

Pemurnian NaClO_4 Hasil Elektrolisis Dari Kontaminan Dikromat Menggunakan Besi Sulfat

Oleh :
Bayu Prianto *

Abstrak

Dalam proses elektrolisis sodium klorida menjadi sodium perklorat dipergunakan senyawa sodium dikromat untuk melindungi elektroda sel elektrolisis. Setelah proses elektrolisis selesai, senyawa tersebut harus dihilangkan kembali untuk meningkatkan kemurnian sodium perklorat yang dihasilkan. Terdapat banyak metode yang dapat digunakan untuk penghilangan dikromat dalam larutan. Dalam penelitian ini digunakan metode reduksi dan pengendapan, yaitu dikromat direduksi menjadi krom menggunakan besi sulfat (FeSO_4) kemudian diendapkan dengan sodium hidroksida yang berperan juga dalam mengendapkan besi (III) hasil reaksi dengan dikromat. Kelebihan sulfat akan diendapkan dengan menggunakan barium klorida. Hasilnya menunjukkan bahwa proses pemurnian berlangsung dengan baik; pengotor dikromat, besi (III) and krom (III) telah hilang ditandai dengan warna larutan yang bening, pengotor sulfat sulfat dari penggunaan reagen besi sulfat sudah tidak terdeteksi dengan analisa ion kromatografi.

Kata kunci : klorat, elektrolisis, titrimetri, uji selektifitas, besi sulfat

Abstract

In the electrolysis process of sodium chloride into sodium perchlorate, sodium dichromate are used to protecting electrode of electrolysis cell. Once the electrolysis process is complete, these compounds should be removed back to increase the purity of sodium perchlorate. There are many methods that can be used for removal dichromate in solution. This study using the method of reduction and precipitation reactions, dichromate was reduced to chrom by using ferrous sulfate and then precipitated to with sodium hydroxide which can be precipitated of iron (III) the results of reaction with dichromate. The excess of sulfate will precipitated by using barium chloride. The results show that the purification process has been successful; the impurities of dicromate, iron (III) and chrom (III) is not detected which be marked the solution sample is colorless, and the sulfate impurities from adding ferrous sulfate reagent was not detected by ion chromatography analysis.

Keywords : electrolysis, dichromate, ferrous sulfate, reduction, precipitation

1. PENDAHULUAN

Proses produksi natrium perklorat yang dilakukan oleh LAPAN adalah menggunakan metode oksidasi elektrokimia. Pada proses elektrolisis dari NaCl menjadi NaClO_4 menggunakan senyawa sodium dikromat yang berperan dalam melindungi elektroda selama proses elektrolisis. Senyawa tersebut harus dihilangkan kembali dari larutan setelah proses elektrolisis selesai, karena dapat menurunkan kemurnian dari natrium perklorat yang dihasilkan.

Senyawa dikromat merupakan senyawa kromium heksavalen yang berarti bahwa senyawa tersebut memiliki bilangan oksidasi +6. Senyawa yang tergolong heksavalen ini memiliki sifat karsinogenik. Selain bersifat karsinogenik, senyawa ini merupakan jenis ion yang dapat berperan sebagai agen pengoksidasi yang kuat. Bahkan sifat oksidator dari senyawa dikromat ini jauh lebih tinggi jika dibandingkan dengan senyawa perklorat. Sebagai perbandingan kekuatan oksidator dari senyawa dikromat dan perklorat dapat dilihat pada Tabel 1, semakin tinggi nilai potensial reduksi dari suatu senyawa menyatakan semakin kuat sifat oksidator senyawa tersebut.

Tabel 1. Perbandingan Potensial Reduksi Dikromat dan Perklorat

Senyawa	Potensial Reduksi
Dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)	1,33 V
Perklorat (ClO_4^-)	0,763 V

* Peneliti Bidang Teknologi Propelan, Pusat Teknologi Roket - LAPAN

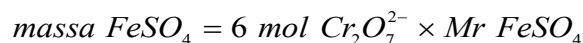
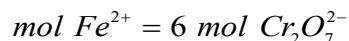
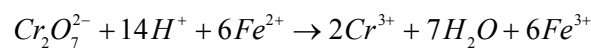
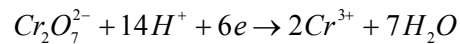
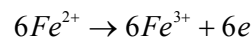
Berdasarkan sifat dikromat yang karsinogenik dan memiliki sifat oksidator yang lebih kuat dibandingkan dengan perklorat, maka senyawa tersebut harus dihilangkan dari larutan sodium perklorat hasil elektrolisis. Dengan adanya pengotor dikromat dalam senyawaan perklorat akan menyebabkan fungsi oksidator dari senyawa perklorat mengalami penurunan karena sedikitnya diambil alih oleh senyawa dikromat tersebut. Sehingga penelitian ini menjadi sangat penting untuk dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk menghilangkan senyawa diklorat dari larutan perklorat hasil elektrolisis dengan menggunakan metode reduksi dikromat menjadi krom menggunakan besi sulfat dan mengendapkannya dengan menggunakan NaOH dan BaCl_2 . Manfaat dari penelitian ini adalah dihasilkannya suatu larutan perklorat yang bebas dari senyawa dikromat, sehingga larutan perklorat ini siap untuk dilakukan proses kristalisasi pembentukan amonium perklorat dengan penambahan NH_4Cl .

