

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II. 1. Metoda Elektrolisis

Elektrolisis adalah bagian dari ilmu Elektrokimia. Elektrokimia adalah ilmu kimia yang mempelajari hubungan antara reaksi kimia dan energi yang menyertainya (arus listrik). Ada 2 macam elektrokimia, yaitu: Sel Galvani dan Sel Elektrolisis. Sel galvani adalah sel yang menghasilkan arus listrik akibat dari reaksi kimia yang terjadi (baterey, sel accu dan sel bahan bakar (*fuel cell*)). Sedangkan Sel elektrolisis adalah adanya reaksi kimia yang diakibatkan adanya arus listrik (electroplating/elektrodeposisi,elektrodekomposisi,elektrodegradasi, elektrosorpsi, elektrokatalis, elektrosintesis dan elektrofotokatalis). Reaksi kimia yang terjadi adalah reaksi reduksi-oksidasi. Dengan demikian reaksi yang terjadi pada Sel Galvani dan Sel Elektrolisis, adalah reaksi reduksi-oksidasi. Kedua macam/cabang elektrokimia tersebut (Sel Galvani dan Sel Elektrolisis) saat sangat berkembang, sesuai dengan kebutuhan manusia (Bagotsky, 2005).

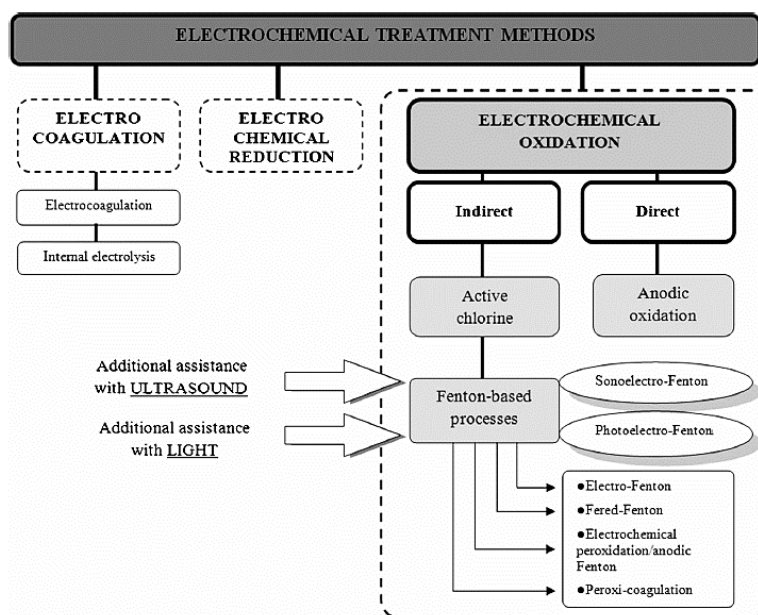
Metode elektrolisis sering digunakan untuk menghilangkan dan menyisahkan logam berat. Adapun prinsipnya adalah kation dari logam tersebut akan diendapkan dalam bentuk unsurnya pada elektroda padat ketika potensial atau listrik diterapkan pada elektroda (Koelmel *dkk.*, 2016). Pengendapan unsur logamnya dapat terjadi, karena adanya reaksi reduksi dari kation logam dalam bilangan oksidasi yang berbeda menjadi bilangan oksidasi nol (bilangan unsur logam) pada katoda ketika ada aliran elektron melalui rangkaian dari anoda (Nancharaiah *dkk.*, 2015). Secara keseluruhan, ada berbagai jenis metode

elektrokimia, dan EC (*electrocoagulation*) adalah salah satunya. Ada tiga kelompok dasar yaitu: elektrokoagulasi, reduksi elektrokimia, dan oksidasi elektrokimia (Ganzenko *dkk.*, 2014).

Elektrolisis adalah suatu proses elektrokimia yang membutuhkan energi dari luar. Elektrolisis dalam perkembangannya acap kali digunakan untuk berbagai macam kebutuhan hidup manusia seperti untuk melapisi logam (elektroplating), untuk mengendapkan bahan (elektrodeposisi), untuk mendekomposisi senyawa organik (elektrodekomposisi), untuk mendegradasi senyawa organik (elektrodegradasi), untuk mengendapkan senyawa organik (elektrokoagulasi), untuk mengadsorpsi senyawa organik (elektrosorpsi), untuk memecah struktur senyawa organik menjadi yang lebih sederhana seperti H₂O dan CO₂ (elektrokatalis) (Bagotsky, 2005).

Menurut Ganzenko *dkk.* (2014) ada tiga kelompok dasar dalam elektrokimia yaitu: elektrokoagulasi, reduksi elektrokimia, dan oksidasi elektrokimia. Jika dipaparkan secara gambar dapat dilihat pada Gambar 2.1)

SEKOLAH PASCASARJANA



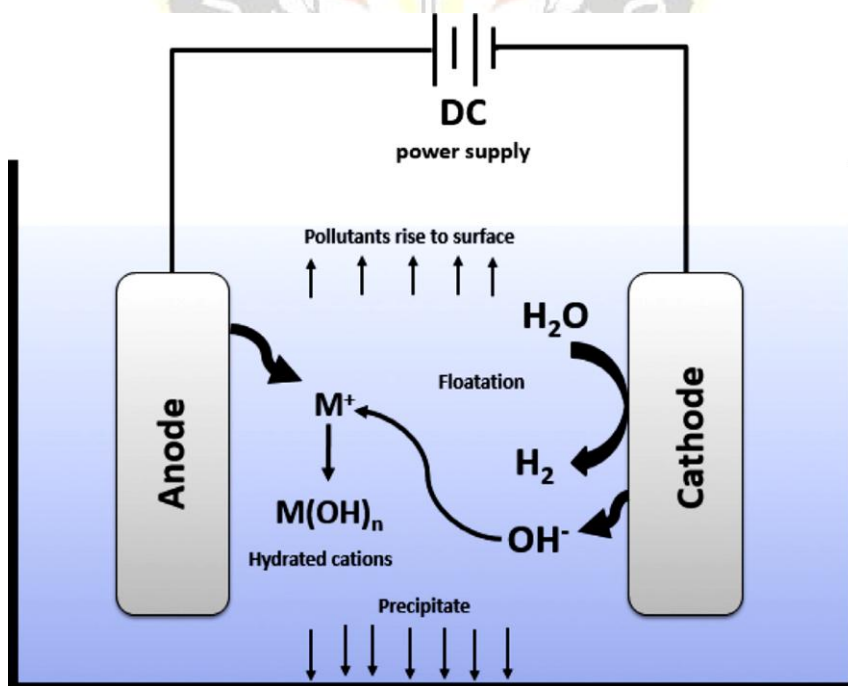
Gambar 2.1. Klasifikasi umum metode elektrokimia (Ganzenko *dkk.*, 2014)

II. 2. Elektrokoagulasi

Elektrokoagulasi adalah suatu proses elektrokimia yang membutuhkan energi dari luar, digunakan untuk berbagai macam kebutuhan hidup manusia seperti penyisihan bahan organik yang terlarut pada air limbah. Elektrokoagulasi merupakan metode pengolahan air secara elektrokimia di mana pada anoda terjadi pelepasan koagulan aktif berupa ion logam (biasanya aluminium atau besi) ke dalam larutan, sedangkan pada katoda terjadi reaksi elektrolisis berupa pelepasan gas hidrogen. Elektrokoagulasi adalah proses pengendapan polutan, pengotor, dan kontaminan yang ada dalam larutan akibat adanya proses reduksi dan oksidasi, yang disertai oleh adanya arus listrik (Kuokkanen dan Kuokkanen, 2013, Najee *dkk.*, 2017). Hal tersebut telah dibuktikan beberapa proses elektrokoagulasi yang disertai dengan proses elektrokolorisasi dan proses elektrokompresi yang sangat efektif untuk menghilangkan kontaminan di dalam air. Rangkaian proses

elektrolisis yang diperoleh cukup variatif, namun cukup efektif (80,98-94,87 %) (Dai *dkk.*, 2016, Naje *dkk.*, 2017).

Secara ringkas, jika ada suatu bahan/polutan organik dikenakan proses elektrokoagulasi, dengan sendirinya bahan organik tersebut pasti mengalami penyisihan (karena terjadi reduksi, degradasi menjadi bahan yang lebih sederhana maupun pengendapan) dan cenderung sudah berkurang toksisitasnya, sedangkan logam tertentu yang berfungsi sebagai anoda, akan mengalami oksidasi (Bagotsky, 2005, Moussa *dkk.*, 2017). Adapun rangkaian alat yang diperlukan dalam proses elektrokoagulasi/elektrodekomposisi/elektrosorpsi tersebut, dapat dipaparkan seperti pada Gambar 2.2 sebagai berikut:



Gambar 2.2. Alat Elektrokoagulasi (Moussa *dkk.*, 2017)

Prinsip dasar dari elektrokoagulasi adalah reaksi reduksi dan oksidasi (redoks). Dalam suatu sel elektrokoagulasi peristiwa oksidasi terjadi di anoda, sedangkan reduksi terjadi di katoda. Dalam reaksi elektrokoagulasi selain

elektroda juga melibatkan air yang diolah yang berfungsi sebagai elektrolit. Apabila dalam system larutan elektrolit ditempatkan dua elektroda dan dialiri arus listrik searah (yang terhubung ke catu daya eksternal) maka akan terjadi peristiwa elektrokimia yaitu gejala dekomposisi elektrolit, di mana ion positif (kation) bergerak ke katoda dan menerima elektron yang di reduksi dan ion negatif (anion) bergerak ke anoda dan menyerahkan elektron yang dioksidasi. Untuk proses elektrokoagulasi digunakan elektroda yang bias mengalami dekomposisi. Dalam penelitian kami menggunakan anoda dari aluminium (Al), besi (Fe) dan seng (Zn) karena ketiga logam ini mempunyai sifat sebagai koagulan yang baik (Kuokkanen dan Kuokkanen, 2013, Sen *dkk.*, 2019).

Dalam proses Elektrokoagulasi, pelarutan logam anodik menghasilkan koagulan in situ bersama dengan ion hidroksil dan gas hidrogen di katoda. Ini koagulan in situ menyebabkan pembentukan gumpalan dalam jenis logam (Al atau Fe) hidroksida baik bentuk mono hidroksida atau poli hidroksida. Adapun gas hidrogen yang dihasilkan di katoda membawa gumpalan pengotor di permukaan air dengan memberikan daya apung lebih lanjut. Adapun rangkuman tentang manfaat dan kelemahan proses Elektrokoagulasi dapat diringkas di bawah ini (Syam Babu *dkk.*, 2020).

Keuntungan Proses Elektrokoagulasi

1. Elektrokoagulasi melibatkan peralatan sederhana dan mudah digunakan.
2. Elektrokoagulasi membutuhkan biaya investasi, perawatan, energi, dan perawatan yang rendah.

3. Elektrokoagulasi air limbah yang diolah menghasilkan air yang menyenangkan, tidak berbau, jernih dan tidak berwarna.
4. Elektrokoagulasi adalah proses produksi lumpur rendah. Sludge yang dihasilkan Elektrokoagulasi terutama terdiri dari logam oksida/hidroksida.
5. Tidak ada bahan kimia tambahan yang diperlukan dalam proses Elektrokoagulasi.
6. Flok- flok yang dibentuk oleh Elektrokoagulasi mirip dengan flok pengendapan kimia. Elektrokoagulasi memiliki ukuran yang jauh lebih besar, tidak memerlukan banyak air dan tahan asam dan lebih praktis.
7. Penggunaan kembali efluen yang dihasilkan Elektrokoagulasi berkontribusi pada biaya pemulihan air yang lebih rendah karena mengandung lebih sedikit jumlah total padatan terlarut (TDS) yang terkait dengan perawatan kimia.
8. Gelembung gas yang dihasilkan pada saat elektrolisis dapat menghasilkan polutan ke atas larutan di mana endapan yang terbentuk dapat dipisahkan tanpa kesulitan.
9. Elektrokoagulasi memberikan rentang pH yang lebih efisien dan hasil netralisasi pH dan dapat digunakan dengan tepat sumber energi terbarukan (Syam Babu *dkk.*, 2020).

Metoda Elektrokoagulasi memang mempunyai banyak keuntungan, namun demikian Proses Elektrokoagulasi juga memiliki beberapa kekurangan/kerugian. Beberapa kekurangan/kerugian itu misalnya adalah sebagai berikut (Moussa *dkk.*, 2017, Syam Babu *dkk.*, 2020):

1. Anoda korban yang dicelupkan ke dalam larutan akan larut karena oksidasi, dan perlu diganti secara berkala dan teratur.
2. Konduktivitas suspensi air limbah harus tinggi.
3. Hidroksida kental mungkin larut dalam beberapa kasus.
4. Listrik mungkin tidak mudah tersedia dan mahal di beberapa daerah.
5. Efisiensi unit koagulasi elektro berkurang karena film oksida tahan yang dibentuk pada katoda (Syam Babu *dkk.*, 2020).

