

KINETIKA REDUKSI KROM (VI)

DALAM LIMBAH CAIR INDUSTRI PELAPISAN LOGAM

NOOR ANIS KUNDARI, NURMAYA AROFAH, KARTINI MEGASARI

Sekolah Tinggi Teknologi Nuklir-BATAN
Jalan Babarsari KP 6101 YKBB Yogyakarta 55281
Tlp. : 0274. 488716 (488715) , Fax. : 0274 488715,
Email. : noor_anis_kundari@yahoo.co.id

Abstrak

KINETIKA REDUKSI KROM (VI) DALAM LIMBAH CAIR INDUSTRI PELAPISAN LOGAM.

Limbah cair industri pelapisan logam mengandung asam dan logam berat berbahaya, salah satunya adalah krom(VI). Pada umumnya, limbah cair ini diolah dengan cara pengendapan menggunakan larutan basa. Namun, krom (VI) sulit diendapkan dengan basa, sehingga diperlukan proses reduksi menjadi krom (III). Penelitian ini dimaksudkan untuk memperoleh persamaan kinetika reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) dengan reduktor I, meliputi orde reaksi dan persamaan Arrhenius yaitu tenaga pengaktif dan faktor frekuensi. Data yang diperoleh diharapkan bermanfaat untuk merancang alat skala industri. Bahan yang digunakan diperoleh dari cairan proses salah satu industri pelapisan logam di Yogyakarta. Setelah dianalisis cairan ini mengandung 173.200 mg/L Cr (VI) dan 54.500 mg H₂SO₄ per liter larutan. Bahan ini digunakan sebagai limbah simulasi dengan cara pengenceran. Percobaan dilakukan dengan mengambil sejumlah tertentu larutan krom yang sudah diketahui kadarnya, diencerkan dengan air lalu ditambah larutan asam sulfat, dan direduksi dengan I. Pada reduksi ini timbul I₂ yang dapat membentuk kompleks Yod-amilum yang berwarna biru. Jumlah Cr(VI) yang tereduksi diketahui dari jumlah natrium tiosulfat yang ditambahkan dan waktu perubahan warna akibat timbulnya kompleks yod-amilum. Berdasarkan persamaan stoikiometri dapat dihitung sisa Cr(VI) pada waktu timbul warna biru. Berdasarkan pasangan data waktu reaksi dan Cr(VI) yang tersisa dapat dievaluasi secara integral untuk menentukan orde reaksi dan konstante kecepatan reaksi. Percobaan dengan variasi suhu dapat digunakan untuk menentukan Persamaan Arrhenius. Berdasarkan evaluasi data penelitian pada variasi suhu 30-50 °C diperoleh bahwa reaksi reduksi krom (VI) dalam suasana asam dengan reduktor I- mengikuti reaksi orde 1, tenaga pengaktif 50.753 J/mol, dan faktor frekuensi 207.939 detik⁻¹. Berdasarkan pengamatan warna larutan setelah direduksi yang berwarna hijau menunjukkan bahwa hasil reduksi adalah Cr(III).

Kata kunci: limbah cair industri pelapisan logam, Cr(VI), persamaan kinetika

Abstract

REDUCTION KINETICS OF CR(VI) FROM THE ELECTROPLATING INDUSTRY LIQUID WASTE.

Electroplating Industries result hazardous acidic liquid waste contain heavy metal included Cr. In general, this liquid waste is processed by way of precipitation using alkaline solution. Unfortunately, chromium (VI) was difficult to precipitate, so that the reduction process is required to be chromium (III). This research was intended to reduce of Cr(VI) from electroplating liquid waste to become Cr(III) using KI as reductor. This was done to both make the waste bath safer and easier to handle and to neutralize any chromic acid that may have crept into nooks and crannies in the plating jig or the workpiece. The aim of the research was to determine the kinetics equation included reaction order, that could be determined by integral method from the relation of concentration Cr(VI) with time. The activation energy and frequency factor can be determined by temperature variation based on Arrhenius equation. The liquid used was obtained from one of electroplating industries in Yogyakarta. From the analysis it was known the content of Cr(VI) was 172,200 mg/L and the content of H₂SO₄ was 54,500 mg/L. The liquid was prepared as the waste simulation

