

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Elektrodeposit logam-logam pelapis seperti krom (Cr), tembaga (Cu), nikel (Ni) dan lainnya banyak digunakan di industri dalam hal perbaikan kinerja. Industri pelapisan logam akan menghasilkan limbah yang mengandung logam berat seperti logam krom (Cr), tembaga (Cu), nikel (Ni) yang apabila tidak dikelola dengan baik dapat mengakibatkan pencemaran lingkungan. Tingginya kadar logam berat dalam air dapat menjadi bahan beracun yang dapat merusak organisme akuatik (Pratiwi, 2020). Pelapisan logam-logam di atas umumnya dilakukan dalam bak elektroplating. Pengambilan kembali logam-logam tersebut dari sisa larutan bak elektroplating perlu dilakukan untuk mengurangi efek buruk terhadap lingkungan.

Pembuangan limbah industri pelapisan logam tanpa pengolahan terlebih dahulu akan berdampak negatif terhadap komponen-komponen lingkungan sehingga menurunkan kualitasnya. Menurut Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 18 tahun 1999 tentang Pengelolaan Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun, limbah logam berat yang dibuang ke lingkungan tidak boleh melebihi ambang batas yang ditetapkan. Pengendapan merupakan salah satu metode pengolahan limbah yang banyak digunakan untuk memisahkan logam berat dari limbah cair. Namun, sering kali logam berat tersebut sulit diendapkan sehingga harus direduksi terlebih dahulu untuk mencapai efisiensi yang tinggi.

Penelitian mengenai reduksi logam berat pada limbah industri pelapisan logam dan proses pengendapan melalui proses elektrolisis perlu dipelajari oleh mahasiswa Teknik Kimia. Kajian kinetika proses reduksi dan pengendapan logam-logam berat juga perlu dipelajari sehingga diketahui kinerja proses beserta cara peningkatan kerjanya. Agar reduksi dan pengendapan berjalan sempurna, diperlukan konsentrasi larutan reduktor berlebih.

1.2 Tujuan Praktikum

1. Mengkaji pengaruh waktu kontak terhadap kinerja reaksi elektroplating.
2. Mengkaji pengaruh kuat arus terhadap kinerja reaksi elektroplating.
3. Mengkaji pengaruh konsentrasi terhadap kinerja reaksi elektroplating.

4. Mengkaji pengaruh konsentrasi terhadap konstanta laju reaksi elektroplating.

1.3 Manfaat Praktikum

1. Mahasiswa dapat mengetahui proses reduksi dan pengendapan Cu^{2+} yang terkandung dalam larutan CuSO_4 secara elektrokimia atau elektrolisis.
2. Mahasiswa dapat mengetahui kinetika reaksi reduksi dan pengendapan Cu^{2+} dalam larutan CuSO_4 secara elektrokimia.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Konsep Dasar Reaksi Elektrokimia

Studi hubungan antara reaksi kimia dan aliran listrik dengan menerapkan prinsip reaksi redoks disebut elektrokimia. Sel di mana terjadi reaksi redoks spontan yang mengakibatkan perubahan energi kimia menjadi energi listrik disebut dengan sel volta atau sel galvani. Sedangkan sel di mana reaksi redoks nonspontan terjadi dengan mengalirkan arus listrik melalui sistem kimia disebut dengan sel elektrolisis (Suryani dan Sukarmin, 2012). Perubahan yang terjadi dalam suatu sistem kimia karena reaksi elektrolisis dan reaksi redoks dibahas dalam reaksi elektrokimia.

Reaksi elektrokimia sangat penting dalam mempelajari ilmu kimia dan aktivitas sehari-hari. Melalui reaksi elektrokimia dapat diperoleh informasi mengenai perubahan energi kimia sehingga membantu menganalisis sistem-sistem kimia. Sampai saat ini, elektrokimia masih berperan penting dalam industri maupun rumah tangga. Pengaruh reaksi elektrokimia pada masyarakat modern hampir ditemukan dimana-mana. Pada bidang analisis kimia, elektrokimia diterapkan pada proses elektroanalisis, elektrosintesis, elektrokoagulasi, elektrodialisis, elektrowinning, elektrorefining, dan elektroplating. Produk kimia seperti Al, Cl₂ dan NaOH juga dihasilkan melalui proses elektrokimia elektrolisis. Selain itu, semua sumber energi listrik kecil (baterai) diperoleh dari reaksi elektrokimia reduksi-oksidasi.

