

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Elektrolisis

Apabila dalam suatu larutan elektrolit ditempatkan dua elektroda dan dialiri arus listrik searah, maka terjadi peristiwa elektrolisis yaitu gejala dekomposisi elektrolit, dimana ion positif (kation) bergerak kekatoda dan menerima elektron yaitu yang direduksi dan ion negative (anion) bergerak keanoda dan menyerahkan electron yaitu dioksidasi (Johannes, 1978)

Reaksi kimia yang terjadi pada proses elektrolisis yaitu oksidasi-reduksi yaitu sebagai akibat adanya tegangan listrik. Pada reaksi ini terjadi pergerakan dari ion-ion yaitu ion positif bergerak menuju katoda sedangkan yang bermuatan negatif dan ion-ion ini disebut kation (bermuatan positif) sedangkan ion-ion negatif bergerak ke anoda yang bermuatan positif yang kemudian ion-ion tersebut dinamakan anion (bermuatan negatif).

Elektroda dalam proses elektrolisis sangat penting, karena elektroda merupakan salah satu alat untuk menghantarkan atau menyampaikan arus listrik kedalam larutan agar larutan tersebut terjadi suatu reaksi (perubahan kimia). Elektroda tempat terjadi reaksi reduksi disebut katoda sedangkan tempat terjadinya reaksi oksidasi disebut anoda

Proses elektrolisis adalah salah satu teknik untuk mereduksi ion-ion logam. Dengan cara ini, Elektroda yang dialiri tegangan listrik dapat

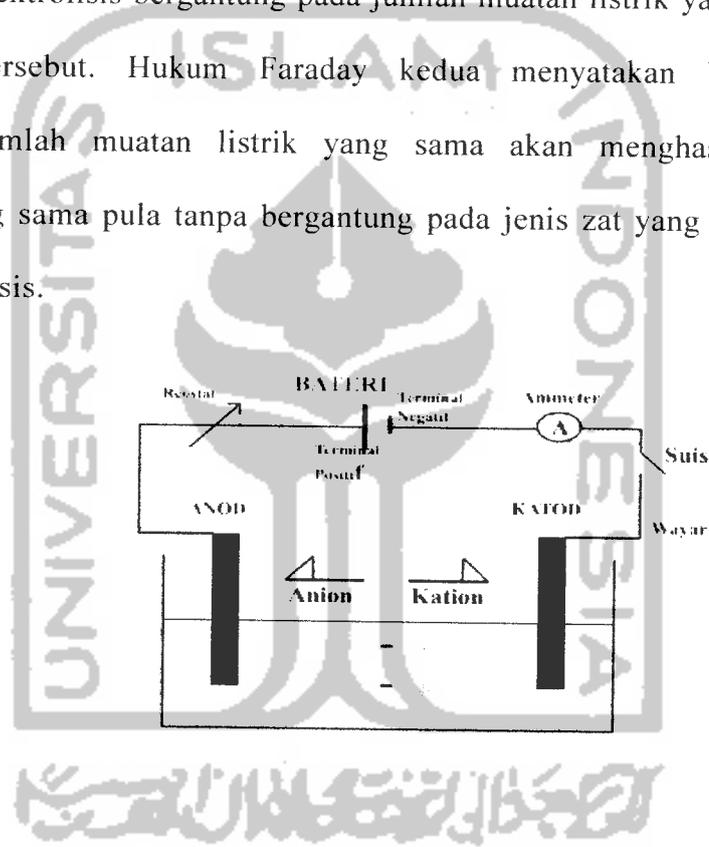
menangkap ion-ion logam berat yang bermuatan positif, sehingga dapat menurunkan kadar logam berat tersebut dalam air limbah. Dalam penggunaan elektrolisis merupakan teknik yang cukup murah, resiko cukup rendah dan cukup mudah penggunaannya.