by dillution using water. The reduction processes were carried out in 1 L erlenmeyer as a batch reactor, equipped with magnetic stirrer, hot plate, burrete, and thermometer. Each of the experiments was done using exact amount of liquid waste, dillution using water, add with H_2SO_4 solution, and $Na_2S_2O_3$ solution and reduced with I. In this reduction arises I_2 which can form complexes Yod-starch blue. The rate of reduction was evaluated by the occurrence of the solution colour change that indicate the amount of Cr(VI) reduction was equivalent with the amount of $Na_2S_2O_3$ solution, so that the Cr(VI) remained can be calculated. Based on reaction time data pairs and Cr(VI) remaining integral can be evaluated to determine the reaction order and reaction speed constant. Experiment with variations in temperature can be used to determine the Arrhenius equation. Based on the evaluation of research data on the variation of temperature 30-50 ° C obtained by the reduction reaction of chromium (VI) in the atmosphere by reducing acid I-1 following the order reactions, energy pengaktif 50,753 J / mol, and the frequency factor of 207,939 s⁻¹. Based on observations of the solution after a reduction have green color indicates that the result is Cr (III).

Keywords : Electroplating industries liquid waste, Cr(VI), kinetics equation

PENDAHULUAN

Seiring dengan meningkatnya kemajuan teknologi dan berkembangnya kegiatan industri, selain membawa dampak positif juga membawa dampak negatif. Salah satu contoh adalah industri pelapisan logam. Beberapa komponen logam memerlukan pelapisan logam yang berperan sebagai pelapis dekoratif-protektif dapat melindungi besi atau komponen logam lainnya agar lebih menarik penampilannya atau lebih tahan terhadap korosi dan keausan.[1] Kegiatan pelapisan logam akan menghasilkan limbah yang berbahaya dan dapat menjadi permasalahan yang kompleks bagi lingkungan sekitarnya. Limbah industri pelapisan logam yang tidak dikelola dengan baik dan benar dapat mengakibatkan pencemaran lingkungan. Air limbah industri pelapisan logam umumnya banyak mengandung logam-logam berat, diantaranya adalah logam kromium (Cr).[2] Limbah cair yang mengandung krom heksavalen (Cr(VI)) dapat membahayakan lingkungan dan kesehatan (Palar, 1994).[3] Di Indonesia banyak sekali berdiri industri dengan berbagai bidang produksi. Proses pelapisan logam krom merupakan salah satu proses perlakuan akhir yang dilakukan oleh industri tersebut. Limbah industri pelapisan logam khususnya pelapisan krom menghasilkan limbah dengan konsentrasi rata-rata sekitar 75.900 mg/L dalam bentuk CrO_4^{2-} . [4]

Limbah industri pelapisan logam yang mengandung Cr(VI) jika langsung dibuang ke lingkungan tanpa pengolahan terlebih dahulu akan menimbulkan dampak negatif terhadap komponen-komponen lingkungan, sehingga akan menurunkan kualitas lingkungan. Menurut Peraturan Pemerintah Republik Indonesia

Nomor 18 tahun 1999 tentang Pengelolaan Limbah Berbahaya dan Beracun disebutkan bahwa limbah krom yang dibuang ke lingkungan tidak boleh melebihi batas ambang yang ditetapkan yaitu 0,5 ppm.[5]

Dalam pengolahan limbah, pengendapan merupakan salah satu metode pengolahan limbah yang banyak digunakan untuk memisahkan logam krom dari limbah cair tersebut. Namun, banyak kendala dalam pengolahan limbah tersebut yaitu Cr(VI) ini sulit diendapkan. Oleh karena itu, agar pengendapan dapat mencapai efisiensi yang tinggi Cr(VI) harus direduksi terlebih dahulu menjadi Cr(III). Logam krom yang terdapat dalam limbah pelapisan logam berada dalam bentuk ion CrO_4^{2-} sehingga bervalensi 6.[3]

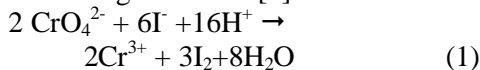
Penelitian mengenai limbah Cr dari industri pelapisan logam sudah banyak dilakukan di Indonesia. Diantaranya adalah "Presipitasi Bertahap Logam Berat Limbah Cair Industri Pelapisan Logam Menggunakan Larutan Kaustik Soda".[4]