Sebelum memahami sistem elektrokimia, perlu diketahui pula proses terjadinya hantaran listrik. Proses hantaran listrik berbeda antara logam dan sistem kimia. Logam adalah konduktor yang mampu menggerakkan muatan listriknya (elektron) berpindah dari satu tempat ke tempat lain jika suatu elektron ditambahkan atau dikurangi pada salah satu ujungnya. Hantaran listrik karena perpindahan elektron disebut hantaran logam. Leburan senyawa ion dan larutan yang disebut elektrolit juga dapat menghantarkan listrik, walaupun di dalam sistem ini tidak terdapat elektron bebas yang mudah bergerak. Oleh karena itu, perlu dipelajari bagaimana sistem ini dapat menghasilkan listrik dengan cara menguji fenomena pada larutan dan elektrode dalam susunan alat elektrolisis.

Bila ada aliran listrik dari baterai (sumber arus DC) maka :

- 1) Katode mendapat muatan listrik e^- (-).
- 2) Karena kelebihan muatan listrik e^- (-) maka katode menarik ion (+) dari larutan.
- 3) Pada saat yang sama, anode kekurangan elektron sehingga menarik ion negatif (-) dari larutan.
- 4) Karena adanya hantaran listrik maka terjadi reaksi kimia (reaksi redoks) pada elektrode.
- 5) Pada anode, ion (-) di sekitarnya melepaskan e^- sehingga terjadi oksidasi menjadi logam. Setiap terjadi oksidasi maka ion (-) ini diganti oleh ion (-) lain di sekitarnya sehingga terjadi aliran ion-ion (-) dari larutan ke anode.
- 6) Elektron-elektron yang dilepaskan dari ion-ion (-) mengalir ke sumber arus DC kemudian diteruskan ke katode dimana terdapat ion-ion (+) yang kemudian mengalami reduksi.
- 7) Akibat reduksi ini, ion (+) lain yang terdapat di sekitar menggantikannya sehingga terjadi aliran ion (+) dari larutan ke elektrode (+).

Jadi, jika terjadi reaksi redoks maka elektron bergerak melalui kabel circuit (arus DC) dan ion bergerak di dalam cairan. Aliran ion dalam cairan disebut hantaran elektrolit. Pada hantaran elektrolit, ketidakstabilan yang terjadi karena migrasi ion dan perbedaan jumlah antara ion (+) dan ion (-) mengakibatkan cairan cenderung mempertahankan muatan listrik yang netral melalui aliran ion.

Reaksi kimia pada elektrode selama ada hantaran elektrolitik disebut reaksi elektrolisis. Tempat terjadinya reaksi elektrolisis disebut sel elektrolisis atau sel elektrolitik. Salah satu penggunaan elektrolisis adalah refining (memurnikan) atau pemurnian logam Cu. Setelah dipisahkan dari bijihnya, kemurnian logam Cu 99% dengan pengotor utama Fe, Zn, Ag, Au dan Pb. Pada proses *refining*, Cu yang belum murni digunakan sebagai anode pada sel elektrolitik CuSO_4 sedangkan katodenya berbahan Cu kemurnian tinggi. Proses elektrolisis dilakukan dengan pengaturan tegangan dimana hanya Cu dan logam yang lebih aktif, seperti Fe dan Zn yang teroksidasi. Logam Ag, Au, dan Pt tidak larut tetapi jatuh dan mengendap pada dasar sel elektrolisis. Pada katode hanya Cu^{2+} yang tereduksi sehingga terbentuk deposit Cu. Hasil keseluruhan dari proses sel elektrolisis ini adalah :

- 1) Cu dipindahkan dari anode ke katode.
- 2) Pengotor Fe dan Zn tetap dalam larutan sebagai Fe^{2+} dan Zn^{2+} .
- 3) Logam lain seperti Ag, Au, dan Pt mengendap di dasar sel.

