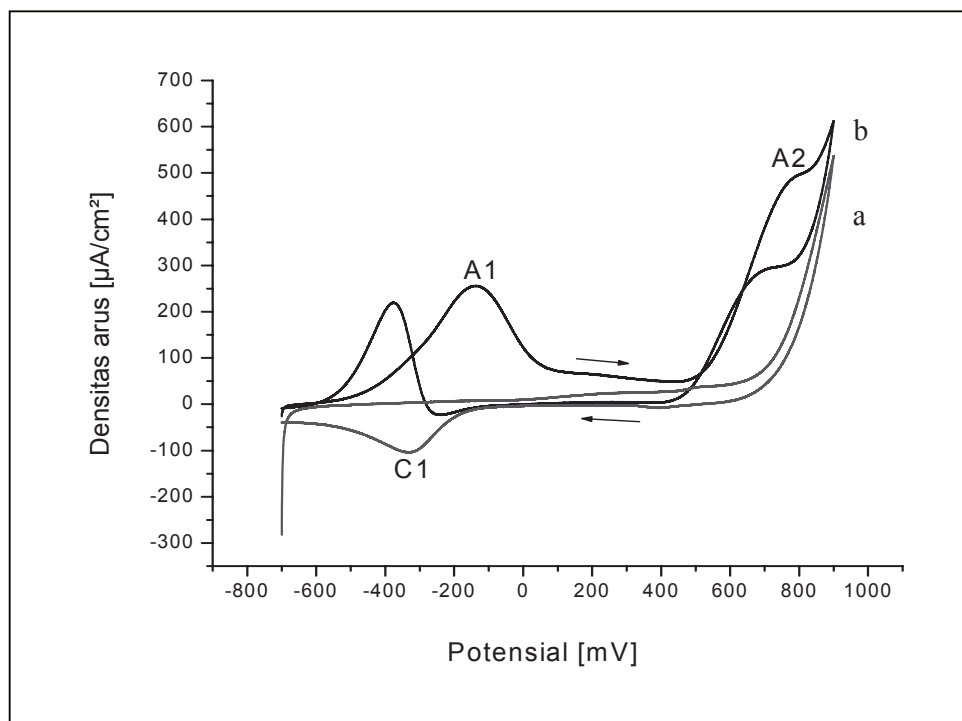
Menurut hasil kajian Ross et al. (1975), semua jenis alkohol menjalani oksidasi elektrokimia melalui mekanisme reaksi di atas. Mekanisme reaksi (5.65) dan (5.66) dapat digunakan untuk memperkirakan mekanisme reaksi oksidasi alkohol dengan logam–logam lain dalam larutan alkali. Hasil oksidasi elektrokimia alkohol adalah asam karboksilat.

Permukaan anoda nikel jika bersentuhan dengan 1,0 M kalium hidroksida secara spontan akan tertutupi oleh Ni(II) hidroksida. Permukaan nikel akan menjalani oksidasi pada potensial lebih kecil dari potensial reaksi perlepasan oksigen (OER). Voltamogram siklik dengan kecepatan scan $0,3 \text{ Vs}^{-1}$ menunjukkan puncak oksidasi Ni(I) menjadi Ni(II) terjadi pada potensial 150 mV sebelum OER. Pada potensial di bawah OER menunjukkan permukaan elektroda tertutupi oleh lapisan spesies Ni(III). Begitu juga untuk permukaan kobalt, akan tertutupi dengan Co(II) hidroksi dan akan mengalami perubahan seterusnya membentuk Co(III) oksida sebelum OER, tetapi sifat dan ketebalan oksida ini tidak diketahui. Logam kuprum juga membentuk banyak lapisan oksida umumnya spesies Cu(III) (Ross et al. 1975).

5.6.3. STUDI KASUS VOLTAMETRI SIKLIK LOGAM Pt

Gambar 5.46 menunjukkan voltamogram siklik elektroda kepingan logam Pt dalam larutan 0,1 M KOH. Pada scan ke arah potensial positif didapatkan dua puncak anoda yaitu puncak pertama (A1) pada potensial 200 mV dan puncak anoda kedua (A2) pada potensial 525 mV. Puncak-puncak anoda A1 dan A2 memiliki densitas arus anoda yang rendah. Puncak A1 dan A2 merupakan proses penjerapan hidroksida (OH^-) di permukaan elektroda Pt. Sedangkan puncak C1 merupakan proses perlepasan OH^- dari Pt-OH membentuk Pt netral.

Gambar 5.46 (b) menunjukkan voltamogram siklik elektroda kepingan logam Pt dalam 0,25 M etanol dan 0,1 M KOH. Pada scan ke arah potensial positif didapatkan dua puncak anoda yaitu puncak pertama (A1) pada potensial -100 mV dan puncak anoda kedua (A2) pada potensial 800 mV. Puncak-puncak anoda A1 dan A2 memiliki densitas arus anoda kira-kira $250 \mu\text{Acm}^{-2}$ dan $500 \mu\text{Acm}^{-2}$.



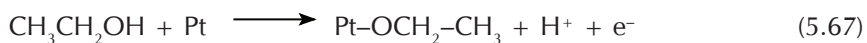
Gambar 5.46

Voltamogram siklik elektroda Pt padat: (a) 0,1 M KOH dan b) 0,25 M etanol + 0,1 M KOH. Arah scan dari -700 mV hingga +900 mV (vs. SCE). Kecepatan scan 10 mVs^{-1}

Puncak A1 merupakan proses penjerapan hidroksida (OH) di permukaan elektroda. Sedangkan puncak A2 merupakan puncak terjadinya oksidasi elektrokimia etanol. Platinum merupakan kelompok logam yang inert, karena itu sukar terbentuk senyawa oksida di permukaan elektroda sewaktu proses oksidasi. Penjerapan OH di permukaan elektroda yang ditunjukkan oleh puncak pertama (A1). membentuk spesies platinum hidroksida ($\text{Pt}(\text{OH})_4$) di permukaan elektroda platinum. Puncak A2 yang menunjukkan puncak terjadinya proses oksidasi etanol. Gambar 5.46 (a) menunjukkan bahwa tidak terbentuk puncak A2, ketika voltametri siklik dijalankan dalam larutan KOH saja (tanpa etanol). Hal ini membuktikan bahwa puncak A2 merupakan puncak oksidasi etanol. Selain itu, pendapat tersebut didukung oleh voltamogram siklik yang ditunjukkan dalam Gambar 5.46 (b). Gambar 5.46 (b) menunjukkan bahwa pencampuran etanol dalam KOH dapat meningkatkan nilai densitas arus, khususnya puncak A2. Potensial minimum untuk oksidasi etanol dalam KOH dengan elektroda platinum yaitu 800 mV.

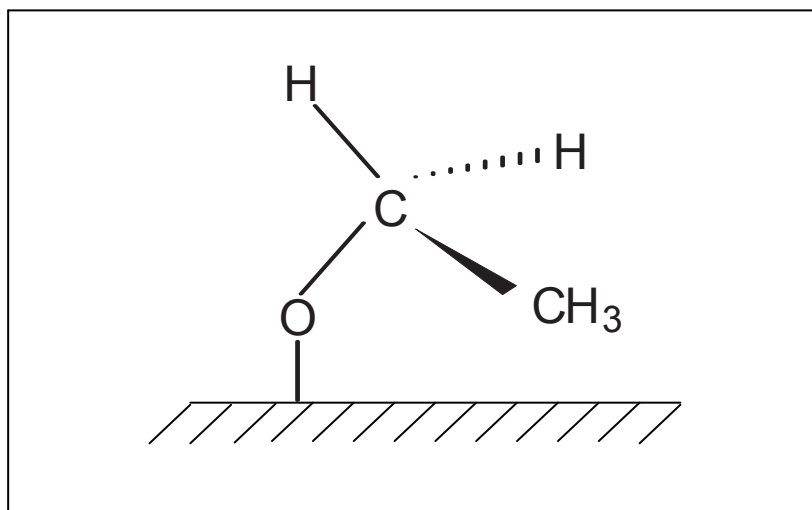
Menurut Iwasita dan Pastor (1993), etanol dijerap di permukaan Pt dalam larutan alkali pada potensial 0,35 V. Perbedaan potensial ini disebabkan oleh konsentrasi elektrolit dan kecepatan scan yang digunakan berbeda. Chen dan Schell (2000) telah melakukan penelitian berkenaan mekanisme reaksi oksidasi elektrokimia alkohol primer dengan elektroda platinum dalam larutan alkali. Mereka menyatakan bahwa oksidasi etanol dalam larutan alkali terjadi pada potensial 0,8 V.

Iwasita (2002) menyatakan bahwa logam Pt merupakan bahan yang baik untuk menjerap molekul organik dan memecahkan ikatan intermolekulnya. Iwasita dan Pastor (1993) melaporkan bahwa alkohol jenuh dapat interaksi dengan logam katalis ketika mengalami oksidasi. Hal ini dapat melalui dua tempat reaktif selama proses penjerapan terjadi yaitu gugus OH dan atau atom karbon α seperti yang disampaikan dalam reaksi berikut:



Mekanisme (4.60) dan (4.61) dapat dipertimbangkan sebagai tahap awal dalam penjerapan etanol pada permukaan Pt. Penjerapan etanol melalui pengikatan $\text{Pt}-\text{O}-\text{C}$ yaitu melalui hibridisasi sp^3 pada atom O dari etanol, ikatan $\text{Pt}-\text{O}-\text{C}$ membentuk sudut 109° . Permukaan elektroda Pt bermuatan positif, sedangkan etanol bermuatan negatif dengan melepaskan atom H membentuk anion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$. Menurut Iwasita dan Pastor (1993) menyatakan bahwa proses penjerapan etanol di permukaan Pt hanya terjadi pada spesies etoksi yaitu spesies yang mengandung gugus CH_2 dan CH_3 . Atom O pada etanol mempunyai hibridisasi sp^3 sehingga ikatan $\text{Pt}-\text{O}-\text{C}$ membentuk sudut 109° .

Struktur pada Gambar 5.47 memungkinkan putaran yang bebas pada ikatan $\text{C}-\text{O}$, dan keadaan yang stabil pada kumpulan CH_2 dan CH_3 . Momen dwikutub ikatan $\text{C}-\text{O}$ yang kecil dan ikatan tegak lurus pada permukaan elektroda menyebabkan keadaan tersebut tidak stabil. Gambar 5.47 menunjukkan proses penjerapan



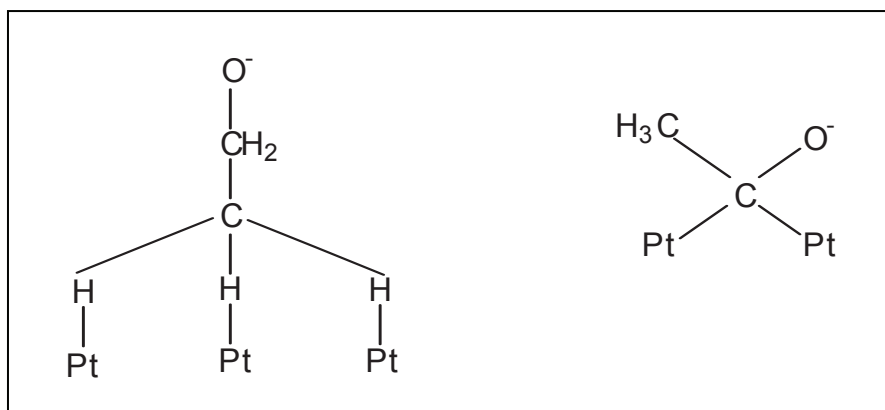
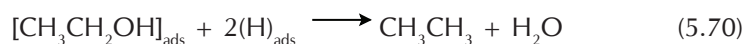
Gambar 5.47 Mekanisme penjerapan etanol di permukaan elektroda platinum Sumber: Hitmi et al. 1994

etanol yang berbeda di permukaan elektroda Pt. Pejerapan etanol melalui gugus CH_3 dari etanol, sehingga terbentuk ikatan H-Pt , proses ini amat jarang terjadi. Sedangkan penjerapan melalui atom karbon α (kumpulan CH_2 dari etanol) membentuk Pt-CHOH-CH_3 menyebabkan permukaan elektroda menjadi tidak aktif.

Hitmi et al. (1994) menyatakan bahwa elektrolisis etanol untuk menghasilkan asetaldehid harus dilakukan pengontrolan suhu, karena asetaldehid, karena mempunyai titik didih sangat rendah yaitu 20°C , sehingga mudah menguap. Suhu sel elektrolisis dikontrol dengan termostat, sampai kira-kira 10°C dan sel elektrolisis dalam keadaan tertutup. Penjerapan spesies organik seperti etanol di permukaan elektroda platinum mengikut cara seperti ditunjukkan dalam Gambar 5.48.

Keaktifan dan kaselektifan elektroda untuk oksidasi elektrokimia etanol sangat ditentukan oleh struktur permukaan elektroda dan potensial yang digunakan. Katalis elektrokimia terjadi karena interaksi antara platinum dengan senyawa organik melalui berbagai bentuk interaksi seperti ditunjukkan pada Gambar 5.48.

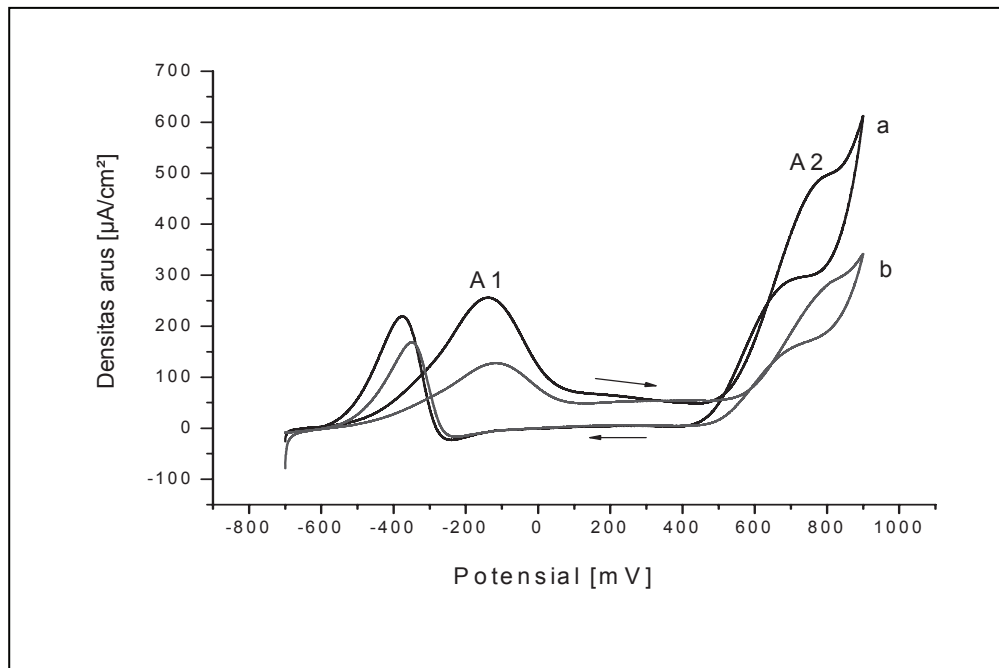
Schmidt et al. (1996) menyatakan bahwa oksidasi elektrokimia etanol dalam larutan asam dengan elektroda Pt menghasilkan senyawa etana. Reaksi terbentuknya etana seperti berikut:



Gambar 5.48

Mekanisme katalis elektrokimia etanol dengan menggunakan logam Pt padat

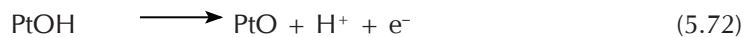
Sumber: Hitmi et al. 1994



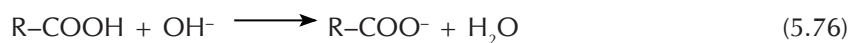
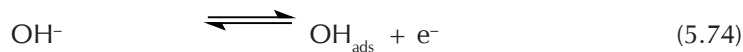
Gambar 5.49

Voltamogram siklik elektroda Pt padat dalam (a) 0,25 M dan (b) 0,1 M etanol + 0,1 M KOH. Arah scan dari -700 mV hingga +900 mV (vs. SCE). Kecepatan scan 10 mVs⁻¹

Gambar 5.49 menunjukkan bahwa puncak A1 berhubungan dengan penjerapan kimia (chemisorption) anion OH⁻. Hal ini merupakan reaksi dapat berbalik dengan melepaskan satu elektron melalui reaksi (5.71), seterusnya terbentuknya platinum oksida melalui reaksi (5.72). **Tripkovic et al. (2001)** menjelaskan bahwa mekanisme reaksi di permukaan platinum dalam larutan alkali adalah seperti berikut:

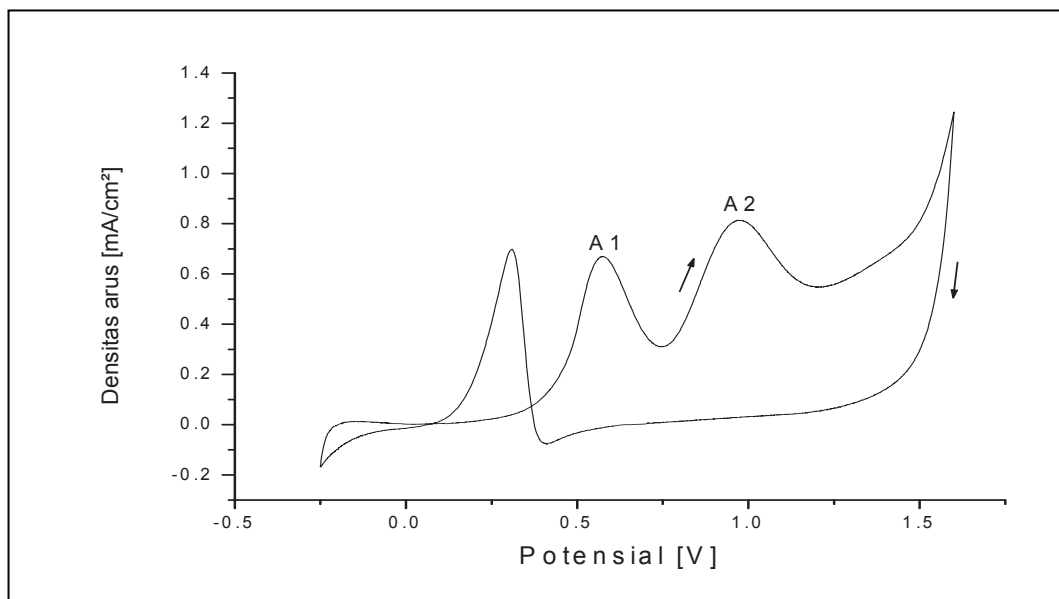


Reaksi yang lengkap untuk oksidasi etanol pada elektroda Pt seperti berikut:



Perantara reaktif (R-CO_{ads}) dihasilkan melalui alkohol seperti ditunjukkan dalam reaksi 5.73. Seterusnya bereaksi dengan spesies OH_{ads} dari OH⁻ yang terjerap (reaksi 5.74) membentuk asam (reaksi 5.75). Hasil reaksi dapat berbentuk anion dalam larutan alkali (reaksi 5.76).

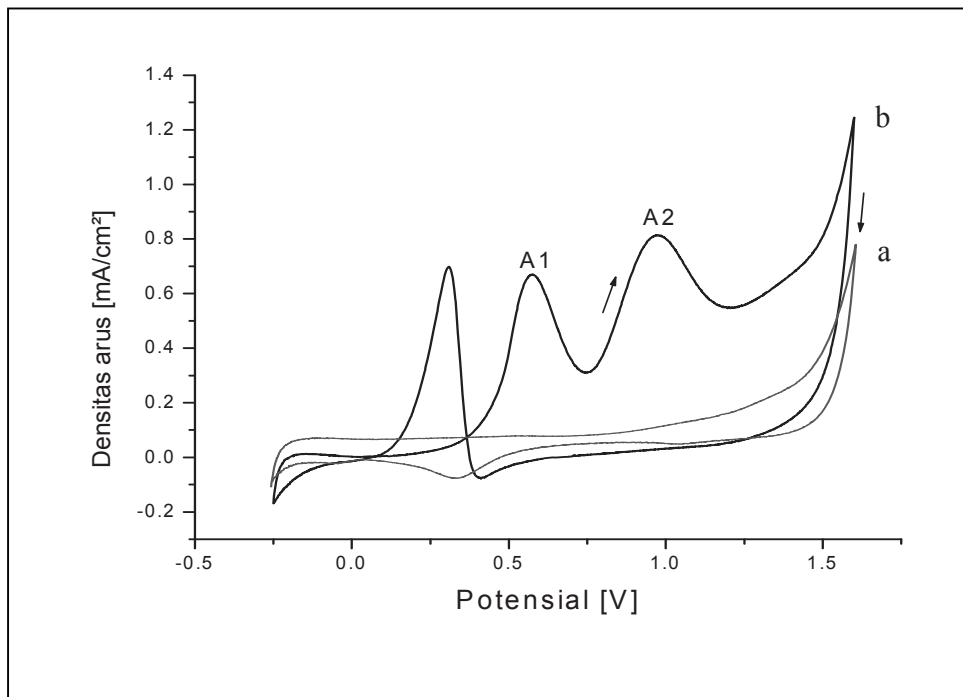
Gambar 5.50 menunjukkan kereaktifan elektroda kepingan logam Pt dalam larutan asam, dimana puncak–puncak anoda (A1 dan A2) pada potensial masing–masing kira–kira 0,6 V dan 1,0 V. Voltamogram siklik elektroda kepingan logam Pt dalam larutan asam merupakan sistem tidak dapat berbalik. Hal ini, disebabkan logam platinum merupakan logam yang inert atau tidak reaktif, sehingga lebih sukar membentuk senyawa oksida/hidroksida pada permukaannya. Puncak–puncak tersebut menunjukkan terjadinya penjerapan OH dari air dan etanol di permukaan elektroda.



Gambar 5.50

Voltamogram siklik elektroda Pt padat dalam 0,25 M etanol + 0,1 M HClO_4 . Arah scan dari –250 mV hingga + 1600 mV (vs. SCE). Kecepatan scan 100 mVs^{-1}

Gambar 5.50 menunjukkan bahwa, puncak kedua (A2) merupakan puncak oksidasi etanol ditunjukkan oleh voltamogram siklik Gambar 5.51 (a) yang menunjukkan voltamogram siklik dalam HClO_4 saja tidak terbentuk puncak A1 dan A2, sedangkan dengan penambahan etanol (Gambar 5.51 (b)) menunjukkan terbentuknya puncak A1 dan A2 secara jelas. Hal ini sama dengan voltamogram siklik dalam larutan alkali, tetapi nilai potensial berbeda. Voltamogram siklik dengan larutan alkali puncak A2 pada potensial 800 mV, sedangkan dalam larutan asam pada potensial 1000 mV.



Gambar 5.51

Voltamogram siklik elektroda Pt padat dalam (a) 0,1 M HClO_4 dan (b) 0,25 M etanol + 0,1 M HClO_4 . Arah scan dari -250 mV hingga $+1600 \text{ mV}$ (vs. SCE). Kecepatan scan 100 mVs^{-1}

Berdasarkan nilai potensial, elektroda Pt lebih reaktif dalam larutan asam berbanding dalam larutan alkali. Hasil oksidasi elektrokimia etanol sangat dipengaruhi oleh besarnya potensial. **Chen dan Schell (2000)** menyatakan bahwa potensial oksidasi elektrokimia etanol berhubungan dengan puncak kedua (A2) dari voltamogram siklik. Hal ini dapat terjadi dalam larutan alkali maupun dalam larutan asam. Karbon dioksida dan asam karboksilat merupakan hasil oksidasi elektrokimia etanol yang terbentuk pada potensial $750\text{--}1250 \text{ V}$ (puncak A2). Secara kuantitas asam karboksilat yang terhasil lima kali lebih besar berbanding gas CO_2 . Elektroda Pt dalam larutan asam didapatkan nilai potensial hampir tetap, tetapi densitas arus meningkat dengan meningkatnya kecepatan scan (Gambar 5.51). Gambar 5.51 menunjukkan bahwa potensial oksidasi etanol dengan elektroda kepingan logam Pt dalam elektrolit asam kira-kira 1000 mV . Hal ini lebih tinggi dibanding voltamogram siklik dalam elektrolit basa.

