

Pengaruh pH pada Penurunan Kadar Ion Sianida secara Elektrokimia dengan Elektroda PbO₂/Grafit

Byan Pratama^a, Didik Setiyo Widodo^{a*}, Gunawan^a

^a Analytical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: widodo.ds@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:
electrolysis,
cyanide, PbO₂, pH

Kata kunci:
elektrolisis, sianida,
PbO₂, pH

Abstract

This paper investigated the effects pH to decrease ion cyanide content through electrochemical process using PbO₂/graphite electrodes. The aims of this experiment were to decrease cyanide content using PbO₂/graphite electrodes in electrolysis method and to study the effect of pH to decrease cyanide content in artificial waste using PbO₂/graphite electrodes. PbO₂ metal was used as anode and graphite as cathode. The electrolysis process spent 8 hours with stirring up and varying pH by applied potential 5.0 volt. The variation of pH was 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, which was maintained on H₂SO₄ or NaOH addition. Cyanide analysis was done quantitatively by UV-Vis spectrophotometry method, while carbonate and ammonia qualitatively. It was found that electrolysis method using PbO₂/graphite electrodes had decreased cyanide content to 100%. It was observed on basic pH, cyanide content disposed to high with pH increasing. The electrolysis produced carbonate and ammonia.

Abstrak

Telah dilakukan penelitian mengenai pengaruh pH pada penurunan kadar ion sianida secara elektrokimia dengan elektroda PbO₂/grafit. Tujuan dari penelitian ini adalah menurunkan kadar sianida dengan metode elektrolisis menggunakan elektroda PbO₂/grafit dan mengkaji pengaruh pH terhadap penurunan kadar sianida dalam limbah *artificial* dengan elektroda PbO₂/grafit. Logam PbO₂ digunakan sebagai anoda dan grafit sebagai katoda. Elektrolisis dilakukan selama 8 jam disertai pengadukan dan variasi pH dengan potensial aplikasi sebesar 5,0 volt. Variasi pH yang digunakan adalah 7, 8, 9, 10, 11, 12, dan 13 yang diatur dengan penambahan H₂SO₄ atau NaOH. Analisis sianida dilakukan secara kuantitatif dengan metode spektrofotometri UV-Vis, sedangkan analisis karbonat dan amoniak dilakukan secara kualitatif. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode elektrolisis dengan elektroda PbO₂/grafit mampu menurunkan kadar sianida sampai 100% dan pada pH basa penurunan kadar sianida cenderung meningkat dengan peningkatan pH. Elektrolisis larutan sianida menghasilkan karbonat dan amoniak.

1. Pendahuluan

Sianida merupakan salah satu limbah B-3 karena bersifat sangat toksik, yaitu mengganggu fungsi hati, pernafasan, dan kematian [1]. Limbah sianida juga bersifat sangat sulit untuk didegradasi. Penggunaan sianida dalam industri antara lain pada industri elektroplating dan galvanis, proses pengolahan bijih emas dan perak, industri pupuk, dan pabrik pembuatan

bahan kimia [2]. Sesuai *Kep. Men. LH No. 51/Men.LH/10/1995* mengenai baku mutu limbah cair kategori I, keberadaan sianida dalam limbah cair dibatasi tidak boleh melebihi konsentrasi 0,05 ppm.

Metode pengolahan sianida yang digunakan saat ini masih memiliki kelemahan yang harus segera diperbaiki agar hasilnya lebih efektif dan efisien. Metode alkali klorinasi mempunyai kelemahan, yaitu berpotensi

terbentuk senyawa organik yang lebih berbahaya dan beracun daripada sianida seperti sianogen, pH harus dikontrol dengan hati-hati, dan bahan yang digunakan juga berbahaya, yaitu hipoklorit. Metode oksidasi dengan udara/SO₂ memiliki kelemahan, yaitu perlu penggunaan reagen yang banyak dan biaya proses yang mahal [3].

Elektrolisis merupakan proses yang menggunakan energi listrik untuk menimbulkan reaksi kimia. Sel elektrolisis terdiri dari sepasang elektroda yang dihubungkan dengan sumber arus listrik. Kelebihan metode elektrolisis adalah sangat aplikatif dengan efisiensi yang tinggi, mudah dioperasikan, dan ramah lingkungan. Elektrolisis sering digunakan untuk mengolah limbah organik dan kontaminan yang beracun, khususnya yang sulit didegradasi [4]. Menurut Saarela dan Kuokkanen [3] oksidasi sianida secara elektrolisis merupakan metode yang sangat ekonomis dan ramah lingkungan karena sianida diubah menjadi gas CO₂ dan N₂ yang lebih ramah lingkungan.