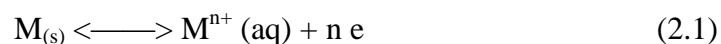
II. 2. 1. Peran Elektroda Dalam Elektrokoagulasi

Elektroda adalah kutub-kutub listrik pada rangkaian sel elektrokimia. Pada rangkaian sel elektrokimia (Bagotsky, 2005). Elektroda dibagi menjadi dua bagian yaitu katoda dan anoda. Katoda adalah elektroda tempat terjadinya reaksi reduksi, di mana di dalamnya terjadi penangkapan elektron oleh suatu spesi. Sedangkan anoda adalah elektroda tempat terjadinya reaksi oksidasi, sehingga akan terjadi pelepasan elektron selama reaksi berlangsung. Oleh karena itu dalam elektrolisis selalu diikuti oleh proses reduksi oksidasi (redoks).

II. 2. 2. Pemilihan Anoda dan Deret Volta

Anoda yang dipilih adalah logam yang cenderung mudah mengalami oksidasi. Kecenderungan suatu logam untuk mengalami reaksi reduksi ataupun oksidasi menurut (Bagotsky, 2005), dibuktikan dengan dua setengah sel yang berbeda, yakni dengan pengukuran daya elektromotif (*Electromotive Force* = EMF). Masing- masing logam memiliki tingkat kemampuan oksidasi yang berbeda- beda, maka harga EMF dari logam juga berbeda. Jika dua logam yang berbeda dalam dua beker yang terpisah, dihubungkan dengan jembatan garam

(KNO₃) maka akan terjadi aliran elektron, yang dibuktikan adanya arus pada potensiometer. Karena alat ini yang mengemukakan awal adalah Galvani, maka kemudian dikenal dengan sebutan Sel Galvani (Bagotsky, 2005). Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Reaksi redoks akan spontan terjadi, jika selisih harga EMF semakin besar. Dengan demikian harga EMF menjadi parameter yang sangat diperhitungkan dalam merancang elektroda pada proses elektrolisis (Bagotsky, 2005).

II. 2. 3. Deret Volta

Deret Volta adalah merupakan urutan unsur- unsur logam yang didasarkan pada nilai dari potensial elektroda yang dimiliki oleh unsur- unsur tersebut. Penyusunannya dimulai dari logam yang bersifat reduktor kuat sampai dengan yang terlemah. Semakin mudah unsur logam untuk melepaskan elektronnya, semakin mudah unsur tersebut untuk mengalami oksidasi. Adapun Deret Volta tersusun sebagai berikut:

Li K Ba Ca Na Mg Al Mn H₂O Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H Cu Hg Ag Pt Au

Sehingga logam Li adalah yang paling mudah teroksidasi, dan logam Au adalah yang paling sulit mengalami oksidasi (Bagotsky, 2005). Namun dalam pemilihan elektroda selain mempertimbangkan kedua faktor tersebut (kemudahan mengalami oksidasi dan reduksi) juga sering mempertimbangkan aspek ekonomisnya (Kuokkanen dan Kuokkanen, 2013, Sen *dkk.*, 2019).

II. 2. 4. Pemilihan Elektroda pada Elektrokoagulasi

Pada proses elektrolisis untuk degradasi persenyawaan organik yang terdapat pada limbah industri tekstil, industri pestisida dan industri farmasi prinsip reaksi yang terjadi adalah reaksi reduksi-oksidasi (redoks). Reaksi reduksi akan terjadi pada persenyawaan organik yang terdapat pada limbah industri tekstil, industri pestisida dan industri farmasi, sedangkan reaksi oksidasi akan terjadi pada anoda. Dengan demikian, baik besi, aluminium dan magnesium dapat digunakan sebagai anoda, karena sama-sama dapat mengalami reaksi oksidasi, sesuai dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



Proses elektrolisis sangat tergantung dari sel elektrokimia, yakni suatu material yang tersusun atas 2 material anoda dan katoda, yang berfungsi sebagai penghantar listrik (elektroda). Pada anoda (elektroda tempat terjadinya reaksi oksidasi) sedangkan katoda (elektroda tempat terjadinya reaksi reduksi). Ketiga logam tersebut (besi, aluminium dan seng) memang layak digunakan sebagai anoda pada suatu proses elektrolisis (Bagotsky, 2005). Pemilihan logam sebagai elektroda sangat erat kaitannya dengan kemudahan untuk menghantarkan arus listrik (Moussa *dkk.*, 2017, Syam Babu *dkk.*, 2020). Arus listrik adalah fenomena untuk menggambarkan adanya aliran muatan listrik. Muatan listrik adalah sekumpulan material sub atomik yang berinteraksi secara elektromagnetik. Aliran

partikel- partikel yang bermuatan listrik menimbulkan arus listrik. Arus listrik yang melakukan kerja pada suatu materi yang bermuatan listrik disebut potensial listrik, yang satuannya dinyatakan dalam voltase (V) (Bagotsky, 2005).

II. 2. 5. Pemilihan Karbon/Grafit Sebagai Katoda

Menurut Yang *dkk.* (2016), karbon/grafit merupakan struktur berlapis unik yang terdiri dari lapisan *graphene* yang ditumpuk bersama oleh gaya van der Waals. Bahan grafit umumnya mengandung cincin poliaromatik dengan atom karbon sp^2 , yang ditumpuk bersama oleh interaksi elektronik dari ikatan π - π (Zhang *dkk.*, 2019). Ikatan π -elektronik besar dalam grafit dapat dengan mudah dioksidasi atau direduksi. Grafit memiliki sifat tahan terhadap sebagian besar asam, alkali dan gas korosif. Tabel 2.1 menunjukkan secara umum ketahanan kimia Grafit (Castañeda *dkk.*, 2017).

Tabel 2.1. Ketahanan kimia Grafit (Castañeda *dkk.*, 2017)

Kimia	Ketahanan serangan kimia
Asam dan Larutan asam	
H_2SO_4 mendidih	Medium
Organik, lemah (pH 3-7) (abietic, benzoat, sitrat, kresol, laktat, palmitat)	Tinggi
Basa dan Larutan basa	
Mineral, non-oksidasi (hidroksida, NaOH, hidrazin, lelehan Mg, KOH)	Tinggi
Lelehan	
Larutan garam, baking soda, $KCr(SO_4)_2$, $CuSO_4$, $Mg(SO_4)_2$, KCl, air laut, limbah, Na_2SO_4	Tinggi

II. 3. Elektrokoagulasi untuk Penyisihan Metformin, Aspirin dan Paracetamol

Untuk penelitian dan aplikasi beberapa elektroda sintetik yang dapat menghasilkan penyisihan polutan organik terlarut sangat bagus, memang agak sulit diterapkan di Negara Indonesia. Selain keterbatasan alat laboratorium, juga kemampuan daya beli elektroda tersebut juga masih mahal. Oleh karena itu diperlukan penelitian yang dapat menjawab pertanyaan tersebut, yakni dengan elektroda yang relatif terjangkau dari segi harga, namun cukup efektif dan efisien. Untuk hal ini, diperlukan beberapa teori yang dipergunakan sebagai bahan pertimbangan, untuk memilih elektroda yang digunakan dalam proses elektrokoagulasi, yakni: diagram Pourbaix, diagram Latimer, dan diagram Frost-Ebsworth. Dalam penelitian elektrokoagulasi yang kami lakukan, elektroda yang digunakan adalah besi, aluminium dan seng sebagai anoda dan karbon sebagai katoda. Setelah keadaan optimal dari masing- masing proses elektrokoagulasi dengan menggunakan ketiga elektroda pada penyisihan ketiga sampel metformin, aspirin dan paracetamol juga akan dimodelkan dengan analisis multivarian dan *Response surface methodology* (RSM).

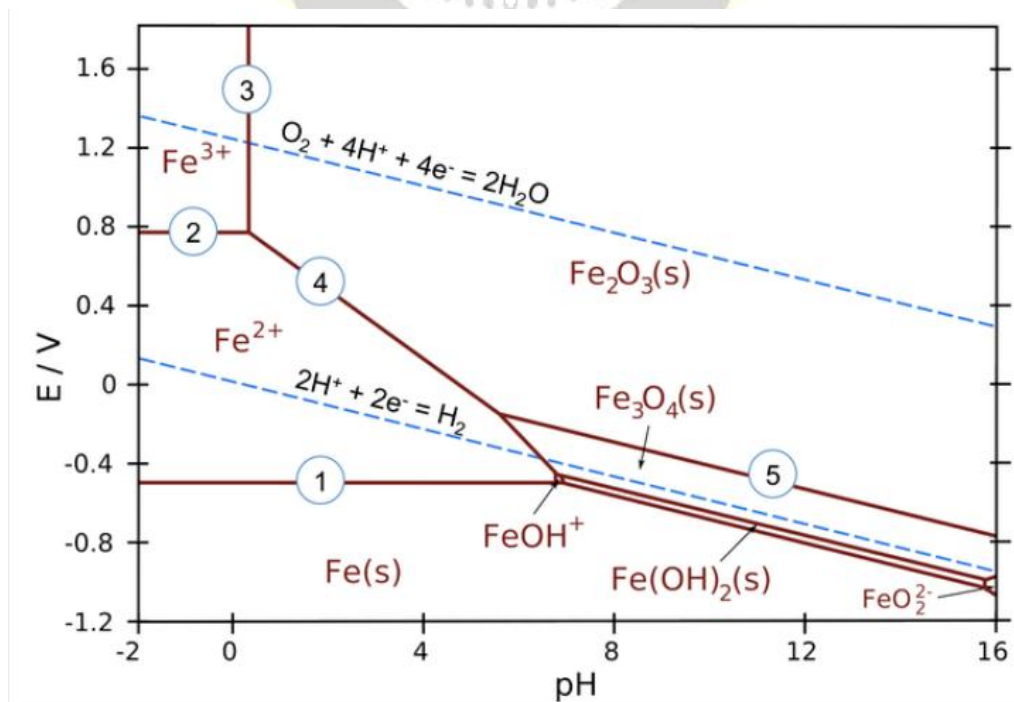
II. 4. Diagram Pourbaix Anoda yang Dipergunakan

Diagram Pourbaix atau lebih dikenal juga dengan sebutan diagram potensial-pH dikembangkan dan dipopulerkan oleh Marcel Pourbaix, yang menggunakannya untuk mempelajari korosi. Diagram Pourbaix menggambarkan spesies atau fase yang paling stabil dari suatu elemen sebagai fungsi potensial dan pH. Diagram Pourbaix menggambarkan spesies atau fase yang paling stabil dari

suatu elemen dalam larutan air sebagai fungsi potensial (pada sumbu y) dan pH (pada sumbu x) (Perry *dkk.*, 2019). Diagram Pourbaix juga sering dikatakan sebagai diagram fase yang menunjukkan area stabilitas termodinamik dari spesi yang berbeda dalam larutan air dalam pH yang berbeda (Kobylin *dkk.*, 2014).

II. 4. 1. Diagram Pourbaix Besi

Menurut Perry *dkk.* (2019), diagram Pourbaix besi menggambarkan spesies atau fase yang paling stabil dari suatu elemen besi sebagai fungsi potensial dan pH. Diagram Pourbaix menggambarkan spesies atau fase yang paling stabil dari suatu elemen besi dalam larutan air sebagai fungsi potensial (pada sumbu y) dan pH (pada sumbu x). Pendapat lainnya (Kobylin *dkk.*, 2014) diagram Pourbaix juga sering dikatakan sebagai diagram fase yang menunjukkan area stabilitas termodinamik dari spesi besi yang berbeda dalam larutan air dalam pH yang berbeda. Diagram Pourbaix Fe ditunjukkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3. Diagram Pourbaix untuk Fe

Spesies yang ditunjukkan pada diagram Pourbaix adalah keberadaan spesies besi secara keseluruhan, baik fasa larutan maupun fasa endapan. Fase larutan misalnya (Fe^{3+} , Fe^{2+} , HFeO_2^- , dan FeO_4^-) dan tidak larut atau sulit larut/padatan misalnya (Fe , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Fe_3O_4 , dan $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Sehingga pada diagram Pourbaix, fase juga ditunjukkan dengan menggunakan penanda (s), (l), dan (aq). Diagram Pourbaix menggambarkan spesies dominan dari spesies yang ada di bawah kondisi tertentu. Untuk spesi fase larutan, spesi kimia yang dominan tidak hanya bergantung pada potensial dan pH seperti yang digambarkan dalam diagram, namun konsentrasi spesies juga memegang peranan yang penting. Untuk jenis aplikasi korosi yang dibayangkan Pourbaix, konsentrasi ini biasanya cukup rendah sehingga karena alasan ini wilayah yang digambarkan di sebagian besar diagram Pourbaix sesuai dengan konsentrasi yang sangat kecil (total 1 mM) (Perry *dkk.*, 2019).