Pengembangan metode analisis dengan voltametri adalah *differential pulse polarography (DPP)*, *anodic stripping voltammetry (ASV)*, *cathodic stripping voltammetry (CSV)*, dan *adsorption voltammetry (AV)*, yang akan dijelaskan dalam bagian berikutnya.

5.7 POLAROGRAFI

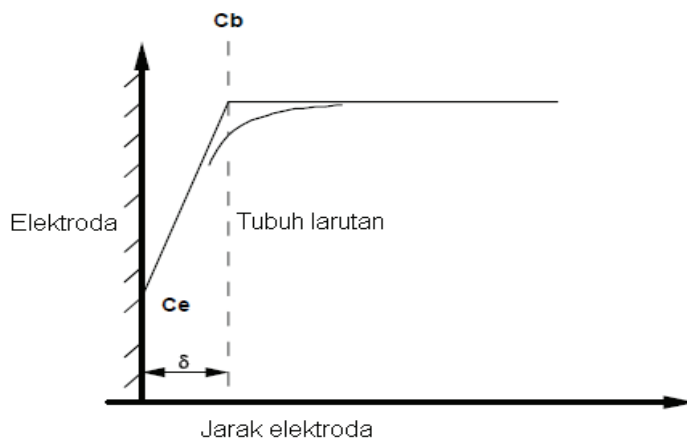
Polarografi merupakan variasi teknik dari voltametri. Perbedaan mendasar dengan voltametri adalah penggunaan elektroda kerja yang khusus yaitu elektroda tetes merkuri atau *dropping mercury electrode (DME)*.

Metode polarografi diciptakan oleh J. Heyrovsk lebih dari 40 tahun yang lalu. Polarografi adalah bagian dari elektrolisis larutan atau analit yang dapat mengalami reduksi dan oksidasi pada elektroda DME dan elektroda rujukan. Dalam polarografi terjadi dua proses yang penting yaitu:

1. Transfer massa yaitu perpindahan spesies elektroaktif pada permukaan elektroda
2. Proses elektrokimia yaitu melibatkan transfer elektron permukaan elektroda dan spesies elektroaktif.

Transfer massa meliputi migrasi, difusi dan konveksi. Migrasi yaitu transfer massa yang disebabkan karena efek muatan dan medan listrik dari spesies, konsentrasi dan mobilitas ion. Difusi tergantung pada perbedaan konsentrasi antara spesies di permukaan elektroda dan tubuh larutan, konveksi disebabkan oleh efek mekanik dan suhu seperti pengadukan dan pemanasan dalam larutan. Arus difusi (i_d) diberikan oleh persamaan Ilkovic.

Berdasarkan hukum pertama difusi Fick's menyatakan bahwa kecepatan difusi sebanding dengan gradient konsentrasi. Pada polarografi kecepatan difusi merupakan tahap yang dikontrol, konsekuansinya kecepatan difusi sama dengan kecepatan reaksi di permukaan elektroda dan kecepatan reaksi di permukaan elektroda sebanding dengan gradient konsentrasi.



Gambar 5.52 Skema kemiringan konsentrasi di permukaan elektroda

$$\frac{i}{nFA} \propto \frac{dC}{dx} \bigg|_{x=0} \quad (5.77)$$

$$\frac{i}{nFA} = D \frac{dC}{dx} \bigg|_{x=0} \quad (5.78)$$

$$i = nFAD \frac{dC}{dx} \bigg|_{x=0} \quad (5.79)$$

A adalah luas elektroda, i adalah arus, n banyaknya electron yang terlibat, F adalah bilangan faraday dan D adalah koefisien difusi dalam cm^2/detik , C konsentrasi dan $x=0$ artinya permukaan elektroda. Pada Gambar 5.52 terlihat bahwa C_b adalah konsentrasi dalam tubuh larutan dan C_e adalah konsentrasi di permukaan elektroda. Nilai $C_b - C_e$ menunjukkan lapisan difusi Nernst.

$$\frac{C_b - C_e}{\delta} = \frac{dC}{dx} \text{ at } x=0 \quad (5.80)$$

$$i = nFAD \frac{C_b - C_e}{\delta} \quad (5.81)$$

$C_b \gg C_e$ dan C_e dapat dianggap nol (0), $C_e = 0$, maka:

$$i_d = \frac{nFADC_b}{\delta} \quad (5.82)$$

Dimana i_d adalah arus batas maksimum (*maximum limiting current*). Pada hukum pertama Fick's lapisan difusi dengan ketebalan tetap dan kondisinya stasioner. Untuk kondisi yang lain, maka digunakan hukum Ficks kedua.

$$\frac{dC}{dt} = D \left[\frac{d^2 C}{dx^2} \right] \quad (5.83)$$

Persamaan tersebut hanya diselesaikan dengan integral Laplace menghasilkan persamaan Cottrell sebagai berikut:

$$i_t = nFA (\sqrt{D}) C_b \sqrt{(\pi t)} \quad (5.84)$$

Persamaan (5.84) diubah ke persamaan Ilkovic dengan anggapan tetes merkuri mempunyai bentuk dan laju alir yang seragam, sehingga volume tetes merkuri linier dengan waktu.

$$A = 4\pi r^2 \quad (5.85)$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (5.86)$$

$$d = \frac{W}{V} \quad (5.87)$$

$$V = \frac{W}{d} = \frac{10^{-3} \text{ mt}}{d} \quad (5.88)$$

Penggabungan persamaan (5.85, 5.86 dan 5.87) menghasilkan:

$$r = \left[\frac{(3 \times 10^{-3} \text{ mt})}{4d} \right]^{1/3} \quad (5.89)$$

Gantikan nilai r ke dalam persamaan (5.85) dengan persamaan (5.86), diperoleh:

$$A = \left\{ \left[\frac{(6 \times 10^{-3} \sqrt{\pi} m t)}{d} \right] \right\}^{2/3} \quad (5.90)$$

Substitudikan nilai A ke persamaan (5.84), menjadi:

$$i_t = \left\{ \frac{(n F C_b D^{\frac{1}{2}} t^{1/6})}{\pi^{1/6}} \right\}^{2/3} \left\{ \frac{(6 \times 10^{-3} m)}{d} \right\}^{2/3} \left(\frac{7}{3} \right)^{1/2} \quad (5.91)$$

$$i_d = 708 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_b \quad (5.92)$$

dimana: n = jumlah elektron yang ditransfer/molekul

b = konsentrasi (mol cm^{-3})

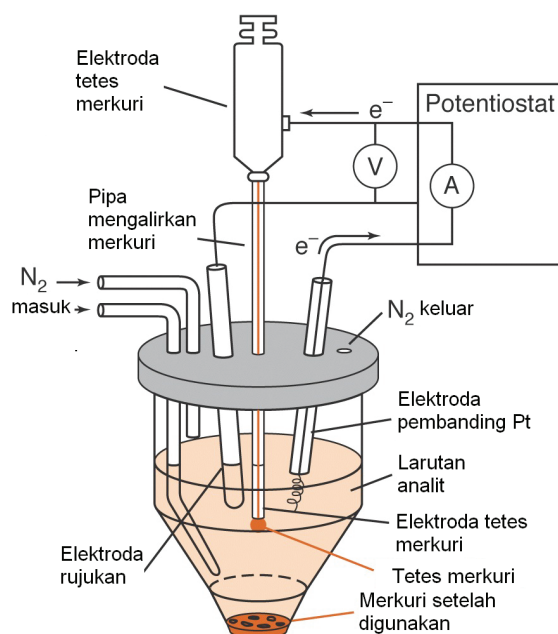
D = koefisien difusi ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

m = kecepatan aliran merkuri (mg s^{-1})

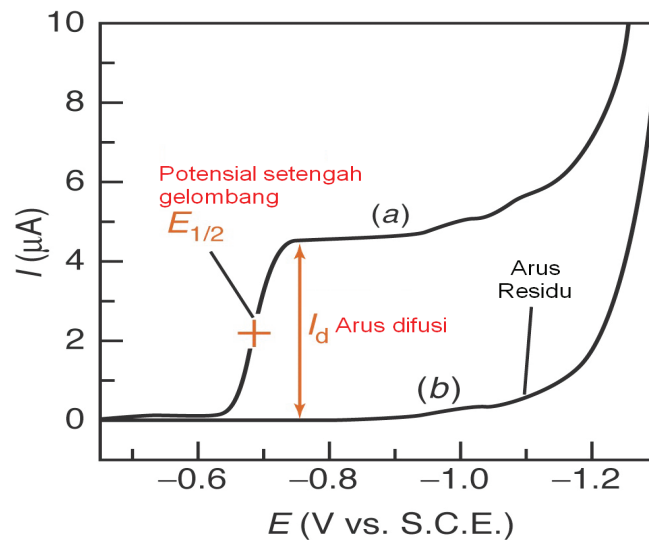
t = sampel interval (s)

V adalah volume dalam cm^3 , W berat tetes merkuri dalam gram, m adalah kecepatan laju alir merkuri (Hg) dalam mg/detik , d adalah berat jenis merkuri g/cm^3 . Arus difusi dalam μA , C_b dalam mM per liter dan t dalam detik. Persamaan (5.92) dapat dituliskan $i_d = K C_b$.

Merkuri digunakan sebagai elektroda karena sifat kimianya yang inert terhadap berapa spesies dalam larutan dan hidrogen hanya terlibat dalam potensial negatif. Ketika kation direduksi oleh merkuri akan terbentuk amalgama. Dua jenis elektroda merkuri yang digunakan dalam polarografi yaitu *Hanging Mercury Drop Electrode* (HMDE), dan *Static Drop Mercury Electrode* (SDME). Selain itu juga diperlukan elektroda rujukan dan elektroda pembanding.

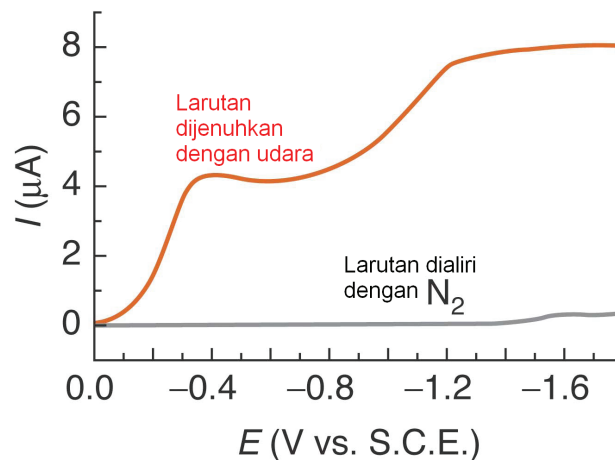


Gambar 5.53 Rangkaian alat polarografi



Gambar 5.54 Salah satu contoh polarogram (A) sampel dan (B) blangko

Gambar 5.53 menunjukkan rangkaian alat polarografi yang terdiri dari beberapa komponen utama yaitu elektroda tetes merkuri, sumber arus atau potensiostat, elektroda rujukan, elektroda pembanding, tempat pemasukan gas N_2 . Gas nitrogen diberikan ke dalam sel sebelum analisis dilakukan. Data yang didapatkan dari polarografi dinamakan polarogram, seperti ditunjukkan pada (Gambar 5.54). Polarogram mengandung dua data yang sangat penting yaitu $E_{1/2}$ digunakan untuk analisis kualitatif, karena setiap analit mempunyai nilai $E_{1/2}$ yang spesifik. Sedangkan I_d adalah arus difusi yang digunakan untuk analisis kuantitatif, karena I_d sebanding dengan konsentrasi analit. Efek kebe radaan oksigen dalam larutan sampel dapat mempengaruhi hasil analisis. Reduksi oksigen dalam larutan dapat menghasilkan arus difusi, karena itu sebelum analisis dilakukan, oksigen harus diusir dari dalam sel dengan menggunakan gas nitrogen. Pengaruh bentuk polarogram dengan adanya oksigen dan pengusiran dengan nitrogen dapat dilihat pada Gambar 5.55.

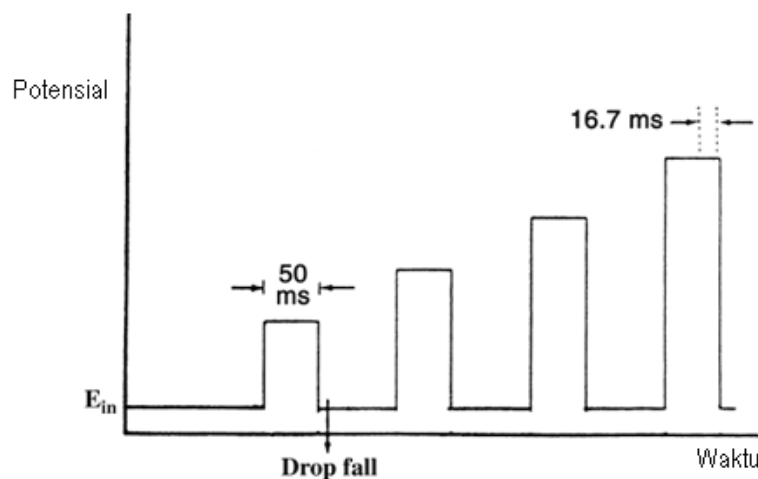


Gambar 5.55 Efek udara (oksigen) terhadap polarogram

5.8. NORMAL PULSE VOLTAMMETRY (NPV)

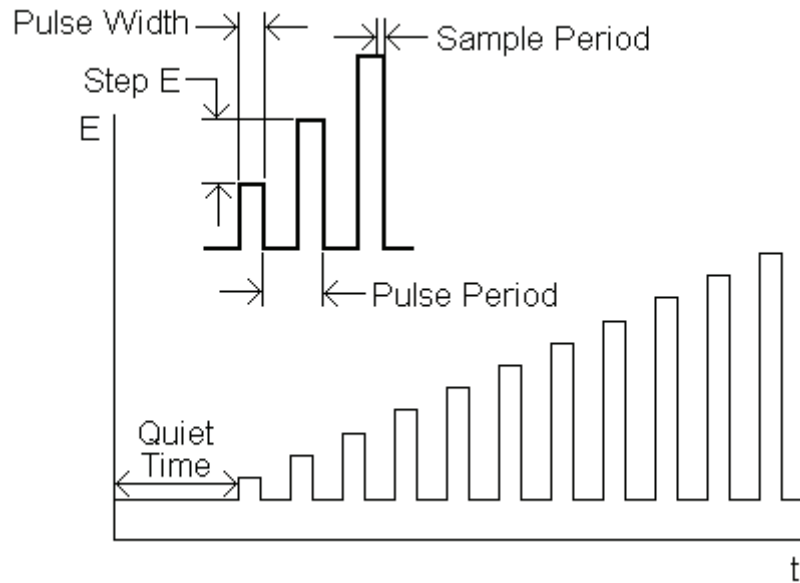
Dalam analisis elektrokimia sebelum prosedur kerja yang sesungguhnya dilakukan diperlukan perlakuan awal seperti penerapan potensial pada elektroda dengan waktu tertentu dan penghilangan oksigen dari larutan sampel. Salah satu teknik untuk meningkatkan sensitifitas alat adalah dengan menerapkan metode pulse. Teknik pulse dapat mendeteksi konsentrasi di bawah 10^{-8} M. Teknik ini dilakukan dengan memberikan potensial pada sistem (elektroda kerja) dengan waktu 50 mdetik. Normal pulse voltammetry merupakan serangkaian pulse untuk meningkatkan amplitudo. Eksitasi sinyal pada NPV seperti ditunjukkan pada Gambar 5.58. Diantara penerapan pulse, potensial elektroda dijaga konstan sehingga tidak terjadi reaksi di permukaan elektroda. Amplitudo secara linier naik pada setiap pulse.

Jika analisis menggunakan arus DC secara langsung pada waktu analisis, mengakibatkan produk reaksi menumpuk di elektroda, sehingga meracuni permukaan elektroda. Untuk mengurangi efek yang merugikan, maka teknik normal pulse dikembangkan. Teknik ini dilakukan dengan cara, elektroda diperlakukan pada potensial yang tidak aktif untuk beberapa interval waktu yang dikenal dengan potensial dasar. Sebelum pengukuran, potensial diterapkan pada elektroda dengan waktu yang sangat singkat yang dikenal dengan teknik pulsa. Pemberian waktu pulsa lebih pendek akan menghasilkan respon lebih tinggi. Waktu pemberian pulse sekitar 50 mdetik.



Gambar 5.56 Sinyal eksitasi pada normal pulse voltammetry

Teknik ini menggunakan serangkaian potensial pulsa untuk peningkatan amplitudo. Pengukuran arus dilakukan di dekat akhir setiap pulsa, yang memungkinkan waktu untuk pengisian arus untuk perlepasan. Hal ini biasanya dilakukan dalam larutan tidak diaduk untuk elektroda DME dan elektroda padat. Durasi pulsa, biasanya 1 sampai 100 mdetik dan interval antara pulsa biasanya 0,1–5 detik. Voltammogram yang dihasilkan menampilkan arus pada sumbu vertikal dan potensial pada sumbu horisontal.



Gambar 5.57 Gelombang potensial dari normal pulsa voltammetri

Parameter pengukuran dengan menggunakan NPV adalah:

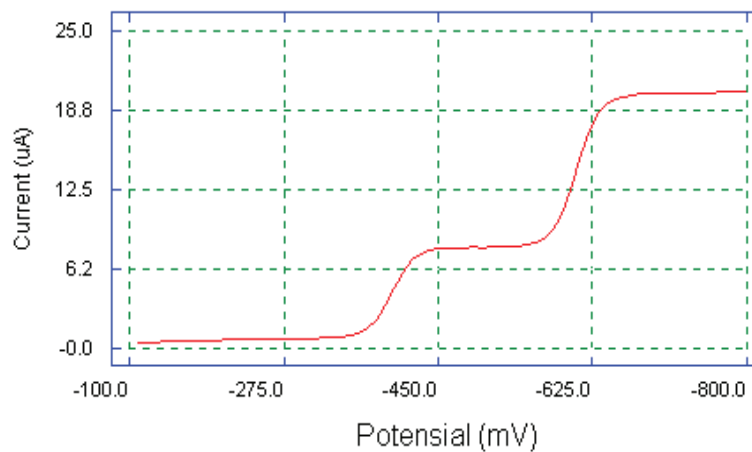
Potential = -3000 – + 3000 mV

Step E = 1 – 40 mV

Pulse Width = 3 – 2000 ms

Step Width = 100 – 6550 ms (**Polarography**); 4 – 6550 ms (**Voltammetry**)

Quiet Time = 0 – 100 s

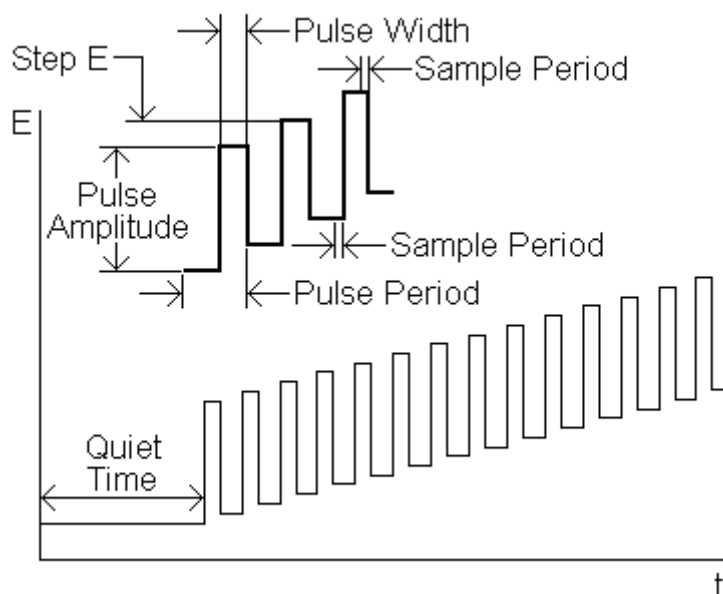


Gambar 5.58 Tipe voltammogram dari NPV untuk logam Pb dan Cd 10 ppm.

5.9. DIFFERENTIAL PULSE VOLTAMMETRY (DPV)

Teknik ini hampir sama dengan normal pulsa voltametri bahwa potensial discan dengan serangkaian pulsa. Namun, berbeda dari NPV karena setiap pulsa adalah tetap, amplitudo kecil (10 sampai 100 mV), dan didasarkan pada perubahan potensial secara pelan–pelan. Arus diukur pada dua titik setiap pulsa, titik pertama (1) sebelum penerapan pulsa dan yang kedua (2) diakhir pulsa. Titik–titik sampel yang dipilih memungkinkan peluruhan dari nonfaraday (pengisian) arus. Perbedaan antara pengukuran arus pada titik–titik untuk masing–masing pulsa ditentukan dan diplot terhadap potensi dasar.

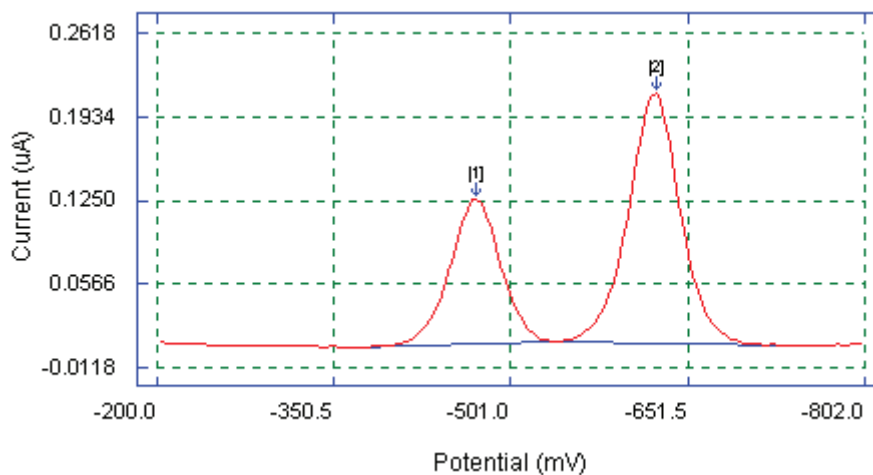
Diferensial Pulse Voltametri sering digunakan untuk tujuan analisis berbagai sampel organik dan anorganik pada konsentrasi sangat rendah. Teknik ini merupakan turunan dari NPV, dengan serangkaian potensial pulsa ditumpangkan pada potensial scan linier. Dalam NPV arus yang dihasilkan dari serangkaian potensial pulsa semakin besar dibandingkan dengan arus pada tegangan konstan 'baseline'. DPV mempunyai limit deteksi yang lebih baik dibandingkan dengan LSV.



Gambar 5.59 Gelombang potensial dari DPV

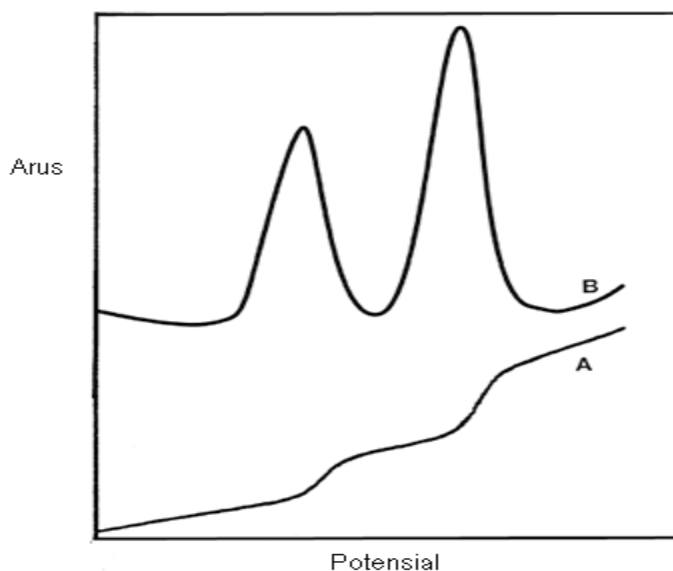
Parameter pengukuran dengan menggunakan DPV adalah:

Potential	= -3000 – + 3000 mV
Step E	= 1 – 40 mV
Pulse Amplitude	= 5 – 250 mV.
Pulse Width	= 3 – 1000 ms
Step Width	= 100 – 6550 ms (Polarography); 4 – 6550 ms (Voltammetry)
Quiet Time	= 0 – 100 s



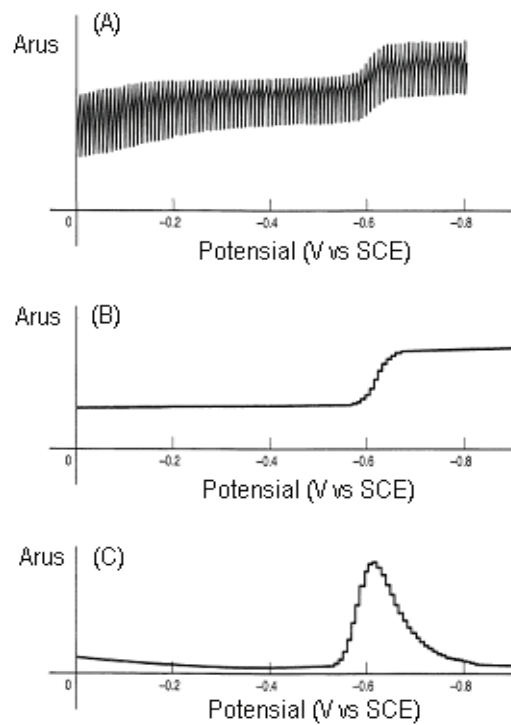
Gambar 5.60 Tipe voltammogram DPV Pb [1] dan Cd [2] 10 ppm.