2. METODOLOGI PENELITIAN

2.1. Dasar Teori

Seperti telah diketahui bahwa senyawa dikromat merupakan senyawa yang memiliki sifat oksidator, bahkan lebih kuat sifat oksidatornya dibandingkan dengan senyawa perklorat. Secara teori jika hanya membandingkan dari sifat oksidator suatu senyawa, dengan semakin kuat sifat oksidator suatu senyawa, maka semakin tinggi reaktifitasnya terhadap senyawa reduktor. Namun, jika dilihat perbandingan konsentrasinya, senyawa perklorat jauh lebih besar beratus kali lipat dari senyawa dikromat yang hanya merupakan impuritas. Sehingga senyawa perklorat akan jauh lebih besar reaktifitasnya terhadap senyawa reduktor yang diberikan.

Pemilihan reduktor yang dipergunakan yang selektif hanya terhadap senyawa dikromat menjadi sangat penting. Reduktor yang dipilih haruslah reduktor yang dapat bereaksi reduksi-oksidasi dengan senyawa dikromat, tetapi tidak dapat bereaksi reduksi-oksidasi dengan senyawa perklorat. Berdasarkan penelitian sebelumnya, reduktor yang baik untuk menghilangkan kontaminan dari senyawa perklorat adalah reagen besi sulfat karena reagen ini tidak dapat bereaksi reduksi-oksidasi dengan senyawa perklorat sendiri. Reagen besi sulfat ini memiliki nilai potensial reduksi sebesar 0,770 V atau sama dengan nilai potensial oksidasi sebesar -0,770 V. Secara teori, reaksi reduksi-oksidasi yang terjadi antara dikromat dengan besi (II) beserta perbandingan jumlah molnya dapat dilihat seperti berikut :



Setelah tahapan reduksi senyawa dikromat menjadi krom, tahapan selanjutnya adalah menghilangkan senyawa krom (III) dan besi (III) hasil reaksi, dari larutan perklorat. Cara yang dapat dilakukan adalah mereaksikannya dengan anion yang dapat membuat senyawa krom (III) dan besi (III) bereaksi membentuk garam yang memiliki kelarutan rendah dalam air. Anion tersebut adalah ion hidroksida (OH^-), anion ini dapat bereaksi dengan krom (III), besi (III) dan besi (II) yang mungkin masih tersisa. Data-data kelarutan (Ksp) dari garam-garam $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dan $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dapat dilihat pada Tabel 2. Sumber anion (OH^-) yang dipergunakan adalah garam NaOH , karena garam ini mudah larut dan memiliki kation Na^+ yang bukan merupakan kontaminan dari larutan sodium perklorat (NaClO_4).

Tabel 2. Data Ksp Garam $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dan $\text{Fe}(\text{OH})_2$