Reduksi Cr(VI) dengan larutan sulfid pernah diteliti. Kecepatan reaksinya tergantung pada pH yaitu makin tinggi pH kecepatan reaksi akan turun. Agar reduksi berjalan sempurna diperlukan konsentrasi reduktor lima kali kebutuhan Cr(VI) mula-mula.[6]

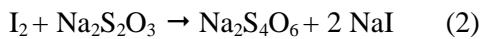
Meskipun demikian, penelitian pengolahan limbah cair dari proses *hard chrome* yang menggunakan reduktor $NaHSO_3$ menghasilkan cairan yang masih mengandung Cr(VI) cukup tinggi.[4] Oleh karena itu perlu diteliti alternatif lain agar pengolahan menjadi lebih efektif.

Penelitian ini menggunakan bahan yang sama, yaitu limbah cair industri pelapisan logam krom, namun menggunakan reduktor I.

Pemilihan reduktor ini dengan pertimbangan: setelah I mengalami oksidasi menjadi I₂ dapat dikembalikan dengan menambahkan larutan Na₂S₂O₃ (Kundari, 2008).[7] Di samping itu penelitian juga bertujuan untuk menentukan persamaan kinetika reduksi Cr(VI) dari limbah cair proses pelapisan logam. Penelitian dilakukan dengan mereaksikan larutan dari limbah cair industri logam yang mengandung Cr(VI) dalam bentuk CrO₄²⁻ dalam suasana asam dengan reduktor I. Reaksi yang terjadi dapat ditulis sebagai berikut. [8]



Selanjutnya, untuk menentukan CrO₄²⁻ yang tersisa, ke dalam larutan ditambah sejumlah tertentu larutan Na₂S₂O₃. Iodin (I₂) yang terbentuk menurut reaksi (1) akan bereaksi dengan Na₂S₂O₃ sesuai dengan persamaan (2).[8]



Apabila Na₂S₂O₃ yang disediakan dalam larutan telah habis beraksi dengan I₂ yang terbentuk, maka I₂ bebas dapat dideteksi dengan menambahkan indikator amilum (Kundari, 2008). Berdasarkan hal ini, kemajuan proses reduksi dapat diukur, sehingga dapat ditentukan kecepatan reaksi dan persamaan kinetika reaksi reduksi Cr(VI) di dalam limbah simulasi.

Hasil reduksi bisa diidentifikasi dengan cara melanjutkan proses reduksi sampai dengan sempurna. Jika larutan berubah warna menjadi hijau, berarti Cr(VI) tereduksi menjadi Cr(III). Yang mudah diendapkan sebagai Cr(OH)₃. [9,10]

Berdasarkan persamaan (1), kecepatan reduksi tergantung pada konsentrasi Cr(VI), I, dan H⁺, serta tergantung pada suhu (Ahmad, 1992).[11] Pengaruh konsentrasi I dapat eliminasi karena setelah I teroksidasi menjadi I₂, dengan adanya Na₂S₂O₃ dalam larutan, hasil reaksi ini akan dikembalikan dalam bentuk I sesuai dengan persamaan (2). Jika pada percobaan ini H⁺ dibuat berlebihan maka persamaan kinetika reduksi Cr(VI) dalam suasana asam dengan reduktor I dapat ditulis sebagai berikut (Ahmad, 1992).[11]

$$-r_{(\text{Cr(VI)})} = -\frac{dC_{\text{Cr(VI)}}}{dt} = kC_{\text{Cr(VI)}}^n \quad (3)$$

dengan $r_{(\text{Cr(VI)})}$ = kecepatan reduksi, t=waktu, C= konsentrasi, k=konstante kecepatan reaksi, dan n=orde reaksi. Apabila reaksi orde 1 yang dilakukan dalam reaktor *batch*, maka dengan mengintegrasikan Persamaan (3) dapat diperoleh Persamaan (4) (Levenspiel, 1999).

$$\ln \frac{C_{\text{Cr(VI)}_t}}{C_{\text{Cr(VI)}_0}} = -kt \quad (4)$$

dengan $C_{\text{Cr(VI)}_t}$ = konsentrasi Cr(VI) setiap saat, dan $C_{\text{Cr(VI)}_0}$ = konsentrasi Cr(VI) mula-mula.