Perbedaan NPV dan DPV dapat dilihat pada Gambar 5.61.



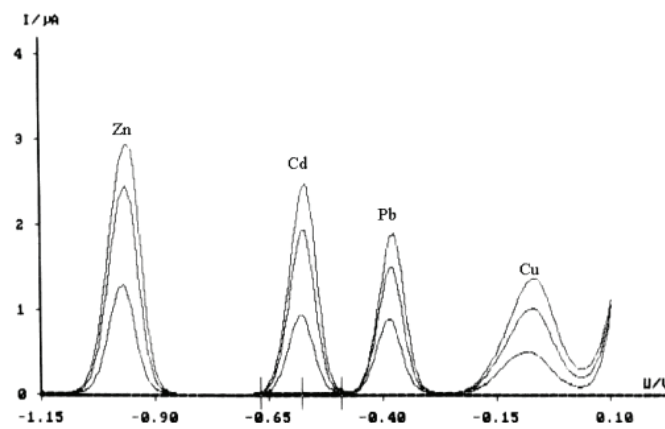
Gambar 5.61 Polarogram campuran 1 mg/L Cd²⁺ dan Pb²⁺ dengan elektrolit 0,1 M HNO₃, (A) normal pulse dan (B) differential pulse. Sumber: Wang (2001)

Selain itu perbandingan hasil antara pengukuran arus secara langsung DC, NPV dan DPV dapat dilihat pada gambar berikut:

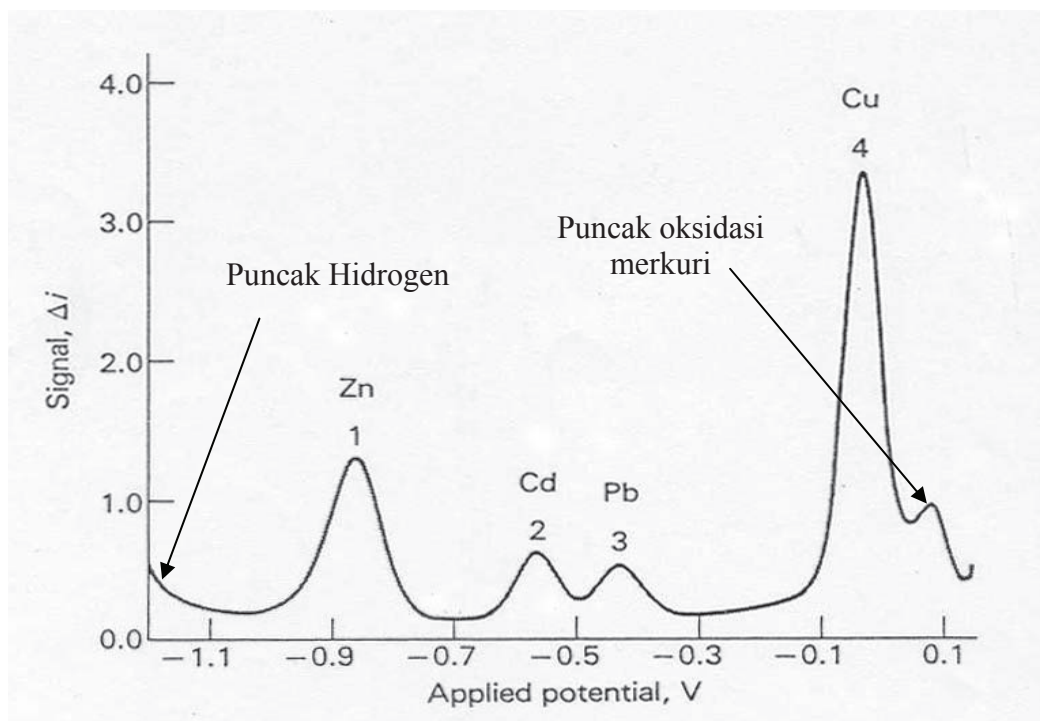


Gambar 5.62 Perbandingan hasil akhir dengan metode (A) DC, (B) NPP dan (C) DPP

Dalam differential pulse, ukuran pulsa, amplitudo pulsa, tinggi, lebar pulsa, merupakan variabel yang dapat digunakan untuk meningkatkan sensitivitas metode analisis. Differential pulse bentuk gelombang potensial terdiri dari pulsa kecil (amplitudo konstan) ditumpangkan pada bentuk *square wave*. Satu pengukuran diambil pada awal pulsa, dan di akhir pulsa, perbedaan antara kedua nilai adalah hasil yang ditampilkan (direkam sebagai data).



Gambar 5.63 Differential pulse polarogram (DPP) dari larutan standar



Gambar 5.64 Contoh dari Differential Pulse ASV

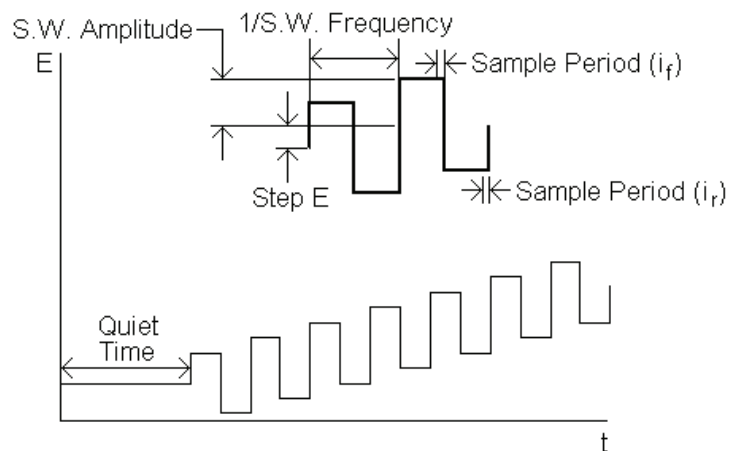
5.10. DIFFERENTIAL NORMAL PULSE VOLTAMMETRY (DNPV) DAN DIFFERENTIAL PULSE AMPEROMETRY (DPA)

Diferensial Pulse Amperometry, sebuah potensial tetap diberikan pada elektroda kerja untuk waktu tertentu. Aliran arus dipantau hanya sebelum, dan selama pemberian pulsa. Arus diukur segera sebelum pulsa dikurangkan dengan arus selama denyut nadi. Perbedaan-perbedaan ini diukur dan diplot terhadap waktu. DNPV merupakan hibrida dari pulsa diferensial dan voltametri pulsa normal. Serupa dengan NPV pemberian pulsa ditumpangkan pada potensial dasar. Arus sebelum dan pada akhir langkah modulasi diukur. Dengan cara ini, keuntungan dari NPV (waktu elektrolisis pendek) digabungkan dengan keuntungan DPV. Waktu pulsa dan waktu modulasi sesuai dengan NPV dan DPV.

5.11. SQUARE WAVE VOLTAMMETRY (SWV)

Square wave voltammetry (SWV) merupakan metode yang biasa digunakan untuk analisis karena mempunyai limit deteksi yang baik. Teknik ini merupakan teknik analisis elektrokimia modern dengan kelebihan sangat sensitif, sangat cepat, dapat digunakan untuk semua tipe elektroda, dapat menggunakan amplitudo yang besar. SWV merupakan kombinasi antara *square wave* dan *staircase wave*. Teknik ini sama dengan penerapan DC dan ditambah dengan *square wave*. Amplitudo yang wajar adalah di kisaran 5–25 mV. Amplitudo yang lebih besar menghasilkan lebih besar respon, tetapi puncak faraday akan mendapatkan resolusi yang lebih luas dan potensial akan hilang pada amplitudo yang sangat besar. Dalam *Voltametri Square Wave*, bentuk

gelombang potensial terdiri dari gelombang persegi (*Square Wave*) amplitudo konstan ditumpangkan pada bentuk gelombang tangga. Arus diukur pada akhir setiap siklus setengah sebagai fungsi dari potensial.



Gambar 5.65 Gelombang potensial dari SWV

Beberapa parameter pengukuran dalam SWV adalah:

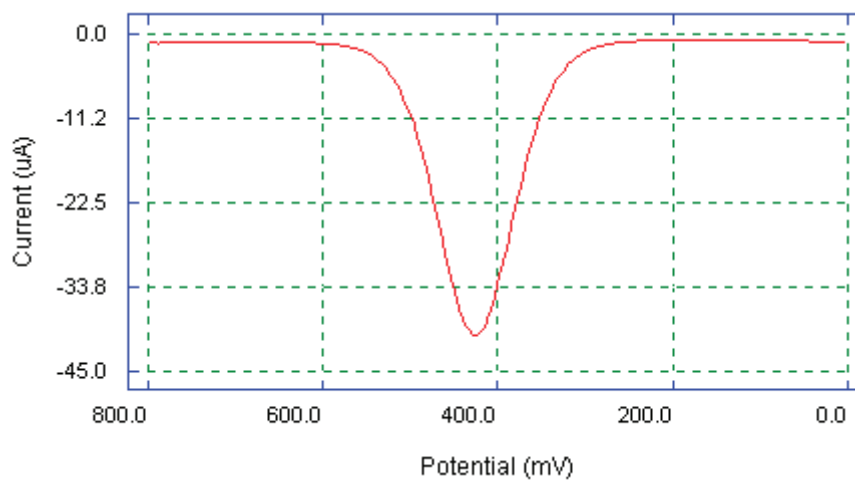
Potential = $-3000 - +3000$ mV

Step E = $1 - 40$ mV

S.W. Amplitude = $1 - 250$ mV

S.W. Frequency = $1 - 2000$ Hz

Quiet Time = $0 - 100$ s



Gambar 5.66 Tipe voltammogram SWV ferrocene.

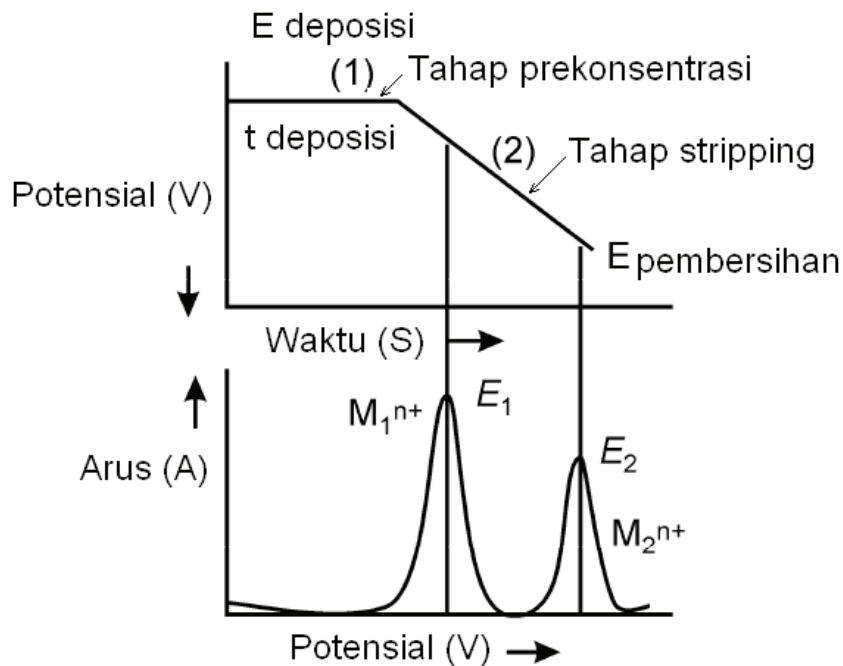
Keuntungan dari SWV adalah kecepatan dalam analisis. Waktu analisis sangat singkat dibandingkan dengan DPV yang memerlukan waktu 2–3 menit. Keuntungan lain teknik ini adalah memerlukan merkuri yang sedikit dibandingkan dengan teknik NPV dan DPV.

5.12. ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY (ASV)

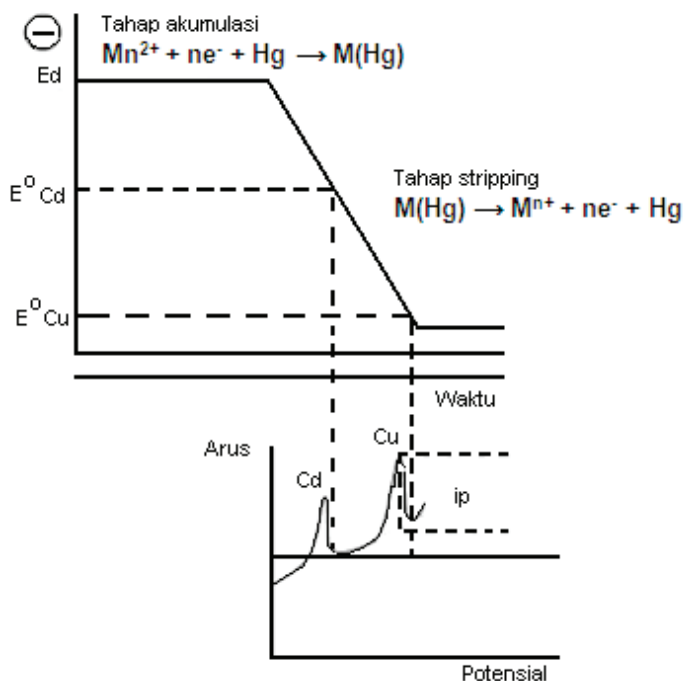
Analisis stripping terdiri dari dua tahap. Tahap pertama adalah tahap pengendapan yaitu pengendapan logam dengan merkuri sebagai tahap prekonsentrasi logam. Tahap kedua adalah pelepasan logam dari amalgama. Tahap ini merupakan tahap pengukuran. Logam ion bereaksi dengan elektroda merkuri melalui proses difusi dan konveksi, ion logam direduksi dan dikonsentrasikan membentuk amalgama:



Perpindahan secara konveksi disebabkan oleh pergerakan elektron dan pengadukan larutan. Pada tahap pelepasan, proses pengadukan dihentikan dan potensial discan. Selama scan di anoda amalgama dioksidasi kembali dengan reaksi sebagai berikut:



Gambar 5.67 Skema proses analisis pada anodic stripping



Gambar 5.68 Skema anodic stripping voltammetry, bentuk gelombang (atas) dan bentuk voltammogram (bawah)

Stripping voltametri adalah metode yang sangat sensitif untuk analisis spesies elektroaktif dalam larutan. Batas deteksi untuk ion logam berada pada tingkat konsentrasi ppb. Tiga tahap dalam *stripping voltametri* yaitu deposisi, waktu tenang, dan stripping. Elektroda kerja yang digunakan adalah elektroda raksa seperti *Drop Electrode Merkurius Gantung* (HMDE) atau *Film Tipis Electrode Merkurius* (TMFE). TMFE dibuat melalui endapan film. *Voltametri Stripping anodik* (ASV) adalah sebuah teknik analisis yang secara khusus mendeteksi logam berat seperti arsen, cadmium, mercury timbal, dan lain-lain. Logam berat biasanya beracun bagi manusia dan hewan (dan tumbuhan dalam beberapa kasus).

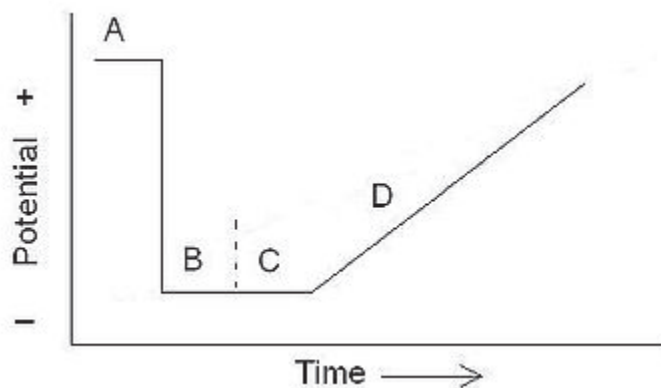
ASV tidak mendeteksi logam seperti natrium, kalium, aluminium, kalsium dan magnesium dan unsur-unsur anorganik seperti sulfur, iodium, brom dan fosfor atau anion seperti sulfat, klorida, nitrat. ASV (*voltametri Stripping anodik*) pada dasarnya bekerja dengan elektroplating logam tertentu dalam larutan ke elektroda. Logam pada elektroda kemudian berurutan menanggalkan elektroda yang menghasilkan arus dan diukur sebagai fungsi konsentrasi. Arus (milliamps) sebanding dengan jumlah logam yang menanggalkan. Potensial (tegangan) adalah karakteristik untuk masing-masing logam, sehingga dapat digunakan untuk analisis kuantitatif.

Anodic stripping voltammetry (ASV) adalah bagian dari metode Voltametri untuk analisis kuantitatif spesies ion tertentu. Analit diendapkan pada elektroda kerja selama tahap deposisi, dioksidasi dari elektroda selama tahap stripping. Arus diukur selama langkah stripping. Tahap stripping meliputi linear, tangga, quarewave, dan pulsa. Anodic stripping voltammetry biasanya menggabungkan tiga elektroda, elektroda kerja, elektroda tambahan (kadang-kadang disebut elektroda pembanding), dan elektroda referensi. Larutan yang dianalisis ditambahkan elektrolit ke dalamnya. Elektroda kerja menggunakan elektroda tetes merkuri.

Langkah pertama adalah langkah pembersihan; pada langkah membersihkan, potensial yang diberikan melebihi potensial analit sehingga semua analit terhapus dari elektroda. Pada langkah kedua, potensial yang

lebih rendah, cukup rendah untuk mengurangi analit dan menyimpannya pada elektroda. Setelah langkah kedua, pengadukan dihentikan, dan elektroda disimpan di potensial yang lebih rendah. Tujuan dari langkah ini adalah memungkinkan bahan disimpan kemudian didistribusikan merata dengan merkuri. Jika elektroda inert yang padat digunakan, langkah ini tidak perlu. Langkah terakhir melibatkan meningkatkan elektroda kerja untuk potensial yang lebih tinggi (anodik), dan stripping (pengoksidasi) analit. Sebagai analit teroksidasi, memberikan elektron dan diukur sebagai arus.

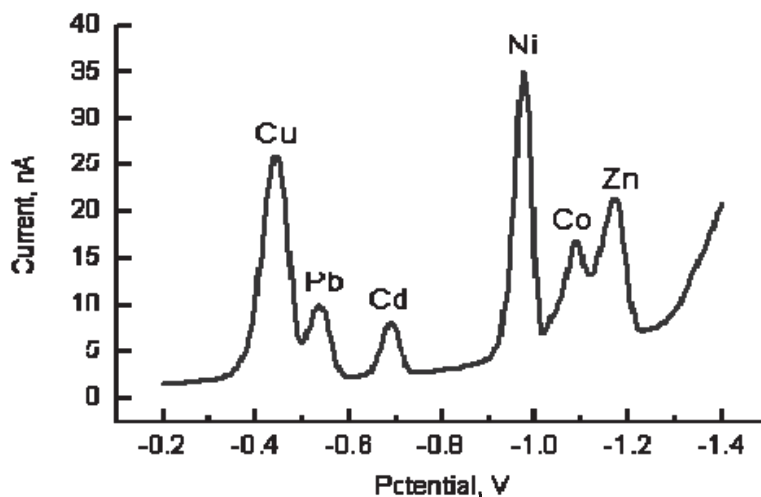
Langkah pertama ion logam diendapkan pada elektroda dengan potensial yang sesuai. Larutan diaduk selama tahap ini untuk memaksimalkan logam yang mengendap. Langkah kedua adalah pengadukan dihentikan sehingga larutan menjadi tenang. Langkah ketiga logam yang mengendap di elektroda di stripping dengan memberikan potensial melalui sistem scan dengan rentang potensial tertentu. Arus yang ditimbulkan selama pemberian potensial pada tahap ketiga berhubungan dengan banyaknya logam dalam larutan sampel.



Gambar 5.69 Tahap-tahap dalam ASV, dimana A: Tahap pembersihan, B: Tahap elektroplating, C: Tahap kesetimbangan, D: Tahap Stripping

Analisis *stripping* adalah suatu teknik analisis yang melibatkan (i) *preconcentration* fase logam ke permukaan elektroda padat atau ke Hg (cair) pada potensial negatif dan (ii) oksidasi selektif dari setiap spesies logam fase selama potensial anoda dijalankan. Analisis *stripping* memiliki kelebihan seperti berikut:

1. Sangat sensitif untuk analisis ion logam dalam media air.
2. Batas deteksi untuk logam pada tingkat ppb dan ini lebih baik dibandingkan dengan AAS atau ICP-MS.
3. Harga instrumentasi yang murah.
4. Sebanyak 12–15 ion logam dapat dianalisis oleh metode ini.
5. Keuntungan dari ASV lebih baik dibandingkan dengan AAS adalah kemampuannya untuk mendeteksi ion logam secara bersamaan seperti ditunjukkan pada Gambar 5.70.

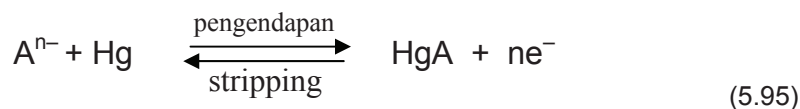


Gambar 5.70 Contoh voltammogram dengan ASV

5.13. CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRY (CSV)

Cathodic Stripping Voltammetry (CSV) pada dasarnya adalah kebalikan dari ASV. Pada ASV potensial berubah dalam arah negatif ke positif, sedangkan dalam CSV potensial berubah dari positif ke arah negatif. *Cathodic stripping voltammetry* merupakan metode yang digunakan untuk analisis kuantitatif khususnya spesies ion. Pada CSV, tahap pengendapan dilakukan dengan potensial oksidasi sehingga spesies yang dianalisis teroksidasi, kemudian spesies tersebut dilepaskan dari elektroda dengan memberikan potensial yang discan ke arah potensial positif. Teknik ini digunakan untuk spesies ion yang dapat membentuk garam terlarut dan akan diendapkan pada elektroda kerja selama deposisi.

Prinsip dasar CSV yaitu oksidasi merkuri diikuti oleh pembentukan film larut Hg–L (L adalah analit) pada permukaan elektroda merkuri selama langkah deposisi. CSV yang paling umum digunakan untuk mendeteksi molekul yang mengandung sulfur (misalnya, tiol, thioureas, dan thioamides), tetapi juga telah digunakan untuk molekul seperti riboflavin dan basa asam nukleat (misalnya, adenin dan sitosin). CSV merupakan gambar cermin dari ASV. Pada pengendapan analit di anoda, diikuti oleh stripping pada potensial scan negatif.



Puncak arus reduksi yang dihasilkan mengandung informasi kuantitatif.

5.14. VOLTAMETRI STRIPPING ADSORPTIF (ADSV)

AdSV berbeda dengan ASV dan CSV yaitu pada langkah deposisi non-elektrolitik, dan terjadi melalui adsorpsi molekul pada permukaan elektroda kerja (HMDE yang paling umum digunakan). Langkah pengupasan dapat berupa anodik atau katodik. AdSV sangat baik digunakan untuk menganalisis senyawa-senyawa organik seperti dopamin, klorpromazin, eritromisin, dibutone, dan ametryne dan senyawa kompleks logam yang tidak dapat deteksi dengan ASV seperti kobalt dan nikel.

