

OPTIMASI PROSES REAKSI PEMBANGKITAN Ag^{2+} PADA SEL ELEKTROLISIS BERKAPASITAS SATU LITER

MULYONO DARYOKO, SUTOTO, KUAT HERIYANTO, SUWARDIYONO

Pusat Teknologi Limbah Radioaktif - BATAN

Abstrak

OPTIMASI PROSES REAKSI PEMBANGKITAN Ag^{2+} PADA SEL ELEKTROLISIS BERKAPASITAS SATU LITER. Telah dilakukan penelitian untuk optimasi proses reaksi pembangkitan Ag^{2+} pada sel elektrolisis berkapasitas 1 liter buatan Pusat Teknologi Limbah Radioaktif, BATAN, dengan mempelajari pengaruh kecepatan pengadukan dan konsentrasi larutan anolyte pada efisiensi arus elektrolisisnya. Elektrode dari sel elektrolisis ini adalah Pt-Pt, dengan larutan anolyte $\text{HNO}_3 / \text{AgNO}_3$ dan larutan catolyte 4M HNO_3 . Kecepatan pengadukan divariasikan pada 300, 1000, dan 1200 rpm, sedangkan konsentrasi larutan anolyte divariasikan pada $4\text{M HNO}_3 / 0,05\text{ M AgNO}_3$, $4\text{M HNO}_3 / 0,1\text{ M AgNO}_3$, dan $4\text{M HNO}_3 / 0,2\text{ M AgNO}_3$. Suhu dan arus elektrolisis dijaga tetap, masing-masing 25°C dan 10A. Lama elektrolisis masing-masing percobaan adalah 120 menit. Dari penelitian ini didapat kesimpulan bahwa efisiensi arus elektrolisis akan semakin bertambah dengan kenaikan kecepatan pengadukan dan penambahan konsentrasi larutan anolyte. Pada waktu 30 menit harga efisiensi arus elektrolisis pada alat ini adalah 3,4 % pada 300 rpm, 3,99 % pada 1000 rpm dan 4,11 % pada 1200 rpm, sedangkan pada variasi konsentrasi larutan anolyte: 4,07 % pada $4\text{ M HNO}_3 / 0,05\text{ M AgNO}_3$, 4,37 % pada $4\text{ M HNO}_3 / 0,1\text{ M AgNO}_3$, dan 4,77 % pada $4\text{ M HNO}_3 / 0,2\text{ M AgNO}_3$. Pada percobaan tersebut harga efisiensi arus elektrolisis pada keadaan seimbang kurang lebih 1,6 %.

Katakunci: sel elektrolisis, efisiensi

Abstract

THE OPTIMIZING GENERATION REACTION OF Ag^{2+} IN THE 1 LITER CAPACITY ELECTROLYTIC CELL. The optimizing generation reaction of Ag^{2+} in the 1 liter capacity electrolytic cell made by Radioactive Waste Technology Center, BATAN, which influence of stirring speed and anolyte solution concentration to the electrolytic current efficiency have been investigated. The electrodes of cell are Pt-Pt, the anolyte $\text{HNO}_3 / \text{AgNO}_3$ and the catolyte 4M HNO_3 . The stirring speed was varied at 300, 1000 and 1200 rpm, where the catolyte solution concentration is 4 M HNO_3 , then the anolyte solution concentration was varied at $4\text{ M HNO}_3 / 0,05\text{ M AgNO}_3$, $4\text{ M HNO}_3 / 0,1\text{ M AgNO}_3$, and $4\text{ M HNO}_3 / 0,2\text{ M AgNO}_3$. The electrolytic process for each experiment was run for 120 minutes. The results shows that the electrolytic current efficiency increases with the increase of stirring speed and anolyte solution concentration. The electrolytic current efficiency at 30 minutes experiment is 3.4% at 300 rpm, 3.99% at 1000 rpm and 4.11% at 1200 rpm, then in the variation of anolyte solution concentration as follows : 4.07% in the $4\text{ M HNO}_3 / 0,05\text{ M AgNO}_3$, 4.37% in the $4\text{ M HNO}_3 / 0,1\text{ M AgNO}_3$, and 4.77% in the $4\text{ M HNO}_3 / 0,2\text{ M AgNO}_3$. In the equilibrium condition, the electrolytic current efficiency was about 1.6 %.