Logam PbO₂ saat ini banyak digunakan sebagai elektroda pada proses elektrolisis untuk mendegradasi molekul organik. Logam PbO₂ juga dapat berperan sebagai fotokatalis, yaitu bahan yang dapat mempercepat reaksi jika diinisiasi oleh paparan foton [5]. Elektrodekolorisasi limbah cair batik dengan elektroda PbO₂ dan grafit, Noorikhlas *dkk.* [6] melakukan elektrodekolorisasi *remazol black B* dengan elektroda PbO₂/Pb. Elektroda PbO₂ mempunyai kemampuan yang lebih baik dalam mendegradasi sianida dibandingkan dengan elektroda DSA (*dimensional stable anodes*).

Berdasarkan uraian di atas, metode elektrolisis merupakan metode yang efektif dan efisien untuk menurunkan kadar sianida. Penelitian yang dilakukan oleh Cañizares *dkk.* [2] tidak mempelajari pengaruh pH terhadap oksidasi sianida, sehingga pada penelitian ini akan dikaji pengaruh pH terhadap oksidasi sianida secara elektrolisis dengan elektroda PbO₂. Proses elektrolisis sangat dipengaruhi oleh nilai pH karena pada pH yang berbeda maka jumlah ion H⁺ dan OH⁻ berbeda pula, sehingga dengan perbedaan jumlah ion H⁺ dan OH⁻ akan memberikan hasil yang berbeda.

2. Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini antara lain: gelas beker, labu ukur, gelas ukur, pengaduk, pipet tetes, elektroanaliser, kertas pH, neraca analitis (mettler toledo jl602-g/l), spektrofotometer *uv-vis* (shimadzu *uv-1201*), *magnetic stirer*, kertas saring, dan corong gelas. Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain: Akuades, H₂SO₄ pekat (Merck, p.a.), Na₂CO₃ serbuk (Merck, p.a.), padatan KCN (Merck, p.a.), Na₂SO₄ serbuk (Merck, p.a.), ninhidrin (Merck, p.a.), padatan NaOH (Merck, p.a.), batang grafit (dari baterai bekas), dan plat PbO₂ (elektroda aki).

Penentuan Rentang Potensial Kerja

Sampel yang berisi 100 mL larutan KCN 50 ppm dan 1,42 gram Na₂SO₄ dielektrolisis dengan variasi potensial listrik 0-12 volt selama 2 menit disertai pengukuran arus

(I) yang dihasilkan. Perlakuan yang sama dilakukan terhadap larutan blanko yang berisi 100 mL akuades dan 1,42 gram Na₂SO₄, kemudian dari data yang didapat dibuat kurva potensial listrik terhadap arus listrik (*E* terhadap *I*) untuk memperoleh daerah kerja elektrolisis dan potensial minimal untuk mengelektrolisis sampel.

Elektrolisis Limbah *Artificial* Sianida dengan Variasi pH

Pada elektrolisis limbah *artificial* sianida dengan variasi pH, larutan sampel dengan pH 10 dielektrolisis pada potensial aplikasi selama 8 jam. Setelah sampel selesai dielektrolisis, kadar sianida sisa dalam larutan dianalisis dengan spektrofotometer *UV-Vis*. Perlakuan tersebut diulang untuk larutan dengan pH 7, 8, 9, 11, 12, dan 13 dengan menambahkan H₂SO₄ pekat dan atau NaOH pekat.

Analisis Hasil

Analisis sianida dilakukan dengan mengambil 1 mL larutan hasil elektrolisis kemudian ditambah dengan 4 mL larutan ninhidrin 1% dan 4 mL larutan Na₂CO₃ 5%. Larutan kemudian ditambahkan NaOH 2,5 M sampai volume 25 mL. Absorbansi larutan kemudian diukur pada panjang gelombang 590 nm menggunakan spektrofotometer *UV-Vis* [7]. Analisis kualitatif karbonat dilakukan dengan penambahan larutan BaCl₂, sedangkan analisis kualitatif amoniak dilakukan dengan menggunakan metode *indophenol-blue*.