Evaluasi data dapat disederhanakan jika didasarkan pada nilai ekivalen Na₂S₂O₃. Jika banyaknya Cr(VI) mula-mula ekivalen dengan a mL Na₂S₂O₃ yang digunakan dan banyaknya larutan Na₂S₂O₃ yang dimasukkan pada saat I₂ yang terbentuk tepat habis yang ditandai dengan adanya warna kompleks Iod-amilum adalah b mL, maka sisa Cr(VI) pada saat itu ekivalen dengan (a-b) mL Na₂S₂O₃. Dengan demikian Persamaan (4) dapat ditulis sebagai Persamaan (5).[7]

$$\ln \frac{(a-b)}{a} = -kt \quad (5)$$

Persamaan (5) dapat diatur menjadi Persamaan (6).

$$\ln(a-b) = -kt + \ln a \quad (6)$$

Percobaan dengan variasi suhu menghasilkan Persamaan Arrhenius yang dapat ditulis sebagai berikut (Levenspiel, 1999).[12]

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (7)$$

dengan A = faktor frekuensi, E=tenaga pengaktif, R=tetapan gas umum, dan T=suhu reaksi dalam K. Persamaan Arrhenius dapat dilinierkan menjadi:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T} \right] \quad (8)$$

Berdasarkan data hubungan ln k dengan (1/T) nilai faktor frekuensi, A, dan tenaga pengaktif, E, dapat dihitung.

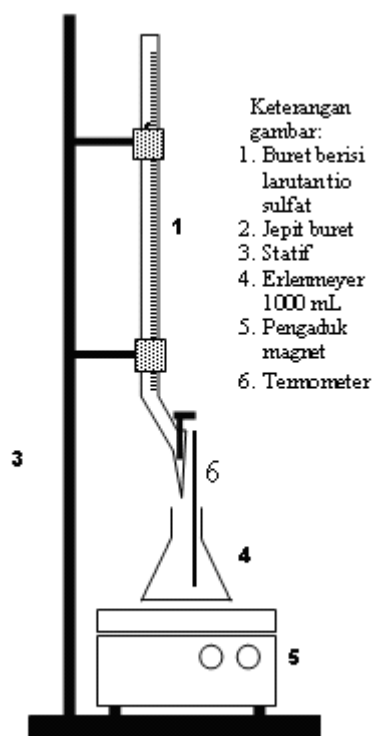
METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah larutan industri pelapisan logam krom yang diambil dari salah satu industri di Yogyakarta. Setelah dianalisis larutan ini diketahui mengandung 173,20 g/L Cr(VI) dan asam sulfat 54,50 g/L. Bahan lain yang digunakan adalah larutan H₂SO₄ buatan Merck, KI buatan BDH, Na₂S₂O₃ buatan Merck, dan amilum.

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini dirangkai seperti ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian Alat Penelitian

Cara Kerja

Larutan limbah Cr(VI) diambil dalam jumlah tertentu diencerkan dengan air lalu dimasukkan ke dalam erlenmeyer yang berfungsi sebagai reaktor batch. Ke dalam erlenmeyer ini ditambah asam sulfat, larutan Na₂S₂O₃ sebanyak 10% dari kebutuhan untuk bereaksi dengan I₂ yang dibebaskan jika seluruh Cr(VI) yang ada tereduksi menjadi Cr(III) dan 10 mL larutan amilum 1 %.

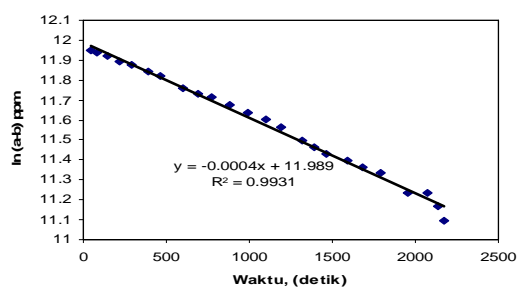
Sementara itu disiapkan larutan KI yang dibuat dengan melarutkan KI kristal setengah kebutuhan stoikiometri dengan 100 mL air.