Keywords: electrolytic cell, efficiency

PENDAHULUAN

Teknik elektrokimia mulai diterapkan dalam berbagai hal semenjak tahun 1807, dimana saat itu Sir Humphry Davy berhasil memisahkan logam kalium dari senyawanya.

Prinsip penerapan ini berkaitan dengan sel elektrokimia. Secara umum sel elektrokimia dibagi menjadi sel galvanik atau sel elektrokimia dan sel elektrolisis. Proses yang terjadi pada sel galvanik ialah reaksi kimia berubah menjadi energi listrik, sedangkan di dalam sel

elektrolisis sebaliknya, dari energi listrik menjadi energi kimia. Pada sel galvani elektrode positif menjadi katode, dan elektrode negatif sebagai anode, sedangkan pada sel elektrolisis sebaliknya, yaitu elektrode negatif sebagai katode, dan elektrode positif sebagai anode. Penggunaan sel elektrolisis untuk pengolahan limbah telah dimulai tahun 1950, namun penggunaannya secara profesional baru dimulai semenjak beberapa tahun terakhir ini, terutama setelah ditemukannya beberapa bahan elektrode, bahan membran serta inovasi-inovasi metode teknik kimia[1]. Sebagai contoh saat ini semakin banyak ditemukan bahan elektrode yang mempunyai stabilitas kimia maupun fisika yang sangat tinggi, konduktivitas listrik yang tinggi, *non fouling*, elektrode potensial tinggi dan mempunyai tegangan lebih yang rendah, yang kesemuanya merupakan sifat-sifat yang baik terhadap efisiensi reaksi elektrolisisnya.

Pada sel elektrolisis zat-zat dapat terurai sehingga terjadi perubahan massa [1,2,3,4]. Peruraian tersebut disebabkan oleh energi listrik yang diangkut oleh ion-ion yang bergerak di dalam larutan elektrolit, atau karena adanya daya gerak listrik di dalam sel tersebut. Daya gerak listrik ini merupakan perbedaan potensial standar elektrode negatif (katode) dan potensial standar elektrode positif (anode). Perbedaan potensial standar ini biasanya disebabkan perbedaan bahan yang dipakai antara anode dan katode, namun bisa juga bahan yang dipakai sama, tetapi konsentrasi larutan elektrolitnya berbeda. Jenis yang terakhir ini disebut sel konsentrasi[5].

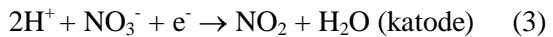
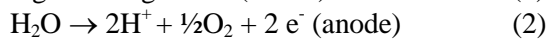
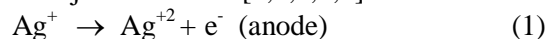
Salah satu penerapan yang akan dilakukan dengan sel elektrolisis ini adalah untuk pengolahann limbah organik radioaktif cair mengandung asam fosfat, solven dan uranium yang berasal dari PT. Petrokimia, Gresik. Solven tersebut merupakan campuran dari *2-Etyl Hexyl Phosphoric Acid* (D2EHPA), *Tri Octyl Phosphoric Oxide* (TOPO) yang dilarutkan di dalam kerosen dengan perbandingan berat 1: 5,65: 30,51 yang sangat susah untuk dilakukan imobilisasi[7,8].

Walaupun limbah organik pada umumnya dapat diproses dengan cara insinerasi, namun untuk limbah radioaktif, apalagi pemancar α , pengolahan dengan cara insinerasi akan sulit menghindarkan dari masalah-masalah yang berhubungan dengan pengamanan gas buang yang

ditimbulkannya[7]. Sebagai penggantinya, sekarang sedang dikembangkan pengolahan limbah organik dengan cara elektrokimia. Demikian pula untuk limbah-limbah radioaktif organik solven bekas dari berbagai keperluan ekstraksi.