Ada beberapa hal yang membuat reaksi elektrolisis menjadi rumit. pertama, diharapkan bahwa untuk mengatasi potensial reaksi reduksi yang negatif (yang menyebabkan reaksi sel nonspontan) diperlukan potensial dengan jumlah yang besar yang sama tapi tandanya berlawanan. Jadi, sebagai contoh, bila E°_{set} untuk suatu reaksi reduksi adalah $-x$ Volt, maka diharapkan sumber listrik bertegangan $+x$ volt (atau sedikit lebih besar) sudah cukup untuk membuat reaksi berlangsung, tetapi dalam kenyataannya hal diatas tidak selalu terjadi.

Sering kali potensial yang diperlukan untuk memulai reaksi jauh lebih besar dari pada yang diramalkan secara teoritis. Perbedaan antara potensial sebenarnya yang diperlukan untuk memulai reaksi elektrolisis dengan potensial teoritis, dikenal dengan nama over potensial. Over potensial terutama dijumpai bila reaksi pada hidrogen pada permukaan logam platina kurang lebih 0,5 volt. Hal yang kedua yang membuat reaksi elektrolisis menjadi rumit adalah sulit untuk menduga reaksi apa yang terjadi pada elektroda selama proses elektrolisis berlangsung. Reaksi yang terjadi pada proses elektrolisis tidak selalu merupakan kebalikan dari reaksi sel elektrokimia yang spontan . Sering kali reaksi suatu larutan dengan pelarut air , akan mengakibatkan molekul air atau ion lain yang terdapat dalam larutan teroksidasi atau tereduksi, Reaksi sebenarnya yang akan

terjadi pada proses elektrolisis akan bergantung pada nilai relatif potensial standar zat-zat yang terlibat dalam reaksi (Bird Tony)

Faraday mempelajari hubungan antara jumlah listrik yang digunakan pada elektrolisis dengan massa produk yang dihasilkan, Hukum Faraday pertama mengenai elektolisis menyatakan bahwa jumlah perubahan kimia yang terjadi pada proses elektrolisis bergantung pada jumlah muatan listrik yang melalui sel elektrolisis tersebut. Hukum Faraday kedua menyatakan bahwa dalam elektrolisis jumlah muatan listrik yang sama akan menghasilkan jumlah ekuivalen yang sama pula tanpa bergantung pada jenis zat yang terlibat dalam reaksi elektrolisis.



Gambar 2.1 Proses Elektrolisis

Selama elektrolisis terjadi transfer massa dan transfer muatan

- Transfer muatan

Transfer muatan adalah peristiwa perpindahan elektron dari elektroda kelarutan atau sebaliknya (Bard, 1980)

- Transfer massa

Apabila kecepatan transfer elektron jauh lebih cepat dari pada pergerakan ion-ionnya untuk sampai pada elektrodanya maka dipastikan bahwa kecepatan reaksi tergantung pada transfer massanya

Transfer massa atau perpindahan materi dapat dibedakan menjadi tiga golongan

- Perpindahan secara migrasi

Materi bermuatan yang dipindahkan ditimbulkan oleh adanya gaya tarik menarik elektrostatis antara anion dan kation, dengan demikian kation akan menuju katoda, sebaliknya anion akan menuju anoda

- Perpindahan secara konveksi

Pemberian panas dan pengadukan dapat memindahkan materi bermuatan dari satu tempat ke tempat lain

- Perpindahan secara difusi

Perpindahan materi bermuatan didasarkan adanya perbedaan gradien, dari yang lebih rapat (pekat) ke daerah yang lebih renggang (encer) atau ion dari larutan ke elektroda karena adanya gradien konsentrasi (Bard, 1980)

2.2 COD (chemical Oxygen Demand)

Beberapa bahan organik tertentu yang terdapat pada air limbah "kebal" terhadap degradasi biologis dan ada beberapa diantaranya yang beracun meskipun pada konsentrasi yang rendah. Bahan yang tidak dapat didegradasi secara biologis tersebut akan didegradasi secara kimiawi melalui proses oksidasi, jumlah oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi tersebut dikenal dengan COD

(chemical Oxygen Demand) (Cheremisinoff and Ellerbusch, 1978)

COD merupakan salah satu parameter indikator pencemar didalam air yang disebabkan oleh limbah organik, keberadaan COD didalam lingkungan sangat ditentukan oleh limbah organik, baik yang berasal dari limbah rumah tangga maupun industri. Secara umum, konsentrasi COD yang tinggi dalam air menunjukkan adanya bahan pencemar organik dalam jumlah banyak.