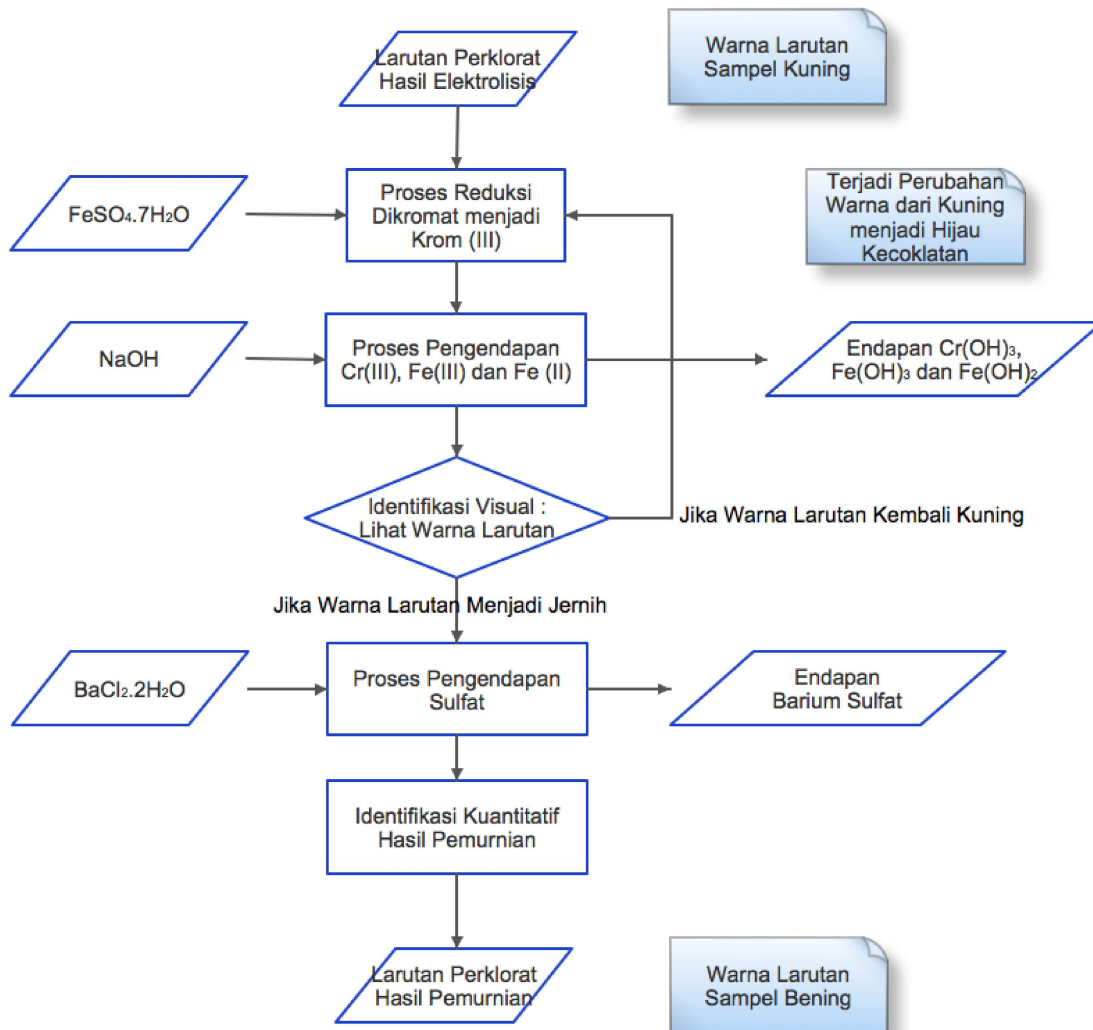
Jenis Garam	Ksp
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,3 \times 10^{-31}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	4×10^{-38}
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	8×10^{-16}

Dengan penambahan reagen $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ sebagai reduktor dikromat, dapat membuat anion sulfat (SO_4^{2-}) menjadi pengotor baru dalam larutan perklorat. Sehingga anion sulfat ini harus dihilangkan juga dari larutan perklorat tersebut. Salah satu cara yang dapat digunakan untuk menghilangkan anion

sulfat adalah mereaksikannya dengan suatu kation yang dapat membentuk suatu garam yang memiliki kelarutan yang sangat rendah dalam air. Kation yang dapat digunakan untuk mengendapkan anion sulfat tersebut adalah kation barium (Ba^{+}), karena akan bereaksi membentuk barium sulfat ($BaSO_4$). Garam $BaSO_4$ memiliki nilai kelarutan (K_{sp}) dalam air sebesar $1,1 \times 10^{-10}$. Sumber dari kation barium (Ba^{+}) yang digunakan adalah garam $BaCl_2$ karena selain mudah larut, garam ini mengandung ion klorida (Cl^{-}) yang bukan merupakan kontaminan dari larutan perklorat. Anion Cl^{-} tersebut dapat terlibat dalam proses pembentukan kristal AP dari pencampuran larutan perklorat dengan larutan amonium klorida.

2.2. Prosedur Pemurnian Dikromat

Proses pemurnian sejumlah larutan perklorat diawali dengan tahap penambahan reagen besi sulfat yang ekuivalen dengan jumlah mol dikromat dalam larutan perklorat. Setelah penambahan reagen, dilakukan pengadukan ± 30 menit untuk tercapainya reaksi reduksi-oksidasi yang sempurna antara Fe(II) dengan dikromat. Tahap selanjutnya adalah dengan penambahan natrium hidroksida dengan jumlah yang ekuivalen dengan jumlah mol dikromat, dan $Fe(SO_4)$. Setelah penambahan reagen natrium hidroksida, dilakukan pengadukan ± 30 menit untuk tercapainya reaksi kristalisasi garam yang sempurna antara (OH^{-}) dengan kation Cr(III), Fe(III) dan mungkin juga Fe(II) jika ada. Tahap terakhir adalah dengan penambahan barium klorida ($BaCl_2$), yang ekuivalen dengan jumlah sulfat yang ada (atau ekuivalen dengan jumlah $FeSO_4$ yang ditambahkan pada tahap awal). Setelah penambahan reagen $BaCl_2$, dilakukan pengadukan ± 30 menit untuk tercapainya reaksi kristalisasi garam yang sempurna antara (Ba^{+}) dengan sulfat. Untuk lebih jelas keseluruhan prosedur dapat dilihat pada diagram alir Gambar 2.1 berikut :