Oleh karena itulah di Pusat Teknologi Limbah Radioaktif, BATAN sedang dikembangkan metode ini dengan merancang sel elektrolisis yang berkapasitas 1 liter. Alat tersebut perlu dilakukan penelitian-penelitian operasi dan proses untuk mengembangkannya. Pada penelitian ini akan dipelajari efisiensi dari sel elektrolisis tersebut.

Pada sel elektrolisis Pt/Pt dengan larutan elektrolit $\text{HNO}_3/\text{AgNO}_3$ sebagai larutan anode (*anolyte*) dan AgNO_3 sebagai media serta 13M HNO_3 sebagai larutan katode (*catholyte*), maka akan terjadi reaksi sbb[1,2,3,4,6]:



Secara teoritis, perubahan massa yang terjadi pada sel elektrolisis ini dapat dinyatakan dengan rumus^[5] :

$$M = Q(A/n)(1/F) \quad (6)$$

dimana,

M = massa

Q = jumlah listrik, coulomb

A/n = massa ekuivalen

A = massa atom atau massa molekul

N = perubahan bilangan oksidasi

F = tetapan Farady = 96500 coulomb

Keefektifan reaksi –reaksi oksidasi yang terjadi pada anode, ditandai dengan efisiensi arus elektrolisis (η). Efisiensi arus ini didefinisikan sebagai perbandingan antara massa yang terjadi secara nyata dibagi dengan massa yang terjadi secara teoritis, sbb.^[2]:

$$\eta = M/M(\text{teoritis}) \quad (7)$$

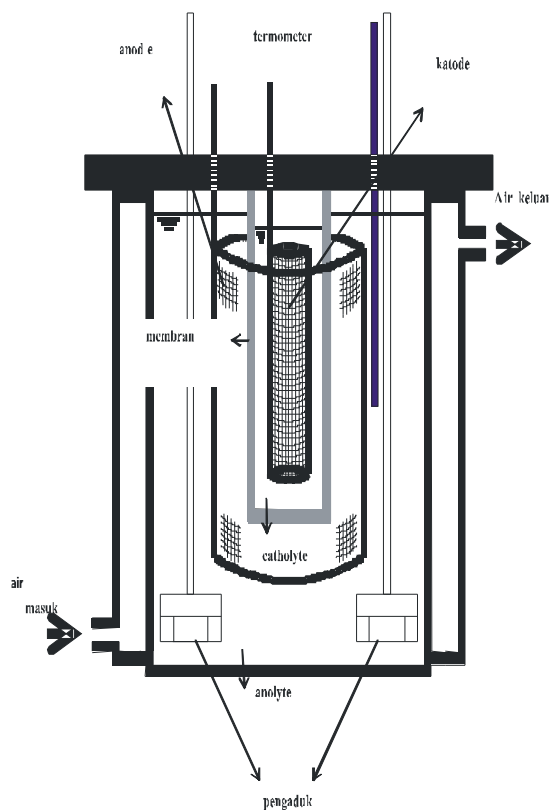
Secara teoritis efisiensi arus sel elektrolisis tergantung pada arus elektrolisis, suhu, kecepatan alir (kecepatan pengadukan), konsentrasi dan jenis *anolyte*, serta disain dari sel tersebut. Pada penelitian ini dipelajari pengaruh kecepatan pengadukan dan konsentrasi *anolyte* nya.

Penelitian ini penting dilakukan karena 2 parameter ini berperan pada aplikasi penggunaan sel elektrolisis, terutama pada *scale-up* nya.

METODE PENELITIAN

Peralatan dan Bahan

Alat utama yang dipakai adalah sel elektrolisis dari gelas dan teflon, berkapasitas 1 liter buatan Pusat Teknologi Limbah Radioaktif, BATAN, seperti terlihat pada Gambar 1. Sel tersebut dibagi menjadi kompartimen anode dan kompartimen katode yang dibatasi suatu membran, dan dilengkapi dengan anode dan katode platinum dan pengaduk dari teflon. Sel tersebut diisi dengan *anolyte* HNO₃/AgNO₃ dan *catolyte* 4 M HNO₃. Suhu larutan *anolyte* di dalam kompartimen dikontrol dengan sistem penukar panas. Pada alat terdapat lubang untuk mengambil sampel.