Kadar COD dalam air limbah berkurang seiring dengan berkurangnya konsentrasi bahan organik yang terdapat dalam air limbah, konsentrasi bahan organik yang rendah tidak selalu dapat direduksi dengan metode pengolahan yang konvensional.

Perairan dengan nilai COD yang tinggi tidak diinginkan bagi kepentingan perikanan dan pertanian, nilai COD pada perairan yang tidak tercemar biasanya kurang dari 20 mg/L, sedangkan pada perairan tercemar dapat lebih dari 200 mg/L dan pada limbah industri dapat mencapai 60.000 mg/L.

Angka COD merupakan ukuran bagi pencemaran air oleh zat-zat organik yang secara alamiah dapat dioksidasi melalui proses mikrobiologis, dan mengakibatkan berkurangnya oksigen terlarut didalam air (Alaerts dan Sumestri, 1984) oleh karena itu konsentrasi COD dalam air harus memenuhi ambang batas yang ditentukan.

2.3 Merkuri (Hg)

Merkuri merupakan elemen alami yang sering mencemari lingkungan, kebanyakan merkuri yang terdapat di alam terdapat dalam bentuk senyawa dengan elemen lain yang jarang dijumpai dalam bentuk elemen terpisah, Komponen merkuri banyak tersebar dikarang-karang, tanah, udara, air dan organisme hidup lain melalui proses fisika, kimia dan biologi yang kompleks.

Sifat-sifat kimia fisika membuat logam tersebut banyak digunakan untuk keperluan kimia dan industri. Beberapa sifat tersebut adalah:

1. Merkuri merupakan satu-satunya logam yang berbentuk cair pada suhu kamar (25°C) dan mempunyai titik beku terendah dibandingkan logam lain, yaitu -39°C
1. Kisaran suhu dimana merkuri terdapat dalam bentuk cair sangat lebar, yaitu 396°C , dan pada kisaran suhu ini merkuri mengembang secara merata
2. Merkuri mempunyai volatilitas yang tinggi dari semua logam
3. Ketahanan listrik merkuri sangat rendah sehingga merupakan konduktor yang terbaik dari semua logam

4. Banyak logam yang dapat larut di dalam merkuri membentuk komponen yang disebut dengan amalgam
5. Merkuri dan komponen-komponennya bersifat racun terhadap semua makhluk hidup.
6. Merkuri dan komponen-komponennya bersifat racun terhadap semua makhluk hidup

Merkuri (Hg) merupakan salah satu jenis logam berat berbahaya dan beracun yang sangat membahayakan bagi kehidupan baik itu manusia maupun makhluk hidup lainnya. Karena efek negatif yang ditimbulkan sebagai akibat terkontaminasi merkuri bisa menyebabkan kematian.

Adapun bentuk merkuri yang sangat berbahaya jika masuk ketubuh manusia yaitu (Achmad,1992)

1. Logam merkuri

Uap merkuri sangat berbahaya karena sangat beracun. Meskipun tekanan uap merkuri kecil dengan cepat uap merkuri meninggalkan permukaan merkuri yang terbuka, Uap merkuri yang terhirup segera masuk kedalam darah, jika sampai ke otak akan merusak jaringan otak.

2. Senyawa merkuri anorganik

Hanya senyawa merkuri yang terlarut yang menyebabkan keracunan, merkuri anorganik cenderung berakumulasi dihati dan ginjal. Dalam jumlah yang sedikit mungkin tidak berbahaya karena dapat keluar bersama urine, namun dalam jumlah yang banyak akan sangat berbahaya.