3. Hasil Dan Pembahasan

Penentuan Rentang Potensial Kerja

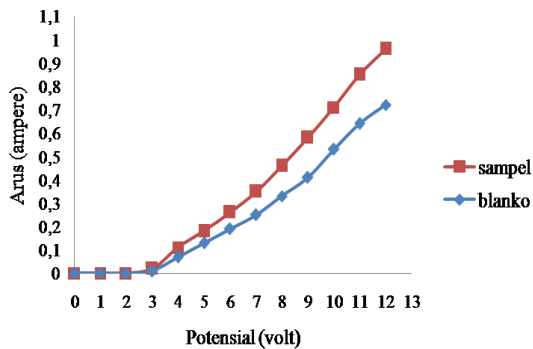
Penentuan rentang potensial kerja saat elektrolisis sianida dilakukan dengan cara menentukan potensial dekomposisi sampel dan blanko. Elektrolisis dikerjakan dengan melakukan variasi potensial. Arus yang berubah pada penambahan potensial tertentu dicatat dan digambarkan sebagai kurva potensial terhadap arus. Kurva ini memberikan informasi tentang daerah elektroaktif sistem pelarut berair pada pH tertentu. Larutan Sampel terdiri atas larutan sianida 50 ppm dan elektrolit pendukung. Larutan blanko terdiri atas akuades dan elektrolit pendukung.

Elektrolit pendukung ini berfungsi untuk meningkatkan daya hantar listrik larutan karena analit yang digunakan (sianida) memiliki daya hantar listrik kecil. Elektrolit pendukung yang digunakan harus tidak bersifat elektroaktif dalam larutan. Elektrolit pendukung yang digunakan adalah Na₂SO₄.

Elektrolisis larutan sampel dikerjakan pada harga potensial yang masuk dalam rentang elektroaktif pelarut akuades. Elektrolisis yang dilakukan di luar daerah ini akan mengakibatkan pelarut yang digunakan ikut terelektrolisis, sehingga mekanisme elektrokimia yang terjadi bertambah rumit karena adanya kompetisi dan campur tangan reaksi kimia produk/spesies kimia yang terbentuk selama proses elektrolisis.

Gambar di bawah ini memberikan informasi tentang rentang potensial kerja untuk proses elektrolisis selanjutnya. Rentang potensial kerja diperoleh dengan menentukan titik belok kurva. Rentang potensial kerja

yang diperoleh dari kurva di atas adalah 4,63-5,1 volt yang merupakan rentang potensial antara akuades sebagai blanko dan larutan sianida sebagai sampel. Potensial aplikasi pada penelitian ini ditetapkan sebesar 5,0 volt dan dijaga konstan selama proses.

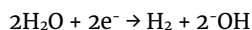


Gambar 1. Kurva hubungan antara arus dan potensial dalam elektrolisis larutan blanko dan sampel (sianida) dengan elektroda PbO₂/grafit.

Elektrolisis Sianida dengan Variasi pH

Elektrolisis sianida pada penelitian ini dilakukan dengan memvariasikan pH larutan sampel dan dilakukan selama 8 jam disertai dengan pengadukan. Pengadukan berfungsi untuk mempercepat transfer massa, sehingga diharapkan reaksi oksidasi-reduksi juga berlangsung lebih cepat. Sistem dikondisikan dalam variasi pH larutan sianida yaitu 7, 8, 9, 10, 11, 12, dan 13. Variasi ini dimaksudkan untuk mengetahui pengaruh pH terhadap oksidasi elektrolitik sianida. Pemilihan rentang pH pada kondisi basa ini mempertimbangkan bahwa pada kondisi basa sianida berada sebagai ion CN⁻ yang mudah dioksidasi, sedangkan pada pH asam sianida berada sebagai gas HCN yang mudah menguap, sehingga sulit untuk dioksidasi [8].

Elektroda yang digunakan pada proses elektrolisis sianida ini adalah PbO₂ sebagai anoda dan grafit sebagai katoda. Proses elektrolisis tepat berlangsung ketika ada elektron yang mengalir dari anoda ke katoda yang ditandai dengan arus yang mengalir. Arus yang mengalir dalam larutan dimediasi oleh ion-ion yang ada. Ion Na⁺ yang ada dalam larutan tidak mengalami reduksi karena membutuhkan energi reaksi reduksi yang lebih besar daripada H₂O, maka di katoda yang mengalami reaksi reduksi adalah H₂O ($E_{Na^+/Na} = -2,71$ V dan $E_{H_2O/OH^-} = -0,83$ V) [9]. Reaksi yang terjadi di katoda merupakan reaksi reduksi, yaitu:

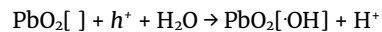
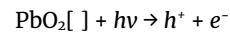