Gambar 1. Sel elektrolisis berkapasitas 1 liter

Metode

Setelah *anolyte* dan *catolyte* diisi ke dalam kompartimen anode dan kompartimen katode, sel dibangkitkan dengan arus 10 amper

dan suhu 25°C. Pada penelitian ini kecepatan pengadukan divariasikan, yaitu 300, 1000 dan 1500 rpm, sedangkan konsentrasi larutan *anolyte* tetap 4 M HNO₃ / 0,05 M AgNO₃. Terbentuknya Ag⁺² ditandai dengan perubahan warna dari jernih menjadi hitam. Secara periodik sampel *anolyte* diambil melalui lubang sampel, dan kandungan Ag⁺² dianalisis dengan cara titrasi. Ag⁺² yang terjadi dari percobaan ini akan dibandingkan dengan Ag⁺² yang terjadi secara teoritis, maka akan didapatkan efisiensinya. Percobaan dilanjutkan dengan bervariasi konsentrasi larutan *anolyte* 4 M HNO₃ / 0,05 M AgNO₃, 4 M HNO₃ / 0,1 M AgNO₃, dan 4M HNO₃ / 0,2M AgNO₃, sedangkan kecepatan pengadukan dibuat tetap 1000 rpm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari penelitian ini, jumlah Ag⁺² yang dibangkitkan dapat dilihat pada Tabel 1 dan Tabel 2, sedangkan jumlah Ag⁺² yang dibangkitkan secara teoritis bisa dihitung dengan persamaan (6). Sedangkan dengan persamaan (7) bisa didapatkan efisiensi, dan hasil-hasil perhitungan tersebut ditunjukkan pada Tabel 3 dan Tabel 4.

Tabel 1. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap pembangkitan Ag⁺²

Waktu, menit	Ag ⁺² , g		
	300 rpm	1000 rpm	1200 rpm
0	0	0	0
2	0,037	0,038	0,041
5	0,075	0,076	0,079
10	0,102	0,101	0,119
15	0,134	0,166	0,16
30	0,171	0,201	0,207
60	0,206	0,242	0,274
90	0,243	0,282	0,314
120	0,283	0,321	0,364

Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap efisiensi arus elektrolisis dapat dilihat pada Gambar 2. Gambar 2 menunjukkan bahwa pada perubahan kecepatan pengadukan dari 300 rpm menjadi 1000 rpm menyebabkan perubahan harga efisiensi yang cukup signifikan.

Tabel 2. Pengaruh konsentrasi larutan *anolyte* terhadap pembangkitan Ag^{+2}

Waktu, menit	Ag ⁺² , g		
	0,05M AgNO ₃	0,1M AgNO ₃	0,2M AgNO ₃
0	0	0	0
2	0,038	0,042	0,045
5	0,076	0,074	0,081
10	0,1111	0,119	0,127
15	0,166	0,17	0,185
30	0,205	0,22	0,24
60	0,242	0,265	0,289
90	0,284	0,32	0,347
120	0,321	0,37	0,415

Tabel 3. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap efisiensi arus elektrolisis

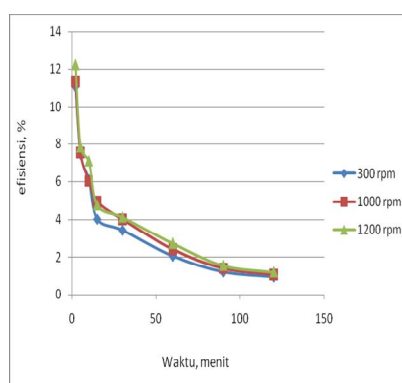
Waktu menit	M _{th}	Ag ⁺² , g					
		300 rpm		1000 rpm		1200 rpm	
		M	η, %	M	η, %	M	η, %
0	0	0	0	0	0	0	0
2	0,34	0,04	11	0,04	11	0,04	12
5	1,01	0,08	7,4	0,08	7,5	0,08	7,8
10	1,68	0,10	6,1	0,10	6,0	0,12	7,1
15	3,36	0,13	4,0	0,17	4,9	0,16	4,8
30	5,04	0,17	3,4	0,20	3,9	0,21	4,1
60	10,1	0,21	2,0	0,24	2,4	0,27	2,7
90	20,1	0,24	1,2	0,28	1,4	0,31	1,6
120	30,2	0,28	0,9	0,32	1,1	0,36	1,2