3. Senyawa Merkuri Organik

Ada dua macam senyawa kimia organik yaitu dialkil seperti dimetil merkuri, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, dan monoalkil seperti $(\text{CH}_3)\text{HgX}$, dengan X adalah halogen dan gugus nitrat, Senyawa ini dapat menumpuk di jaringan otak sehingga merusak otak.

Logam merkuri atau air raksa mempunyai nama kimia *hydragyrum*. Pada sistem periodik unsur-unsur kimia menempati (NA) 80 dan mempunyai bobot atom (BA 200,59) (Palar,1994)

Disamping itu merkuri merupakan logam berat yang berbahaya dan sering mencemari lingkungan, diantara semua unsur logam , merkuri (Hg) menduduki urutan pertama dalam hal sifat racunnya dibandingkan logam berat lainnya, kemudian diikuti oleh logam lain seperti timbal (Pb), Arsenik (As), Kadmium (Cd), Kromium (Cr) dan nikel (Ni)

Pemakaian merkuri (Hg) telah berkembang sangat luas, karena merkuri digunakan dalam bermacam-macam perindustrian dan untuk keperluan-keperluan lainnya, Demikian luasnya pemakaian merkuri juga tidak dilakukan pengolahan tentu saja akan terjadi perusakan lingkungan dan tingkat keracunan yang ditimbulkan oleh merkuri baik secara akut maupun kronis menjadi lebih besar. Di areal pertanian/ pertambangan sebagian merkuri akan larut dalam air, sebagian lagi akan meresap kedalam tanah dan juga ada yang terbawa aliran permukaan (*run Off*) sehingga masuk kedalam aliran perairan seperti sungai-sungai dan lain-lain, Sebagian lagi merkuri akan masuk kedalam sistem metabolisme tanaman, kemudian terakumulasi pada jaringan tanaman itu sendiri.

Air buangan dari suatu laboratorium disinyalir ternyata juga mengandung merkuri, Keadaan ini dimungkinkan karena terdapatnya senyawa merkuri dalam reagen yang banyak dipakai di laboratorium-laboratorium (Palar,1994)

Mekanisme keracunan merkuri didalam tubuh belum diketahui dengan jelas, tetapi beberapa hal mengenai daya racun merkuri dalam jumlah yang cukup dapat diuraikan sebagai berikut:

1. semua komponen merkuri dalam jumlah yang cukup adalah racun bagi tubuh
2. Masing-masing komponen merkuri mempunyai perbedaan karakteristik dalam daya racunnya, distribusi, akumulasi atau pengumpulan dan waktu resistensinya didalam tubuh

3. Transformasi biologi dapat terjadi didalam lingkungan atau didalam tubuh dimana komponen merkuri diubah dari satu bentuk ke bentuk lain
4. Pengaruh merkuri didalam tubuh diduga karena dapat menghambat kemampuan kerja enzim dan mengakibatkan kerusakan sel yang disebabkan kemampuan merkuri untuk terikat dengan grup yang mengandung sulfur didalam molekul yang terdapat didalam enzim dan dinding sel. Keadaan ini mengakibatkan penghambatan aktifitas enzim dan reaksi kimia yang dikatalisasi oleh enzim tersebut
5. Kerusakan tubuh yang disebabkan oleh merkuri biasanya bersifat permanen dan sampai saat ini belum dapat disembuhkan

Merkuri anorganik mempunyai tendensi untuk terakumulasi didalam jaringan hati dan ginjal. Hal ini dapat mengakibatkan kerusakan pada jaringan tersebut, akan tetapi pembuangan keluar tubuh juga lebih cepat melalui sistem urine (Kristianto, 2002)