Pengaduk magnet dihidupkan, lalu larutan KI dimasukkan dengan cepat ke dalam reaktor. Bersamaan dengan ini stopwatch dihidupkan. Larutan reaksi diamati sampai terlihat warna Iod-amilum, yang menunjukkan jumlah Cr(VI) yang tereduksi setara dengan jumlah larutan Na₂S₂O₃ yang dimasukkan dalam reaktor. Pada saat tersebut waktu dicatat lalu ditambahkan kembali sejumlah tertentu larutan tiosulfat dari buret, kemudian diamati kembali sampai terbentuk warna kompleks iod-amilum kembali. Penambahan larutan Na₂S₂O₃ dan pengamatan waktu dilakukan terus sehingga diperoleh pasangan data volume larutan Na₂S₂O₃ dan waktu minimal 7 pasang. Identifikasi hasil reduksi dilakukan dengan melanjutkan proses reduksi sampai dapat dilihat perubahan warna dari orange menjadi hijau yang jelas.

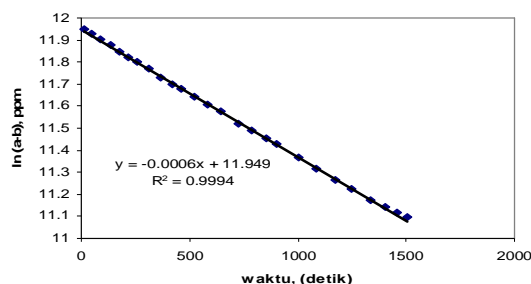
Percobaan dengan variasi suhu dilakukan dengan cara yang sama, dengan suhu berbeda dan dipertahankan konstan selama proses reduksi berlangsung.

HASIL DAN PEMBAHASAN

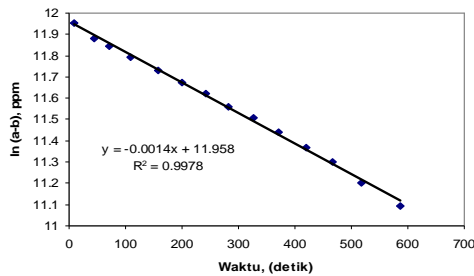
Hasil percobaan yaitu hubungan konsentrasi dengan waktu pada suhu 30 °C, 40



(a)



(b)



(c)

Gambar 2. Hubungan ln (a-b) dengan waktu (a) suhu 30°C, (b) suhu 40 °C, (c) suhu 50°C

Berdasarkan Gambar 2 diketahui bahwa, hubungan ln(a-b) dengan waktu mengikuti persamaan linier yang ditandai dengan nilai R^2 mendekati 1, seperti Persamaan (6). Dengan demikian orde reaksi reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) adalah 1. Nilai konstante kecepatan reaksi k, ditunjukkan oleh nilai negatif tangen arah garis hubungan ln(a-b) dengan waktu (t).

Garis hubungan ln(a-b) dengan waktu pada suhu 30 °C ditulis dengan Persamaan (9).

$$\ln (a-b) = -0,0004 T + 11,958 \quad (9)$$

sehingga nilai tangen arah garis Persamaan (9) adalah -0,0004 dan berarti nilai k pada suhu 30 °C adalah 0,0004 detik⁻¹. Pada suhu 40 °C, persamaan itu dapat ditulis dengan Persamaan (10).

$$\ln (a-b) = -0,0006 t + 11,969 \quad (10)$$

sehingga nilai tangen arah garis Persamaan (10) adalah -0,0006 yang berarti nilai konstante kecepatan reaksi k pada suhu 40 °C adalah 0,0006 detik⁻¹.

Hubungan ln(a-b) pada suhu 50 °C sesuai dengan Persamaan (11).

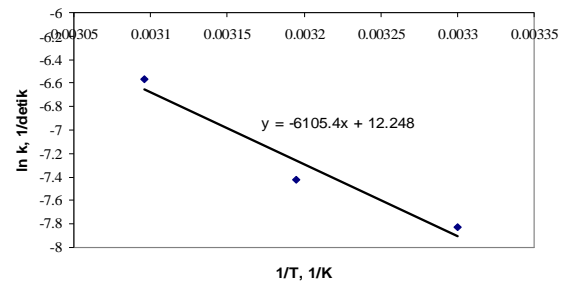
$$\ln (a-b) = -0,0014 t + 11,958 \quad (11)$$

Ini berarti bahwa konstante kecepatan reaksi pada suhu 50 °C adalah 0,0014.