Untuk konsentrasi yang sangat kecil pengukuran menggunakan voltametri pulsa diferensial (DPV) atau voltametri gelombang persegi (SWV), yaitu teknik voltametri digabungkan dengan langkah prakonsentrasi (penggabungan elektrokimia atau non elektrokimia). Teknik-teknik ini disebut sebagai teknik pengupasan (*stripping*). Logam seperti timah, kadmium, tembaga, seng, antimon, dan bismuth sering dianalisis menggunakan Voltametri Pengupasan Anodik (ASV) dengan menggunakan elektroda merkuri. Untuk ASV, langkah prakonsentrasi melibatkan reduksi dari ion logam diikuti oleh penggabungan dengan elektrode merkuri. Logam-logam ini kemudian dihapus pada langkah pengupasan anodik oleh oksidasi. Jika potensi redoks dari ion logam/ metalloid lebih positif daripada merkuri, elektroda padat (misalnya emas) dapat digunakan. Ada beberapa ion logam/metalloid yang tidak cocok dideteksi dengan ASV seperti kobalt dan nikel, sehingga dianalisis menggunakan Voltametri Pengupasan adsorptif (AdSV). Pada langkah prakonsentrasi, ion logam yang teradsorpsi sebagai kompleks pada permukaan elektroda (biasanya merkuri) dengan proses non elektrokimia, konsentrasi dari kompleks kemudian dapat diukur dalam langkah pengupasan (dapat anodik atau katodik). Salah satu keuntungan utama dari metode voltametri adalah dapat menganalisis secara spesifik analit, Namun, selektivitas teknik voltametri rendah, dan langkah pemisahan sering diperlukan. Jika analit mempunyai potensial redoks mirip, sehingga tidak dapat dianalisis dengan DPV atau SWV (Bott, 1995). Beberapa jenis sampel, analit, metode dan elektroda yang sesuai dapat dilihat pada Tabel 5.14.

Tabel 5.14. Jenis sampel, analit, metode dan elektroda yang sesuai

Sampel	Logam	Metode stripping	Elektroda
Antimon	Limbah	ASV	MFE
Kadmium	Air danau	ASV	MFE
Krom	Tanah	AdSV	HMDE
Kobalt	Tanah	AdSV	Bismut
Tembaga	Stainles steel	ASV	HMDE
Iodin	Air laut	CSV	HMDE
Besi	Minuman	AdSV	HMDE
Besi	Air laut	AdSV	HMDE
Timbal	Darah	PSA	MFE
Timbal	Cat	ASV	–
Merkuri	Ikan	ASV	Au
Nikel	Tumbuhan	AdSV	HMDE
Platinum	Gasolin	AdSV	HMDE
Selenium	Tanah	CSV	HMDE
Talium	Urin	ASV	HMDE
Titanium	Air laut	AdSV	HMDE
Uranium	Air tanah	AdSV	HMDE
Seng	Jaringan mata	ASV	HMDE

BAB 6

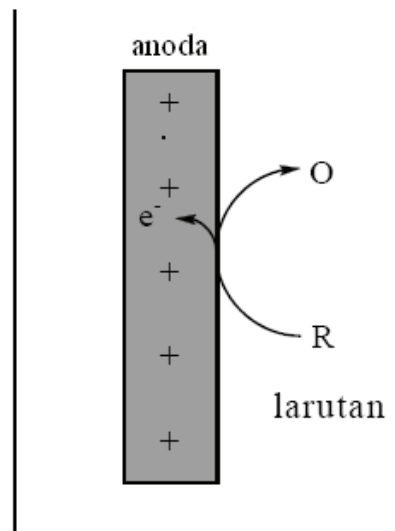
ELEKTROKIMIA UNTUK SINTESIS SENYAWA ORGANIK DAN ANORGANIK

6.1. KONSEP ELEKTROKIMIA ORGANIK

Teknik oksidasi secara elektrokimia mengandung konsep-konsep penting yang harus dipahami. Hal ini sangat diperlukan untuk mengetahui keunggulan teknik oksidasi secara elektrokimia dibanding oksidasi dengan reaksi kimia biasa. Konsep-konsep penting dalam oksidasi secara elektrokimia ialah perbedaan antara reaksi kimia dengan elektrokimia, mekanisme reaksi oksidasi secara elektrokimia dan penggunaan katalis khusus yaitu katalis elektrokimia (*electrocatalyst*). Selain itu, dalam bab ini akan disampaikan mengenai voltammetri siklik dan kegunaannya dalam oksidasi secara elektrokimia, perbedaan antara reaksi kimia dan elektrokimia, persamaan Tafel dan katalisis elektrokimia (*electrocatalysis*). Selanjutnya, mekanisme reaksi dan penyerapan etanol di permukaan elektroda juga disampaikan. Bab ini diakhiri dengan mekanisme reaksi di permukaan elektroda dan hasil-hasil penelitian yang berhubungan dengan oksidasi etanol dalam larutan asam dan basa.

Semua proses reaksi kimia dan elektrokimia melibatkan pergerakan elektron. Reaksi kimia dibantu oleh bahan oksidasi (*oxidant*) dan bahan reduksi (*reductant*) membentuk kompleks teraktif untuk mendapatkan hasil reaksi, sedangkan dalam reaksi elektrokimia, elektroda merupakan tempat pergerakan elektron dan terbentuknya kompleks teraktif. Semua reaksi elektrokimia berlangsung di anoda sebagai kutub positif (elektroda positif) dan di katoda sebagai kutub negatif (elektroda negatif). Reaksi dilakukan dalam sel elektrolisis (Kyriacou 1981).

Di anoda, reaksi oksidasi akan berlangsung, dimana elektron akan diterima oleh kutub positif, sebagai bahan oksidasi. Sedangkan di katoda ialah reaksi reduksi yaitu elektron akan dikeluarkan dari katoda, merupakan bahan reduksi (reduktor). Sebagai hasil perpindahan elektron, ikatan kimia diputuskan dan ikatan baru akan terbentuk, seperti dalam reaksi organik



Gambar 6.1

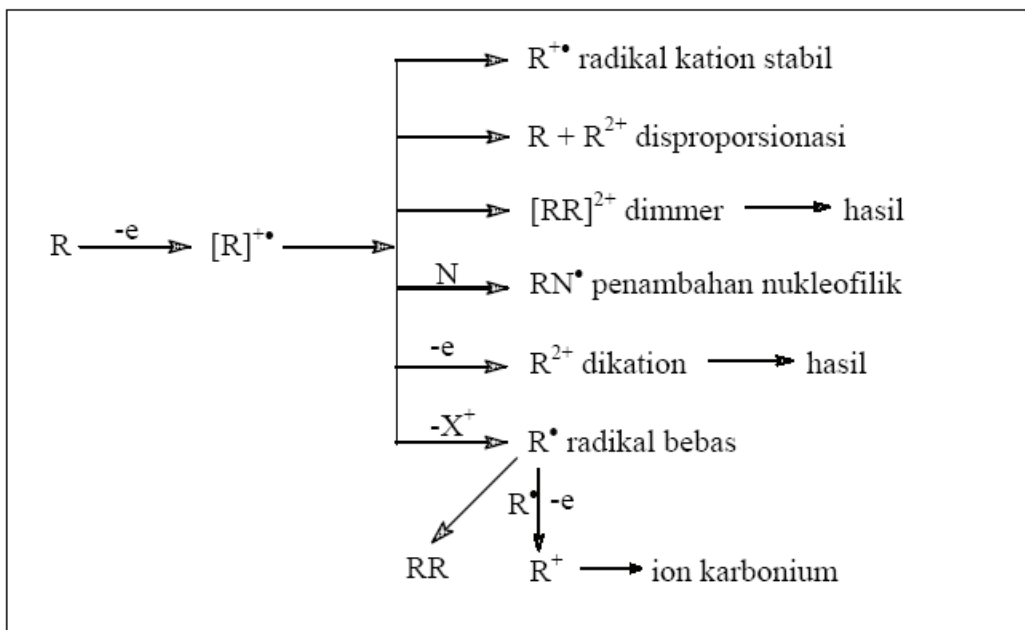
Menunjukkan pertambahan elektron di permukaan anoda (oksidasi) dan pelepasan elektron oleh senyawa organik/bahan reaksi (R).

Sumber: Kyriacou 1981

biasa. Hampir semua jenis reaksi organik dapat dilakukan dengan teknik elektrokimia, seperti: penambahan, penggantian, permutusan, penghapusan, penggabungan, siklisasi, oksidasi dan reduksi gugus berfungsi. Konsep tentang kutub dan mekanisme radikal bebas dapat digunakan dalam reaksi organik elektrokimia dengan cara yang sama seperti reaksi organik biasa (**Kyriacou 1981**). Mekanisme reaksi oksidasi secara elektrokimia senyawa organik di permukaan elektroda padat adalah seperti ditunjukkan dalam Gambar 6.1.

Permukaan elektroda (anoda) akan bertambah elektron apabila bereaksi dengan senyawa organik. Senyawa organik (R) memberikan elektronnya pada elektroda, hal ini khusus untuk reaksi oksidasi secara elektrokimia. Elektron yang diberikan dipindahkan dari permukaan melalui aliran luar (melalui kawat) menyebabkan pengaliran arus berlangsung.

Gambar 6.1 menunjukkan berbagai kemungkinan hasil oksidasi secara elektrokimia senyawa organik (R). Karena itu, teknik elektrokimia dapat digunakan untuk semua jenis reaksi kimia khususnya reaksi oksidasi senyawa organik. Teknik oksidasi secara elektrokimia senyawa organik (*electroorganic*) yaitu lebih mudah terbentuk radikal bebas dibanding dengan reaksi kimia biasa.



Gambar 6.2
Reaksi oksidasi secara elektrokimia senyawa organik yang berlangsung di permukaan anoda. Sumber: Kyriacou 1981

Reaksi elektrokimia dapat berlangsung melalui perpindahan elektron dari elektroda ke larutan atau sebaliknya, dimana akan menghasilkan listrik atau lapisan ganda hasil dari medan elektrik yang besar yaitu $106\text{--}107 \text{ Vcm}^{-1}$. Menurut Kyriacou (1981) mekanisme reaksi organik elektrokimia terdiri dari tiga langkah utama yaitu:

1. Perpindahan senyawa organik di permukaan elektroda.
2. Pertukaran elektron antara elektroda dan senyawa organik, dimana penjerapan senyawa organik pada permukaan elektroda berlangsung pada tahap ini.

3. Perpindahan hasil oksidasi dari permukaan elektroda ke dalam larutan. Pelepasan hasil dari permukaan elektroda berlangsung pada tahap ini.

Menurut Ross et al. (1975) reaksi elektrokimia mempunyai empat langkah utama yaitu (1) perpindahan senyawa elektroaktif ke permukaan elektroda; (2) penjerapan dan orientasi di permukaan elektroda (3) perpindahan muatan dari spesies yang dijerap, dan (4) pelepasan hasil dari permukaan elektroda.

Penjerapan senyawa organik di permukaan elektroda merupakan faktor penting untuk kajian kinetik elektrokimia dan untuk mengetahui mekanisme sintesis organik secara elektrokimia, elektrodeposisi logam dan korosi. Berhubungan dengan reaksi antara elektrolit dan elektroda, dua jenis penjerapan dapat berlangsung, yaitu (1) penjerapan fisika yang melibatkan energi Van der Waals dan (2) penjerapan kimia yaitu suatu ikatan kimia terbentuk di antara permukaan logam dengan senyawa organik.

Penjerapan senyawa organik di permukaan elektroda dan terbentuknya senyawa perantara merupakan faktor penting dalam kajian kinetik, tetapi terbatas untuk proses yang berlangsung pada elektroda logam. Sebagai contoh, dalam oksidasi secara elektrokimia hidrokarbon dengan berat molekul rendah seperti asam asetat, etanol dan metanol, dimana perantara dijerap di permukaan elektroda platinum. Sedangkan logam yang tidak bersifat katalis seperti air raksa, kemungkinan yang berlangsung ialah senyawa organik dijerap secara fisik saja (Ross et al. 1975).

Sintesis secara elektrokimia merupakan satu teknik elektrokimia untuk sintesis senyawa organik dan anorganik (Rieger 1994). Contohnya, teknik sintesis secara elektrokimia telah digunakan pada skala industri untuk menghasilkan bahan anorganik seperti MnO_2 murni dari MnSO_4 . Beberapa peneliti telah melakukan berbagai teknik sintesis secara elektrokimia seperti oksidasi secara elektrokimia asam askorbat dengan berbagai jenis elektroda.

Elektrokimia ialah teknik yang menggunakan perpindahan elektron di permukaan elektroda heterogen. Perpindahan elektron memerlukan perantara reaktif, seperti: karbokation, karbanion, ion radikal dan radikal bebas. Perbedaan antara reaksi kimia dengan elektrokimia ialah berhubungan dengan perantara reaktif yang dihasilkan. Dalam teknik elektrokimia, elektroda digunakan untuk memindahkan elektron, sedangkan pada reaksi kimia, bahan reduksi atau oksidasi digunakan untuk memindahkan elektron. Lund dan Hammerich (2001) menyatakan bahwa teknik elektrokimia dapat digunakan untuk tujuan sintesis organik. Teknik elektrokimia digunakan sebagai teknik alternatif, jika teknik oksidasi kimia biasa tidak berhasil.

Bahan reaksi membentuk ikatan kovalen atau ikatan ion dalam reaksi reduksi atau oksidasi kimia biasa, sedangkan dalam elektrokimia senyawa reaksi harus menjerap (dari larutan) ke permukaan elektroda dan bersaing dengan senyawa lain dalam elektrolit untuk terjerap di permukaan elektroda. Langkah seterusnya yaitu terbentuknya perantara reaktif dengan memindahkan elektron di permukaan elektroda yang akan bereaksi dengan energi pengaktifan rendah kepada hasil. Sedangkan dalam reaksi reduksi atau oksidasi kimia yang biasa, agen reduksi atau oksidasi digunakan dan akan bereaksi dengan energi pengaktifan yang lebih tinggi (Lund & Hammerich 2001).

Perbedaan lain yang penting antara reaksi kimia dan elektrokimia ialah, dalam reaksi elektrokimia selalu dilakukan dalam sel elektrolisis yang diberi energi dari sumber arus. Sel elektrolisis terdiri dari elektroda positif (anoda) dan negatif (katoda) serta elektrolit yaitu larutan yang mengandung ion untuk membawa arus. Bahan dan hasil reaksi secara umum akan bercampur sehingga diperlukan pemisah berupa selaput (membran) untuk memisahkan hasil antara anoda dan katoda serta dilengkapi dengan pengaduk sel. Elektroda dibuat dari unsur khusus yang mempunyai sifat katalis, meningkatkan selektifitas hasil, kestabilan dalam larutan dan elektrolit, serta dapat menurunkan potensial sel. Elektroda diletakkan berdekatan, supaya potensial sel dapat diminimumkan, tetapi tidak boleh bersentuhan. Sumber arus terus (DC) diberikan sebagai energi listrik dengan potensial sel rendah pada rentang antara 3–15 volt.

Teknik sintesis secara elektrokimia tidak memerlukan bahan pengoksida dan juga katalis, kerana anoda (kutub positif) dapat berfungsi sebagai tempat berlangsungnya oksidasi dan pada waktu yang bersamaan dapat berfungsi sebagai katalis. Senyawa organik yang dapat mengalami reaksi di permukaan elektroda padat. Logam dan oksidanya mempunyai sifat sebagai katalis aktif, sehingga reaksi elektrokimia organik berlangsung lebih efektif dan elektroda juga berfungsi sebagai tempat oksidasi. Dari uraian di atas dapat disimpulkan bahwa proses oksidasi dan katalisis berlangsung di permukaan elektroda secara serentak, sehingga dapat meningkatkan efisiensi reaksi.

Menurut Kyriacou (1981) untuk melakukan sintesis organik secara elektrokimia di dalam laboratorium, terdapat enam dasar utama yang harus dipertimbangkan yaitu:

1. Pemilihan elektroda
2. Pemilihan medium reaksi (pelarut dan elektrolit pendukung)
3. Pemilihan potensial sel
4. Pemilihan suhu dan pH larutan
5. Pemilihan jenis sel (terpisah oleh membran atau tidak terpisah)
6. Perolehan hasil

Kissinger dan Heineman (1996) menyatakan bahwa sintesis organik secara elektrokimia merupakan satu teknik sintesis yang mempunyai selektivitas tinggi. Teknik ini digunakan untuk proses oksidasi dan reduksi. Senyawa organik mendermakan elektron (proses oksidasi) dan menerima elektron (proses reduksi) sehingga berubah menjadi senyawa organik teraktif. Senyawa organik yang semula netral setelah dikenakan potensial atau arus semasa elektrolisis dijalankan akan membentuk radikal kation (oksidasi) dan radikal anion (reduksi).

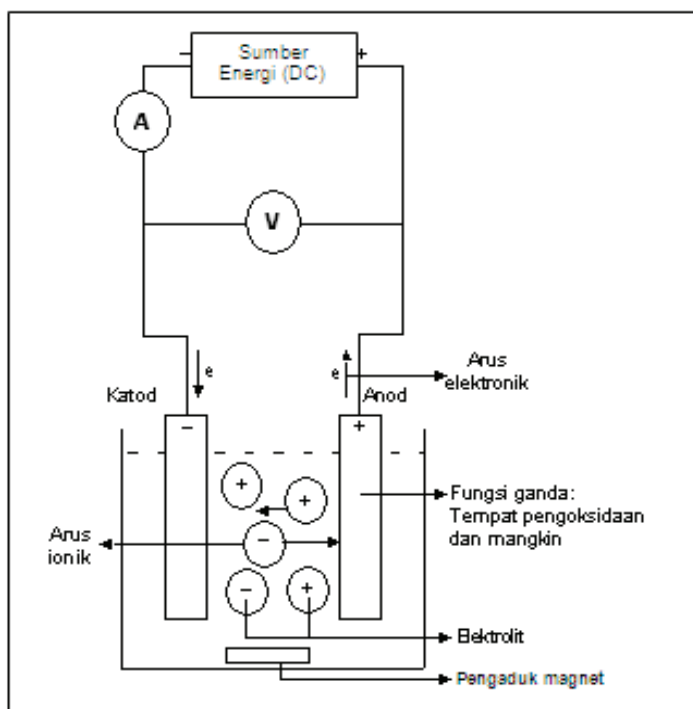
Keuntungan sintesis organik secara elektrokimia adalah tidak memerlukan bahan oksidasi dan reduksi, tidak dihasilkan bahan sisa beracun, tidak menimbulkan masalah lingkungan dan biaya untuk pengolahan air limbah dapat dihindarkan. Kelebihan sintesis organik secara elektrokimia dibanding sintesis kimia biasa menurut Kissinger dan Heineman (1996) diringkaskan seperti berikut:

1. Selektivitas hasil reaksi mudah dikendalikan melalui potensial elektroda yang digunakan.
2. Kecepatan reaksi dapat dikendalikan melalui densitas arus.
3. Kuantitas hasil reaksi dapat dikendalikan melalui penggunaan muatan.
4. Keadaan reaksi pada umumnya sangat sederhana.
5. Bebas penggunaan bahan pengoksida dan bahan reduksi sehingga dapat mengurangi biaya proses dan menghindari pencemaran lingkungan dari sisa bahan setelah proses sintesis dijalankan.

Menurut Ross (1975) sel elektrolisis yang paling sederhana mempunyai tiga sistem utama yaitu rangkaian listrik bagian luar, elektroda untuk berlangsungnya perpindahan elektron dan pengalir ion bagian dalam yaitu larutan yang mengandung spesies ion untuk membawa arus listrik yang dikenali sebagai elektrolit. Sel elektrolisis biasanya menggunakan tiga elektroda yaitu elektroda rujukan, elektroda kerja dan elektroda pelengkap (*counter/secondary/auxiliary electrode*). Potensial yang diukur ialah potensial antara elektroda kerja dan elektroda rujukan, sedangkan arus yang diukur ialah arus antara elektroda kerja dengan elektroda pelengkap.

Gambar 6.3 menunjukkan skema sel elektrolisis yang mengandung komponen utama yaitu katoda, anoda, elektrolit dan sumber energi. Sel elektrolisis seperti pada Gambar 6.3 digunakan untuk tujuan penelitian seperti penentuan potensial linear V dan kronokoulometri khususnya untuk oksidasi secara elektrokimia. Sedangkan Gambar 6.4 menunjukkan sel elektrolisis yang digunakan untuk tujuan sintesis secara elektrokimia.

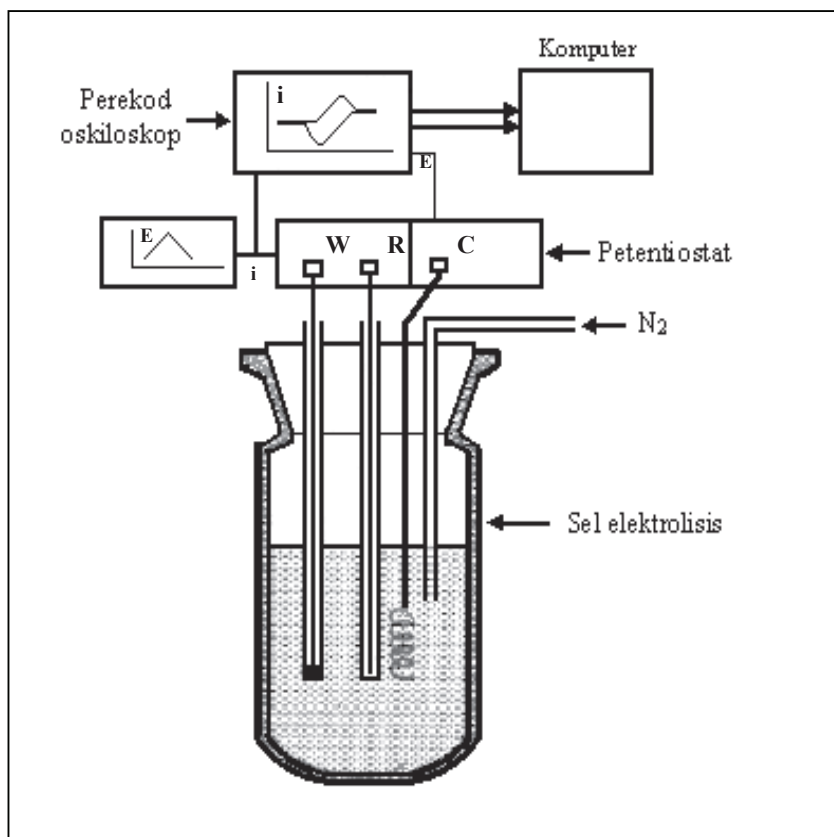
Berbeda dengan sel elektrolisis pada Gambar 6.3, sel elektrolisis ini (Gambar 6.4) tidak dijumpai lagi istilah anoda dan katoda. Sel elektrolisis dalam Gambar 6.4 terdiri dari elektroda kerja (W), elektroda pelengkap (C) dan elektroda rujukan (R). Elektroda kerja dapat bertindak sebagai katoda atau anoda tergantung pada proses sintesis secara elektrokimia. Jika proses sintesis secara elektrokimia melibatkan teknik oksidasi, maka elektroda kerja yang digunakan ialah anoda, sedangkan jika proses reduksi elektroda kerjanya ialah katoda. Perbedaan antara proses oksidasi dan reduksi secara elektrokimia ialah potensial yang digunakan. Jika proses oksidasi maka potensial yang digunakan bernilai positif, sedangkan jika proses reduksi maka potensial yang digunakan bernilai negatif (Kyriacou 1981).