Reaksi yang terjadi di anoda merupakan reaksi oksidasi sianida. Energi yang dibutuhkan oleh ion sianida untuk mengalami oksidasi menjadi ion sianat adalah -0,97 V [10]. Reaksi yang terjadi:

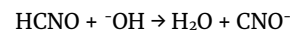
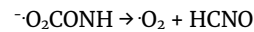
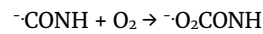
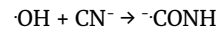


Menurut Li *dkk.* [5] elektroda PbO₂ dapat berperan sebagai fotokatalis, yaitu bahan semikonduktor yang dapat mempercepat reaksi yang diinduksi oleh cahaya, sehingga sianida dapat dioksidasi melalui dua proses,

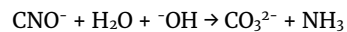
yaitu elektrolisis dan fotokatalisis yang berlangsung secara bersamaan dan sinergis. Skema fotokatalisis yang terjadi pada permukaan PbO₂ adalah sebagai berikut:



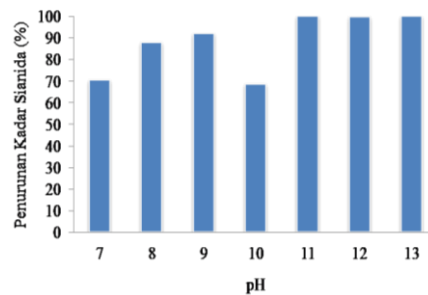
Mekanisme reaksi oksidasi sianida secara fotokatalisis diusulkan oleh Osathaphan *dkk.* [11] sebagai berikut:



Radikal hidroksil HO[•] yang terbentuk pada permukaan PbO₂ dapat menyebar ke dalam larutan untuk bereaksi dengan ion sianida untuk membentuk radikal ^-CONH. Radikal ^-CONH akan membentuk radikal peroksi ^-O₂CONH dengan adanya oksigen. Radikal peroksi akan membentuk asam sianat. Asam sianat bisa dinetralkan oleh ^-OH untuk menghasilkan ion sianat. Ion sianat yang terbentuk dapat bereaksi dengan air dan ion hidroksil membentuk ion karbonat dan amoniak yang merupakan produk akhir oksidasi sianida, dengan reaksi sebagai berikut:



Kadar sianida sisa elektrolisis dianalisis secara kuantitatif menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Berdasarkan hasil analisis dengan spektrofotometer UV-Vis, elektrolisis sianida dengan variasi pH menghasilkan data sebagaimana disajikan pada gambar 2 berikut.



Gambar 2. Grafik pengaruh pH terhadap penurunan kadar sianida setelah elektrolisis.

Data pada gambar 2 menunjukkan bahwa dari pH 7 sampai 9 konsentrasi sianida sisa semakin kecil dan persentase penurunan sianida cenderung tetap pada pH 11 sampai 13. Hal tersebut dikarenakan pada konsentrasi ^-OH yang semakin besar maka akan menurunkan potensial sel yang dibutuhkan untuk mengoksidasi sianida. Hal ini bisa ditunjukkan dengan persamaan Nerst berikut [12]:

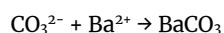
$$E_{sel} = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[hasil\ reaksi]}{[pereaksi]}$$

$$E_{sel} = E_{CN^-/CNO^-} - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[CNO^-]}{[CN^-][OH^-]^2}$$

Data pada gambar 2 juga menunjukkan pada pH 10 penurunan kadar sianida yang hanya mencapai 68,73%. Hal ini disebabkan karena pH 10 merupakan pH larutan kalium sianida, sehingga pada kondisi tersebut sistem larutan tidak mendapat tambahan ion yang dapat meningkatkan konduktivitas larutan. Sampel mendapat tambahan ion H⁺ dan ion SO₄²⁻ pada pH 7-9 karena pada pH tersebut sampel mendapat tambahan larutan H₂SO₄. Sementara itu pada pH 11-13 sampel mendapat tambahan ion OH⁻ dan ion Na⁺ karena pada pH tersebut sampel mendapat tambahan larutan NaOH. Tambahan ion-ion tersebut dalam sampel akan meningkatkan konduktivitas larutan sehingga proses oksidasi sianida secara elektrolisis menjadi lebih cepat.