Hasil perhitungan pengaruh suhu terhadap konstante kecepatan reaksi dapat dilihat pada Tabel 1 dan Gambar 3.

Tabel 1. Pengaruh suhu terhadap k

T (°C)	T (K)	1/T (1/K)	k	ln k
30	303	0,003300	0,0004	-7,8241
40	313	0,003195	0,0006	-7,4186
50	323	0,003096	0,0014	-6,5713



Gambar 3. Pengaruh suhu terhadap k
Persamaan Arrhenius dalam bentuk linier seperti Persamaan (8) untuk penelitian ini dapat ditulis dengan Persamaan (12).

$$\ln k = 12,248 - 6.105,4 (1/T) \quad (12)$$

Nilai tangen arah persamaan (12) sebesar - 6.105,4 adalah E/R, sedangkan intersep 12,248 adalah faktor frekuensi, A, dalam Persamaan (8). Dengan memasukkan nilai $R=8,313 \text{ J/mol.K}$, nilai tenaga pengaktif, E, diperoleh 50.753,64 J/mol dan faktor frekuensi, $A=207.938,9 \text{ detik}^{-1}$. Berdasarkan penentuan orde reaksi, konstante kecepatan reaksi, dan penentuan tetapan dalam Persamaan Arrhenius, diketahui bahwa persamaan kecepatan reduksi Cr(VI) dalam limbah cair industri pelapisan logam dapat ditulis dengan Persamaan (13).

$$-r_{(Cr(VI))} = -\frac{dC_{Cr(VI)}}{dt} = 207.0389e^{-6.105,4} C_{Cr(VI)}^1 \quad (13)$$

Proses reduksi akhirnya menghasilkan larutan cair berwarna hijau. Hal ini menunjukkan Cr(VI) telah tereduksi menghasilkan Cr(III).

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut.

1. Krom(VI) dalam limbah cair industri pelapisan logam dapat direduksi dengan reduktor KI menghasilkan Cr(III).
2. Reaksi reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) dengan reduktor KI mengikuti reaksi orde 1, tenaga pengaktif 50.753,6 J/mol, dan faktor frekuensi 207.938,9 detik⁻¹.
3. Persamaan kinetika reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) dapat ditulis dengan persamaan:

$$-r_{(Cr(VI))} = -\frac{dC_{Cr(VI)}}{dt} = 207.038,9e^{-6.105,4} C_{Cr(VI)}^1$$

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih penulis sampaikan kepada semua pihak yang telah banyak membantu dalam perbaikan dan penyelesaian makalah ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. HARTOMO, A, J; KANEKO, T., 1995, Mengenal Pelapisan Logam (Elektroplating), Andi Offset, Bandung.
2. SNOEYINK, V.L. AND JENKIN, D., 1980, Water Chemistry, Sons Inc., New York.
3. PALAR, H., 1994, Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat, Rineka Cipta, Jakarta.
4. ROEKMIJANTI, W. DAN SOEMANTOKO, 2008, Presipitasi Bertahap Logam Berat Limbah Cair Industri Pelapisan Logam Menggunakan Larutan Kaustik Soda, UI, Jakarta.
5. WWW.bapedal.go.id/kepmen, diakses 02-Maret 2009.
6. BEUKES, J.P., PIENAAR, J.J., LACHMANN, G., AND GIESEKKE E.W., 1999, The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater, Water S.A., pp. 363-370.
7. KUNDARI, N, A., 2008, Kinetika Kimia, STTN-BATAN, Yogyakarta.
8. BASSETT.J, DENNY.R.C, JEFFREY.G.H, AND MENDHAM.J, 1989, Vogel's Texbook *Quantitative Inorganic Analysis*, Woolwich Polytechnic, London.
9. WWW.finishing.com/, diakses 02-Maret-2009.
10. VOGEL, 1979, Texbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis, Butler and Tanner Ltd., London
11. ACHMAD, H., 1992, Elektrokimia dan Kinetika Kimia, PT. Citra Aditya Bakti, Bandung.
12. LEVENSPIEL, O., 1999, Chemical Reaction Engineering, 3 ed., John Wiley and Sons, New York.