Gambar 6.3 Skema sel elektrolisis khusus untuk reaksi oksidasi secara elektrokimia

Sumber: Ross 1975

Gambar 6.4 menunjukkan bahwa gas nitrogen yang dimasukkan ke dalam larutan, untuk menghilangkan oksigen dari larutan dan ruang sel elektrolisis. Jika dalam larutan dan ruang sel elektrolisis terdapat gas oksigen maka akan menyebabkan terganggunya proses oksidasi. Pendapat ini didukung oleh Tripkovic et al. (2001) yang menyatakan bahwa penggunaan nitrogen bertujuan untuk menghilangkan oksigen dalam larutan dan memelihara bebas oksigen sewaktu pengukuran. Pemberian banyaknya nitrogen tergantung pada volume sel elektrolisis yang digunakan.



Gambar 6.4 Skema sel elektrolisis untuk sintesis secara elektrokimia
Sumber: Lund & Hammerich 2001

Menurut Kyriacou (1981) dan Lund dan Hammerich (2001), ada dua jenis sel elektrolisis yang sering digunakan untuk tujuan sintesis secara elektrokimia yaitu sel menyatu atau tanpa pemisah (membran) dikenal dengan "*undivided cells*" dan sel dengan menggunakan pemisah (membran) dikenal dengan "*divided cells*". Untuk pemilihan kedua jenis sel ini bergantung pada hasil sintesis secara elektrokimia yang diinginkan. Jika hasil sintesis secara elektrokimia dapat mengalami proses oksidasi atau reduksi, sukar untuk dipisahkan dan ada kemungkinan bereaksi dengan anoda atau katoda, maka sel dengan pemisah harus digunakan. Jika reaksi oksidasi secara elektrokimia, misalkan etanol menjadi asam asetat dengan potensial yang sesuai maka sel tanpa pemisah dapat digunakan. Hal ini disebabkan karena asam asetat tidak dapat bereaksi di katoda atau mengalami reduksi kembali menjadi etanol.

6.2 PERLENGKAPAN ELEKTROSINTESIS

Elektroda Kerja

Elektroda kerja dalam oksidasi secara elektrokimia dapat juga disebut sebagai anoda, yaitu tempat berlangsungnya proses oksidasi dan katalisis elektrokimia. Menurut Kyriacou (1981), sifat konduktor merupakan faktor penting yang harus dipertimbangkan dalam pemilihan bahan untuk elektroda kerja, namun secara

praktiknya selalu terbatas terutama untuk bahan anoda. Elektroda terbuat dari logam berbentuk kepingan, tangkai, kawat, kain kasa, kepingan tipis, larutan merkuri, dan bahan konduktor lain seperti grafit, karbon, pasta karbon, dan berbagai jenis logam oksida.

Menurut Lund dan Hammerich (2001) dalam pemilihan elektroda didasarkan pada potensial lebih terhadap hidrogen atau oksigen (overvoltage), sifat katalis, penjerapan senyawa di permukaan elektroda, kemurnian dan sifat fisik bahan. Potensial lebih terhadap oksigen memainkan peranan yang sangat penting dalam reaksi oksidasi, sedangkan potensial lebih terhadap hidrogen memainkan peranan yang sangat penting dalam reaksi reduksi. Beberapa logam yang memungkinkan digunakan sebagai anoda ialah platinum, karbon, plumbum dan nikel. Ross (1975), menyatakan bahwa pemilihan bahan untuk pembuatan anoda dengan tujuan oksidasi secara elektrokimia terbatas pada beberapa logam yang mempunyai potensial yang relatif rendah seperti merkuri, nikel, kuprum, platinum, karbon, grafit, argentum dan plumbum oksida.

Bahan untuk membuat elektroda dan morfologi permukaan mikroskopik mempunyai pengaruh yang signifikan terhadap hasil reaksi elektrokimia, karena elektroda akan bersentuhan dengan larutan. Ini sangat penting karena kehadiran logam pengotor dengan konsentrasi yang sangat rendah dalam larutan akan melapisi pada tahap awal di permukaan elektroda dan secara keseluruhan akan terjadi perubahan kualitas elektroda. Jika dalam elektroda terdapat pengotor maka hasil reaksi akan berbeda dengan yang diinginkan. Faktor ini paling penting karena reaksi elektrokimia hanya berlangsung pada elektroda tertentu, oleh karena itu harus dipastikan agar permukaan elektroda tetap sama pada awal dan akhir proses elektrolisis. Beberapa kajian menunjukkan bahwa elektroda mempunyai pengaruh yang baik pada awal elektrolisis, tetapi pengaruh tersebut akan berkurang dengan bertambahnya waktu elektrolisis. Sebagai contoh telah diamati dalam penelitian yaitu terbentuknya sponge (bunga karang) di permukaan elektroda argentum setelah digunakan untuk elektrolisis pada waktu yang lama. Sponge terlihat dengan jelas ketika elektroda dikeringkan di udara. Sponge yang terbentuk dari reaksi oksidasi secara elektrokimia dapat menguntungkan karena sponge dapat berperan sebagai katalis. Terbentuknya sponge di permukaan elektroda akan menyebabkan korosi di permukaan logam dan morfologi permukaan elektroda berubah (Kyriacou 1981).

Pemilihan elektroda untuk oksidasi senyawa organik secara elektrokimia didasarkan pada sifat potensial lebih terhadap hidrogen. Elektrolisis hidrogenasi (elektrohidrogenasi) senyawa organik yang memerlukan hidrogen biasanya lebih baik dengan logam keras seperti platinum, nikel, besi, dan kuprum yang mempunyai potensial lebih terhadap hidrogen yang rendah. Elektrolisis untuk tujuan reduksi dengan teknik elektrokimia, lebih berpengaruh menggunakan logam lembut seperti plumbum, kadmium, zink dan merkuri yang mempunyai potensial lebih terhadap hidrogen yang tinggi (Kyriacou 1981). Tabel 6.1 menunjukkan logam yang dapat digunakan sebagai anoda dan katoda untuk tujuan sintesis senyawa organik secara elektrokimia.

Tabel 6.1

Beberapa logam yang dapat digunakan sebagai anoda dan katoda dalam sintesis organik secara elektrokimia

Elektroda	Jenis-jenis logam
Anoda	Platinum, grafit, karbon, plumbum oksida, ruthenium, iridium, rubidium, nikel oksida, argentum oksida, mangan oksida, besi oksida dan emas
Katoda	Merkuri, plumbum, timah, zink, kadmium, nikel, kromium, aluminium, kuprum, platinum, argentum dan emas

Sumber: Kyriacou 1981

Elektroda dapat dibuat melalui gabungan dua atau lebih logam untuk membentuk aloi. Berbagai macam teknik digunakan untuk membentuk aloi. Teknik yang biasa digunakan ialah pengendapan secara elektrokimia,

pencampuran pada suhu tinggi atau dengan menggunakan teknik semprot. Elektroda yang sangat reaktif dapat dibuat dari logam dengan menambahkan ion logam tertentu dengan jumlah yang kecil. Ion argentum sebagai contoh ditambahkan ke dalam larutan alkali. Argentum oksida dapat dibuat dengan mencampur beberapa milliliter larutan argentum nitrat dalam sel elektrolisis sehingga sponge dengan cepat mengalami reduksi di katoda. Sponge dapat menyebabkan permukaan elektroda menjadi aktif dan berfungsi sebagai katalis, namun bergantung kepada jenis logam yang digunakan (Kyriacou 1981).

Elektroda Pelengkap

Menurut Ross (1975), kewujudan elektroda pelengkap hanya untuk melengkapi sel elektrolisis yang berguna untuk mengalirkan arus dalam larutan. Reaksi dari elektroda pelengkap tidak begitu penting dan biasanya platinum dapat digunakan sebagai elektroda pelengkap.

Elektroda Rujukan

Elektroda rujukan untuk sintesis secara elektrokimia merupakan bagian yang amat penting. Elektroda ini digunakan untuk mengukur potensial elektroda kerja. Terdapat banyak jenis elektroda rujukan yang dapat digunakan, tetapi yang biasa digunakan dalam pemilihan elektroda rujukan ialah seperti kemudahan pemakaian, tahan lama dan murah harganya. Elektroda rujukan yang banyak digunakan dalam penelitian ialah elektroda kalomel yang mengandung larutan KCl jenuh. Elektroda ini mudah dari segi penggunaannya dan pengisian ulang KCl, jika larutan di dalam elektroda habis.

Secara ideal elektroda rujukan harus mengikuti syarat-syarat seperti berikut:

1. Harus dapat berbalik, mematuhi persamaan Nernst dan mempunyai kestabilan terhadap beberapa spesies dalam larutan elektrolit.
2. Potensial harus stabil terhadap waktu.
3. Potensial harus dapat berbalik kepada potensial seimbang setelah arus kecil diberikan pada elektroda.
4. Jika menggunakan elektroda rujukan Ag/AgCl, fasa padat pada elektroda rujukan tidak dapat larut dalam elektrolit.
5. Harus mempunyai ketahanan dan kestabilan terhadap perubahan suhu.

Elektroda rujukan yang sering digunakan ialah elektroda kalomel jenuh (EKJ) atau *saturated calomel electrode (SCE)*. Elektroda ini secara sederhana dibuat dari logam merkuri, merkuri (II) klorida, beberapa gram KCl dan air suling bebas ion. Sambungan dengan rangkaian luar dapat dibuat dengan menggunakan kawat argentum atau platinum. Potensial elektroda rujukan SCE dapat diperoleh dari persamaan berikut:

$$E = 0.792 + \log K_p - \left(\frac{0.0592}{2} \right) \log a_{\text{Cl}^-}^2 \quad (6.1)$$

$$E = 0,244 \text{ V untuk KCl jenuh pada } 25^\circ\text{C} \quad (6.2)$$

Elektrolit

Peran elektrolit sangat penting dalam elektrolisis karena berfungsi sebagai pembawa arus melalui larutan (Kyriacou 1981). Syarat bahan yang dapat digunakan sebagai elektrolit ialah tidak mudah mengalami oksidasi atau reduksi, sifat konduktor yang baik serta tidak mudah bereaksi. Dalam penelitian, elektrolit yang sering digunakan ialah larutan basa seperti KOH dan NaOH. Beberapa manfaat jika sintesis secara elektrokimia menggunakan larutan alkali ialah bahan yang digunakan tidak berbahaya dan mempunyai sifat konduktor yang baik. Alasan yang paling penting ialah elektroda tidak mudah terkorosi dalam larutan beralkali.

Shen dan Xu (2006) menyatakan bahwa elektrolisis dalam larutan alkali dapat meningkatkan sifat kinetik secara signifikan dan potensial yang digunakan lebih rendah. Selain itu, elektroda Pt tidak aktif untuk oksidasi secara elektrokimia dalam larutan asam menjadi lebih aktif dalam larutan alkali. Keaktifan elektroda Pt untuk oksidasi secara elektrokimia etanol lebih besar dalam larutan alkali dibanding dalam larutan asam.

Tarasevich et al. (2005) menyatakan bahwa keuntungan penggunaan larutan alkali dalam elektrolisis ialah kurangnya korosi dan ini memungkinkan penggunaan nikel, besi dan kobalt serta oksidanya sebagai elektroda. Xu et al. (2005), juga mendukung penggunaan larutan alkali sebagai elektrolit karena pengaruh reaksi perantara lebih kecil, oleh karena itu elektrolisis dalam larutan alkali lebih mudah membentuk hasil reaksi.

Reaksi elektrokimia dalam larutan alkali yang berperan sebagai katalis ialah spesies OH_{ads} yang terbentuk dari hasil penjerapan spesies OH di permukaan elektroda. Kibria dan Tarafdar (2002) menyatakan bahwa industri masa depan harus menggunakan larutan alkali sebagai elektrolit, karena korosi lebih mudah dikontrol dan desain bahan yang murah dibanding dalam larutan asam.

Kibria dan Tarafdar (2002) menyatakan bahwa nikel dan beberapa senyawanya mempunyai kestabilan kimia yang tinggi, tahan terhadap korosi dalam larutan alkali dalam reaksi perlepasan oksigen (*oxygen evolution reaction*, OER), sehingga banyak digunakan untuk bahan pembuatan anoda. Chen dan Schell (2000) menyatakan bahwa keuntungan oksidasi secara elektrokimia dengan larutan alkali ialah kecepatan reaksi lebih baik dibanding dalam larutan asam. Pada larutan NaOH penguraian OH berlangsung pada potensial rendah dibanding dalam larutan berasam. Karena itu, dapat disimpulkan bahwa pengaruh reaksi dalam larutan beralkali disebabkan oleh katalis yang dibantu oleh gugus OH. Filho et al. (1998) telah melakukan penelitian dan hasilnya menunjukkan bahwa keaktifan katalis elektrokimia dari elektroda emas dalam larutan alkali lebih baik dibanding dalam larutan asam. Elektrolit NaOH dan KOH sesuai untuk oksidasi gugus fungsi OH menjadi gugus fungsi COOH. Kissinger dan Heineman (1996) telah menggunakan larutan elektrolit NaOH untuk oksidasi diaseton L-sorbose menjadi vitamin C dengan menggunakan anoda nikel.

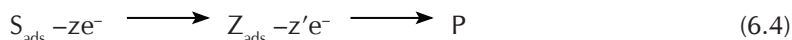
6.3 KATALIS ELEKTROKIMIA

Beden et al. (1987) menyatakan bahwa katalis elektrokimia ialah katalis heterogen yang dapat digunakan sebagai elektroda dalam reaksi elektrokimia, seperti yang berlangsung pada sel bahan bakar dan sintesis organik dan anorganik secara elektrokimia. Keaktifan katalis elektrokimia yang berlangsung di permukaan elektroda ditentukan oleh perubahan densitas arus pada potensial tetap.

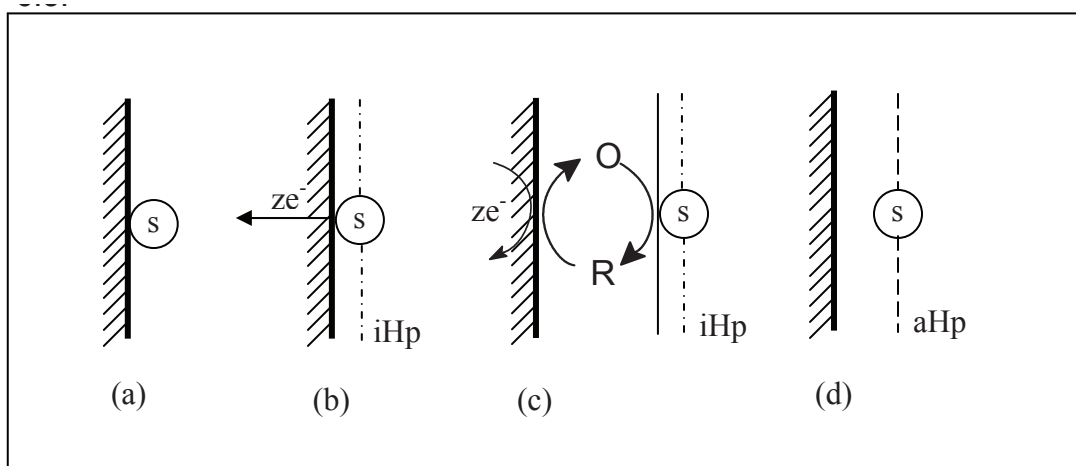
Menurut Beck dan Schulz (1984) katalis heterogen sangat penting dalam industri kimia. Penjerapan yang kuat bahan kimia (S) di permukaan katalis merupakan tahap awal berlangsungnya proses katalisis. Perpindahan muatan antara katalis dan S (bahan kimia) menyebabkan terbentuknya senyawa perantara (Z) dan seterusnya berubah menjadi hasil (P), skema seperti ditunjukkan dalam persamaan 6.3 berikut:



Mekanisme katalisis reaksi elektrokimia menggunakan prinsip yang sama dengan reaksi kimia biasa, tetapi dalam reaksi elektrokimia elektron mengalir ke atau dari elektrolit. Mekanisme katalisis reaksi elektrokimia seperti berikut:



Katalis ialah bahan kimia yang dapat meningkatkan kecepatan reaksi, sedangkan bahan tersebut tidak hilang atau berkurang dalam proses yang berlangsung (dapat diperoleh kembali). Beberapa contoh katalis heterogen ialah hidrogenasi senyawa organik tidak jenuh dengan katalis nikel dan reaksi antara gas nitrogen dan gas hidrogen dengan katalis besi untuk membentuk gas amonia. Katalis padat dapat digunakan sebagai tempat pertemuan senyawa/bahan reaksi seperti dalam Gambar 6.5.



Gambar 6.5

Skema proses katalisis dari katalis heterogen di permukaan aktif elektroda: (a) reaksi kimia biasa, (b) reaksi elektrokimia (c) reaksi redoks elektrokimia dan (d) model interaksi larutan dengan permukaan elektroda oleh Helmholtz. Sumber: Beck & Schulz 1984

Elektroda merupakan katalis yang berfungsi sebagai tempat bahan untuk reaksi elektrokimia, sekiranya elektroda tidak mengalami perubahan selama proses reaksi. Hal ini karena, elektroda ialah katalis yang berfungsi untuk pertukaran muatan, sehingga elektroda dapat dikatakan sebagai bahan katalis elektrokimia. Peranan katalis dalam reaksi elektrokimia dapat ditunjukkan dalam persamaan Butler–Volmer. Persamaan tersebut sangat rumit terutama untuk reaksi beberapa langkah. Persamaan Butler–Volmer (persamaan 6.5) menunjukkan beberapa faktor yang terlibat dalam reaksi yaitu pekali perpindahan a , faktor simetri b , bilangan stoikiometri n , dan banyaknya elektron yang dipindahkan. Menurut Bockris dan Reddy (1973) persamaan Butler–Volmer merupakan persamaan hubungan antara densitas arus melawan potensial lebih dan dapat dituliskan seperti berikut:

$$i = i_0 e^{-\alpha F \eta / RT} \quad (6.5)$$

Menurut persamaan (6.5), kebergantungan potensial terhadap kecepatan reaksi merupakan bagian yang sangat penting. Peran elektroda sebagai katalis dalam reaksi elektrokimia dapat ditulis dengan persamaan Butler–Volmer dengan cara yang berbeda, sebagai berikut:

$$i = nFc \frac{kT}{h} e^{-\Delta G/RT} e^{-\alpha F \Delta \phi / RT} \quad (6.6)$$

Beberapa nilai dalam potensial Df dapat dibagi menjadi dua bagian yaitu kebergantungan terhadap muatan (Dy) dan kebergantungan terhadap dipol (Dc) seperti ditunjukkan dalam persamaan berikut:

$$\Delta \phi = \Delta \psi + \Delta \chi = \frac{4\pi q M}{\varepsilon} + \frac{4\pi N \mu}{\varepsilon} \quad (6.7)$$

Potensial dengan muatan nol $q_M = 0$, maka $\Delta \psi = 0$, sehingga persamaan (6.7) dapat dituliskan menjadi,

$$\Delta \phi_{pzc} = \Delta \chi = \frac{4\pi N \mu}{\varepsilon} \quad (6.8)$$

Karena, dalam kaitan dengan $\Delta \phi_{pzc}$, persamaan Butler–Volmer dapat ditulis mengikuti persamaan:

$$i = nFcke^{-\alpha F \Delta \phi_{pzc} / RT} e^{-\alpha F (\Delta \phi - \Delta \phi_{pzc}) / RT} \quad (6.9)$$

Persamaan (6.9) menjelaskan fungsi katalis dari elektroda. Kecepatan reaksi di permukaan elektroda bergantung pada perbedaan potensial yang berlangsung antara larutan dengan elektroda dan sifat katalis. Karena itu, dalam katalisis elektrokimia bergantung pada dua faktor penting yaitu potensial dan sifat katalis (Bockris & Reddy 1973).

Perbedaan antara katalis kimia dan katalis elektrokimia yaitu reaksi katalisis elektrokimia bergantung kepada potensial, sedangkan katalis reaksi kimia biasa tidak. Laju reaksi kimia dengan menggunakan katalis heterogen ditunjukkan dengan persamaan Arrhenius:

$$v = c \frac{kT}{h} e^{-\Delta G/RT} \quad (6.10)$$

Sedangkan laju reaksi katalisis elektrokimia ditunjukkan dengan persamaan:

$$v = \frac{i}{nF} = c \frac{kT}{h} e^{-\Delta G/RT} e^{-\alpha F \Delta \phi / RT} \quad (6.11)$$

Perbedaan lain antara katalis elektrokimia dengan katalis heterogen dalam reaksi kimia biasa ialah spesies yang tidak reaktif (ion dan molekul bahan pelarut) berpengaruh terhadap laju reaksi. Tabel 6.2 menunjukkan perbandingan katalis dalam reaksi kimia biasa dengan katalis elektrokimia.

Tabel 6.2 Perbandingan katalis dalam reaksi kimia biasa dengan katalis elektrokimia

Uraian	Katalis kimia biasa	Katalis elektrokimia
Ketergantungan kecepatan	$e^{-DG/RT}$	$e^{-DG/RT}e^{-aFDI/RT}$
Ketergantungan potensial	tidak	Ya
Ketergantungan suhu	ya	Ya
Rentang suhu	di atas 150°C	di bawah 150°C
Energi pengaktifan, kJmol ⁻¹	10–100	5–35

Sumber: Bockris & Reddy 1973

Menurut Bagotsky (2006) katalisis dalam reaksi elektrokimia mempunyai banyak persamaan dengan katalisis heterogen dalam reaksi kimia biasa. Katalisis elektrokimia mempunyai sifat-sifat khusus yaitu:

1. Kecepatan reaksi elektrokimia tidak hanya bergantung pada komposisi katalis, elektrolit, suhu dan morfologi permukaan elektroda saja, tetapi juga bergantung pada potensial elektroda. Parameter potensial ini yang membedakan antara reaksi elektrokimia dengan reaksi kimia biasa. Perubahan potensial elektroda beberapa volt dapat menyebabkan perubahan kecepatan reaksi.
2. Dalam reaksi elektrokimia, permukaan katalis tidak hanya bersentuhan dengan bahan reaksi, tetapi juga bersentuhan dengan spesies lain seperti molekul pelarut dan ion elektrolit, hal ini akan memberikan pengaruh pada permukaan elektroda dan reaksi yang khusus.
3. Dalam sistem elektrokimia, elektron bukan saja berasal dari bahan reaksi tetapi juga berasal dari bahan katalis. Elektron selalu dilibatkan dalam semua reaksi elektrokimia.

Semua reaksi elektrokimia melibatkan katalis, karena dalam reaksi elektrokimia mengandung elektroda yang dapat digunakan sebagai tempat pertukaran elektron yaitu katalis heterogen. Grubb dalam Kyriacou (1981) menamakan peristiwa tersebut dengan nama katalisis elektrokimia. Pelepasan hidrogen dengan menggunakan elektroda platinum merupakan contoh reaksi katalisis elektrokimia. Reaksi yang sama berlangsung dalam elektroda plumbum dan merkuri (elektroda dengan potensial sangat tinggi).

Platinum merupakan bahan katalis elektrokimia yang lebih baik dibanding merkuri untuk reduksi air. Nikel merupakan katalis elektrokimia yang lebih baik dibanding platinum untuk pelepasan oksigen dari air. Proses katalisis elektrokimia heterogen melibatkan penjerapan senyawa organik di permukaan elektroda, dimana jenis bahan elektroda dan lemah atau kuatnya penjerapan senyawa organik di permukaan elektroda menentukan sifat katalisis elektrokimia (Kyriacou 1981).

Kereaktifan elektroda tergantung pada jenis bahan, morfologi permukaan dan perawatan elektroda. Senyawa organik memiliki sifat mudah terjerap di permukaan elektroda, dan proses katalisis elektrokimia (perpindahan elektron secara langsung) dapat berlangsung. Selain itu elektroda yang dipilih juga harus mempunyai sifat-sifat seperti: kestabilan, konduktivitas dan katalisis elektrokimia yang tinggi (Weinberg 1983). Hal ini dapat menyebabkan reaksi elektrokimia lebih baik dibanding reaksi kimia konvensional. Keberhasilan reaksi elektrokimia tergantung pada hal-hal berikut (Kyriacou 1981):

1. Senyawa yang mempunyai sifat mudah terjerap di permukaan elektroda.
2. Penyerapan hasil oksidasi diharapkan berlangsung lambat.

Beberapa alasan dalam pemilihan bahan elektroda, dinyatakan oleh Couper et al. (1990) adalah seperti berikut:

1. Kestabilan fisik yaitu bahan elektroda harus mempunyai kekuatan mekanik yang cukup, tidak terkorosi oleh elektrolit, komponen bahan reaksi, hasil oksidasi secara elektrokimia dan tidak mudah pecah.