Diagram E-pH besi atau baja dengan empat konsentrasi spesi terlarut, tiga spesi larut dan dua produk korosi basah (25°C). Reaksi yang mungkin terjadi dalam sistem Fe- H_2O antara spesies yang paling stabil dalam kondisi basah.

Reaksi Keseimbangan yang melibatkan spesi Fe- H_2O

1. $2 e^- + 2H^+ = 1H_2$
2. $4 e^- + 1O_2 + 4H^+ = 2H_2O$
3. $2 e^- + 1Fe(OH)_2 + 2H^+ = 1Fe + 2H_2O$
4. $2 e^- + 1Fe^{2+} = 1Fe$
5. $2 e^- + 1Fe(OH)_3^- + 3H^+ = 1Fe + 3H_2O$
6. $1 e^- + 1Fe(OH)_3 + 1H^+ = 1Fe(OH)_2 + 1H_2O$
7. $1 e^- + 1Fe(OH)_3 + 3H^+ = 1Fe^{2+} + 3H_2O$
8. $1Fe(OH)_3^- + 1H^+ = 1Fe(OH)_2 + 1H_2O$
9. $1 e^- + 1Fe(OH)_3 = 1Fe(OH)_3^-$
10. $1Fe^{3+} + 3H_2O = 1Fe(OH)_3 + 3H^+$
11. $1Fe^{2+} + 2H_2O = 1Fe(OH)_2 + 2H^+$
12. $1 e^- + 1Fe^{3+} = 1Fe^{2+}$
13. $1Fe^{2+} + 1H_2O = 1FeOH^+ + 1H^+$
14. $1FeOH^+ + 1H_2O = 1Fe(OH)_{2(sln)} + 1H^+$
15. $1Fe(OH)_{2(sln)} + 1H_2O = 1Fe(OH)_3^- + 1H^+$
16. $1Fe^{3+} + 1H_2O = 1FeOH^{2+} + 1H^+$
17. $1FeOH^{2+} + 1H_2O = 1Fe(OH)_2^+ + 1H^+$
18. $1Fe(OH)_2^+ + 1H_2O = 1Fe(OH)_3(sln) + 1H^+$
19. $1FeOH^{2+} + 1H^+ = 1Fe^{2+} + 1H_2O$
20. $1 e^- + 1Fe(OH)_2^+ + 2H^+ = 1Fe^{2+} + 2H_2O$
21. $1 e^- + 1Fe(OH)_3(sln) + 1H^+ = 1Fe(OH)_{2(sln)} + 1H_2O$
22. $1 e^- + 1Fe(OH)_3(sln) + 2H^+ = 1FeOH^+ + 2H_2O$
23. $1 e^- + 1Fe(OH)_3(sln) + 3H^+ = 1Fe^{2+} + 3H_2O$

Jika diperhatikan diagram Pourbaix untuk Fe juga menunjukkan garis kesetimbangan untuk reduksi dari ion H^+ menjadi hydrogen (persamaan 2.6) dan reduksi ion H^+ menjadi air (persamaan 2.7).



Garis-garis kesetimbangan reduksi dan oksidasi air berguna karena beberapa alasan Pertama, dalam kasus di mana oksidasi dan reduksi air relatif cepat terhadap fenomena elektrokimia, potensi oksidasi dan reduksi air membatasi potensial yang dapat dialami elemen-yaitu jika larutan memiliki potensial yang lebih ekstrem dalam bentuk elektroda atau oksidator atau reduktor maka zat

tersebut akan mengoksidasi atau mereduksi air daripada elemen yang digambarkan dalam diagram. Kedua, kesetimbangan reduksi oksigen penting untuk aplikasi korosi yang terjadi di lingkungan yang mengandung oksigen. Dalam lingkungan ini potensial reduksi standar oksigen yang bergantung pada pH digambarkan oleh garis biru atas pada Gambar 2.1 menentukan potensial sistem. Seperti dapat dilihat pada Gambar 2.1 potensial kesetimbangan air berada di atas potensial wilayah stabilitas logam besi. Ini menunjukkan bahwa logam besi tidak stabil secara termodinamika pada tekanan parsial oksigen pada diagram; spesies Fe^{3+} sebagai gantinya. Selain itu, spesies logam besi akan terbentuk ketika terkena potensial yang lebih tinggi bervariasi dengan pH. Pada nilai pH yang lebih tinggi, oksida akan diproduksi-baik $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (s), Fe_3O_4 (s), atau Fe_2O_3 (s) (Perry *dkk.*, 2019). Jika fase padat ini melapisi permukaan besi untuk mengisolasi dari reaksi dengan oksigen, maka secara efektif akan mencegah oksidasi besi. Lapisan tersebut disebut pasif anodik yang dihasilkan adalah bentuk stabilisasi logam (Perry *dkk.*, 2019).

II. 4. 2. Diagram Pourbaix Aluminium

Diagram E-pH juga dikenal sebagai Diagram Pourbaix adalah diagram fase yang menunjukkan area stabilitas termodinamik dari spesi yang berbeda dalam larutan air. Batas fase ditunjukkan sebagai fungsi pH (keasaman) dan Eh (potensi hidrogen elektronik standar). Garis-garis dalam diagram mewakili kondisi E-pH di mana spesi yang berdekatan adalah sama dalam keadaan kesetimbangan. Garis-garis dalam diagram juga dapat direpresentasikan dengan persamaan reaksi kimia. Reaksi-reaksi ini dapat dibagi menjadi tiga kelompok

sesuai dengan jenis reaksi (disajikan pada Gambar 2.2) (Kobylin *dkk.*, 2014), sebagai berikut:

1. Garis horizontal. Garis-garis ini mewakili reaksi yang terlibat dengan elektron, tetapi tidak tergantung pada pH. Baik ion H^+ maupun ion OH^- tidak berpartisipasi dalam reaksi ini.
2. Garis diagonal dengan kemiringan positif atau negatif. Garis-garis ini mewakili reaksi yang terlibat dengan elektron dan ion H^+ dan OH^- .
3. Garis vertikal. Garis-garis ini mewakili reaksi yang terlibat dengan ion H^+ atau OH^- , tetapi tidak bergantung pada E. Dengan kata lain, elektron tidak berpartisipasi dalam reaksi ini (Kobylin *dkk.*, 2014).

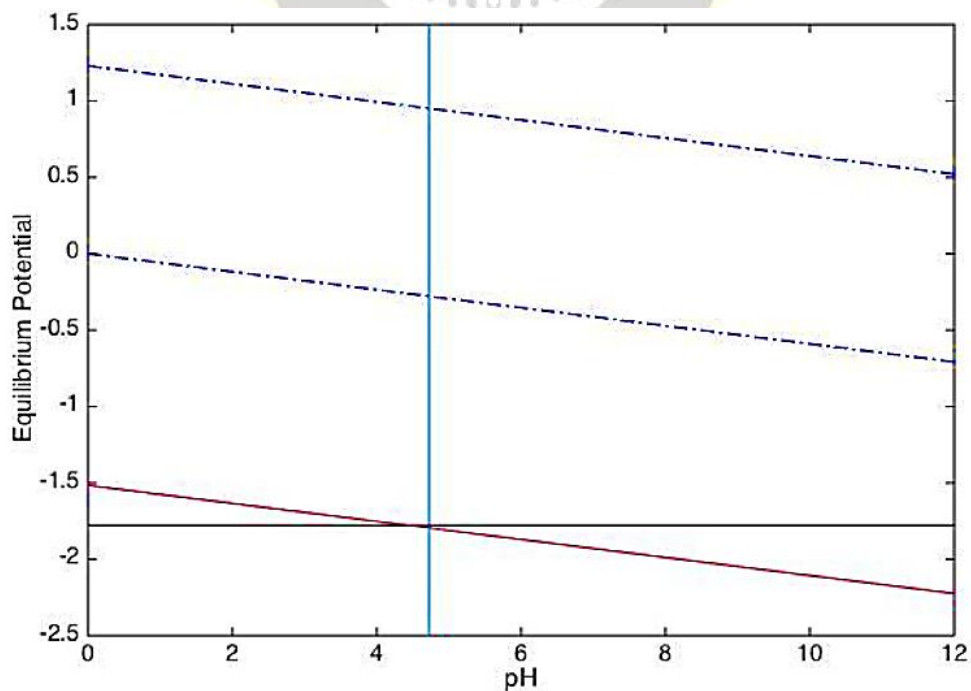
Diagram E-pH aluminium atau baja dengan empat konsentrasi spesi terlarut, tiga spesi larut dan dua produk korosi basah ($25^\circ C$). Reaksi yang mungkin terjadi dalam sistem Fe- H_2O antara spesies yang paling stabil dalam kondisi basah.

Reaksi Kesetimbangan yang melibatkan spesi Al- H_2O (Kobylin *dkk.*, 2014).

SEKOLAH PASCASARJANA

Equilibria involving aluminum metal
$3 e^- + Al^{3+} = Al$
$3 e^- + Al(OH)_3 + 3 H^+ = Al + 3 H_2O$
$6e + Al_2O_3 \cdot H_2O + 6 H^+ = 2 Al + 4 H_2O$
$3 e^- + AlO_2^- + 4 H^+ = Al + 2 H_2O$
$3 e^- + Al(OH)^{2+} + H^+ = Al + H_2O$
$3 e^- + Al(OH)_2^+ + 2 H^+ = Al + 2 H_2O$
Equilibria involving solid forms of oxidized aluminum
$Al(OH)_3 + H^+ = Al(OH)_2^+ + H_2O$
$Al_2O_3 \cdot H_2O + 2 H^+ = 2 Al(OH)_2^+$
$Al(OH)_3 + 2 H^+ = Al(OH)^{2+} + 2 H_2O$
$Al_2O_3 \cdot H_2O + 4 H^+ = 2 Al(OH)^{2+} + 2 H_2O$
$Al(OH)_3 + 3 H^+ = Al^{3+} + 3 H_2O$
$Al_2O_3 \cdot H_2O + 6 H^+ = 2 Al^{3+} + 4 H_2O$
$Al(OH)_3 = AlO_2^- + H^+ + H_2O$
$Al_2O_3 \cdot H_2O = 2 AlO_2^- + 2 H^+$
Equilibria involving only soluble forms of oxidized aluminum
$AlO_2^- + 4 H^+ = Al^{3+} + 2 H_2O$

Secara ringkas Reaksi Keseimbangan yang melibatkan spesi Al-H₂O dapat dilihat seperti dalam diagram E-pH sebagai berikut:



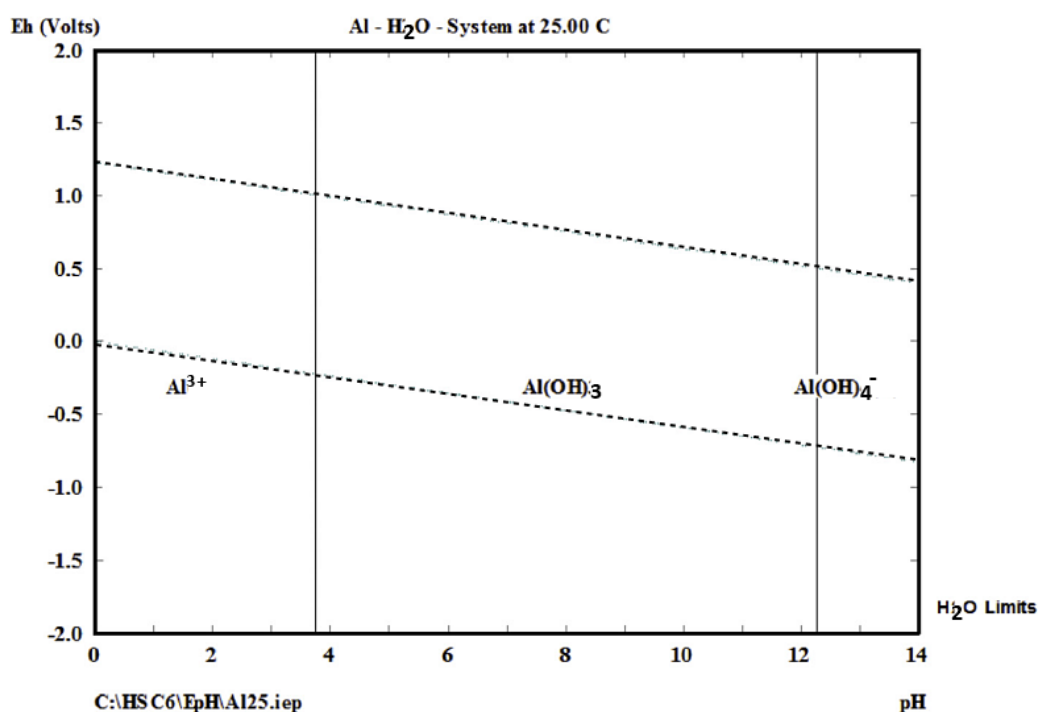
Gambar 2.4. Garis-garis dalam diagram E-pH (Kobaylin dkk., 2014)

Menurut Pourbaix (1974), Diagram Pourbaix dibagi dalam wilayah kekebalan (*Immunity*), korosi (*Corrosion*) dan kepasifan (*Passivity*). Daerah ini memberikan informasi tentang stabilitas logam atau paduan tertentu dalam lingkungan elektrokimia berair tertentu di bawah kondisi pH, Eh, tekanan dan suhu tertentu.