Bila Ag, Au, dan Pt diambil kemudian dijual maka hasilnya dapat membayar biaya listrik yang diperlukan selama elektrolisis. Logam Cu yang diperoleh dengan proses ini mempunyai kemurnian 99,96%.

Jika pada pembuatan Cu murni, katode diganti dengan Fe, maka akan tetap terbentuk endapan Cu pada katode Fe. Proses pelapisan katode dengan logam lain dengan elektrolisis disebut elektroplating. Proses ini banyak digunakan secara komersial pada pelapisan bumper mobil dengan Cr dengan tujuan mencegah korosi dan meningkatkan estetika.

Reaksi redoks merupakan gabungan reaksi kimia yang terjadi pada sel elektrokimia. Reaksi oksidasi adalah suatu perubahan kimia di mana suatu zat melepas elektron. Reaksi reduksi adalah suatu perubahan kimia di mana suatu zat menangkap elektron. Pada sel elektrokimia, oksidasi terjadi di anode, sedangkan reduksi terjadi di katode. Pada reaksi redoks, zat yang mengoksidasi disebut oksidator, sedangkan zat yang mereduksi zat lain disebut reduktor. Suatu reaksi reduksi dapat menimbulkan potensial listrik tertentu yang disebut potensial elektrode (E). Semakin mudah suatu unsur mengalami reduksi, maka makin besar potensial elektrodanya (Kurniasari dkk., 2019). Harga potensial elektrode yang sebenarnya dalam suatu reaksi reduksi tidak dapat dihitung sebab tidak ada reaksi reduksi yang berlangsung tanpa diikuti reaksi oksidasi. Oleh karena itu, harga potensial elektrode yang dipakai adalah harga potensial standar, lebih tepatnya disebut potensial reduksi standar atau potensial elektrode standar (E_0). Elektrode yang digunakan sebagai standar penentuan harga potensial elektrode adalah elektrode hidrogen. Cara memperolehnya dengan mengalirkan gas hidrogen murni pada elektrode platina (Pt) yang bersentuhan dengan asam (ion H^+) sehingga terjadi keseimbangan sebagai berikut:



Harga potensial elektrode dari reaksi ini ditetapkan 0 volt. Kemudian harga potensial elektrode standar dari semua reaksi reduksi adalah harga yang dibandingkan terhadap potensial elektrode standar hidrogen.

Berdasarkan harga E_0 maka dapat disusun suatu deret unsur mulai dari harga E_0 terkecil sampai terbesar yang disebut “deret volta” sebagai berikut :

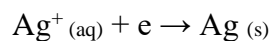
Li – K – Ba – Ca – Na – Mg – Al – Mn – Zn – Cr – Fe – Cd – Co – Ni – Sn – Pb – H – Cu – Hg – Ag – Pt – Au

Sifat-sifat dari deret volta adalah :

- 1) Logam di sebelah kanan H memiliki harga E_0 positif sedangkan logam di sebelah kiri H mempunyai harga E_0 negatif.
- 2) Makin ke kanan letak suatu logam pada deret volta, maka harga E_0 logam makin besar. Hal ini berarti bahwa logam-logam di sebelah kanan H mudah mengalami reduksi atau sulit teroksidasi. Logam ini disebut logam pasif atau logam mulia.
- 3) Makin ke kiri, harga E_0 dari logam semakin kecil yang berarti logam tersebut sulit tereduksi dan mudah teroksidasi. Logam ini disebut logam aktif.