2. Kestabilan kimia yaitu bahan elektroda harus tahan terhadap korosi, oksidasi yang tidak dikehendaki atau terbentuknya hidrida dan pengendapan membentuk lapisan organik pada semua keadaan (potensial dan suhu).
3. Bentuk fisik yang sesuai yaitu sesuai dengan desain sel elektrolisis, mudah dihubungkan dengan sumber listrik, mudah dalam pemasangan, mudah dalam penggantian berbagai perubahan elektroda. Desain elektroda dapat mempertimbangkan pemisahan hasil, mudah melepaskan dari ikatan gas atau padat.
4. Kecepatan dan kepemilihan hasil: bahan elektroda harus mendukung reaksi yang diinginkan dan bersifat katalisis elektrokimia. Bahan elektroda harus mendukung perubahan kimia yang diinginkan (kecepatan reaksi kimia tinggi dan potensial rendah) serta semua reaksi kimia yang tidak diinginkan tidak berlangsung.
5. Konduktifitas listrik elektroda yang baik, harus menunjukkan distribusi arus dan potensial yang seragam (*uniform*) untuk mencegah potensial yang hilang dan efisiensi energi.
6. Harga dan ketahanan (umur elektroda): dapat diproduksi dengan mudah dan murah, umur elektroda yang tahan lama.

Tabel 6.4 menunjukkan bahwa logam Ni lebih banyak digunakan sebagai elektroda untuk sintesis senyawa organik dengan teknik elektrokimia dibanding kobal. Menurut Kissinger dan Heineman (1996), logam nikel sesuai digunakan sebagai anoda dalam proses oksidasi kumpulan berfugsi OH kepada COOH. Di permukaan anoda (nikel) dalam larutan NaOH akan terbentuk senyawa NiOOH sewaktu proses oksidasi dijalankan. Senyawa NiOOH berperan sebagai katalis elektrokimia dalam proses oksidasi gugus fungsi OH.

Tabel 6.4
Daftar penggunaan nikel dan kobal sebagai katalis elektrokimia yang dapat
digunakan untuk sintesis organik

Logam	Bahan	Hasil sintesis
Nikel	Keton	Alkohol
	Aldehid	Alkohol
	Asetilena	Cis, alkena
	Olefina	Alkana
	Nitril	Amina
	Piridina	Piperidina
	Sikloheksadiena	Sikloheksana
	Benzena	Sikloheksana
	Gula	Gula alkohol
Kobalt	Nitril	Amina

Sumber: Couper et al. 1990

Tabel 6.5 menunjukkan kereaktifan logam dalam elektrolit basa dan asam. Kereaktifan dapat dilihat dari nilai i_0 (perubahan densitas arus) dan Tafel slope (b). Dari nilai i_0 dan Tafel slope didapatkan bahwa logam Cu, Ni, Co, Pt dan Ir mempunyai kereaktifan yang lebih baik dalam larutan basa dibanding dalam larutan asam.

Tabel 6.5

Data i_o (perubahan densitas arus) dan Tafel slope berbagai logam untuk reaksi pelepasan hidrogen dalam larutan asam dan basa pada suhu kamar

Logam	Konsentrasi asam (M)	Asam		Konsentrasi basa (M)	Basa	
		i_o (A/cm ²)	Tafel slope (mV)		i_o (A/cm ²)	Tafel slope (mV)
Cu	0.1	1.5×10^{-7}	114	0.1	1.0×10^{-7}	120
Ni	0.25	6.0×10^{-6}	24	0.5	7.9×10^{-7}	96
Pt	1.0	6.9×10^{-4}	30	0.1	6.7×10^{-5}	114
Ir	1.0	2.0×10^{-3}	–	0.1	5.5×10^{-4}	125
Co	0.1	1.5×10^{-6}	64	0.1	0.5×10^{-7}	110

Sumber: Couper et al. 1990

6.4 PARAMETER KINETIK ELEKTROKIMIA

Persamaan Kecepatan

Kinetik elektrokimia berhubungan dengan arus dan potensial. Dua parameter ini dapat digunakan dalam sintesis secara elektrokimia dengan:

1. Teknik galvanostatik yaitu mengubah sistem arus dan menetapkan potensial.
2. Teknik potensiostatik yaitu mengubah potensial dan menetapkan arus

Kedua teknik ini berguna untuk mempertimbangkan bahwa bahan reaksi dan pengaktifan kompleks (kompleks peralihan) dapat mencapai keseimbangan seperti dalam skema berikut:



Keadaan keseimbangan antara bahan reaksi dan kompleks teraktif dapat dinyatakan dalam persamaan (6.12) menggunakan nilai konstanta kecepatan (k^o) seperti berikut:

$$k^o = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^o}{RT}\right) \quad (6.12)$$

di mana ΔG^o ialah perubahan energi bebas standar teraktif, k ialah tetapan Boltzmann's, h ialah konstanta Planck's, R dan T masing-masing ialah konstanta gas ideal dan suhu. Kecepatan (v) dari reaksi elektrokimia, $R \rightleftharpoons O + ze^-$, jika reaksi yang berlangsung merupakan reaksi orde pertama, maka persamaan:

$$v = -\frac{d(C_R)_b}{dt} = k^o(C_R)_b \quad (6.13)$$

dari persamaan (6.13) dimasukkan dalam persamaan (6.12) persamaan berikut diperoleh:

$$v = \frac{kT}{h} (C_R)_b \exp \left(-\frac{\Delta G^o}{RT} \right) \quad (6.14)$$

dimana $(C_R)_b$ ialah konsentrasi bahan reaksi dalam larutan. Persamaan antara reaksi kimia biasa dengan reaksi elektrokimia yaitu dalam keadaan seimbang keduanya melibatkan komponen elektroaktif atau kompleks teraktif dalam reaksi. Laju reaksi elektrokimia diukur melalui densitas arus. Reaksi elektrokimia melibatkan hubungan antara arus (i) dengan banyaknya elektron yang dipindahkan per mol bahan reaksi (z), bilangan Faraday (F) dan laju reaksi (v), yang diringkas mengikuti persamaan:

$$i = zFv \quad (6.15)$$

Persamaan (6.13) dan (6.14) dapat menghasilkan persamaan laju reaksi elektrokimia yang melibatkan i , $(C_R)_b$, dan ΔG^o . Reaksi elektrokimia melibatkan senyawa yang terjerap di permukaan elektroda dan senyawa yang berada di permukaan elektroda atau larutan. Keduanya membentuk keseimbangan yang dinyatakan dalam persamaan (6.16) seperti berikut:

$$\Gamma = a \exp \left(-\frac{\Delta \bar{G}_{ads}^o}{RT} \right) \quad (6.16)$$

dimana Γ ialah konsentrasi spesies di permukaan elektroda, dan $\Delta \bar{G}^o$ ialah energi bebas penjerapan elektrokimia. Energi bebas pengaktifan standar diberikan mengikut persamaan berikut:

$$\Delta \bar{G}_1^o = \Delta G_1^o - \beta FE \quad (6.17)$$

dan karena E mempunyai nilai positif untuk proses oksidasi, maka $\Delta \bar{G}_1^o < \Delta G_1^o$ dan kecepatan reaksi meningkat dengan meningkatnya potensial. Karena itu, persamaan (6.17) dapat dituliskan seperti berikut:

$$\Delta \bar{G}_{-1}^o = \Delta G_{-1}^o + (1 - \beta) FE \quad (6.18)$$

b dinamakan faktor simetri dan berhubungan erat antara b dan faktor Bronsted (a) dalam proses pemindahan proton asam–basa. Kecepatan reaksi elektrokimia dituliskan dalam persamaan sebagai berikut:

$$i = zF \left(\frac{kT}{h} \right) (C_R)_S \exp \left(- \frac{\Delta \bar{G}^\circ}{RT} \right) \quad (6.19)$$

Persamaan (6.19) menunjukkan bahwa $\Delta \bar{G}_1^\circ$ berhubungan dengan potensial, sehingga dapat dituliskan persamaan berikut:

$$i = zF \left(\frac{kT}{h} \right) (C_R)_S \exp \left(- \frac{\Delta \bar{G}^\circ}{RT} \right) \exp \left(\frac{\beta F E}{RT} \right) \quad (6.20)$$

Beberapa faktor yang berperan dalam kecepatan reaksi elektrokimia (i), ditunjukkan dalam persamaan berikut:

$$i = zF \left(\frac{kT}{h} \right) (C_R)_S \exp \left(- \frac{\Delta \bar{G}^\circ}{RT} \right) \exp \left(\frac{\beta F E^\circ}{RT} \right) \exp \left(\frac{\beta F \eta}{RT} \right) \quad (6.21)$$

Perubahan Densitas Arus (i_o)

Dalam eksperimen elektrokimia, densitas arus yang diamati berhubungan dengan potensial elektroda dan akan didapati arus bersih. Perbedaan densitas arus antara anoda dan katoda menunjukkan laju reaksi. Perubahan densitas arus (i_o) adalah densitas arus dalam reaksi elektrokimia karena berlangsung keadaan keseimbangan antara anoda dan katoda, konsep ini ditemukan oleh Butler pada tahun 1936. Walaupun, tidak ada arus yang mengalir dan perubahan dapat ditunjukkan dengan menggunakan bahan radioaktif.

Perubahan densitas arus ditunjukkan dalam bentuk persamaan (6.22) dimana pada $\eta = 0$ nilai i_o ialah:

$$i_o = zF \left(\frac{kT}{h} \right) (C_R)_S \exp \left(- \frac{\Delta \bar{G}^\circ}{RT} \right) \exp \left(\frac{\beta F E^\circ}{RT} \right) \quad (6.22)$$

Persamaan (6.22) dimasukkan dalam persamaan (6.21) akan diperoleh persamaan (6.23) seperti berikut:

$$i = i_o \exp \left(\frac{\beta F \eta}{RT} \right) \quad (6.23)$$

Hubungan eksponen ini menunjukkan pengaruh potensial terhadap kecepatan perpindahan elektron di antara permukaan logam–larutan.

Persamaan Tafel

Faktor yang berpengaruh dalam reaksi elektrokimia ialah faktor perpindahan (α), atau dalam beberapa rujukan disebut dengan faktor simetri. Faktor perpindahan (α) merupakan faktor umum yang dapat digunakan dalam berbagai tahap reaksi, sehingga persamaan (6.23) digantikan dengan persamaan (6.24) berikut:

$$i = i_o \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) \quad (6.24)$$

Bentuk logaritma dari persamaan (6.24) diketahui sebagai persamaan Tafel, yang sebagai berikut:

$$h = b \ln i - a \quad (6.25)$$

Di mana a dan b merupakan konstanta khusus untuk reaksi di permukaan elektroda. Tafel slope (b) didapatkan dari grafik h melawan $\log i$ ialah $2,303 RT/F$ yang mengandung pengertian tentang mekanisme reaksi yang berlangsung di permukaan elektroda.

Reaksi elektrokimia yang melibatkan senyawa organik secara umum merupakan proses reversibel dan nilai potensial elektroda tidak diketahui, sehingga untuk menentukan potensialnya memerlukan data termodinamik dan E° , sedangkan data-data tersebut tidak tersedia. Nilai E° tidak diketahui dan h tidak dapat diukur atau ditentukan, karena itu potensial elektroda ditentukan dengan menggunakan elektroda rujukan, sehingga potensial yang diukur merupakan potensial $E - E_{ref}$ (lebih sederhana dinyatakan sebagai E) dan dapat digantikan dengan h dalam persamaan (6.26).

$$i = i_o \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) \quad (6.26)$$

Dalam persamaan (6.26) nilai i_o (perubahan densitas arus) dapat ditentukan dengan membuat grafik $\log i$ melawan potensial. Dari grafik yang diperoleh dapat ditentukan persamaan garis linear karena terdapat hubungan yang linear antara $\log i$ melawan potensial (h) menurut persamaan (6.26). Namun perlu adanya pemahaman bahwa hanya kawasan Tafel tertentu yang dapat digunakan untuk menentukan perubahan densitas arus (i_o) dari banyak reaksi organik elektrokimia.

Menurut Tapan et al. (2005), Tafel slope dalam reaksi kimia dan elektrokimia dapat memberikan informasi tentang laju reaksi dan jumlah elektron yang terlibat dalam reaksi elektrokimia. Tafel slope (b) dapat ditentukan dengan membuat grafik potensial melawan $\log i$ melalui hubungan linear dengan persamaan seperti berikut:

$$h = a + b \log i \quad (6.27)$$

Persamaan (6.27) dapat didapatkan dari persamaan (6.26). Persamaan (6.26) merupakan persamaan arus sebagai fungsi daripada potensial (h) dalam bentuk \ln ditulis mengikut persamaan berikut:

$$\ln i = \ln i_o - \frac{\alpha n F \eta}{RT} \quad (6.28)$$

dengan mengeluarkan h dari persamaan (6.28) dan mengubah bentuk dari \ln kepada \log , dapat memberikan persamaan (6.29) seperti berikut:

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_o - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i \quad (6.29)$$

Hubungan dalam persamaan (6.29) sesuai dengan persamaan Tafel (1905):

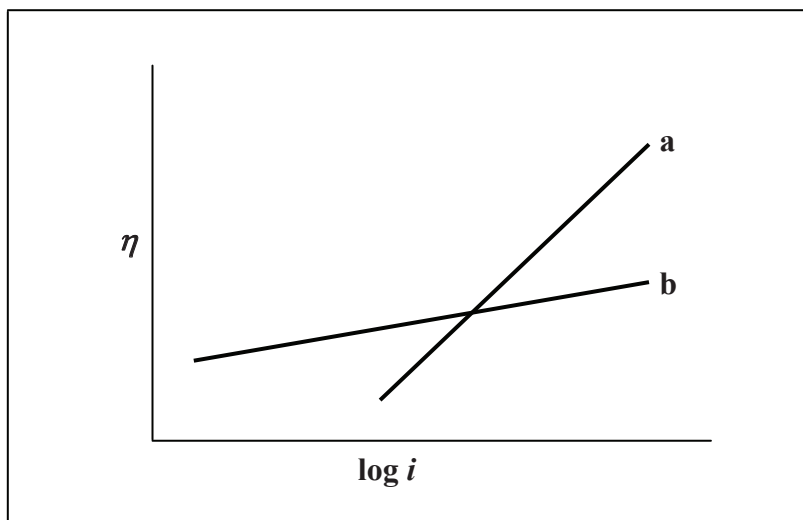
$$h = a + b \log i \quad (6.30)$$

di mana h ialah potensial dan i merupakan densitas arus, a dan b ialah khusus untuk konstanta sistem elektrokimia. Grafik potensial elektroda melawan log densitas arus dinamakan plot Tafel dan menghasilkan garis linear. Tafel slope (b) menyediakan maklumat tentang mekanisme reaksi di permukaan elektroda dan (a) (pintasan) menyediakan maklumat tentang konstanta kecepatan reaksi. Persamaan (6.30) ditulis dengan persamaan yang lebih umum yaitu:

$$\eta = a \pm b \log |i| \quad (6.31)$$

Persamaan (6.31) menggunakan nilai mutlak untuk densitas arus dan tanda \pm merupakan potensial anoda dan katoda. Persamaan 6.31 hanya dapat digunakan untuk menentukan persamaan Tafel jika pengukuran dilakukan dalam potensial tinggi yaitu lebih besar daripada 0,1 V. Grafik potensial (h) melawan log i (arus anoda) dengan $\alpha = 0,5$ (α ialah pekali perpindahan), didapati garis linear sesuai dengan persamaan Tafel. Tafel slope (b) ialah $2,3RT/\alpha nF$ digunakan untuk menentukan banyaknya elektron (n) yang terlibat dalam reaksi elektrokimia, sedangkan (a) potongan merupakan arus pada potensial sifar ($h = 0$) yaitu menyatakan perubahan densitas arus (i_o). Persamaan (6.31) dari persamaan garis linear diperolehi nilai b , seterusnya dari nilai b dapat ditentukan nilai a dan i_o . Perubahan densitas arus dapat digunakan untuk menentukan keberhasilan desain elektroda. Semakin besar nilai perubahan densitas arus maka elektroda mempunyai katalisis elektrokimia yang baik (Bokris & Readdy 1973).

Menurut Bagotsky (2006), kualitas elektroda ditunjukkan melalui grafik plot Tafel. Keaktifan katalisis elektroda ditunjukkan dari nilai Tafel slope (b). Sebagai contoh



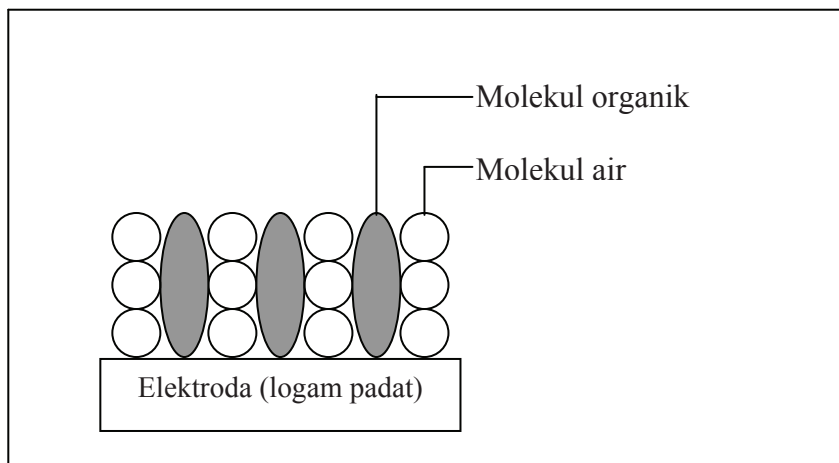
Gambar 6.6
Grafik plot Tafel perbandingan Tafel slope dari elektroda yang berbeda a dan b. Sumber: Bagotsky 2006

Gambar 6.6 menunjukkan bahwa garis linear yang didapat dari elektroda (a) dan elektroda (b). Elektroda (a) mempunyai Tafel slope yang lebih besar dibanding dengan elektroda (b), artinya elektroda (a) menunjukkan katalis elektrokimia yang lebih baik dan sesuai digunakan untuk elektrolisis pada potensial yang lebih tinggi dibanding dengan elektroda (b).

6.5. PENJERAPAN SENYAWA ORGANIK DI PERMUKAAN ELEKTRODA

Proses penjerapan senyawa organik di permukaan elektroda dalam sintesis organik secara elektrokimia merupakan proses yang sangat penting. Reaksi di elektroda tidak dapat berlangsung tanpa penjerapan senyawa di permukaan elektroda. Sifat katalisis elektrokimia dari elektroda berhubungan dengan morfologi permukaan elektroda. Penjerapan dan katalisis adalah saling berhubungan dan dipengaruhi oleh potensial elektroda (Kyriacou 1981).

Menurut Damaskin et al. (1971) model penjerapan senyawa organik seperti ditunjukkan pada Gambar 6.7. Penjerapan senyawa organik akan menyebabkan berlangsungnya perubahan menjadi struktur lapisan permukaan elektroda dengan luas permukaan yang ditempati oleh senyawa organik dan molekul air masing-masing adalah 22 dan 10 \AA^2 . Penjerapan senyawa organik di permukaan elektroda padat tidak hanya berkaitan dengan kekuatan fisik tetapi juga diikuti oleh interaksi antara permukaan logam dan bahan terjerap, dalam beberapa kasus proses penjerapan dapat menyebabkan kerusakan molekul. Penjerapan senyawa organik lebih mudah berlangsung pada elektroda padat dibandingkan pada elektroda cair seperti merkuri. Karena itu, penjerapan senyawa organik pada logam padat mempunyai energi pengaktifan lebih tinggi dibanding penjerapan dalam cairan.



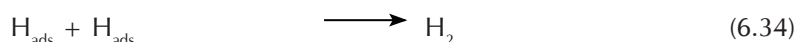
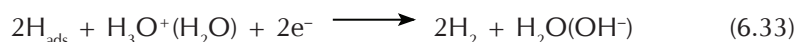
Gambar 6.7 Model penjerapan molekul organik di permukaan elektroda logam padat
Sumber: Damaskin et al. 1971

Proses penjerapan senyawa organik di permukaan elektroda dapat melalui dua cara penjerapan yaitu penjerapan fisik dan penjerapan kimia, kedua cara penjerapan dapat menghasilkan satu lapisan. Sifat penjerapan senyawa organik di permukaan elektroda logam padat seperti besi, kobalt dan nikel dijelaskan seperti berikut:

1. Logam besi, kobalt dan nikel mempunyai orbital d , yang diperlukan untuk proses penjerapan senyawa organik.

2. Permukaan besi, kobalt, dan nikel mudah mengalami oksidasi di udara atau larutan yang mengandung air, karena itu dengan berlangsungnya proses oksidasi logam akan membantu penjerapan senyawa organik.

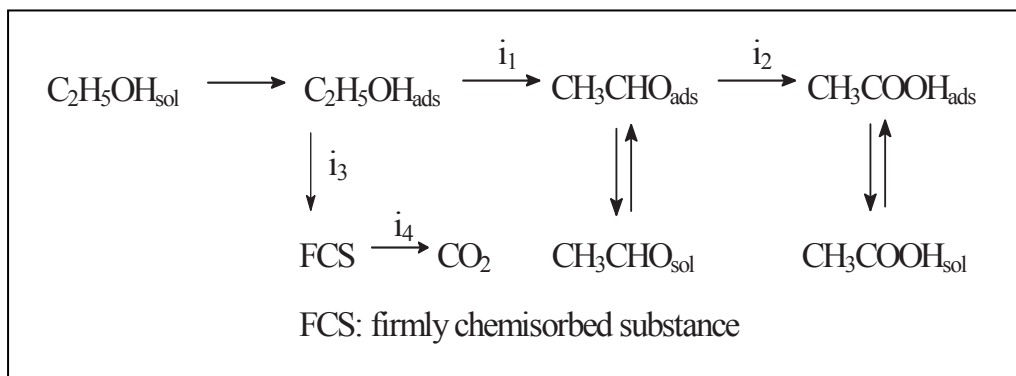
Proses terbentuknya gas hidrogen di permukaan logam padat ditunjukkan dalam reaksi 6.32–6.34. Reaksi 6.32 menunjukkan reduksi air pada permukaan elektroda menyebabkan berlangsungnya penjerapan atom H. Penjerapan atom hidrogen pada reaksi (6.32) seterusnya bereaksi secara elektrokimia dengan $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ membentuk gas hidrogen (reaksi 6.33), atau gas hidrogen terbentuk melalui penggabungan antara atom–atom hidrogen yang terjerap (reaksi 6.34), dengan mekanisme keseluruhan ditunjukkan seperti berikut:



Logam besi, nikel dan kobalt dalam larutan alkali, langkah yang lambat ialah langkah memindahkan hidrogen dari permukaan elektroda ke larutan dengan mekanisme 6.33 dan 6.34.

6.6. MEKANISME OKSIDASI SECARA ELEKTROKIMIA (STUDI KASUS SENYAWA ETANOL DALAM LARUTAN ALKALI)

Kajian tentang mekanisme oksidasi secara elektrokimia senyawa organik gugus alkohol dalam larutan basa dan asam telah dilakukan oleh Podlovchenko (1973). Mekanisme oksidasi secara elektrokimia etanol yang memungkinkan terbentuknya asam asetat di permukaan elektroda platinum seperti ditunjukkan pada Gambar 6.8.