1. Kekebalan (*immunity*) adalah keadaan logam di mana korosi secara termodinamik tidak mungkin terjadi di lingkungan tertentu.
2. Korosi (*corrosion*) adalah reaksi logam dengan lingkungan non-logamnya yang mengakibatkan kerusakan berkelanjutan dari logam.
3. Kepasifan (*passivity*) adalah keadaan logam di mana korosi di lingkungan tertentu dicegah dengan modifikasi permukaannya, misalnya dengan pembentukan lapisan pelindung oksida yang tipis (Pourbaix, 1974).

Moussa *dkk.* (2017), mempelajari spesi aluminium yang dominan dalam larutan ada pada nilai pH berbeda, di mana mereka menemukan bahwa pada pH <3,5 terbentuk Al^{3+} sebagai spesi utama, untuk nilai pH (antara 4 dan 9,5) spesi $Al(OH)_3$ mendominasi dan ketika pH >10, spesi $Al(OH)_4^-$ yang terbentuk. Hasil yang sama dapat ditemukan dengan menggunakan diagram pourbaix untuk aluminium (disajikan pada Gambar 2.3), karena memberikan spesi aluminium yang stabil secara termodinamik pada pH dan potensi sel yang diberikan. Moussa *dkk.* (2017), juga menyelidiki pengaruh pH awal pada pengurangan COD dan menemukan bahwa efisiensi penghilangan terbaik dicapai dalam kisaran pH 6-8 dan efisiensi penghilangan paling sedikit terjadi pada pH sangat basa 12.

Hasil ini cukup masuk akal karena $Al(OH)_3$ menjebak koloid/polutan dengan cara koagulasi saat mengendap. Di sisi lain, $Al(OH)_4^-$ dikenal sebagai koagulan lemah yang sangat larut karena membawa muatan negatif dan tidak akan dapat mengacaukan koloid (Moussa *dkk.*, 2017). Beberapa penulis mencapai kesimpulan yang sama bahwa kinerja maksimum EC menggunakan anoda aluminium adalah sekitar pH netral (Moussa *dkk.*, 2017).

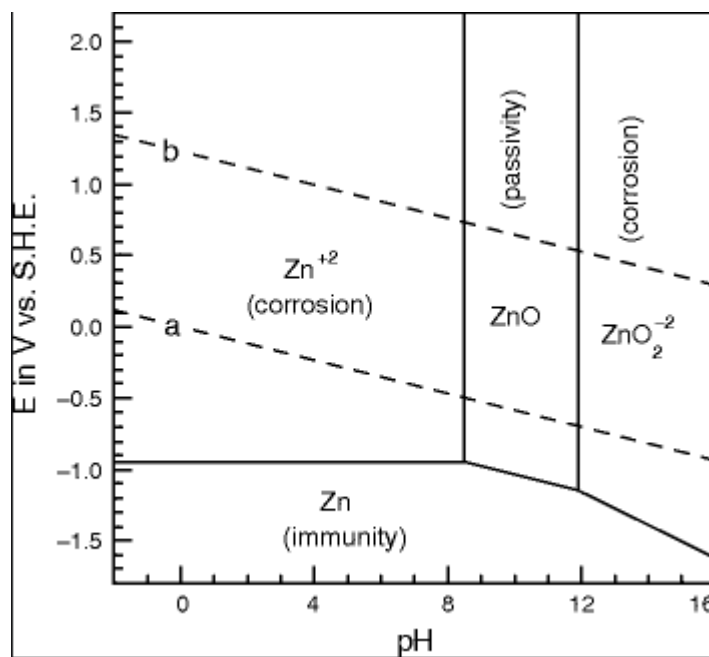


Gambar 2.5. Diagram E-pH Aluminium pada suhu 25°C (Moussa *dkk.*, 2017)

II. 4. 3. Diagram Pourbaix Seng

Menurut Perry *dkk.* (2019), diagram Pourbaix Seng menggambarkan spesies atau fase yang paling stabil dari suatu elemen Seng sebagai fungsi potensial dan pH. Diagram Pourbaix menggambarkan spesies atau fase yang paling stabil dari suatu elemen Seng dalam larutan air sebagai fungsi potensial (pada sumbu y) dan pH (pada sumbu x). Pendapat lainnya (Kobylin *dkk.*, 2014).

Diagram Pourbaix juga sering dikatakan sebagai diagram fase yang menunjukkan area stabilitas termodinamik dari spesi Seng yang berbeda dalam larutan air dalam pH yang berbeda. Diagram Pourbaix Zn ditunjukkan pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6. Diagram E-pH Seng pada suhu 25°C (Moussa *dkk.*, 2017)

Garis-garis dalam diagram juga dapat direpresentasikan dengan persamaan reaksi kimia. Reaksi-reaksi ini dapat dibagi menjadi tiga kelompok sesuai dengan jenis reaksi (disajikan pada Gambar 2.6) (Kobylin *dkk.*, 2014) sebagai berikut:

1. Garis horizontal. Garis-garis ini mewakili reaksi yang terlibat dengan elektron, tetapi tidak tergantung pada pH. Baik ion H^+ maupun ion OH^- tidak berpartisipasi dalam reaksi ini.
2. Garis diagonal dengan kemiringan positif atau negatif. Garis-garis ini mewakili reaksi yang terlibat dengan elektron dan ion H^+ dan OH^- .

3. Garis vertikal. Garis-garis ini mewakili reaksi yang terlibat dengan ion H^+ atau OH^- , tetapi tidak bergantung pada E . Dengan kata lain, elektron tidak berpartisipasi dalam reaksi ini (Kobylin *dkk.*, 2014)).

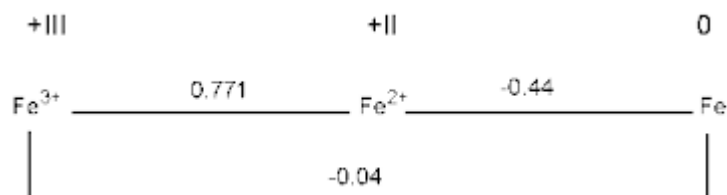
Kompleks seng terhidrolisis dengan muatan -1 dan -2 dalam larutan alkali adalah dilambangkan sebagai $Zn(OH)_3^-$ dan $Zn(OH)_4^{2-}$. Ini bukan notasi tradisional $HZnO_2^-$ dan ZnO_2^{2-} yang umumnya digunakan dalam diagram Pourbaix. Perbedaannya adalah satu dan dua air pada masing-masing molekul. Nomenklatur baru ini sesuai dengan karya Baes dan Mesmer. Kompleks ini juga konsisten dengan data termokimia serta rangkaian hidrolisis seng (Kobylin *dkk.*, 2014).

II. 5. Diagram Latimer Anoda yang Dipergunakan

Potensial reduksi standar untuk set spesi suatu logam yang berhubungan dapat ditampilkan dalam diagram potensial reduksi, atau disebut diagram Latimer. Diagram Latimer unsur kimia adalah ringkasan data potensial elektroda standar dari unsur logam tersebut. Jenis diagram ini dinamai menurut penemunya yakni Wendell Mitchell Latimer, seorang ahli kimia Amerika.

Diagram Latimer berguna untuk memvisualisasikan seri redoks lengkap untuk suatu unsur dan untuk menentukan kapan reaksi disproporsionasi akan terjadi (Latimer, 1938). Dalam diagram Latimer (juga dikenal sebagai diagram potensial reduksi) untuk suatu unsur, nilai numerik potensial standar dalam volt ditulis di atas garis horizontal (atau panah) yang menghubungkan spesi dengan unsur di berbagai tingkat oksidasi. Unsur dengan bilangan oksidasi tertinggi berada di sebelah kiri dan spesi di sebelah kanan unsur berturut-turut berada

dalam bilangan oksidasi yang lebih rendah (Weller *dkk.*, 2018). Berikut gambaran kasar dari diagram Latimer besi dalam larutan asam.



Gambar 2.7. Diagram Latimer besi dalam larutan asam

Bilangan antara tiap pasangan adalah potensial reduksi standar untuk setengah reaksi reduksi meliputi spesies tersebut. Untuk menggunakan informasi pada diagram perlu menulis hubungan lengkap setengah reaksi. Untuk ion sederhana, berikut penulisan setengah reaksi. Sebagai contoh, untuk reduksi ion besi (III) menjadi ion besi (II), secara sederhana:



Diagram Latimer untuk besi dalam larutan basa (gambar 2.8) mengandung beberapa perbedaan spesies dari diagram pada kondisi asam.



Gambar 2.8. Diagram Latimer besi dalam larutan basa

Diagram Latimer menampilkan informasi redoks tentang seri keadaan oksidasi dalam banyak bentuk. Diagram Latimer dapat memprediksi sifat redoks dari spesies. Nilai potensial negatif menunjukkan bahwa spesies kiri agen pengoksidasi kuat (sangat mudah untuk direduksi). Angka negatif menunjukkan bahwa spesies untuk yang kanan adalah agen pereduksi. Diagram di atas menunjukkan bahwa dalam larutan basa besi (II) hidroksida adalah mudah

dioksidasi menjadi besi (III) hidroksida (+0,56 V) dan ion ferat adalah agen pengoksidasi sangat lemah (+0,09 V).

Untuk logam aluminium dan logam seng, karena hanya memiliki satu macam keadaan oksidasi, maka kedua logam tersebut tidak dapat untuk memprediksi sifat redoks dari spesies- spesiesnya.

II. 6. Diagram Frost Anoda yang dipergunakan

Diagram Frost itu adalah diagram yang memplotkan nilai Energi bebas Gibbs $\Delta G^\circ/F$ atau nE° versus bilangan oksidasi pada saat $nE^\circ = 0$. Biasanya akan dibuat plot pada keadaan suasana asam ($pH = 0$) sampai pada suasana basa ($pH = 14$). Energi bebas Gibbs yang dibutuhkan dalam suatu reaksi, dapat diperkirakan dengan mengetahui jumlah mol zat yang terlibat reaksi, jumlah Faraday yang digunakan dan voltase yang digunakan, dengan menggunakan rumus sebagai berikut:

$$\Delta G^\circ = nFE^\circ \rightarrow \Delta G^\circ/F = nE^\circ \quad (2.9)$$

Di mana:

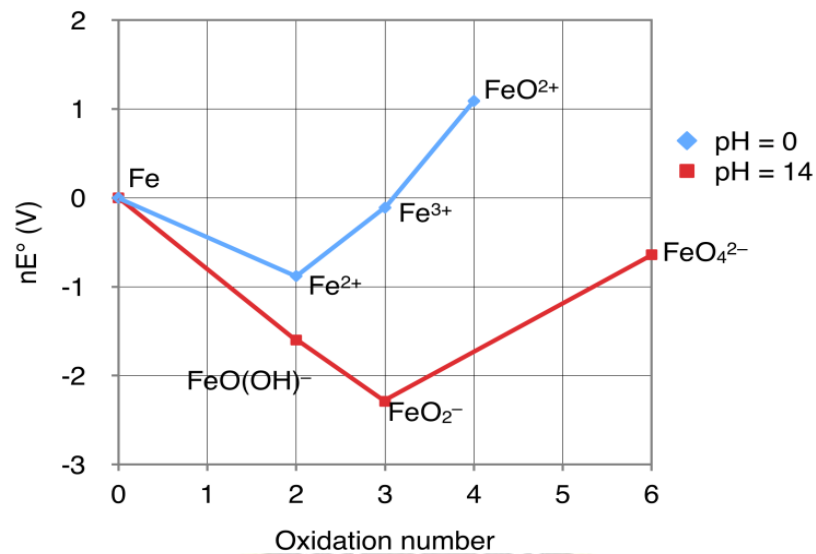
ΔG° = Energi bebas Gibbs (Joule atau kkal)

F = Tetapan Faraday (1 F = 96.485 J/V mol)

N = Jumlah electron yang diterima pada reaksi reduksi setiap spesi (mol)