Hal ini disebabkan karena kecepatan pengadukan 300 rpm belum mempunyai tenaga yang cukup untuk terjadinya difusi Ag^+ ke permukaan anode, yang kemudian dibangkitkan menjadi Ag^{+2} . Kenyataan ini juga menunjukkan bahwa kecepatan pengadukan adalah merupakan parameter yang sangat penting. Berikutnya pada kenaikan kecepatan pengadukan dari 1000 rpm menjadi 1200 rpm tidak ada perubahan besaran efisiensi secara signifikan, dan kemudian dapat diprediksi pula bahwa pada peningkatan kecepatan pengadukan

yang lebih tinggi, tidak lagi akan terjadi perubahan efisiensi yang berarti.

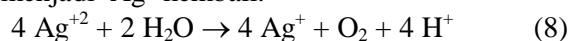
Tabel 4. Pengaruh konsentrasi *anolyte* terhadap efisiensi arus elektrolisis

Waktu, menit	M _{th}	Ag ⁺² , g					
		0,05M AgNO ₃		0,1M AgNO ₃		0,2M AgNO ₃	
		M	η, %	M	η, %	M	η, %
0	0	0	0	0,00	0	0	0
2	0,34	0,04	11	0,04	13	0,05	13
5	1,01	0,08	7,5	0,07	7,4	0,08	8,0
10	1,68	0,11	6,6	0,12	7,1	0,13	7,6
15	3,36	0,17	4,9	0,17	5,1	0,19	5,5
30	5,04	0,21	4,1	0,22	4,4	0,24	4,8
60	10,1	0,24	2,4	0,27	2,6	0,29	2,9
90	20,1	0,28	1,4	0,32	1,6	0,35	1,7
120	30,2	0,32	1,1	0,37	1,2	0,42	1,4



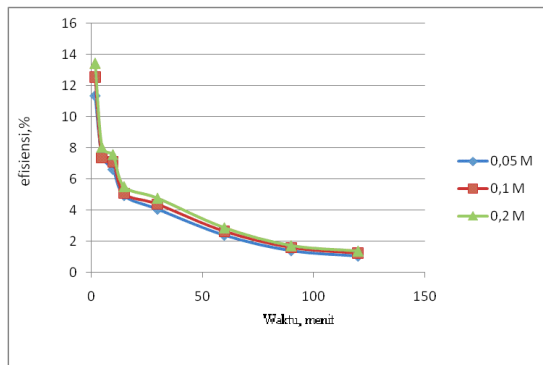
Gambar 2. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap efisiensi arus elektrolisis

Hal ini mengindikasikan pula bahwa kecepatan pengadukan 1000 rpm sudah cukup untuk peralatan ini. Disamping alasan ini kecepatan pengadukan yang lebih tinggi tidak dilakukan pula karena keterbatasan disain peralatannya. Kecukupan besarnya kecepatan pengadukan sangat dipengaruhi oleh disain dari peralatan yang digunakan. Kemudian jika diperhatikan dari pengaruh lamanya operasi, maka mulai waktu antara 90 dan 100 menit, efisiensinya akan mulai konstan. Ini disebabkan terjadinya reaksi Ag^{+2} dengan air menjadi Ag^+ kembali.



Padahal secara teoritis hal ini tidak diperhitungkan. Pada Gambar 2 terlihat pula bahwa pada saat telah mencapai keseimbangan antara reaksi pembangkitan Ag^{+2} (reaksi 1) dan reaksi antara Ag^{+2} dengan air menjadi Ag^+ kembali (reaksi 8), maka baik pada kecepatan pengadukan 300 rpm, 1000 rpm maupun 1200 rpm, harga efisiensinya sama, yaitu sekitar 1,6%.