Dalam penyebaran senyawa merkuri organik dalam organ tubuh, biasanya berbeda-beda tergantung pada jenis organnya namun demikian secara umum membutuhkan waktu sampai empat hari untuk mencapai keseimbangan. Metil merkuri pada umumnya terakumulasi pada sistem jaringan syaraf pusat. Akumulasi paling tinggi ditemukan pada bagian *Cortex* dan *Cerebellum*, yaitu merupakan bagian otak. Lebih lanjut hanya sekitar 10% dari merkuri tersebut ditemukan dalam sel otak

Pada wanita hamil yang terpapar oleh senyawa alkali merkuri dapat menyalurkan senyawa tersebut pada janin yang dikandungnya. Senyawa alkali merkuri tersebut masuk bersama makanan melalui plasenta karena dibawa oleh peredaran darah kejanin, sehingga pada saat lahir bayi menjadi cacat.

Dari penelitian yang pernah dilakukan dapat diketahui bahwa konsentrasi merkuri yang mencapai $20\mu\text{g/l}$ yang terdapat dalam daerah wanita hamil selama satu bulan telah dapat mengakibatkan kerusakan pada otak janin yang dikandungnya.

Sementara itu wanita hamil menyusui yang terpapar oleh senyawa metil merkuri dapat mengakibatkan susu yang dikeluarkannya terkontaminasi oleh metil merkuri. Keadaan ini menjadi salah satu jalur dari proses keracunan merkuri pada bayi-bayi yang disusui (Palar, 1994)

2.4 Potensial Elektroda Logam-logam Penting

Berdasarkan harga E^0 atau lambang dari potensial elektroda, maka dapat disusun suatu deret unsur-unsur, mulai dari unsur yang memiliki E^0 terkecil sampai kepada unsur yang memiliki E^0 terbesar

K-Ba-Ca-Na-Ma-Al-Mn-Zn-Cr-Fe-Cd-Co-Ni-Sn-Pb-(H)-Sb-Bi-Cu-Hg-
Ag-Pt-Au

Deret unsur-unsur diatas disebut deret potensial logam atau dikenal juga sebagai deret Volta. Elektroda dipakai sebagai standard dalam menentukan harga E^0 . Hidrogen ditempatkan dalam tanda kurung, sebab ia bukan logam

Dengan memakai deret volta, kita memperoleh beberapa kesimpulan sebagai berikut

1. Logam-logam yang berada disebelah kiri H memiliki E^0 negatif, Logam-logam yang berada disebelah kanan H memiliki E^0 positif
2. Makin kekanan letak suatu logam dalam deret volta, harga E^0 makin besar, hal ini berarti bahwa logam-logam sebelah kanan mudah mengalami reduksi serta sukar mengalami oksidasi
3. Makin kekiri letak suatu unsur dalam deret volta, harga E^0 makin kecil. Hal ini berarti bahwa logam-logam disebelah kiri sukar mengalami reduksi serta mudah mengalami reduksi
4. Oleh karena unsur-unsur logam cenderung melepaskan elektron (mengalami oksidasi), maka logam-logam disebelah kiri merupakan logam-logam yang aktif (mudah melepaskan elektron), sedangkan logam-logam sebelah kanan merupakan "logam-logam" (sangat sukar melepaskan elektron). Emas terletak diujung paling kanan, sebab emas paling sukar teroksidasi.
5. Makin kekanan, sifat reduktor makin lemah (sukar teroksidasi), makin kekiri, sifat reduktor makin kuat (mudah teroksidasi), itulah sebabnya,

unsur-unsur dalam deret volta hanya mampu mereduksi unsur-unsur dikanannya, tapi tidak mampu mereduksi unsur-unsur dikirinya

2.5 Arus Listrik

Dalam proses elektrolisis arus yang digunakan yaitu arus searah yang berfungsi sebagai sumber listrik yang dapat memberikan arus listrik secara konstan terhadap waktu. Sehingga disebut searah karena medianya selalu sama meskipun besarnya berubah-ubah (Johanes, 1978)