E° = Harga Potensial Reduksi Standart spesi (Volt)

Dengan memasukkan komponen penyusun tersebut di atas (jumlah mol zat yang terlibat reaksi, jumlah Faraday yang digunakan dan voltase yang digunakan), maka dengan demikian Diagram Frost-Ebsworth besi dapat diperoleh seperti Gambar 2.9

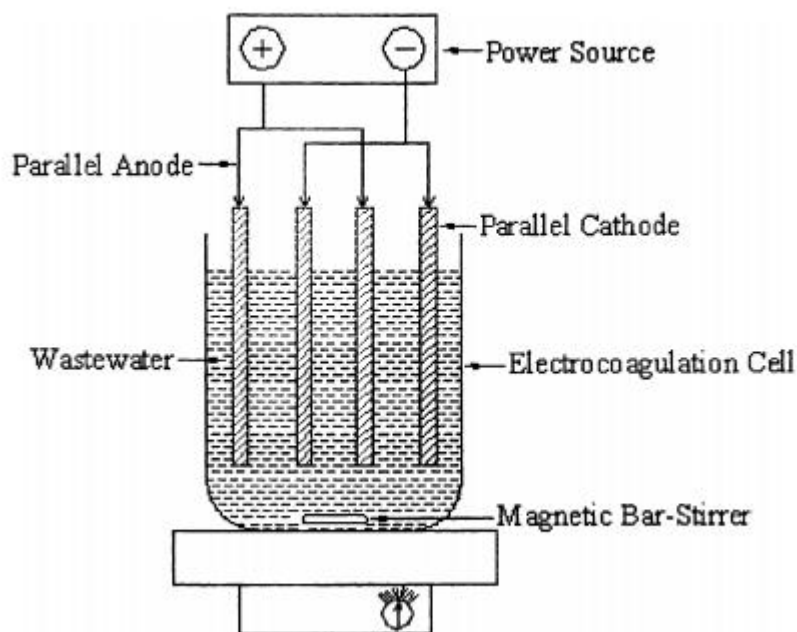


Gambar 2.9. Diagram Frost-Ebsworth besi

Demikian pula dengan logam aluminium dan logam seng. Dengan memasukkan komponen penyusun tersebut di atas (jumlah mol zat yang terlibat reaksi, jumlah Faraday yang digunakan dan voltase yang digunakan), maka dengan demikian Diagram Frost-Ebsworth logam aluminium dan logam seng dapat diprediksikan.

II. 7. Mekanisme Proses Elektrokoagulasi

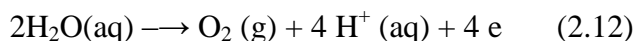
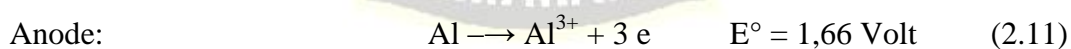
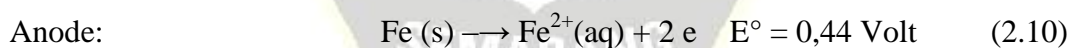
Konfigurasi reaktor Elektrokoagulasi bervariasi, sangat tergantung dengan jumlah elektroda dan pengaturan elektroda (**monopolar atau bipolar**). Mekanisme reaksi metode elektrokimia menggunakan elektroda aluminium dan besi ditunjukkan pada Gambar 10. Pada arus listrik yang diterapkan, oksidasi bahan anodik dan pengurangan bahan terlarut karena adanya reaksi koagulasi terjadi/dilakukan di reaktor tersebut.



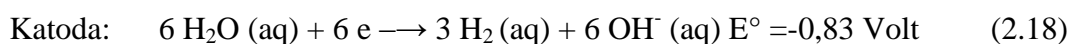
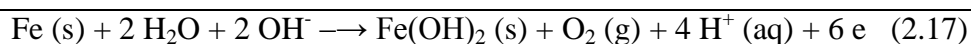
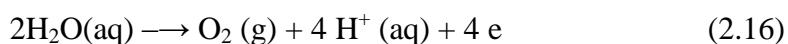
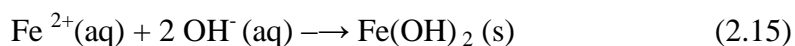
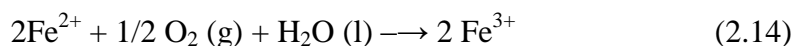
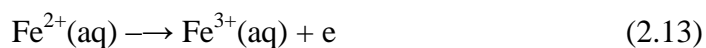
Gambar 2.10. Reaktor Reaksi Elektrokoagulasi (Moussa *dkk.*, 2017)

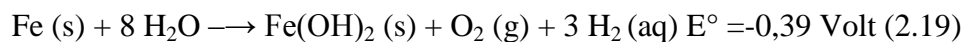
Adapun reaksi reduksi oksidasi yang terjadi pada elektrolisis jika logam besi yang digunakan sebagai anoda adalah sebagai berikut:

Reaksi pada Anoda



Oksidasi anoda dengan oksigen pada udara akan menghasilkan ion Fe^{3+}





Reaksi yang terjadi pada proses Elektrokoagulasi adalah reaksi reduksi dan reaksi oksidasi, logam yang berfungsi sebagai anoda (logam Al, Fe dan Zn) akan mengalami oksidasi sedangkan air akan mengalami reduksi sehingga mengeluarkan gas hidrogen (H_2) yang akan berupa gelembung- gelembung udara yang naik kepermukaan reaktor. Sehingga dalam proses Elektrokoagulasi akan terjadi reaksi kimia secara keseluruhan adalah sebagai berikut:

Reaksi reduksi oksidasi dalam logam Aluminium sebagai anoda.

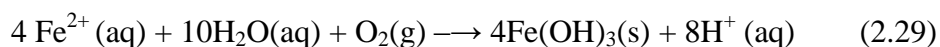


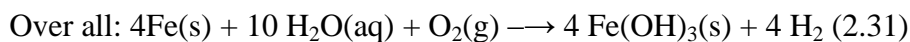
Reaksi reduksi oksidasi dalam logam seng sebagai anoda.



Kehadiran oksigen yang dilarutkan dalam air menyebabkan deposit ferro

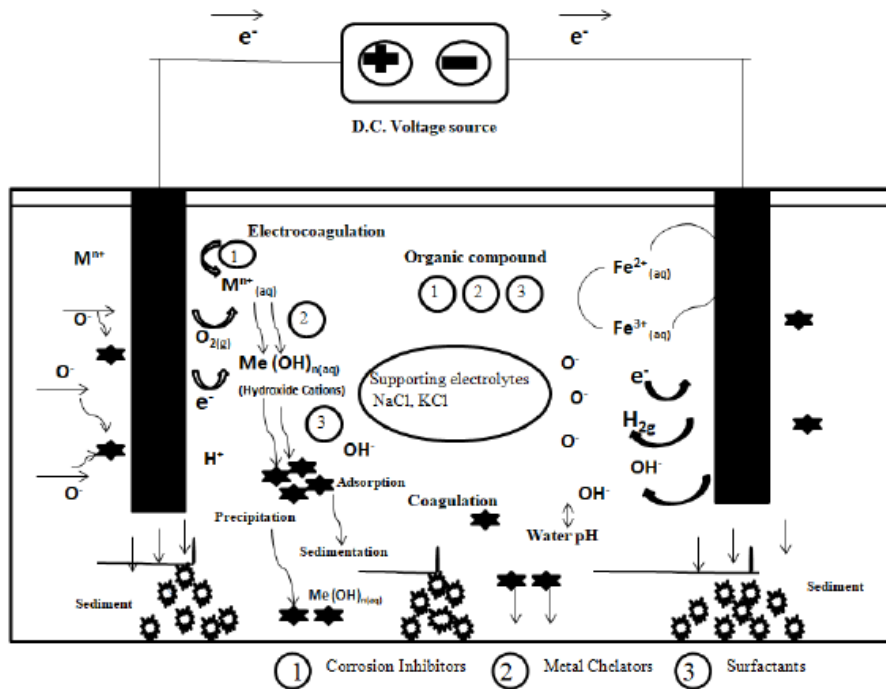
hidroksida teroksidasi menjadi ferro hidroksida yang juga mengendap dalam larutan. Reaksinya adalah sebagai berikut:





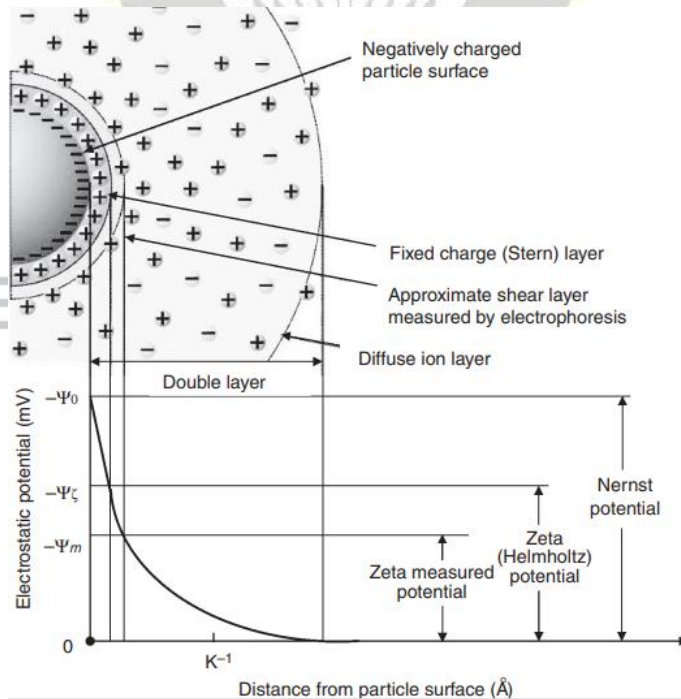
Kation logam yang diproduksi secara elektrokimia (menjadi Fe^{3+} atau Al^{3+}) akan bereaksi secara spontan dan akan menghasilkan/memproduksi hidroksida dan atau poli hidroksida yang sesuai menurut kinetika presipitasi kompleks. Banyak monomer spesies dari Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ dan Al(OH)_4^- dan spesies polimer seperti $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{4+}$ dan $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{4+}$ yang nantinya berubah menjadi Al(OH)_3 . Demikian pula dengan ion ferri spesies seperti FeOH^{2+} , Fe(OH)_2^+ , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, Fe(OH)_4^- , $\text{Fe(H}_2\text{O)}_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe(H}_2\text{O)}_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe(H}_2\text{O)}_8(\text{OH})_2^{4+}$ dan $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6(\text{OH})_4^{2+}$ yang nantinya berubah menjadi Fe(OH)_3 . Secara ringkas proses yang terjadi pada proses elektrokoagulasi dan mekanisme pengendapan polutan organik secara ringkas dapat dipaparkan sebagai berikut. Beberapa polutan organik yang mempunyai viskositas kecil akan terangkat ke atas permukaan air, sedangkan polutan organik yang mempunyai viskositas besar akan mengendap bersama monomer/polimer Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ dan Al(OH)_4^- dan spesies polimer seperti $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{4+}$ dan $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{4+}$ yang nantinya berubah menjadi Al(OH)_3 ataupun FeOH^{2+} , Fe(OH)_2^+ , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, Fe(OH)_4^- , $\text{Fe(H}_2\text{O)}_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe(H}_2\text{O)}_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe(H}_2\text{O)}_8(\text{OH})_2^{4+}$ dan $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6(\text{OH})_4^{2+}$ yang nantinya berubah menjadi Fe(OH)_3 (Sen *dkk.*, 2019).