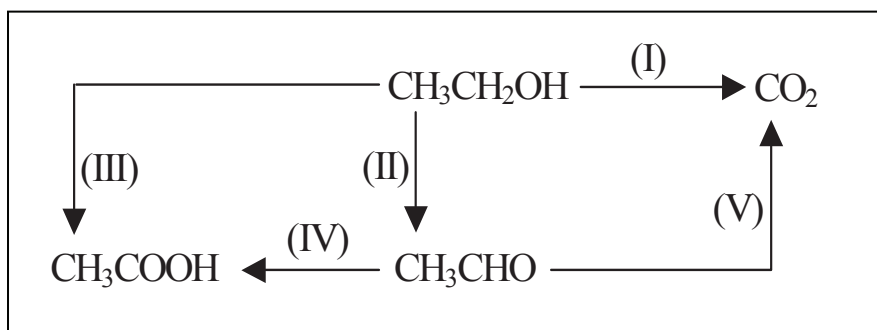
Gambar 6.8

Mekanisme oksidasi secara elektrokimia etanol di permukaan elektroda platinum
Sumber: Podlovchenko 1973

Oksidasi secara elektrokimia $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pada potensial 500–600 mV dapat menghasilkan CH_3CHO sebanyak 75–100%. Hasil kedua dari oksidasi secara elektrokimia etanol pada potensial tersebut ialah CH_3COOH . Spesies yang lemah penjerapannya di permukaan elektroda adalah disebabkan karena kecilnya kehadiran spesies tersebut di permukaan elektroda. Mekanisme oksidasi secara elektrokimia menunjukkan

bahwa spesies yang dapat terjerap di permukaan elektroda ialah C_2H_5OH , CH_3CHO dan CH_3COOH (Gambar 6.8). Podlovchenko (1973) menyatakan bahwa melalui skema $i_1 + i_2 \gg i_3 + i_4$ dapat menghasilkan senyawa CH_3COOH , sedangkan skema $i_3 + i_4 \gg i_1 + i_2$ akan menghasilkan gas karbon dioksida. Penjerapan spesies $C_2H_5OH_{ads}$, CH_3CHO_{ads} dapat menyebabkan permukaan elektroda tertutup oleh spesies tersebut dimana dengan persen asam asetat yang tinggi akan diperoleh. Untuk mendapatkan hasil yang diinginkan yaitu CH_3COOH , maka pemilihan arus harus diperhatikan.

Iwasita et al. (1989) menyatakan bahwa hasil dari oksidasi secara elektrokimia etanol dalam larutan asam ialah CO_2 , asetaldehid dan asam asetat. Etil asetat dapat dihasilkan melalui reaksi antara asam asetat dengan etanol. Mekanisme reaksi oksidasi secara elektrokimia etanol dengan elektroda Pt menurut Iwasita et al. (1989) adalah seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 6.9.

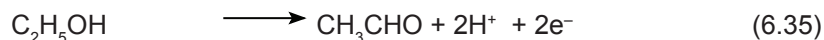


Gambar 6.9

Mekanisme oksidasi secara elektrokimia etanol dan terbentuknya gas CO_2 , asetaldehid dan asam asetat.
Sumber: Iwasita et al. 1989

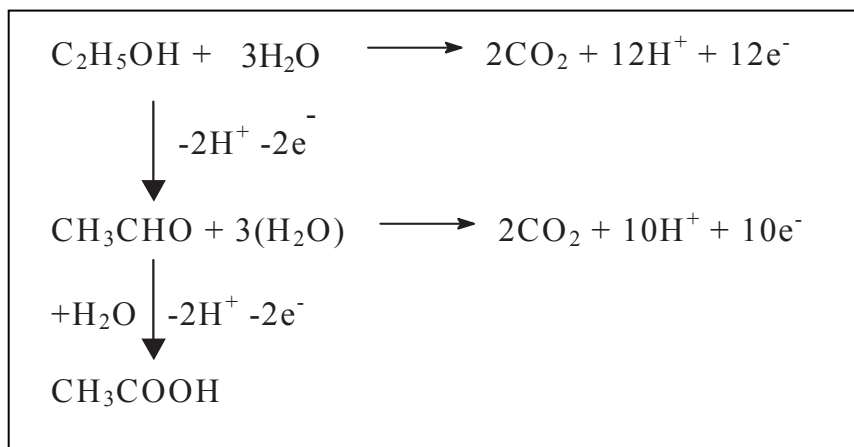
Iwasita et al. (1989) menyatakan bahwa kehadiran atom oksigen dapat mempengaruhi jenis senyawa yang dihasilkan dengan elektroda Pt. Gambar 6.9 menunjukkan bahwa atom oksigen diperlukan dalam langkah (I) dan gabungan (II) dan (V) untuk membentuk gas karbon dioksida (CO_2). Terbentuknya asetaldehid sangat penting karena dapat mengalami oksidasi seterusnya membentuk CH_3COOH (langkah IV). Pembentukan asam asetat lebih mudah berlangsung melalui langkah (II) dan (IV) dibanding langkah (III). Atom oksigen didapatkan dari berbagai spesies oksigen yang terjerap di permukaan elektroda seperti spesies Pt-OH yang berasal dari pengionan air. Peranan atom oksigen dalam katalisis elektrokimia etanol dengan elektroda Pt juga dinyatakan oleh Lima dan Ticianelli (2004). Karena itu, konsentrasi etanol, elektrolit dan air berperan sangat penting dalam menentukan jenis senyawa hasil oksidasi secara elektrokimia etanol. Jika konsentrasi etanol dalam larutan tinggi akan menyebabkan seluruh permukaan elektroda Pt ditutupi oleh etanol dan terbentuknya ikatan etanol dengan Pt semakin banyak, hal ini menyebabkan terbatasnya tempat untuk terbentuknya spesies Pt-OH. Keadaan yang demikian dapat menghasilkan CH_3CHO dan CH_3COOH lebih banyak dibandingkan gas karbon dioksida (CO_2). Sedangkan pada konsentrasi etanol rendah, permukaan elektroda Pt akan lebih banyak tertutupi oleh spesies Pt-OH dibanding etanol, sehingga hasil oksidasi secara elektrokimia lebih banyak menghasilkan gas CO_2 dibanding CH_3CHO dan CH_3COOH .

Chang et al. (1990) menyatakan bahwa oksidasi secara elektrokimia etanol tidak sama dengan oksidasi secara elektrokimia asam format dan metanol. Etanol yang mengalami proses oksidasi sebagian besar akan membentuk asetaldehid dan asam asetat menurut reaksi berikut:





Menurut Iwasita (2002), oksidasi secara elektrokimia etanol membentuk asam asetat adalah melalui mekanisme seperti berikut:



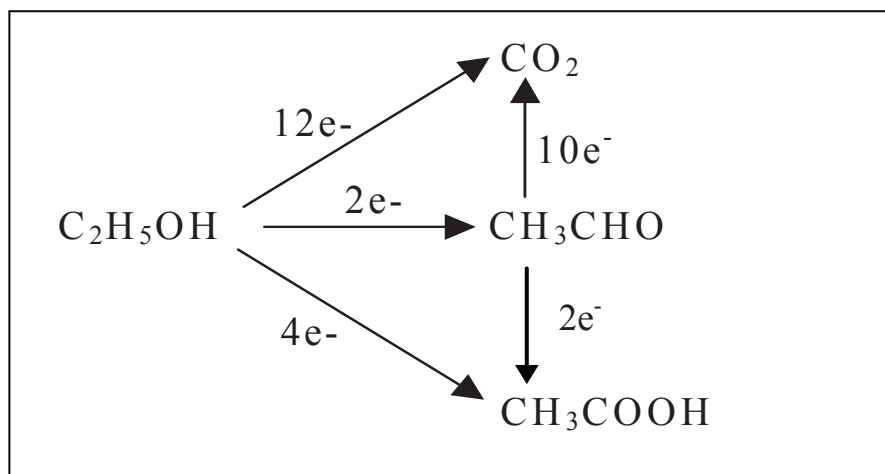
Gambar 6.10

Mekanisme oksidasi secara elektrokimia etanol menghasilkan gas CO_2 dan asam asetat dengan elektroda Pt dalam larutan berasam. Sumber: Iwasita 2002

Mekanisme reaksi dalam bentuk yang berbeda disampaikan oleh Camara & Iwasita (2005) seperti ditunjukkan dalam Gambar 6.11. Dalam mekanisme oksidasi ini hasil oksidasi tergantung pada banyaknya elektron yang terlibat dalam reaksi. Contohnya terdapat 2, 4 dan 12 elektron yang dilepaskan untuk setiap molekul etanol. Reaksi dengan melepaskan 2 elektron akan menghasilkan asetaldehid, sedangkan reaksi dengan melepaskan 4 dan 12 masing-masing akan menghasilkan asam asetat dan gas karbon monoksida. Semakin banyak elektron yang dilepaskan maka semakin besar energi yang diperlukan. Energi dalam reaksi elektrokimia berhubungan dengan potensial. Karena itu, pada potensial $< 0,8$ V asetaldehid akan dihasilkan dan pada potensial $> 0,8$ V asam asetat dan CO_2 akan dihasilkan.

Skema Gambar 6.11 menjelaskan bahwa oksidasi secara elektrokimia etanol mempunyai dua permasalahan utama, yaitu:

1. Sesuatu yang perlu dipertimbangkan ialah hilangnya energi yang berlangsung ketika molekul etanol mengalami oksidasi kepada asetaldehid atau asam asetat
2. Asetaldehid merupakan senyawa yang mempunyai sifat mudah menguap, karena itu sel elektrolisis yang tertutup untuk mencegah hilangnya asetaldehid diperlukan.



Gambar 6.11

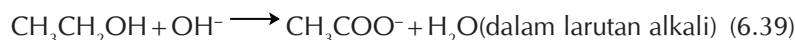
Mekanisme oksidasi secara elektrokimia etanol berhubungan dengan jumlah elektron yang terlibat dalam oksidasi. Sumber: Camara & Iwasita 2005

Kajian untuk mengetahui mekanisme oksidasi secara elektrokimia etanol dan pengaruh potensial terhadap hasilnya semakin berkembang. Peralatan seperti FTIR, MS dan HPLC digunakan untuk mengkaji mekanisme reaksi di permukaan elektroda, hasil oksidasi secara elektrokimia dan pengaruh potensial terhadap hasil oksidasi. Meskipun pada mulanya analisis dilakukan untuk tujuan sel bahan bakar, tetapi kajian tersebut sangat berguna untuk tujuan sintesis secara elektrokimia. Satu hasil kajian tentang mekanisme reaksi oksidasi secara elektrokimia etanol dalam larutan KOH dengan elektroda Pt (100) hablur tunggal (*single crystal*) menggunakan sel elektrolisis yang didesain khusus dilakukan Iwasita (2002 & 2004).

Filho et al. (1998) menyatakan bahwa oksidasi secara elektrokimia alkohol dalam larutan alkali dapat menghasilkan asam asetat melalui reaksi seperti berikut:



Shen & Xu (2006) menyatakan bahwa oksidasi secara elektrokimia etanol merupakan reaksi yang sangat kompleks karena beberapa hasil reaksi dan senyawa perantara telah terbentuk di atas permukaan katalis Pt. Bahan perantara yang reaktif yang terbentuk selama proses dehidrogenasi akan bereaksi dengan OH_{ads} dan membentuk asam asetat jika oksidasi dilakukan dalam larutan asam. Tetapi, jika oksidasi dilakukan dalam larutan alkali, anion asetat akan terbentuk reaksi seperti berikut:



Leung et al. (1989) juga telah mengkaji penjerapan dan oksidasi secara elektrokimia beberapa molekul organik seperti asam format, metanol, etanol, asetaldehid, etilen glikol, glioksal dan asam oksalat dengan konsentrasi 0,005 and 0,5 M dalam larutan asam. Korzeniewski (2001) telah melakukan kajian dan simulasi penjerapan C=O dan mekanisme oksidasi secara elektrokimia. Penjerapan C=O di permukaan elektroda

Pt berasal dari proses penjerapan melalui penjerapan kimia (*chemisorptions*) atom C1 dan C2 dari alkohol membentuk aldehid dan asam karboksilat.

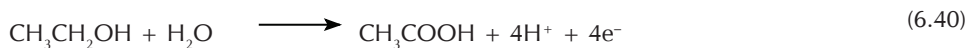
Xu et al. (2004) telah melakukan oksidasi secara elektrokimia metanol menggunakan elektroda Pt dengan katalis logam dan pendukung karbon seperti: Pt/C, Pt-Fe/C, Pt-Co/C, Pt-Ni/C, Pt-Cu/C, Pt-Ru/C. Elektroda Pt-Co/C mempunyai sifat katalis lebih baik untuk oksidasi secara elektrokimia metanol dalam larutan asam (0,5 M asam sulfat) dibanding dengan campuran (aloi) logam peralihan. Hasil ini menunjukkan bahwa penggunaan elektroda serbuk dengan bahan pendukung lebih baik dibanding elektroda padat.

Arias et al. (2004) menyatakan bahwa polimer dapat digunakan sebagai pendukung yang sangat bermanfaat karena penyebaran logam dalam elektroda lebih homogen untuk mencegah pengelompokan. Struktur pori dan luas permukaan yang besar jika pembuatan elektroda menggunakan pendukung polimer. Karena itu, polimer dapat digunakan sebagai bahan pendukung untuk pengembangan katalis baru dan bahan katalis elektrokimia. Beberapa polimer yang mempunyai konduktor yang relatif tinggi dapat memindahkan elektron melalui rantai polimer dan partikel logam yang tersebar diantara polimer, dimana reaksi katalisis elektrokimia berlangsung.

Yu (1995) menyatakan bahwa platinum sebagai unsur tunggal yang paling aktif untuk oksidasi secara elektrokimia metanol dalam larutan asam. Childers et al. (2002) mengkaji penggunaan elektroda Pt padat untuk menghasilkan formaldehid dari metanol, dimana sebanyak 30% formaldehid dihasilkan pada potensial tetap.

Filho et al. (1998) melaporkan bahwa oksidasi secara elektrokimia etanol dengan waktu elektrolisis lama (lebih dari satu jam) dalam larutan alkali menggunakan elektroda Au (emas) hanya menghasilkan asam asetat yang dianalisis dengan HPLC. Cox & Pletcher (1990 dan 1991) juga melaporkan bahwa hasil oksidasi secara elektrokimia etanol dalam larutan alkali dengan elektroda aloi Ni/Co hanya asam asetat. Asam asetat mulai terbentuk setelah elektrolisis dijalankan selama 15 menit. Hasil oksidasi bergantung pada komposisi logam di permukaan elektroda.

Pereira et al. (2004) melakukan kajian elektrokimia oksidasi etanol dalam larutan alkali untuk tujuan sel bahan bakar menggunakan elektroda Cu-PVC dan Ni/Cu-PVC yang dimodifikasi dengan penambahan logam ruthenium nanopartikel. Hasil kajiannya menunjukkan bahwa oksidasi secara elektrokimia 0,25 M etanol pada potensial tetap 1,05 V, waktu elektrolisis 5 menit dengan elektroda Ru*/Cu-PVC menghasilkan asetaldehid sebagai produk utama, sedangkan asam asetat diperoleh sebagai hasil utama jika elektroda yang digunakan Cu-PVC dan Ni/Cu-PVC. Selain asetaldehid dan asam asetat, etil asetat juga dihasilkan dari reaksi antara asam asetat dan etanol. Mekanisme yang terjadi adalah:



Teknik pembuatan elektroda menggunakan PVC yang dilakukan oleh Pereira et al. (2004) dapat digunakan sebagai rujukan untuk pembuatan elektroda baru karena sangat mudah dan menghasilkan elektroda berkualitas. Teknik penambahan logam Ru dan Ni dalam elektroda Cu-PVC untuk membuat elektroda Ru*/Cu-PVC dan Ni/Cu-PVC melalui teknik elektrodposisi terdapat beberapa kelemahan yaitu tidak terjadi efek sinergis karena logam Cu pada elektroda Cu-PVC tertutup oleh logam yang dicampurkan. Selain itu hasil kajian Pereira et al. (2004) juga menunjukkan bahwa logam Ni dan Cu merupakan logam yang sesuai untuk pembuatan elektroda, karena diperoleh asam asetat yang tinggi seperti dalam Tabel 6.6.

Tabel 6.6

Persen asam asetat dan asetaldehid hasil oksidasi secara elektrokimia 0,25 M etanol dalam 0,1 M KOH dengan potensial 1,05 V, waktu elektrolisis 5 menit dengan elektroda berbeda

Elektroda	Asam asetat (%)	Asetaldehid (%)
Cu-PVC	56	44
Ru/Cu-PVC	24	76
Ru*/Cu-PVC	0	100
Ni/Cu-PVC	75	25

Sumber: Pereira et al. 2004

Elektrosintesis merupakan salah satu contoh dari sel elektrolisis yaitu penggunaan sel elektrolisis untuk sintesis senyawa kimia organik dan anorganik. Hampir semua bahan-bahan kimia, baik organik dan anorganik dihasilkan melalui sintesis kimia biasa. Proses pembuatan bahan-bahan tersebut selalu melibatkan proses reduksi, oksidasi, adisi, siklikisasi dan lainnya. Sebagai contohnya adalah proses oksidasi. Pada proses tersebut memerlukan bahan oksidator seperti KMnO_4 , K_2CrO_4 , H_2O_2 dan bahan pengoksidasi lain. Untuk mempercepat berlangsungnya reaksi biasanya digunakan katalis.

Keuntungan menggunakan teknik sintesis secara elektrokimia yang utama ialah penggunaannya yang luas yaitu melibatkan reaksi oksidasi dan reaksi reduksi. Teknik ini lebih hemat energi, lebih kecil resiko, ramah lingkungan dengan menghilangkan atau meminimalkan hasil samping, kemurnian hasil yang tinggi, biaya operasi lebih sedikit dibandingkan dengan teknik konvensional (oksidasi biasa). Reaksi elektrokimia bebas dari kontaminasi katalis, karena menggunakan katalis heterogen (tidak bercampur dengan hasil). Elektron sebagai bahan reaksi merupakan bahan bebas pencemaran (*pollution-free*) yang sangat berguna untuk menghindari pencemaran lingkungan dibanding dengan teknik oksidasi konvensional yang menggunakan bahan pengoksidasi kimia seperti CrO_3 , KMnO_4 dan bahan pengoksidasi lain (Weinberg 1983). *Electrosynthesis is a branch of sciences that studies direct electron transfer at electrode surface is frequently referred to as one of the prototypical green technologies of the future* (Weinberg 1983).

Sintesis secara elektrokimia ialah satu bidang elektrokimia yang mengkaji perpindahan elektron di permukaan elektroda. Teknik ini ramah lingkungan sehingga dikenali sebagai satu teknik teknologi hijau masa depan (Siu & Yudin 2002). Teknik elektrokimia merupakan teknologi kimia yang paling inovatif. Teknik ini merupakan teknik dengan biaya rendah dan menghasilkan bahan dengan kemurnian tinggi. Teknik elektrokimia ialah teknik yang menggunakan elektroda sebagai katalis heterogen untuk memindahkan elektron dan sebagai tempat oksidasi, sehingga reaksi mempunyai efektifitas dan efisiensi tinggi, dan hasil reaksi dapat dikontrol. Sampai sekarang berbagai bahan kimia telah dihasilkan melalui teknik elektrokimia, walaupun jumlahnya sangat terbatas. Contoh bahan-bahan kimia yang dihasilkan melalui teknik elektrokimia ditunjukkan pada Tabel 6.7.

Tabel 6.7 Produk dan bahan baku dalam proses sintesis senyawa-senyawa organik secara elektrokimia

a. Bahan yang diperoleh melalui proses di anoda (> 10.000 metric ton/tahun)

No	Produk	Bahan baku	Nama Industri	Status	Skala Pengeluaran (t/a)
1.	Adiponitril	Akrlonitril	Monsanto	D	300.000
2.	Bleached montan wax	Raw montan wax	Hoechst	D	11.000
3.	Tetraalkilplumbum	Alkilklorida	Nalco	D	> 10.000

b. Bahan yang diperoleh melalui proses di katoda (> 100–10.000 metric ton/tahun)

No	Produk	Bahan baku	Nama Industri	Status	Skala Pengeluaran (t/a)
4.	2-metildehidroindol	2-metil indol	L.B. Holliday, BASF	D	120
5.	Heksahidrokarbazol	Tetrahidrokarbasol	L.B. Holliday, BASF	D	120
6.	Asam dehidrophthalic	Asam phthalik	BASF	D	600
7.	Piperidin	Piridin	Robinson Bros	D	100–500 (50 tahun komersial)
8.	2,2-dikloro-1-(4-hidroksi etena)	3,3,3-trikloro-1-hidroksi-1-(4-hidroksi penil etena)	Japan	C	120
9.	3-dihidroksi benzyl alkohol	3-hidroksi benzoic asam	Mitsui toatsu	C	100
10.	Tetrafluoro-p-xylene	Bis-quat, garam ammonium	Europ	C	200

c. Bahan yang diperoleh melalui proses di anoda (> 100–10.000 metric ton/tahun)

No.	Produk	Bahan baku	Nama Industri	Status	Skala Pengeluaran (t/a)
11.	Dimetil sabacat	Monometil adipat	Asahi	C	–
12.	Anisik aldehyd	4-metoksi toluene	BASF	C	3500
13.	4-t-butylbenzaldehyd	4-t-butyl toluene	BASF	C	–
14.	Tolualdehyd	p-xylene	BASF	C	1000
15.	Substitusi aromatic aldehyd	Substitusi toluene	Otsuka, BASF, Hydroquebec	C	> 1000
16.	Antraquinon	Antracen	L.B. Holliday, ECRC	C	100
17.	2,5-dimetoksi-2,5-dihidro-furfuryl-1-ethanol (precursor for martol)	Furfural-1-ethanol	Otsuka	C	150
18.	2,5-dimetoksi-2,5-dihydrofuran	Furan	BASF	C	100
19.	Kalsium glukonat	Glukosa	India, Europ, Sandoz (Novartis)	C	> 1000
20.	Kalsium laktobionat	Laktosa	India, Europ, Sandoz (Novartis)	C	> 1000

21.	Fluorokarbon: Perfluorinate alkanoit asam, Fluorinat alkanes, perfluorinat kloroalkanes, alkanoid asam fluorid	Asam karboksilik, asam alkanoid klorida, alkanes, kloroalkanes	Bayern, Phillips petroleum, DuPont, Hoechst	C	> 10
22.	Diasetoneketo–asam gulonic	Diaseton–L– sorbase	Hoffmann La– Roche, Merk	C	–

d. Bahan yang diperoleh melalui proses di katoda (1–100 metric ton/tahun)

No.	Produk	Bahan baku	Nama Industri	Status	Skala Pengeluaran (t/a)
23.	4–aminometil piridin	4–cyanopiridin	Reilly Tarr	D	70
24.	2–aminometil piridin	2–cyanopiridin	Reilly Tarr	D	30
25.	1,4–dehidro naftalen	Naphtalen	Hoechst	Pilot (P)	–
26.	Salisilat aldehyd	2–hidroksi– benzic asam	India	C	20
27.	Suksinik asam	Asam maleik	CERCI India	C	30
28.	Sistein	Sistin	Beberapa Industri	C	30
29.	S–karboksil metil– sistein	Sistin, kloro asetat asam	Spain	P	–
30.	4–amiphenol	Nitrobenze	India	C	–
31.	4,4'–benzidin	Nitrobenze	India	C	30
32.	4–aminoben–zoic asam	4–nitrobenzoic asam	India	C	30
33.	Azokzibenzen	Nitrobenzen	–	C	3 ton/day
34.	Sorbitol	Glukosa	India, USA	C/D	–
35.	Mannitol	Mannosa	–	C	–
36.	Cephalosporin intermediate (3– exometilenecephem derivate)	3–clorometil cephem derivate	Japan	C	–
37.	Polysilanes	diklorosilenes	Osakan Gas	C	–

e. Bahan yang diperoleh melalui proses di anoda (1–100 metric ton/tahun)

No.	Produk	Bahan baku	Nama Industri	Status	Skala Pengeluaran (t/a)
38.	Dialdehyd starch	Starch	USA, India, Europa	D	100
39.	Mucic asam	Galakturonik asam	EDF	C	–
40.	Acetoin	Butanon	BASF	C	–
41.	Adipoin (as dimetil ketan)	Sikloheksanon	BASF	C	–
42.	1–formil–2– metoksipiperidin	1–formilpi peridin	Europe	C	25

43.	Pikolinik asam	2-metil piridin	Reilly Tarr	D	10
44.	Isonicotinic asam	4-metil piridin	Reilly Tarr	D	
45.	Perfluoropropilen oksida	Perfluoropropilen	Hoechst	D	5