2.2 Aspek Kuantitatif Reaksi Elektrokimia atau Elektrolisis

Michael Faraday telah menjelaskan adanya hubungan kuantitatif antara jumlah perubahan kimia pada reaksi elektrokimia dengan jumlah arus. Jumlah perubahan kimia sebanding dengan jumlah mol elektron yang digunakan pada reaksi oksidasi-reduksi. Contoh reaksi pada katode :



Bila katode menyuplai 1 mol elektron maka dihasilkan 1 mol endapan Ag. Pada sistem SI, 1 mol e setara dengan 96.494 Coulomb (C) dan biasanya dianggap 96.500 C. Coulomb adalah jumlah muatan listrik yang melawati satu titik circuit listrik bila arus 1 Ampere (A) mengalir selama 1 detik (S) yang dinyatakan sebagai berikut :

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ S}$$

Dengan mengukur kuat arus (I) dan lamanya arus (t) dapat ditentukan jumlah muatan Coulomb (Q) dan dari jumlah muatan Coulomb dapat ditentukan jumlah mol elektron sehingga dapat diketahui jumlah mol zatnya. Dalam Hukum elektrolisis, Michael Faraday menemukan :

- 1) Jumlah bahan yang terdekomposisi saat elektrolisis berbanding lurus dengan kuat arus (I) dan waktu (t) dalam larutan elektrolit.
- 2) Jumlah perubahan kimia oleh satuan arus listrik sebanding dengan banyaknya arus yang mengalir (I).

Pernyataan tersebut dirumuskan sebagai :

$$W = \frac{e \cdot I \cdot t}{96500}$$

Dengan :

W : Massa endapan pelapis (g)

I : Kuat arus listrik (A)

t : Waktu (detik)

e : Berat ekuivalen kimia (massa atom dibagi dengan valensinya)

Dari rumus tersebut, volume endapan diperoleh dengan perhitungan :

$$\text{Volume (cm}^3\text{)} = \frac{\text{massa endapan (g)}}{\text{densitas (g/cm}^3\text{)}} = \frac{W}{\rho}$$

Dengan :

W : massa endapan (g)

ρ : kerapatan logam pelapis (g/cm³)

Sehingga untuk mendapatkan nilai ketebalan :

$$\text{Ketebalan (cm)} = \frac{\text{Volume (cm}^3\text{)}}{\text{luas permukaan (cm}^2\text{)}}$$

Hukum Faraday dapat menjelaskan pengaruh penambahan waktu pada proses elektroplating. Semakin lama waktu yang digunakan, maka lapisan logam yang dihasilkan juga semakin besar. Ketebalan lapisan logam juga dipengaruhi oleh berat ekuivalen kimia sebuah unsur kimia yang digunakan sebagai anode. Dalam persamaan juga dapat diketahui bahwa semakin besar jumlah deposit lapisan logam (jumlah berat endapan) maka semakin besar pula ketebalan dari lapisan. Sehingga dapat disimpulkan bahwa waktu yang digunakan pada proses pelapisan dan variasi anode mempengaruhi jumlah deposit lapisan dan juga ketebalan lapisan yang terbentuk.

2.3 Kinetika Reaksi Elektrokimia dan Elektrolisis

Kinetika reaksi mempelajari laju reaksi kimia secara kuantitatif beserta faktor-faktor yang mempengaruhinya. Laju reaksi kimia adalah jumlah mol reaktan per satuan volume yang bereaksi dalam satuan waktu tertentu. Bila dibuat sebuah kurva penurunan konsentrasi reaktan sebagai fungsi waktu, maka *slope* kurva pada setiap titik selalu negatif karena konsentrasi reaktan yang selalu menurun. Jadi, laju reaksi pada setiap titik sepanjang kurva = $-\frac{dC}{dt}$. Apabila laju reaksi dituliskan sebagai laju pembentukan produk, maka laju reaksi akan bernilai positif. Jika konsentrasi produk setelah reaksi berlangsung t detik adalah x mol dm⁻³, maka laju reaksinya $+\frac{dX}{dt}$. Laju reaksi pada setiap waktu sebanding dengan konsentrasi (C) yang tersisa pada setiap waktu. Secara matematis dapat dituliskan:

$$-\frac{dC}{dt} = k.C$$

Dengan :