Secara kasar Mekanisme proses reaksi Elektrokoagulasi dapat digambarkan pada Gambar yang sebagai berikut (Moussa *dkk.*, 2017):



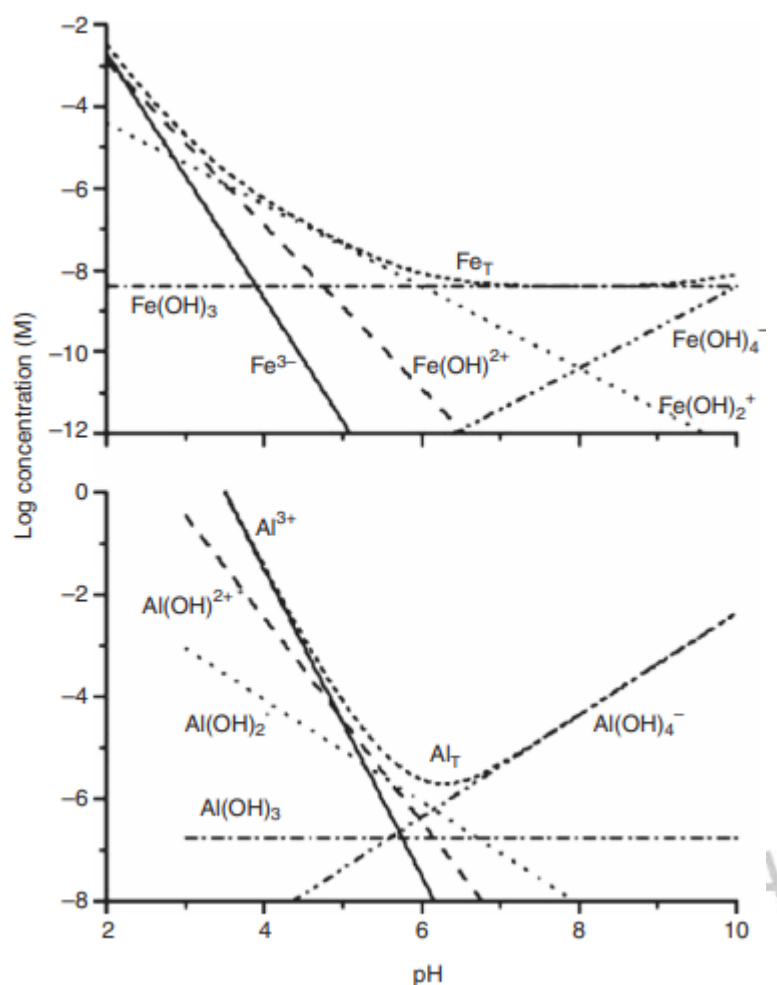
Gambar 2.11. Mekanisme Proses Reaksi Elektrokoagulasi (Moussa *dkk.*, 2017)

Pendapat lain tentang mekanisme proses reaksi elektrokoagulasi dapat dijelaskan (Naje *dkk.*, 2017) pada Gambar yang sebagai berikut:



Gambar 2.12. Mekanisme Proses Reaksi Elektrokoagulasi (Naje *dkk.*, 2017)

Dari Gambar 2.12 terlihat adanya muatan positif dan negatif, sehingga interaksi dapat terjadi dalam larutan yang sangat dipengaruhi oleh konsentrasi hidroksida. Konsentrasi hidroksida dapat menentukan tipe endapan hidroksida yang terjadi, hal ini sesuai dengan yang dilaporkan (Vepsäläinen *dkk.*, 2012) seperti terlihat seperti pada Gambar 2.13.



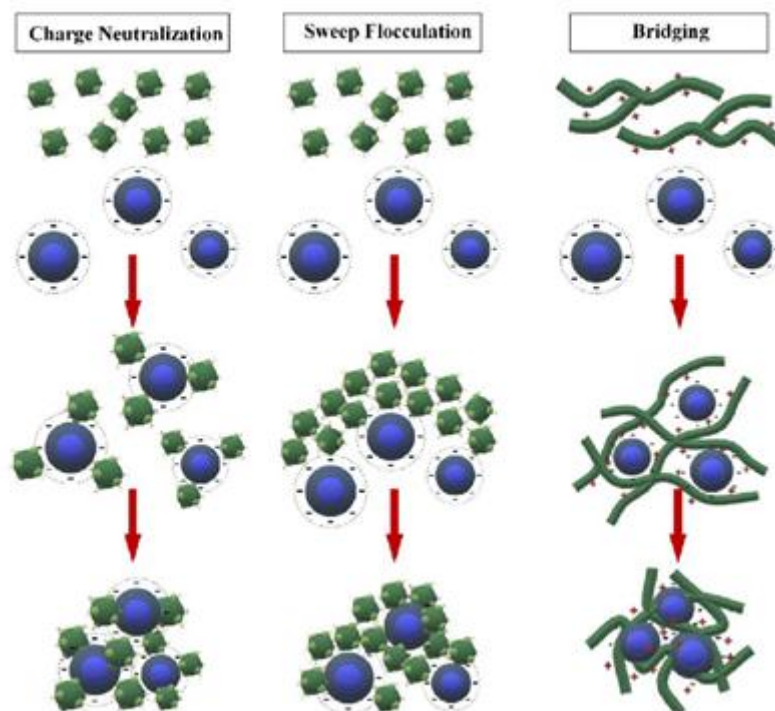
Gambar 2.13. Pengaruh pH pada proses elektrokoagulasi Vepsäläinen (2012).

Efisiensi penyisihan bahan organik terlarut diukur dengan penurunan nilai COD sampel, antara sebelum dan sesudah proses elektrokoagulasi (Kuokkanen dan Kuokkanen, 2013).

II. 8. Tipe Pengendapan Proses Elektrokoagulasi

Dalam elektrokoagulasi terjadi proses koagulasi. Secara umum ada 3 macam koagulasi. Menurut (Naje *dkk.*, 2017) ada 3 macam tipe koagulasi, yaitu: 1. *Charge neutralization*, 2. *Sweep Flocculation/Coagulation* dan 3. *Bridging*. *Charge neutralization* adalah proses terjadinya adsorpsi polutan organik ke permukaan partikel koloid yang bermuatan negative. Hal ini akan menyebabkan perubahan karakteristik permukaan partikel yang dilanjutkan dengan terjadinya reduksi gaya tolak (muatan dinetralkan) yang mampu memicu terjadinya koagulasi. Umumnya, proses ini terjadi pada pH rendah di mana spesies yang terlarut bermuatan positif. *Sweep Flocculation/Coagulation* adalah terjadinya penjebakan polutan koloid dalam koagulan sehingga ikut mengendap karena menjadi flok yang berukuran lebih besar. Umumnya, proses ini terjadi pada pH optimum di mana $\text{Al}(\text{OH})_3$ dan atau $\text{Fe}(\text{OH})_3$ yang berfungsi sebagai inti flok terbentuk. *Bridging* adalah terjadinya penambahan polimer yang memiliki sisi aktif sepanjang rantainya yang dapat menyebabkan adsorpsi koloid (polutan organik). Umumnya, koloid (polutan organik) akan terikat pada beberapa sisi aktif polimer.

SEKOLAH PASCASARJANA



Gambar 2.14. Tipe Pengendapan Proses Elektrokoagulasi (Naje *dkk.*, 2017)

Untuk mengoptimalkan randemen proses elektrokoagulasi sering dilakukan berbagai macam variasi kondisi operasi proses elektrokoagulasi, seperti misalnya: rapat arus, macam elektroda (baik anoda maupun anoda), jarak elektroda, derajat keasaman (pH), penambahan larutan elektrolit dan waktu elektrolisis. Adapun indikator keberhasilan dari proses elektrokoagulasi dilakukan dengan pengukuran penurunan nilai *Chemical Oxygen Demand* (COD), *Biological Oxygen Demand* (BOD), *Total Suspended Solid* (TSS), *Turbidity* (kekeruhan), *Colour* (warna), derajat keasaman (pH) dan *Salinity* (salinitas) yang terjadi setelah proses elektrolisis berlangsung (Naje *dkk.*, 2017, Sen *dkk.*, 2019).

II. 9. Energi Dalam Elektrolisis (tinjauan secara thermodynamika).

Suatu reaksi kimia dapat dikatakan spontan atau tidak spontan dapat dilihat dari besarnya harga dari energi bebas Gibbs (ΔG) yang dihasilkan dari

seluruh energi yang terlibat dalam reaksi tersebut. Ada 3 pengelompokan energi, yakni: 1. Berdasarkan entalphy yang terlibat dalam reaksi, 2. Berdasarkan Potensial Oksidasi atau Potensial reduksi, dan 3. Berdasarkan harga Konstanta Kesetimbangan Reaksi (Adamson, 1979).

1. Berdasarkan entalphy yang terlibat dalam reaksi. Secara matematik dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.32)$$

Di mana, ΔG adalah energi bebas Gibbs, ΔH adalah enthalpi dan ΔS adalah entropi. Energi bebas Gibbs (ΔG) merupakan tolok ukur kespontanan dari reaksi. Semakin negatif harga dari ΔG maka akan semakin spontan reaksi tersebut, begitu juga sebaliknya semakin positif harga dari ΔG maka akan semakin tidak spontan dari reaksi tersebut.

2. Berdasarkan Potensial Oksidasi atau Potensial reduksi Suatu Elektroda. Secara matematik dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\Delta G = -n F E_{\text{Sel}} \quad (2.33)$$

$$E_{\text{Sel}} = E_{\text{Kanan}} - E_{\text{Kiri}} = E_{\text{Reduksi}} - E_{\text{Oksidasi}} \quad (2.34)$$

Di mana, ΔG = energi bebas Gibbs, adalah merupakan tolok ukur kespontanan dari reaksi. Faktor lainnya adalah n, di mana n adalah mol zat yang terlibat reaksi, F adalah jumlah faraday yang terlibat dalam reaksi dan E adalah Potensial Sel Elektroda (Volt) yang terlibat dalam suatu reaksi ($F = 23.060$ kal/volt equivalent).

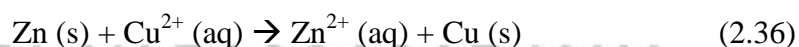
3. Berdasarkan harga Konstanta Kesetimbangan Reaksi. Secara matematik dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.35)$$

Di mana, ΔG = energi bebas Gibbs, adalah merupakan tolok ukur kespontanan dari reaksi. Faktor lainnya adalah K, yakni konstanta kesetimbangan reaksi. Dan R = konstanta Reyberg= 1,987 kalori/mol. Jika harga dari Energi bebas Gibbs (ΔG) menjadi 0, hal ini menandakan reaksi tersebut berada dalam keadaan kesetimbangan (Adamson, 1979).

II. 10. Potensial Reduksi dan Energi Gibbs

Salah satu contoh sederhana dari sel elektrokimia yang menunjukkan hubungan Potensial reduksi dan Energi Gibbs adalah sel Daniell. Dalam sel Daniell, setengah sel Cu^{2+}/Cu dihubungkan setengah sel Zn^{2+}/Zn dengan sirkuit listrik sehingga terjadi reaksi redoks karena adanya beda potensial diantara setengah sel tersebut. Dua larutan dalam Daniell dihubungkan dengan jembatan garam (agar yang mengandung KCl atau KNO_3) sebagai penghubung yang melewati ion-ion diantara setengah sel tanpa membiarkan larutan Cu(II) dan Zn(II) tercampur lebih cepat. Ketika sel Daniell tersusun, reaksi redoks terjadi secara spontan (Šima, 2013).



Sel Daniell merupakan contoh sel galvanik, tipe sel elektrokimia yang mengubah energi kimia sistem menjadi energi listrik. Beda potensial, E_{sel} , di antara setengah sel dapat diukur (dalam volt, V) di voltmeter pada rangkaian sirkuit dan nilai E_{sel} terkait dengan perubahan energi Gibbs dari reaksi sel. Persamaan 2.37 merupakan hubungan energi Gibbs dengan potensial reduksi di

bawah kondisi standar, pada persamaan di bawah, E°_{sel} adalah potensial reduksi standar (Šima, 2013).

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ_{sel} \quad (2.37)$$

F = konstanta Faraday = 96485 C mol^{-1} ; z = jumlah mol elektron yang ditranfer per mol reaksi; ΔG° = energi Gibbs dalam J mol^{-1} ; E°_{sel} dalam volt.

Kondisi standar untuk sel elektrokimia didefinisikan sebagai berikut (Šima, 2013):

1. aktivitas unit tiap komponen dalam sel (untuk larutan encer, aktivitas diperkirakan sesuai konsentrasi);
2. tekanan komponen gas adalah 1 bar (10^5 Pa);
3. komponen padatan dalam keadaan standar;
4. temperature 298 K.

Konstanta kesetimbangan, K , untuk reaksi sel terkait dengan ΔG° sesuai persamaan 2.38, dan E°_{sel} di persamaan 2.39 (Šima, 2013).

$$\Delta G^\circ = RT \ln K \quad (2.38)$$

$$\ln K = \frac{zFE^\circ_{sel}}{RT} \quad (2.39)$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Reaksi sel spontan secara termodinamika (Šima, 2013).

1. E°_{sel} positif;
2. ΔG° negatif;
3. $K > 1$

Nilai E°_{sel} dapat didapatkan untuk sel secara eK_{sp} erimental, namun biasanya di laboratorium jarang bekerja dibawah kondisi standar, dan dengan

demikian perlu diukur nilai E_{sel} (bukan potensial sel standar). Nilai E_{sel} bergantung pada konsentrasi larutan. E_{sel} dan E°_{sel} berkaitan dengan persamaan Nernst (persamaan 2.40) (Šima, 2013).

$$E = E^{\circ} - \left[\frac{RT}{zF} \times \left(\ln \frac{[\text{bentuk tereduksi}]}{[\text{bentuk teroksidasi}]} \right) \right] \quad (2.40)$$

R = konstanta molar gas = $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; T = temperatur dalam K; F = konstanta Faraday = 96485 C mol^{-1} ; z = jumlah elektron yang ditransfer.