F. Bahan yang diperoleh melalui pengembangan proses di katoda

No.	Produk	Bahan baku	Nama Industri	Status	Skala Pengeluaran (t/a)
46.	2-amino bensil alkohol	Antranilic asam	BASF	P	–
47.	2-arilpropio nik asam	Alkyl aril keton	Searle,solutia, SNPE, monsano	P	–
48.	Phtalide	Ammonium phtalamate, dimetil phtalat	BASF	P	–
49.	Pinacol	Aceton	USA, japan, Europe	P	–
50.	4-metil-5-hidrksimetil – imidazol	4-metilimidazol-5-karboksilik asam	Smit, Kline & French	P	–
51.	Glioksilik asam	Oksalik asam	Rhone, Poulene, Steetley Chem.	P	–
52.	Aminobenzoic asam	Nitrotoluenes, (via 4-nitro benzoic asam pada anoda)	EDF, India	P	–
53.	Dehidroksil metilbenzic asam	Dimetil terephthalat	Hoechst	P	–
54.	Monokloro-asetic asam	Tri-dikloro asetat asam	Hoechst	P	–
55.	3,6-dikloro pikolinic asam	3,4,5,6 tertrakloro-pikolinik asam	Dow	C	–

G. Bahan yang diperoleh melalui pengembangan proses di anoda

No.	Produk	Bahan baku	Nama Industri	Status	Skala Pengeluaran (t/a)
56.	5-nitronaphto quinon	1-nitrona phtalen	Hidro Quebec	P	–
57.	Propiolic asam	Propargil alcohol	BASF	P	–
58.	Asetilendikarboksilik asam	2-butin, 1,4-diol	BASF	P	–
59.	Heksafluoro propilen oksid	Heksafluoro propen	Hoechst	P	–
60.	Kiral 1,2-diol	Prokiral olefin	Engelhard, Chi rex	P	–
61.	Benzoquinon	Benzen	Electricity Council	P	–

62.	Propilen oksid	Propilen	USA, Europe, Japan	P	–
63.	Kolbe Produk	Fatty asam (garam sodium)	Europ, Japan, India, Russia	P	–
64.	Sorbic asam	Asetat asam/ butadiene	Monsanto	P	–
65.	1–asetoksi naftalena	naphtalena	BASF	P	–
66.	¼–asetil–2–metilnaphta lena	2–metilnaphta lena	BASF	P	–
67.	Naphtochinon/ antraquinon	Naftalena/ butadiene	Hydroquebec	–	–

Keterangan:

(P) Status dalam tahap penelitian

(C) Status sudah diperdagangkan

(D) Status dalam tahap percobaan

Sumber: Lund & Hummerich 1991

DAFTAR PUSTAKA

- Abiko, T., Park, I. & Okabe, T. H. 2003. Reduction of Titanium Oxide in Molten Salt Medium. *Proceedings of 10th World Conference on Titanium, Hamburg*. 7: 13-18.
- Ardha, I.G.N. 1996, Perak, Direktorat Jenderal Pertambangan Umum, Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral.
- Arias, J., Morallon, E. & Vazquez, J.L. 2004. *Electrooxidation of methanol on electrodes modified by platinum microparticles on aniline derivatives polymers*. Spain: Departamento de Quimica Fisica, Universidad de Alicante.
- Anson, F.C. & Osteryoung, R.A. 1983. Chronocoulometry, a convenient, rapid and reliable technique for detection and determination of adsorbed reactants. *J. Chem. Edu.* 60: 293–295.
- Ahmet B., Ayfer Y., Doris L., Nese N. & Antonius K. 2003, Ozonation of high strength segregated effluents from a woolen textile dyeing and finishing plant, *Dyes and Pigments*, 58: 93–98.
- Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K. & Guan, C.T. 2004. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes. *Global Nest the Int. J.* 6: 222–230.
- Bagotsky, V.S. 2006. *Fundamentals of electrochemistry*. New Jersey: John Wiley and Sons Inc.
- Bandyopadhyay, S. & Chakravorty, 1997, Preparation of nanocrystalline copper by electrodeposition, *Journal of Materials Research*, 12: 2719–2724.
- Beck, F. & Schulz, H. 1984. Heterogeneous redox catalysis with Titanium/Chromium (III) Oxide + TiO_2 composite anodes. *Electrochim. Acta* 29: 1569–1579.
- Beden, B., Cetin, I., Kahyaoglu, A., Takky, D. & Lamy, C. 1987. Electrocatalytic oxidation of saturated oxygenated compounds on gold electrodes. *J. Cat.* 104: 37–46.
- Bockris, J.O.M. & Reddy, A.K.N. 1973. *Modern electrochemistry*. Vol. 2. New York: Plenum Press.
- Brown, T.L., LeMay, H.E., Bursten, B.E. & Murphy, C.J. 2006. Chemistry the Central Science. Tenth edition. Pearson Education Inc. United State of America.
- Bagotsky, V.S. 2006. *Fundamentals of electrochemistry*. New Jersey, John Wiley and Sons Inc.
- Bott, A.W. 1995. Voltammetric Determination of Trace Concentrations of Metals in the Environment, *Current Separations*. 14 (1) : 24-30.
- Brisard, G.M., Rudnicki, J.D., McLarnon, F. & Cairns, E.J. 1995. Application of probe beam deflection to study the electrooxidation of copper in alkaline media. *Electrochim. Acta* 40: 859–865.
- Burke, L.D. & O'dwyer, K.J. 1990a. Application of the hydrous oxide mediation model of electrocatalysis to reaction at noble metal anodes in base-I. Pt, Pd and Rh. *Electrochim. Acta* 35: 1821–1827.
- Camara, G.A. & Iwasita, T. 2005. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *J. Electroanal. Chem.* 578: 315–321.
- Chen, S. & Schell, M. 2000. Excitability and multistability in the electrochemical oxidation of primary alcohols. *Electrochim. Acta* 45: 3069–3080.

- Chang, S.C., Leung, L.W.H. & Weaver, M.J. 1990. Metal crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real time FTIR spectroscopy: Electrooxidation of formic acid, methanol and ethanol on ordered low index platinum surfaces. *J. Phys. Chem.* 94: 6013–6021.
- Chen, S. & Schell, M. 2000. Excitability and multistability in the electrochemical oxidation of primary alcohols. *Electrochim. Acta* 45: 3069–3080.
- Childers, C.L., Huang, H. & Korzeniewski, C. 2002. *Formaldehyde yields from methanol electrochemical oxidation on carbon supported platinum catalysts*. USA: Dept. of Chemistry and Biochemistry. Texas Tech. Univ. Lubbock.
- Ciriminna, R., Palmisano, G., Pina, C.D., Rossic, M., & Pagliaro, M. 2006. One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA. *Tetrahedron Letters*, 47: 6993–6995.
- Couper, A.M., Pletcher, D. & Walsh, F. 1990. Electrode material for electrosynthesis. *Chem. Rev.* 90: 837–860.
- Cox, P. & Pletcher, D. 1990. Electrosynthesis at oxide coated electrodes: Part 1 the kinetics of ethanol oxidation at spinel electrodes in aqueous base. *J. Appl. Electrochem.* 20: 549–554.
- Cox, P. & Pletcher, D. 1991. Electrosynthesis at oxide coated electrodes. Part 2. The oxidation of alcohols and amines at spinel anodes in aqueous base. *J. Appl. Electrochem.* 21: 11–13.
- Davila, M., Elizalde, M.P. & Silva, R. 1997. Electrical and morphological characterization of nickel–polyester composite prepared by spreading and spraying techniques. *J. Mater. Sci.* 32: 3705–3710.
- Evans, D.H., O'Connell, K.M., Petersen, R.A. & Kelly, M.J. 1983. Cyclic voltammetry. *J. Chem. Edu.* 60: 290–293.
- Damaskin, B.B., Petrii, O.A. & Batrakov, V.V. 1971. *Adsorption of organic compounds on electrodes*. New York: Plenum Press.
- Chatzisyneon, E., Nikolaos P., Xekoukoulotakis, Coz A., Kalogerakis, N., & Mantzavinos, D. 2006. Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents, *Journal of Hazardous Materials*. B137, 998–1007.
- Comninellis, C.H., & Pulgarin, C. 1991. *Anodic Oxidation Phenol for Waste Water Treatment*, *J. Appl. Electrochem*, 21, 703–708.
- Conway, B.E. & Mozota, J. 1986. Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes I. Monolayer stage and transition to reversible multilayer oxide film behaviour. *Electrochim. Acta* 28: 1–8.
- Dae-Hee A., Won-Seok C. & Tai-II Y. 1999. Dye stuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process. *Process Biochemistry* 34: 429–439.
- Demmin, T.R. dan Uhrich, K.D. 1988. *A New Development For (Textile Mill) Wastewater Treatment, Prepared for Publication in, The American Dyestuff Reporter, And Co Environmental Processes, Inc.* Amherst, New York.
- Demirel, S., Lehnert, K., Lucas, M. & Claus, P. 2007. Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70: 637–643.
- Lamy, C., Belgsir, E.M. & Leger, J.M. 2001. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). *J. Appl. Electrochem.* 31: 799–809.
- Mohandas, K.S. & Fray, D.J. 2004. FFC Cambridge process and removal of oxygen from metal–oxygen systems by molten salt electrolysis: an overview. *Trans. Indian Inst. Met.* 57: 579–592.

- Hoi, G.G., Yeone, L.S. & Sang, S.J. 2010, Electrodeposited Silver Nanoparticles Patterned Hexagonally for SERS, *XXII International Conference On Raman Spectroscopy*, 1267: 925–926.
- Lund, H. & Hammerich, O. 2001. *Organic electrochemistry*. Fourth Edition, Revised and Expanded, New York: Marcel Dekker, Inc.
- Popov, K.I., Zivkovic, P.M., & Nikolic, N.D., 2012, Formation of Disperse Silver Deposits by the Electrodeposition Processes at High Over Potentials, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7: 686–696.
- Ross, S.D., Finkelstein, M. & Rudd, E.F. 1975. *Anodic oxidation*. New York: Academic Press.
- Sheridan, E. E. (2009) *Electrodeposited nanoparticles: properties and photocatalytic applications*. Ph.D. Thesis, Dublin City University.
- Wang, Q. & Zheng, J., 2010, Electrodeposition of silver nanoparticles on a zinc oxide film: improvement of amperometric sensing sensitivity and stability for hydrogen peroxide determination, *Microchimica Acta*, 169 (3–4): 361–365.
- Welch, C.M. & Compton, R.G., 2000, The use of nanoparticles in electroanalysis: A review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384(3): 601–619.
- Zhou, H.H., Peng, C.P., Chao–peng Fu, Jing An, He Zou, Yi–dong Wang, Yan Xu & Ya–fei Kuang, 2010, Preparation of Ni nanoparticles plating by electrodeposition using reverse microemulsion as template, *J. of Central South University of Technology*, 17(1): 40–44.
- Filho, G.T., Gonzalez, E.R., Motheo, A.J., Belgsir, E.M., Leger, J.M. & Lamy, C. 1998. Electrooxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. *J. Electroanal. Chem.* 444: 31–39.
- Iwasita, I., Rasch, B., Cattaneo, E. & Vielstich, W. 1989. A sniffers study of ethanol oxidation on platinum. *Electrochim. Acta* 34: 1073–1079.
- Iwasita, I. 2002. The electrocatalysis of ethanol oxidation. *Proceedings of the 3rd LAMNET Workshop*. hlm. 76–83.
- Iwasita, T. 2004. *Fuel cells–fundamentals, technology and applications*. Vol. 2: Electrocatalysis, New York: John Wiley & Sons.
- Kibria, A.K.M. & Taradfar, S.A. 2002. Electrochemical studies of nickel–copper electrode for the oxygen evolution reaction (EOR). *Int. J. Hydrogen Energy* 27: 879–884.
- Kyriacou, D.K. 1981. *Basics of electroorganic synthesis*. New York: John Wiley & Sons.
- Setyaningsih, H. 2007. *Pengolahan limbah batik dengan proses kimia dan adsorpsi karbon aktif*. Tesis Program Pasca Sarjana UI. Jakarta.
- Sheng, H. & Peng, C.F. 1994. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Wat. Res.* 28: 277–282.
- Siu, T. & Yudin, A.K. 2002. Practical olefin aziridination with a broad substrate scope. *J. Am. Chem. Soc.* 24: 530–531.
- Tzitzis M., Vayenas D.V. & Lyberatos G. 1994. Pretreatment of textile industry wastewaters with ozone, *Water Science and Technology*, 29:151–160.
- Tratnyek, P. G. & Hoigne, J. 1991. Oxidation of substituted phenols in the environment: A QSAR analysis of rate constants for reaction with singlet oxygen. *Environ. Sci. Technol.* 25:1596–1604.

- Tratnyek, P. G., Elovitz, M. S. & Colverson, P. 1994. Photo effects of textile dye wastewater: Sensitization of single oxygen formation, oxidation of phenols and toxicity to bacteria. *Environ. Toxicol. Chem.* 13: 27–33.
- Polcaro, A.M., Palmas, S., Renoldi, F. & Mascia, M. 1999. On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 29: 147–151.
- Kissinger, P.T. & Heineman, W.R. 1996. *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry. Second edition.* New York: Marcel Dekker. Inc.
- Kyriacou, D.K. 1981. *Basics of electroorganic synthesis.* New York: John Wiley & Sons.
- Korzeniewski, C. & Kardash, D. 2001. Use of a dynamic Monte Carlo simulation in the study of nucleation growth models for CO electrochemical oxidation. *J. Phys. Chem.* 105: 8663–8671.
- Leung, Lam, W.H. & Weaver, M.J. 1989. *Adsorption and electrooxidation of some simple organic molecules on rhodium (111) as probed by real-time FTIR spectroscopy: Comparisons with platinum (111).* USA: Purdue Univ. West Lafayette.
- Lima, F.H.B. & Ticianelli, E.A. 2004. Oxygen electrocatalysis on ultra-thin porous coating rotating ring/disk platinum and platinum-cobalt electrode in alkaline media. *Electrochim. Acta* 49: 4091–4099.
- Lund, H. & Hammerich, O. 2001. *Organic electrochemistry.* Fourth Edition, Revised and Expanded, New York: Marcel Dekker, Inc.
- Mohandas, K.S. & Fray, D.J. 2004. FFC Cambridge process and removal of oxygen from metal-oxygen systems by molten salt electrolysis: an overview. *Trans. Indian Inst. Met.* 57: 579–592.
- Ono, K., & Suzuki, T.O. 2002. A New Concept for Producing Ti Sponge: Calciothermic Reduction. *Journal of Metals.* 54: 59–61.
- Okabe, T. H. & Uda, T. 2002. Reduction Process of Titanium Oxide Using Molten Salt' (in Japanese). *Titanium Japan.* 50 (4): 325–330.
- Pereira, M.G., Jimenez, M.D., Elizalde, M.P., Robledo, A.M. & Vante, N.A. 2004. Study of the electrooxidation of ethanol on hydrophobic electrodes by DEMS and HPLC. *Electrochim. Acta* 49: 3917–3925.
- Podlovchenko, B.I., Gladysheva, T.D., Stenin, V.F. & Levina, P.I. 1973. Mechanism of the electrooxidation of ethanol on a platinum electrode. *Elektrokimiya* 9: 1579–1582.
- Rieger, P.H. 1994. *Electrochemistry.* Second Edition. New York: Chapman and Hall.
- Ross, S.D., Finkelstein, M. & Rudd, E.F. 1975. *Anodic oxidation.* New York: Academic Press.
- Shen, P.K. & Xu, C. 2006. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. *Electrochem. Commun.* 8: 184–188.
- Siu, T. & Yudin, A.K. 2002. Practical olefin aziridination with a broad substrate scope. *J. Am. Chem. Soc.* 124: 530–531.
- Tapan, N.A., Mustain, W.E., & Prakash, J. 2005. Determination of anode electrokinetic mechanism in a direct methanol fuel cell by asymmetric electrode technique. *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC.* Istanbul, Turkey.
- Tarasevich, M.R., Karichev, Z.R., Bogdanovskaya, V.A., Lubnin, E.N. & Kapustin, A.V. 2005. Kinetics of ethanol electrooxidation at RuNi catalysts. *Electrochem. Commun.* 7: 141–146.

- Tripkovic, A.V., Popovic, K.D. & Lovic, J.D. 2001. The influence of the oxygen containing species on the electrooxidation of the C1–C4 alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solution. *Electrochim. Acta* 46: 3163–3173.
- Weinberg, N.L. 1983. Electrosynthesis technology. *J. Chem. Edu.* 60: 268–270.
- Xu, C., Shen, P.K., Ji, X., Zeng, R. & Liu, Y. 2005. Enhance activity for ethanol electrooxidation on Pt–MgO/C catalysts. *Electrochem. Commun.* 7: 1305–1308.
- Xu, Y., Page, T., Shamona, L., Noding, S., Modrow, H., Hormes, J., Satyanayarana, N. & Rambabu, B. 2004. A study of electrochemical and structural properties of carbon supported electrodes, new catalysts and ion conducting membranes. *Proceeding of the 38th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Germany: 1254–1259.
- Yu, M. 1995. *Electrochemical oxidation of methanol on platinum and platinum electrodes*. Doctor of Philosophy. Chemical Engineering. Case Western Reserve University.
- Filho, G.T., Gonzalez, E.R., Motheo, A.J., Belgsir, E.M., Leger, J.M. & Lamy, C. 1998. Electrooxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. *J. Electroanal. Chem.* 444: 31–39.
- Hahn, F., Beden, B., Croissant, M.J. & Lamy, C. 1987. In situ investigation of the behaviour of a nickel electrode–alkaline solution by UV visible and IR reflectance spectroscopic. *Electrochim Acta* 32: 1631–1636.
- He, J.B., Lu, D.Y. & Jin, G.P. 2006. Potential dependence of cuprous/cupric duplex film growth on copper electrode in alkaline media. *Appl. Surface Sci.* 253: 689–697.
- Heli, H., Jafarian, M., Mahjani, M.G. & Gobal, F. 2004. Electro–oxidation of methanol on copper in alkaline solution. *Electrochim. Acta* 49: 4999–5006.
- Hitmi, H., Belgsir, E.M., Leger, J.M., Lamy, C. & Lezna, R.O. 1994. A kinetic analysis of the electrooxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. *Electrochim. Acta* 39: 407–415.
- Iwasita, I. & Pastor, E. 1993. A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochim. Acta* 39: 551–537.
- Iwasita, I. 2002. The electrocatalysis of ethanol oxidation. *Proceedings of the 3rd LAMNET Workshop*. hlm. 76–83.
- Kibria, A.K.M. & Taradfar, S.A. 2002. Electrochemical studies of nickel–copper electrode for the oxygen evolution reaction (EOR). *Int. J. Hydrogen Energy* 27: 879–884.
- Kim, J.W. & Park, S.M. 1999. Electrochemical oxidation of ethanol at thermally prepared RuO₂–modified electrodes in alkaline media. *J. Electrochem. Soc.* 146: 1075–1080.
- Lund, H. & Hammerich, O. 2001. *Organic electrochemistry*. Fourth Edition, Revised and Expanded, New York: Marcel Dekker, Inc.
- Marioli, J.M. & Kuwana, T. 1992. Electrochemical characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes. *Electrochim. Acta* 37: 1187–1197.
- Modestov, A.D., Zhou, G.D., Ge, H.H. & Loo, B.H. 2000. A study by voltammetry and the photocurrent response method of copper electrode behaviour in acidic and alkaline solutions containing chloride ions. *J. Electroanal. Chem.* 380: 63–68.
- Paixao, T.R.L.C., Corbo, D. & Bertotti, M. 2002. Amperometric determination of ethanol in beverages at copper electrodes in alkaline medium. *Anal. Chim. Acta* 472: 123–131.

- Parpot, P., Pires, S.G. & Bettencourt, A.P. 2004. Electrocatalytic oxidation of D-galactose in alkaline medium. *J. Electroanal. Chem.* 566: 401–408.
- Pereira, M.G., Jimenez, M.D., Elizalde, M.P., Robledo, A.M. & Vante, N.A. 2004. Study of the electrooxidation of ethanol on hydrophobic electrodes by DEMS and HPLC. *Electrochim. Acta* 49: 3917–3925.
- Ross, S.D., Finkelstein, M. & Rudd, E.F. 1975. *Anodic oxidation*. New York: Academic Press.
- Schmidt, V.M. & Ianniello, R. 1996. Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and PtRu: Oxidation/reduction reaction in 1 M HClO₄. *J. Phys. Chem.* 100: 17901–17908.
- Torto, N., Ruzgas, T. & Gorton, L. 1999. Electrochemical oxidation of mono and disaccharides at fresh as well as oxidized copper electrodes in alkaline media. *J. Electroanal. Chem.* 464: 252–258.
- Tripkovic, A.V., Popovic, K.D. & Lovic, J.D. 2001. The influence of the oxygen containing species on the electrooxidation of the C1–C4 alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solution. *Electrochim. Acta* 46:3163–3173.
- Wang, J. 2001. *Analytical Chemistry*, Second Edition, New York. John Wiley & Sons. Ins. Publication.
- Yeo, I.H. & Johnson, D.C. 2001. Electrochemical response of small organic molecules at nickel–copper alloy electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 495: 110–119.
- Zhou, A., He, D., Xie, N., Xie, Q., Nie, L. & Yao, S. 2000. Electrochemical quartz crystal microbalance probing the electro-formed and electro-reduced products on a copper electrode in aqueous solution containing NaHCO₃ and Na₂CO₃. *Electrochim. Acta* 45: 3943–3950.

TENTANG PENULIS



Riyanto, Ph.D., lahir di Ngawi, 4 Mei 1971. Lulus dari STM Negeri 2 Madiun Jurusan Kimia Industri lulus tahun 1990, yang sekarang berubah nama menjadi SMK N 3 Madiun, Pendidikan terakhir yang ditempuh yaitu S3 (Doktor) bidang Kimia spesialis bidang Elektrokimia khususnya bidang Elektrosintesis dari Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM)

Malaysia pada Tahun 2008 dengan judul disertasi *A study on electrode designs for electrochemical oxidation of ethanol to acetic acid in alkaline solution*.

Penulis mulai tahun 1998 telah mengabdikan diri menjadi dosen tetap di Prodi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia Yogyakarta. Jabatan yang pernah diemban adalah sebagai Ketua Jurusan Kimia FMIPA UII periode tahun 2000-2004, dan kini sebagai Ketua Program Studi Kimia FMIPA UII tahun 2011 sampai 2014. Penulis juga aktif sebagai Ketua Pusat Studi Minyak Atsiri UII. Penulis juga mengemban amanah sebagai Manajer Mutu ISO 17025 pada Laboratorium Terpadu UII mulai tahun 2009 sampai sekarang. Penulis aktif mengajar beberapa mata kuliah seperti Metode Elektrokimia, Analisis Elektrokimia, Analisis Instrumentasi, Bahan Berbahaya dan Beracun dan Validasi Metode Uji.

Penulis aktif melakukan penelitian di bidang elektrolisis seperti elektrodegradasi limbah batik yang mendapatkan penghargaan Juara pertama sebagai penemu dan peneliti dari Kabupaten Sleman Tahun 2011. Penulis juga aktif mengikuti berbagai seminar baik nasional maupun internasional yang berhubungan dengan elektrokimia seperti International Seminar on Science and Tehnology (ISSTEC), January 23-25 Tahun 2009, International Seminar on Essential Oil, IPB International Convention Center, Bogor, West Java Tahun 2011 dan International Seminar 14th Asian Chemical Congress (14 ACC), September 5-8, Bangkok, Thailand Tahun 2011. Penulis juga aktif menulis di beberapa jurnal internasional seperti Indonesian Journal of Chemistry no. 51/ DIKTI/Kep/2010. ISSN 1411-9420; World Journal of Engineering ISSN 1708-5284; ISSUE Supplement 2009, P771; ASEAN Journal on Science & Technology for Development, Volume 25(2) 363-371 dan The Open Material Science Journal Vol. 2 (7), 40-46.

Disamping karya tulis dalam makalah yang disampaikan pada seminar, karya tulis dalam bentuk buku yang siap diterbitkan adalah Kimia Analisis Instrumental Modern, Bahan Berbahaya dan Beracun, Kimia Lingkungan Modern, Minyak Atsiri Empon-Empon (Metode Isolasi dan Identifikasi Kandungan Senyawa Kimia) dan Validasi Metode Pengujian.