$\frac{dC}{dt}$: *Differential rate expression*

k : Konstanta/tetapan laju reaksi

Persamaan laju reaksi yang lebih umum ialah :

$$v = k[A]^x[B]^y[C]^z$$

dengan orde reaksi total = $x + y + z + \dots$

$$\text{Laju reaksi} = \frac{\text{perubahan konsentrasi}}{\text{waktu yang diperlukan untuk perubahan}} = \pm \frac{\Delta X}{\Delta t}$$

Tanda negatif digunakan jika X adalah pereaksi dan tanda positif digunakan jika X adalah produk reaksi. Laju suatu reaksi kimia pada umumnya bertambah jika konsentrasi salah satu pereaksi dinaikkan. Hubungan laju reaksi dan konsentrasi dapat diperoleh dari data eksperimen. Untuk reaksi $A + B \rightarrow \text{produk}$, dapat diperoleh bahwa laju reaksi berbanding lurus dengan $[A]^x$ dan $[B]^y$.

$$\text{Laju reaksi} = k[A]^x[B]^y$$

x dan y merupakan bilangan bulat yang menyatakan orde ke x terhadap A dan orde ke y terhadap B, sedangkan $(x + y)$ adalah orde reaksi keseluruhan. Hukum laju reaksi diperoleh secara eksperimen dan tidak bergantung pada persamaan stoikiometri. Orde reaksi adalah jumlah pangkat konsentrasi dalam bentuk diferensial. Secara teoretis, orde reaksi merupakan bilangan bulat kecil, namun dalam beberapa hal pecahan atau nol. Pada umumnya, orde reaksi suatu zat tertentu tidak sama dengan koefisien dalam persamaan stoikiometri reaksi (Erawati & Marfiana, 2020).

- Reaksi Orde Nol

Suatu reaksi disebut orde ke nol terhadap suatu pereaksi jika laju reaksi tidak dipengaruhi oleh konsentrasi pereaksi tersebut. Jika $[A]$ adalah konsentrasi dan $[A]_0$ adalah konsentrasi pada saat $t = 0$, maka

$$\frac{-d[A]}{dt} = k$$

Kemudian diintegrasikan menjadi :

$$[A]_0 - [A] = k.t$$

- Reaksi Orde Satu

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]$$

Hasil integral untuk memperoleh hubungan antara konsentrasi pereaksi terhadap waktu:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k \cdot t$$

- Reaksi Orde Dua

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$$

Hasil integral untuk memperoleh hubungan antara konsentrasi pereaksi terhadap waktu:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t$$

- Reaksi Orde Tiga

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^3$$

Hasil integral untuk memperoleh hubungan antara konsentrasi pereaksi terhadap waktu:

$$\left(\frac{1}{[A]} \right)^2 - \left(\frac{1}{[A]_0} \right)^2 = k \cdot t$$

BAB III

METODE PRAKTIKUM

3.1 Bahan dan Alat yang Digunakan

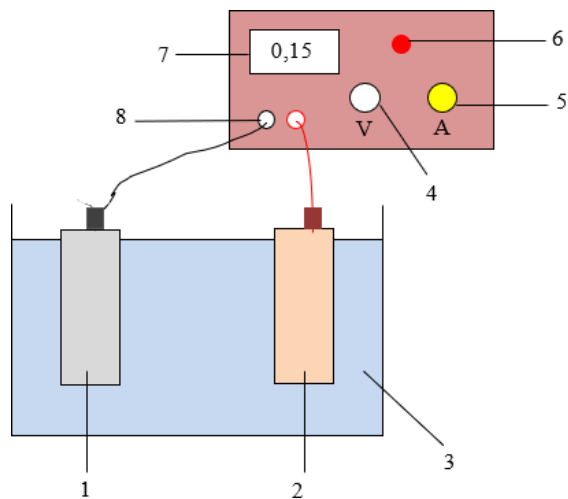
3.1.1 Bahan

1. CuSO_4
2. Aquadest

3.1.2 Alat

1. DC *power supply*
2. Bak elektroplating
3. Lempengan seng (Zn)
4. Lempengan tembaga (Cu)
5. Penjepit buaya
6. Gelas arloji
7. Timbangan digital
8. Beaker glass 2000 mL
9. Beaker glass 250 mL
10. Corong
11. Pengaduk kaca
12. Labu ukur 500 mL
13. Amplas

3.2 Gambar Rangkaian Alat



Gambar 3.1 Rangkaian alat proses elektroplating

Keterangan:

- (1) Katode
- (2) Anode

- (3)Bak elektroplating dan larutan
- (4)Pengatur voltase
- (5)Pengatur ampere
- (6)Penanda arus maksimum
- (7)*Display* kuat arus
- (8)Kabel sumber arus.