Nilai E°_{sel} juga dapat dihitung (sesuai dengan nilai ΔG°) menggunakan nilai potensial reduksi standar untuk setengah sel, metode ini lebih sering dilakukan untuk mengevaluasi viabilitas termodinamika dari reaksi redoks (Šima, 2013).

II. 11. Elektrolisis dan Hukum Faraday

Dalam perkembangan elektrolisis melahirkan beberapa persamaan matematik yang menghubungkan antara banyaknya berat endapan yang diperoleh (elektrokoagulasi)/banyaknya persenyawaan organik yang diuraikan selama proses elektrolisis, dengan kuat arus yang digunakan, berat molekul logam yang diendapkan dan waktu. Persamaan ini dikenal dengan hukum Faraday ke I dan hukum Faraday ke II (Bagotsky, 2005).

Hukum Faraday I

Banyaknya endapan yang dihasilkan dari proses elektrolisis secara matematik dapat dituliskan sebagai berikut:

$$W = Z \times I \times t \quad (2.41)$$

Di mana W adalah berat hasil elektrolisis, Z adalah berat atom logam yang terendapkan/bilangan oksidasi dan t adalah waktu elektrolisis.

$$I = i \times A, \quad (2.42)$$

di mana i adalah rapat arus = I/A

Selanjutnya, persamaan 2.41 dapat disusun ulang menjadi:

$$dW/dt = \alpha Z I \quad (2.43)$$

Sehingga laju pertambahan berat endapan pada saat elektrolisis (dW/dt) adalah merupakan fungsi kerja kimia (Z) dan fisika (I/A). Keberhasilan dari proses elektrolisis dapat terlihat dari harga efisiensi proses (α) yang mendekati harga 100%.

II. 12. Faktor yang Mempengaruhi Efisiensi Proses Elektrolisis

Ada 2 faktor yang mempengaruhi efisiensi proses (α), yaitu: a. faktor fisika dan b. faktor kimia. Faktor fisika adalah yang ditentukan oleh besaran fisika, yang dapat mempengaruhi efisiensi proses (α), seperti: kuat arus, voltase, jenis anoda maupun katoda, luas permukaan katoda dan anoda. Sedangkan faktor kimia adalah yang ditentukan oleh karakter kimiawi zat yang mengalami proses elektrolisis. Ada beberapa karakter bahan yang terlibat pada proses elektrolisis yang dapat mempengaruhi efisiensi proses (α) bila ditinjau dari karakter kimiawi, seperti: elektroda (baik katoda maupun anoda), medium yang digunakan (polar atau non polar), zat yang dielektrolisis (asam, basa atau netral) dan derajat keasaman larutan (pH). Kombinasi kedua faktor tersebut dapat menentukan randemen proses elektrolisis (Bagotsky, 2005, Sahu *dkk.*, 2018).

II. 13. Reaktor Elektrolisis

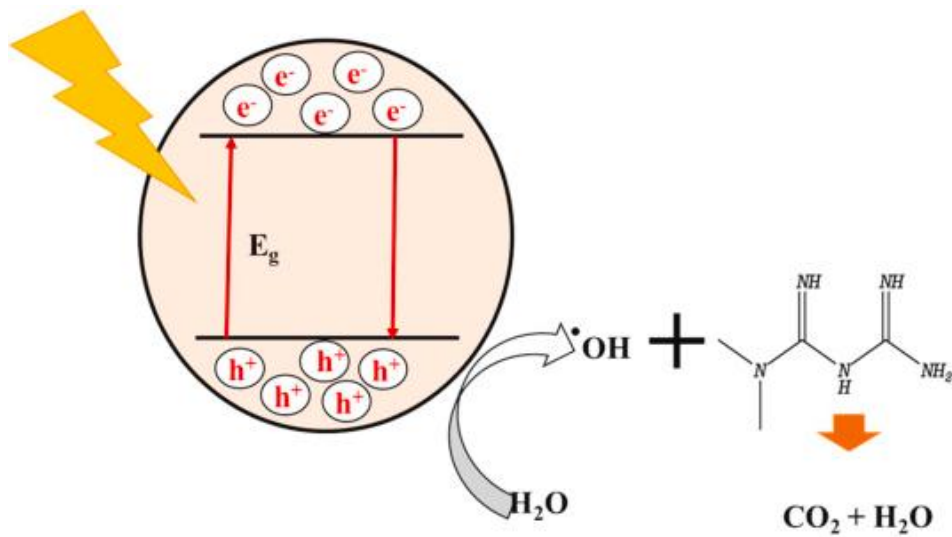
Sejak tahun 1998 Trinidad dan Wash menyatakan reaktor elektrokatalitik sangat mempengaruhi pada unit proses untuk mensintesis material dan degradasi

polutan organik. Reaktor dioperasikan dalam kondisi yang terkontrol oleh transport masa agar diperoleh efisiensi yang maksimal, oleh karena itu kondisi alir dalam operasi reaktor menjadi hal yang sangat penting. Kinerja reaktor sistem batch dan sistem sirkulasi tunggal, dapat menunjukkan keadaan konversi reaktan yang lebih efisien. Sistem alir biasanya dikenal sebagai efisiensi sistem PFR (*plug flow reactor*) menghasilkan efisiensi yang lebih baik dari pada sistem CSTR (*continous stirred tank reactor*).

Desain reaktor didasarkan pada 2 pertimbangan, yakni: (1) Reaksi elektro-katalitik proses heterogen/proses katalitik. Dalam reaksi elektrokimia ini, melibatkan perubahan/konversi tahapan kimia, seperti adsorpsi, reaksi elektroda, reaksi kimia dan tahapan fisika seperti proses transport masa dan transfer masa. (2) Muatan listrik yang mengikuti hukum Ohm yang terkait dengan tranport masa dan hukum Faraday (Bagotsky, 2005).

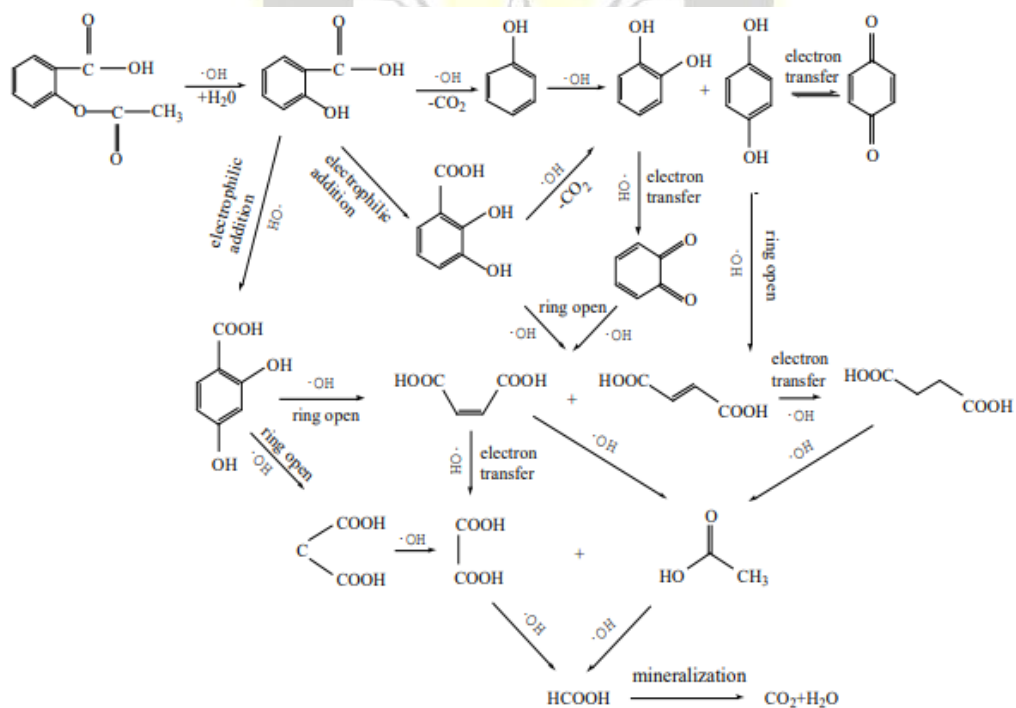
II. 14. Perbandingan Pengaruh Garam Anorganik dan H₂O₂

Pengaruh penambahan garam anorganik dan H₂O₂ diamati dengan menambahkan NaCl 20 ppm, garam Na₂SO₄ 20 ppm dan 20 ppm H₂O₂. Adapun hasil yang diperoleh terhadap ketiga perlakuan tersebut terhadap ketiga polutan organik terlarut (metformin, aspirin dan paracetamol), mempunyai kecenderungan yang mirip. Pada degradasi metformin reaksi yang terjadi adalah seperti berikut (Prashanth *dkk.*, 2021):



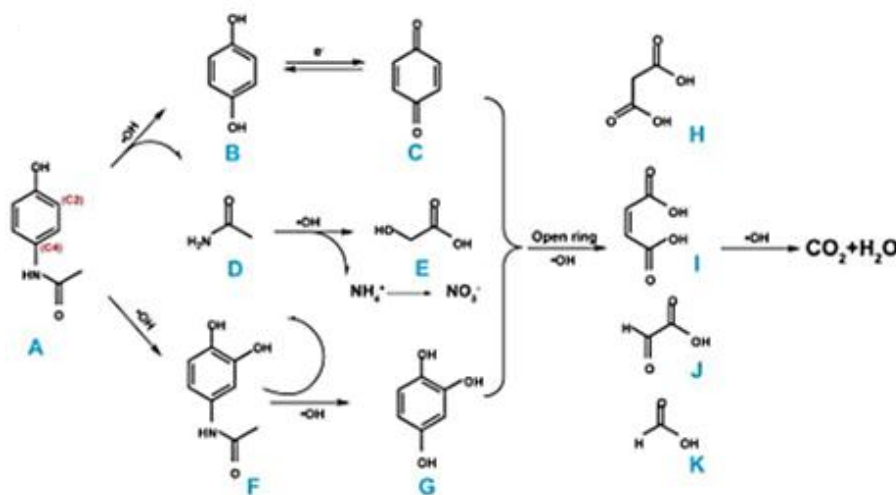
Gambar 2.15 Mekanisme degradasi metformin dengan radikal hidroksil

Untuk degradasi aspirin reaksi yang terjadi adalah seperti berikut (Dai *dkk.*, 2012):



Gambar 2.16 Mekanisme degradasi aspirin dengan radikal hidroksil

Sedangkan degradasi parasetamol reaksi yang terjadi adalah seperti berikut (Ghanbari *dkk.*, 2021):



Gambar 2.17. Mekanisme degradasi parasetamol dengan radikal hidroksil

II. 15. Interaksi Molekul Organik Terlarut Dalam Proses Elektrokoagulasi

II. 5. 1. Analisis Gugus Kromofor dengan Spektroskopi UV- Visibel

Analisis dengan Spektroskopi UV-Visibel adalah untuk menganalisis representasi kelompok tak jenuh kovalen yang ada dalam material analat, inilah yang menyebabkan karakter material mampu menyerap energi pada gelombang UV- Visibel. Metode Spektrofotometri Ultra-violet dan Sinar Tampak telah banyak diterapkan untuk penetapan senyawa-senyawa organik yang umumnya dipergunakan untuk penentuan senyawa dalam jumlah yang sangat kecil (Hu *dkk.*, 2002, Silverstein *dkk.*, 2014, Triyati, 1985).

Molekul yang mengandung dua gugus kromofor atau lebih akan mengabsorpsi cahaya pada panjang gelombang yang hampir sama dengan molekul yang hanya mempunyai satu gugus kromofor tertentu, tetapi intensitas absorpsinya adalah sebanding dengan jumlah kromofor yang ada. Interaksi antara dua kromofor tidak akan terjadi, kecuali kalau memang antara dua kromofor itu ada kaitannya. Walaupun demikian, suatu kombinasi tertentu dari gugus fungsi

akan menghasilkan suatu sistem kromoforik yang dapat menimbulkan pita-pita absorpsi yang karakteristik (Hu *dkk.*, 2002, Triyati, 1985).

Akan tetapi banyak juga senyawa anorganik (yang berwarna) juga mempunyai absorpsi khusus, misalnya: ion permanganat, ion nitrat, ion kromat, ion ruthenium, molekul iodium dan lain- lainnya. Banyak pereaksi akan bereaksi dengan zat yang tidak mengabsorpsi memberikan hasil yang akan mengabsorpsi sinar Ultra-violet atau Sinar Tampak dengan kuat. Pereaksi organik sering ditambahkan dalam analisis kualitatif dan kuantitatif pada kimia analisis, yang dapat membentuk kompleks berwarna yang stabil, misalnya o-phenanthrolin untuk besi, dimetil glioksim untuk nikel, dietil thio karbamat untuk tembaga, dan sebagainya (Hu *dkk.*, 2002, Silverstein *dkk.*, 2014, Triyati, 1985).