Dalam hal ini arus didefinisikan sebagai jumlah perpindahan rata-rata dari muatan positif yang melewati persatuan waktu

$$I = \frac{Q}{t}$$

Satuan MKS dari arus adalah 1 *Coulomb* per detik, disebut amper. Banyak zat yang dihasilkan dari reaksi elektrolisis sebanding dengan banyaknya arus listrik yang dialirkan ke dalam larutan. Hal ini dapat digambarkan dengan hukum faraday I :

$$W = \frac{e.i.t}{F}$$

W = massa zat yang dihasilkan

A_r

$E = \text{bobot ekivalen} = \frac{A_r}{n}$

n

$i = \text{arus dalam ampere}$

$t = \text{waktu dalam satuan detik}$

$F = \text{tetapan faraday dimana } 1 \text{ faraday} = 96500 \text{ Coulomb}$

$i.t = \text{arus dalam satuan Coulomb}$

$\frac{i.t}{F}$

$\frac{i.t}{F} = \text{arus dalam satuan faraday}$

$\frac{W}{e}$

$\frac{W}{e} = \text{grek (gram ekivalen)}$

e

Greka adalah mol elektron dari suatu reaksi, yang sama dengan perubahan bilangan oksidasi 1 mol zat. Maka dari rumus di atas diperoleh :

Jumlah faraday = grek = mol elektron

= perubahan bilangan oksidasi 1 mol zat

Dalam penentuan massa zat yang dihasilkan dalam reaksi elektrolisis, biasanya data yang diketahui adalah A_r bukan $e = \frac{A_r}{n}$ sehingga rumus faraday I menjadi

Ar.i.t

W = -----

n.F

N = valensi atau banyaknya mol elektron untuk setiap mol zat

2.6 Waktu Kontak

Waktu kontak adalah faktor yang sangat berpengaruh dalam proses elektrolisis, Makin lama waktu kontak penempelan ion-ion COD dan logam Hg pada elektroda semakin banyak, sehingga COD dan logam Hg dapat diturunkan, sehingga disimpulkan bahwa, waktu yang diperlukan oleh suatu tahap pengolahan agar tujuan pengolahan dapat dicapai secara optimal (Sugiharto,1987)

2.7 Landasan Teori

Pada proses elektrolisis bisa digunakan sebagai dasar untuk mendesain alat untuk menurunkan kadar COD dan Hg pada limbah cair, karena proses pengolahan ini dapat mereduksi logam dan bahan organik dengan menggunakan 2 elektroda yang disusun berjajar vertikal untuk menangkap ion logam dari limbah cair, pada proses elektrolisis terjadi reaksi kimia jika dialiri arus listrik searah yaitu reaksi oksidasi dan reduksi pada elektrodanya, Ion-ion dalam larutan elektrolit ditarik oleh elektroda dengan muatan yang berlawanan, penurunan kadar COD terjadi pada anoda dimana dianoda terjadi

reaksi oksidasi, dimana senyawa organik akan teroksidasi membentuk gas CO_2 sedangkan ion H^+ yang terbentuk akan menuju katoda membentuk gas H_2 , sedangkan penurunan kadar Hg terjadi di katoda dimana di katoda terjadi reaksi reduksi.

Dalam hal ini, limbah cair yang akan diolah secara elektrolisis pada penelitian ini adalah limbah laboratorium terpadu dan limbah laboratorium kualitas lingkungan, Universitas Islam Indonesia, yang mengandung COD dan Hg

2.8 Hipotesis

Berdasarkan perumusan masalah, tujuan penelitian dan landasan teori diatas dapat dikemukakan hipotesis sebagai berikut:

1. Variasi waktu kontak dan kuat arus berpengaruh terhadap tingkat penurunan kadar COD dan Hg dalam proses elektrolisis, Semakin lama waktu kontak dan semakin besar kuat arus, penurunan kadar COD dan Hg semakin besar
2. Variasi waktu kontak dan Arus listrik berpengaruh terhadap efisiensi penurunan COD dan Hg