Pengaruh konsentrasi media perak pada efisiensi arus elektrolisis ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Pengaruh konsentrasi *anolyte* thd efisiensi arus elektrolisis

Mengacu pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa semakin besar konsentrasi Ag^{+2} , harga efisiensinya akan semakin besar pula, walaupun tidak signifikan. Hal ini disebabkan karena pada reaksi (1), dengan kecepatan reaksi :

$$-dAg^{+2}/dt = k[Ag^+] \quad (9)$$

maka pada konsentrasi Ag^+ tertentu secara teoritis akan dihasilkan Ag^{+2} yang tertentu pula. Namun karena keterbatasan lilitan elektrode maupun disain membran, maka pada percobaan ini seluruh variasi konsentrasi belum memiliki kesempatan yang cukup untuk terjadinya reaksi pembangkitan Ag^{+2} , sehingga seperti terlihat pada Gambar 3, perubahan efisiensi tidak cukup signifikan. Seperti pada uraian sebelumnya, efisiensi yang terjadi cukup tinggi di awal, kemudian menurun dan akhirnya konstan, disebabkan terjadinya reaksi Ag^{+2} dengan air menjadi Ag^+ kembali yang secara teoritis tidak diperhitungkan. Seperti yang telah diuraikan sebelumnya, pada waktu setelah 90 menit, reaksi peruraian Ag^+ menjadi Ag^{+2} dan oleh air Ag^{+2} menjadi Ag^+ telah terjadi keseimbangan pada harga efisiensi kurang lebih 1,6%.

KESIMPULAN

Dari penelitian ini didapat kesimpulan bahwa efisiensi arus elektrolisis akan semakin bertambah dengan kenaikan kecepatan pengadukan dan penambahan konsentrasi larutan anolyte. Pada waktu 30 menit harga efisiensi arus elektrolisis pada alat ini adalah 3,4 % pada 300 rpm, 3,99 % pada 1000 rpm dan 4,11 % pada 1200 rpm, sedangkan pada variasi konsentrasi larutan anolyte: 4,07 % pada 4 M HNO_3 / 0,05 M $AgNO_3$, 4,37 % pada 4 M HNO_3 / 0,1 M $AgNO_3$, dan 4,77 % pada 4 M HNO_3 / 0,2 M $AgNO_3$. Pada percobaan tersebut harga efisiensi arus elektrolisis pada keadaan seimbang kurang lebih 1,6%.

DAFTAR PUSTAKA

- SUKIGAWA, S., UMEDA. M., Alpha Bearing Waste Treatment by Electrochemical Oxidation Technique, Safewaste 2000 (2000).
- RYAN, J. L., BRAY, L. A., WHEELWRIGHT, E. J., Catalyzed Electrolytic Plutonium Oxide Dissolution (CEPOD)", PNL, Richland (1982).
- BRAY, J. L., RYAN, L. A., WHEEL WRIGHT, E. J. Electrochemical Process for Dissolving Plutonium Dioxide and Leaching Plutonium from Scrap on Wastes", AICE, Miami, Florida (1986).
- RYAN, J. L., BRAY, L. A., WHEELWRIGHT, E. J., BRYAN, G. H., Catalyzed Electrolytic Plutonium Oxide Dissolution, Paper Presented at the International Symposium to Comm. 50th Anni. of Transuranium Elements, Washington, DC(1990).
- ACHMAD, H., Elektrokimia dan Kinetika, PT. Citra Aditya Bakti, Bandung (1992).
- MERTZ, C., ET.AL., Decontamination of Actinides and Fission Products from Stainless Steel Surface, The Submitted Manuscript has been Authored by a Contractor of the U.S. Government under Contract no. W-31-109-Eng-3.
- DARYOKO, M., Strategi Dekomisioning Fasilitas Petrokimia Gresik", Prosiding Seminar Nasional Teknologi Pengelolaan Limbah VI, Tema: Penguatan Infrastruktur Pengelolaan Limbah Radioaktif Sebagai Pendukung Keberhasilan Program Energi

Nuklir di Indonesia, PTLR-BATAN,
Serpong, 24 Juni 2008.

8. TIM PROGRAM DEKOMISIONING PAF-
PKG, Program Dekomisioning Pabrik
Pemurnian Asam Fosfat, PT. Petrokimia
Gresik, Gresik, 2002