Tabel 2.2. Hubungan Antara Warna Dan Panjang Gelombang (Bigio dan Mourant, 1997)

Panjang gelombang (nm)	Warna yang diserap	Warna komplementer (warna yang tampak)
400-435	Violet	Hijau kuning
435-480	Biru	Kuning
480-490	Biru hijau	Oranye
490-500	Hijau biru	Merah
500-560	Hijau	Merah lembayung
560-580	Hijau kuning	Ungu
580-595	Kuning	Biru
595-610	Oranye	Biru hijau
610-750	Merah	Hijau biru

Sinar ultraviolet dan cahaya tampak memiliki energi yang cukup untuk mempromosikan elektron pada kulit terluar ke tingkat energi yang lebih tinggi. Spektroskopi UV-Vis biasanya digunakan untuk molekul dan ion anorganik atau kompleks di dalam larutan. Sinar ultraviolet berada pada panjang gelombang 200-400 nm, sedangkan sinar tampak berada pada panjang gelombang 400-800 nm (Bigio dan Mourant, 1997). Hubungan antara warna dan panjang gelombang disajikan dalam Tabel 2.2 (Bigio dan Mourant, 1997).

Hubungan antara absorbansi terhadap konsentrasi akan linear ($A \approx C$) apabila nilai absorbansi larutan antara 0,2-0,8 ($0,2 \leq A < 0,8$) atau sering disebut sebagai daerah berlakunya hukum Lambert-Beer dengan lebar sel 1 cm. Hukum Lambert-Beer (*Beer's law*) adalah hubungan linearitas antara absorbansi dengan konsentrasi larutan sampel. Konsentrasi dari sampel di dalam larutan dapat ditentukan dengan mengukur absorbansi pada panjang gelombang tertentu dengan menggunakan hukum Lambert-Beer. Biasanya hukum Lambert-Beer ditulis dengan (Bigio dan Mourant, 1997):

$$A = \log \frac{I^0}{I} = a \cdot b \cdot c = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (2.44)$$

Keterangan:

A = absorbansi

a = absorptivitas ($\text{g}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

b = lebar sel yang dilalui sinar (cm)

ε = koefisien ekstingsi molar ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

c = konsentrasi (mol/L)

I^0 = intensitas sinar sebelum melalui sampel

I = intensitas sinar setelah melalui sampel

II. 5. 2. Analisis Gugus Fungsi dengan Spektroskopi FTIR

Keberhasilan proses elektrolisis selain ditentukan dengan besar rendemen pada proses elektrolisis juga dilacak dengan karakterisasi gugus kromofor dan gugus fungsi. Karakterisasi gugus kromofor dilakukan dengan alat spektroskopi UV- Visibel, sedangkan karakterisasi gugus fungsi dilakukan dengan alat spektroskopi FTIR (Faix, 1992).

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) adalah sebuah teknik untuk memperoleh spektrum inframerah dari penyerapan atau emisi zat padat, cair, atau gas. Secara sederhananya, prinsip kerja FTIR adalah untuk mengidentifikasi senyawa, mendeteksi gugus fungsi, dan menganalisis campuran dan sampel yang dianalisis. Umumnya, FTIR lebih sering digunakan untuk mengidentifikasi senyawa organik, baik secara kuantitatif maupun kualitatif. Pada riset kuantitatif, FTIR dipakai untuk mengetahui konsentrasi analit dalam sampel. Sedangkan, FTIR pada riset kualitatif dimanfaatkan untuk mengidentifikasi senyawa dan gugus-gugus fungsional yang terkandung dalam suatu senyawa (Bigio dan Mourant, 1997).

Prinsip kerja FTIR adalah interaksi antara materi dan energi. Ketika FTIR digunakan, inframerah akan melewati celah ke sampel. Celah ini berfungsi sebagai pengontrol jumlah energi yang akan diberikan kepada sampel. Sampel kemudian menyerap beberapa inframerah yang masuk, sedangkan inframerah lain yang tidak terserap akan dipindah melalui permukaan sampel. Tujuannya agar sinar inframerah tersebut dapat lolos hingga ke detektor. Kemudian sinyal yang terukur dikirim ke komputer untuk kemudian direkam (Bigio dan Mourant, 1997).

Untuk sebagian besar, dasar untuk menjelaskan interaksi gugus fungsi adalah dengan model osilator harmonik sederhana dan modifikasinya untuk memperhitungkan frekuensi karakteristik yang dapat dideteksi untuk kombinasi atom tertentu dalam sebuah molekul. Dari pernyataan sederhana hukum Hooke kita dapat menyatakan frekuensi getaran dasar molekul menurut Persamaan:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (2.45)$$

Di mana ν frekuensi getaran fundamental, κ gaya elektrostatis konstan, μ massa berkurang atau massa tereduksi, yakni $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, di mana m_1 dan m_2 adalah masa dari atom-atom komponennya (Bigio dan Mourant, 1997).

II. 16. Analisis Multivarian

Analisis multivarian adalah sekumpulan model statistik yang berfungsi untuk memeriksa pola dalam data multidimensi dengan mempertimbangkan beberapa variabel data sekaligus. Ada beberapa tahapan dalam analisis ini, yaitu Uji F dengan anova, untuk mengetahui tingkat level dilakukan *Duncan Multiple Range Test (DMRT)* (Carmer dan Swanson, 1971), untuk mengetahui derajat/pangkat dilakukan uji kontras ortogonal, untuk mendapatkan persamaan regresi (fungsi matematik) dilakukan dengan pendekatan polinomial orthogonal dan untuk menentukan respon yang optimal dilakukan dengan menggunakan *Modified Newton Method* (Ehrlich, 1967).

II. 17. Analisis Response Surface Methodology (RSM)

Untuk aplikasi RSM menurut Montgomery, (2001), ada 4 tahapan yaitu: tahap pembuatan rancangan formulasi dan respon dilakukan dengan Program DX 7.0[®], tahap analisis respon dan tahap optimasi (Gaitonde *dkk.*, 2008). Pembuatan rancangan formulasi dan respon dilakukan dengan Program DX 7.0[®] untuk menentukan variabel tetap dan variabel bebas. Pada penelitian ini yang menjadi variabel tetap adalah jumlah aspirin dalam sampel yang akan dilakukan elektrokoagulasi dan variabel bebas adalah pH, jarak elektroda, rapat arus dan waktu elektrokoagulasi. Penentuan variabel bebas diperoleh berdasarkan kajian peneliti sebelumnya (Kuokkanen dan Kuokkanen, 2013, Sen *dkk.*, 2019) dan dilakukan *trial and error* untuk menentukan batas minimum dan maksimum. Nilai batas minimum dan maksimum dimasukkan ke dalam program DX 7[®] RSM *Box-Behnken Design* untuk diacak (Darvishmotevalli *dkk.*, 2019). Setelah dilakukan pengacakan kombinasi, didapatkan 30 perlakuan yang akan dianalisis dan respon yang diukur dan dioptimasi adalah efisiensi penyisihan metformin, aspirin dan paracetamol.

II. 17. 1. Tahap Formulasi

Tahap formulasi merupakan tahap kondisi proses penyisihan metformin, aspirin dan paracetamol. Setiap formula digunakan aspirin 100 ppm. Penyisihan aspirin dilakukan dengan proses elektrokoagulasi secara *batch* dengan memvariasikan pH, jarak elektroda, rapat arus dan waktu elektrokoagulasi, sesuai dengan formula/kondisi proses yang dihasilkan oleh program (Darvishmotevalli *dkk.*, 2019).

II. 17. 2. Tahap Analisis Respon

Setiap variabel respon kemudian dianalisis ANOVA satu persatu. Model ANOVA yang terdapat pada design ini adalah *Linear*, *Quadratic*, *Special Cubic*, dan *Cubic*. Model yang memberikan signifikansi pada ANOVA dan non signifikansi pada *lack of fit* dipilih untuk menganalisis variabel. Keistimewaan program DX 7.0[®] juga memberikan fasilitas plot kenormalan residual (*normal plot of residual*) yang mengindikasikan apakah residual (selisih antara respon aktual dengan nilai respon yang diprediksikan) mengikuti garis kenormalan (garis lurus). Titik-titik data yang semakin mendekati garis kenormalan menunjukkan data yang menyebar normal, yang berarti hasil aktual akan mendekati hasil yang diprediksikan oleh program DX 7.0[®] (Raissi dan Farsani, 2009).

II. 17. 3. Tahap Optimasi

Masing-masing respon (rendemen penyisihan aspirin) ditentukan nilai optimasinya dalam program DX 7.0[®]. Program ini akan melakukan optimasi sesuai data variabel dan data pengukuran respon yang dimasukkan. Keluaran dari tahap optimasi adalah rekomendasi beberapa formula baru yang optimal menurut program. Formula paling optimal adalah formula dengan nilai *desirability* maksimum. Kisaran nilainya 0-1,0. Nilai *desirability* yang semakin mendekati nilai 1,0 menunjukkan kemampuan program untuk menghasilkan produk yang dikehendaki semakin sempurna. Tujuan optimasi bukan untuk memperoleh nilai *desirability* 1,0, namun untuk mencari kondisi terbaik yang mempertemukan semua fungsi tujuan (Raissi dan Farsani, 2009).

Jika kondisi proses optimum sudah diperoleh, diakhiri ke tahapan verifikasi, yaitu dilakukan pengolahan dan analisis ATC sesuai dengan formulasi terbaik yang dihasilkan dari hasil optimasi RSM. Verifikasi dilakukan dengan dua kali ulangan. Hasil yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan nilai variabel respon yang diprediksi oleh RSM yang telah dilengkapi dengan prediksi nilai setiap respon sehingga dapat dilihat kesesuaiannya pada tahapan verifikasi (Paudyal *dkk.*, 2017).

Kondisi operasi optimal pada penyisihan aspirin dapat dituliskan sebagai berikut:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot X_i^2 + \sum_{ii \leq j}^k \sum_j^k \beta_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \dots + e \quad (2.46)$$

Di mana Y, adalah variabel respon, i, j, dan adalah konstanta linier, orde kedua, dan regresi berturut-turut, e adalah kesalahan acak dan k adalah jumlah parameter. Untuk analisis data dan menentukan efek interaktif antara variabel independen dari proses dan tanggapan, dilakukan analisis varian (ANOVA). Data penelitian dianalisis dengan regresi berganda. Koefisien dianalisis menggunakan analisis varians dan p 0,05 ditentukan sebagai tingkat signifikansi. Kualitas model fitting dikendalikan oleh koefisien determinasi (R² dan Adj.R²) (Raissi dan Farsani, 2009). Tujuan yang diinginkan ditetapkan sebagai penyisihan COD secara maksimal.

II. 18. Studi Kinetika Elektrokoagulasi

Studi kinetika dilakukan dengan cara integral melalui metode grafik dengan menggunakan data variasi waktu elektrokoagulasi. Model kinetika reaksi

orde satu dan dua diusulkan pada penelitian ini dengan persamaan sebagai berikut (Adamson, 1979).

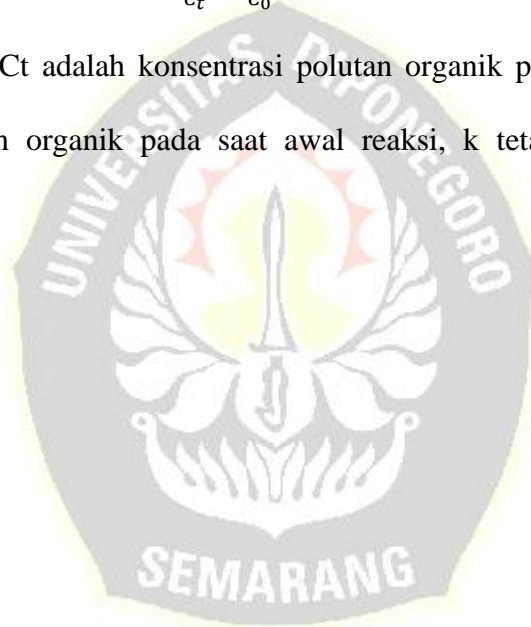
$$-\frac{dC}{dt} = K_1 \cdot C \quad (2.47)$$

$$C_t = C_0 \cdot e^{-K_1 t} \quad (2.48)$$

$$-\frac{dC}{dt} = K_2 \cdot C^2 \quad (2.49)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + K_2 \cdot t \quad (2.50)$$

Di mana, C_t adalah konsentrasi polutan organik pada saat waktu t , C_0 konsentrasi polutan organik pada saat awal reaksi, k tetapan laju penyisihan polutan organik.



SEKOLAH PASCASARJANA