Analisis Produk Oksidasi Sianida

Berdasarkan reaksi di atas, produk akhir dari oksidasi sianida adalah karbonat dan amoniak. Oleh karena itu, pada larutan hasil elektrolisis akan dilakukan analisis secara kualitatif karbonat dan amoniak. Uji kualitatif karbonat dilakukan dengan menambahkan larutan BaCl₂. Reaksi yang terjadi:



Larutan hasil elektrolisis positif mengandung karbonat yang ditandai dengan endapan putih BaCO₃ setelah ditambahkan larutan BaCl₂ [13].

Uji kualitatif amoniak dilakukan dengan metode *indophenol-blue*. Prinsip dari uji ini adalah amoniak bereaksi dengan hipoklorit dan fenol yang dikatalisis oleh natrium nitroprusid membentuk senyawa biru indofenol. Larutan hasil elektrolisis positif mengandung amoniak yang ditandai dengan perubahan warna larutan menjadi biru (SNI 06-6989.30-2005).

4. Kesimpulan

Metode elektrolisis menggunakan elektroda PbO₂/grafit mampu menurunkan kadar sianida sampai 100%. Pada pH basa persentase penurunan kadar sianida semakin meningkat dengan peningkatan pH.

5. Daftar Pustaka

- [1] Hefni Effendi, Telaah kualitas air, bagi pengelolaan sumber daya dan lingkungan perairan, Kanisius, Yogyakarta, 2003.
- [2] Pablo Cañizares, Marly Díaz, Jorge A Domínguez, Justo Lobato, Manuel A Rodrigo, Electrochemical treatment of diluted cyanide aqueous wastes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 5, (2005) 565-573 <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.1228>
- [3] Katri Saarela, Toivo Kuokkanen, Alternative disposal methods for wastewater containing cyanide: Analytical studies on new electrolysis technology developed for total treatment of waste water containing gold or silver cyanide, Waste Minimization and Resources Use Optimization Conference, Finland, (2004).
- [4] Yuehai Song, Gang Wei, Rongchun Xiong, Structure and properties of PbO₂-CeO₂ anodes on stainless steel, *Electrochimica Acta*, 52, 24, (2007) 7022-7027 <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.024>

- [5] Jiaqing Li, Lei Zheng, Luoping Li, Guoyue Shi, Yuezong Xian, Litong Jin, Photoelectro-Synergistic Catalysis at Ti/TiO₂/PbO₂ Electrode and Its Application on Determination of Chemical Oxygen Demand, *Electroanalysis*, 18, 22, (2006) 2251-2256 <http://dx.doi.org/10.1002/elan.200603644>
- [6] Fithri Noorikhlas, Didik Setiyo Widodo, Ismiyarto Ismiyarto, Analisis Produk Elektrodestruksi Senyawa Penyusun Limbah Batik: Elektrolisis Larutan Remazol Black B, Departemen Kimia, Universitas Diponegoro, Semarang
- [7] Padmarajaiah Nagaraja, Mattighatta S Hemantha Kumar, Hemmige S Yathirajan, Jainara S Prakash, Novel sensitive spectrophotometric method for the trace determination of cyanide in industrial effluent, *Analytical sciences*, 18, 9, (2002) 1027-1030 <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.18.1027>
- [8] G Tapia Trejo, J Bourgois, F Carrillo Romo, A knowledge base system for the oxidation cyanide process of industrial wastewater treatment, Fifth LACCEI International Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology (LACCEI'2007), Tampico, Mexico, (2007).
- [9] RA Day, AL Underwood, Analisis Kimia Kuantitatif Ed VI, Alih bahasa Iis Sopyan, Editor Hilarius Wibi&Lameda Simarmata. Jakarta: Erlangga, (2001)
- [10] J Lu, DB Dreisinger, WC Cooper, Anodic oxidation of copper cyanide on graphite anodes in alkaline solution, *Journal of applied electrochemistry*, 32, 10, (2002) 1119-1129 <http://dx.doi.org/10.1023/A:1021245618401>
- [11] Khemarath Osathaphan, Bundhit Chucherdwatanasak, Pichaya Rachdawong, Virender K Sharma, Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous titanium dioxide suspensions: Effect of ethylenediaminetetraacetate, *Solar Energy*, 82, 11, (2008) 1031-1036 <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2008.04.007>
- [12] Sumar Hendayana, Asep Kadarohman, AA Sumarna, Asep Supriatna, Kimia Analitik Instrumen, Edisi, 1, (1994) 157-160
- [13] G Svehla, Analisis Anorganik Kualitatif, ab L. Setiono dan Hadyana Pudjaatmaka, bagian II, edisi kelima, PT. Kalman Media Pusaka, Jakarta, 369, (1985)