3.3 Prosedur Praktikum

1. Mencari waktu kontak optimum

Larutan limbah atau larutan sintesis yang ada pada bak elektroplating diambil setiap 5 menit selama 20 menit. Variabel lain yang digunakan yaitu kuat arus pada ... A, konsentrasi ... g/l. Sampel yang diperoleh dianalisa dan dihitung efisiensi penurunan kadar tembaga kemudian sampel yang menghasilkan efisiensi tertinggi merupakan waktu kontak optimum. Untuk proses selanjutnya waktu kontak ini yang digunakan.

2. Mencari kuat arus optimum

Larutan dimasukkan ke dalam saluran input dengan konsentrasi yang tetap dan pada waktu kontak optimum, tetapi kuat arus yang digunakan berbeda yaitu masing-masing ... A; ... A; ... A. Hasil elektroplating dianalisa, sampel yang menghasilkan efisiensi tertinggi merupakan kuat arus yang optimum dan digunakan pada proses selanjutnya.

3. Mencari konsentrasi optimum

Larutan yang dimasukkan dengan konsentrasi yang berbeda yaitu ... g/l; ... g/l; ... g/l, tetapi waktu kontak dan kuat arus yang digunakan yang pada kondisi optimum. Hasil ketiga sampel dianalisa dan dihitung efisiensi penurunan kadar tembaga, sampel yang menghasilkan efisiensi yang paling tinggi merupakan konsentrasi optimum.

$$\text{efisiensi} = \frac{\text{berat sesungguhnya}}{\text{berat teoritis}} \times 100\%$$

$$\text{berat sesungguhnya} = W_n - W_0$$

$$\text{berat teoritis} = \frac{B. I. t}{E. 96500}$$

dengan :

I = arus (ampere)

B = berat atom Cu

t = waktu (detik)

E = valensi

DAFTAR PUSTAKA

- Etching on the Metal* diakses dari :
<http://platingcom.blogspot.co.id/2010/07/etching-on-metal.html>
- Erawati, E., & Marfiana, K. (2020). Kinetika Reaksi Reduksi Ion Logam Tembaga pada Limbah Industri Elektroplating dengan Proses Elektrokoagulasi. *Eksergi*, 17(2), 93 – 98.
- Fogler, H. S. (2006). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. (4th ed.). Prentice Hall PTR.
- Indarti, R. (2010). Uji Kinetika Pengurangan Kadar Nikel dari Buangan Elektroplating Nikel dengan Metode Elektrolisis.
- Kurniasari, D., Simpono N. I., & Haqiqi, A. K. (2019). Integrasi Nilai-Nilai Keislaman Pada Reaksi Redoks dan Elektrokimia Terhadap Rahasia Kekuatan Benteng Besi Iskandar Zulkarnain. *Walisongo Journal of Chemistry*, 2(1), 26 – 39.
- Silberberg, M. S., & Duran, R. (2006). *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change* (4th ed.) The McGraw-Hill Companies, Inc.
- Pratiwi, D. Y. (2020). Dampak Pencemaran Logam Berat Terhadap Sumber Daya Perikanan dan Kesehatan Manusia. *Jurnal Akuatek*, 1(1), 59 – 65.
- Schlesinger, M., & Paunovic, M. (2011). *Modern Electroplating*. (5th ed.). John Wiley and Sons.
- Suryani, W., & Sukarmin. (2012). Pengembangan E-Book Interaktif Pada Materi Pokok Elektrokimia Kelas XII SMA. *Unesa Journal of Chemical Education*, 1(2), 54 – 62.