Gambar 2.1. Diagram Alir Proses Pemurnian Larutan Perklorat

2.3. Identifikasi Hasil Pemurnian

Proses identifikasi larutan perklorat hasil pemurnian dapat dilakukan secara kualitatif dan secara kuantitatif. Identifikasi secara kualitatif dapat dilakukan pada proses pemurnian dengan pengendapan Cr(III), Fe(III) dan Fe(II). Kation-kation tersebut termasuk ke dalam unsur logam transisi yang memiliki ciri khas dapat menghasilkan warna dengan adanya unsur tersebut. Sehingga ketiadaan kation-kation tersebut dalam larutan perklorat dapat diidentifikasi secara visual, larutan perklorat yang telah murni dari pengotor Cr(III), Fe(III) dan Fe(II) tidak akan memiliki warna (bening). Namun, untuk pengotor sulfat yang dihasilkan dari penambahan reagen besi sulfat harus diidentifikasi dengan cara kuantitatif. Karena sulfat ini memiliki sifat tidak berwarna (bening) secara visual. Pengukuran kadar sulfat dalam larutan perklorat dilakukan dengan metode analisis ion kromatografi. Sehingga keberhasilan metode pemurnian ini dapat dilihat dari hasil visual larutan perklorat yang dihasilkan akan berwarna bening dan kadar sulfat dari larutan tersebut bernilai nol.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Hasil Penelitian

Volume larutan perklorat yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah sebanyak 75 Liter dengan mengandung 250 gram sodium dikromat. Jumlah / kadar dikromat diketahui, karena senyawa tersebut ditambahkan diawal sebelum proses elektrolisis. Dengan mengikuti prosedur pemurnian larutan perklorat diperoleh data pengamatan jumlah reagen yang diperlukan dalam proses pemurnian adalah sebagai berikut :

Tabel 3. Data Pengamatan Pertama Proses Pemurnian Larutan Perklorat dari Kontaminan Dikromat

Reagen	Massa yang Di Tambahkan	Identifikasi
FeSO ₄ .7H ₂ O	233,27 gram	Visual: terlihat perubahan warna larutan dari kuning menjadi hijau kecoklatan.
NaOH (penambahan secara bertahap hingga tidak dihasilkan endapan lagi)	100,68 gram	Visual: terlihat perubahan warna larutan dari hijau kecoklatan menjadi kuning intensitas sangat rendah. Dan terbentuk endapan hijau kecoklatan.

Tabel 4. Data Pengamatan Kedua Proses Pemurnian Larutan Perklorat dari Kontaminan Dikromat

Reagen	Massa yang Di Tambahkan	Identifikasi
FeSO ₄ .7H ₂ O	200 gram	Visual: terlihat perubahan warna larutan dari kuning menjadi hijau kecoklatan.
NaOH (penambahan secara bertahap hingga tidak dihasilkan endapan lagi)	57,58 gram	Visual: terlihat perubahan warna larutan dari hijau kecoklatan menjadi jernih. Dan terbentuk endapan hijau kecoklatan.
BaCl ₂ .2H ₂ O	380,80 gram	Analisa Kuantitatif: kadar sulfat (SO ₄ ²⁻) = 0. Data analisa anion terlampir.

3.2. Pembahasan

Berdasarkan data hasil pengamatan diatas dapat terlihat bahwa proses pemurnian larutan perklorat dari kontaminan dikromat berhasil dilakukan dengan 2 kali proses pemurnian. Pada proses pemurnian yang pertama, jumlah besi sulfat yang ditambahkan adalah sebesar 233,27 gram. Jumlah besi sulfat ini sudah ekivalen dengan jumlah dikromat dalam larutan perklorat yaitu sebesar 250 gram. Namun, setelah penambahan NaOH secara bertahap untuk proses pengendapan logam transisi krom (III) dan besi (III), hasil akhir analisa kualitatif secara visual larutan perklorat masih terlihat berwarna kuning dengan intensitas yang rendah sekali. Hal ini, menandakan bahwa dalam larutan perklorat masih terdapat senyawa dikromat dengan kadar yang sudah rendah. Padahal, penambahan besi sulfat sebesar 233,27 gram tersebut sudah berdasarkan pada teori yang berlaku. Jumlah NaOH yang

ditambahkan pun tidak sesuai dengan perkiraan ekivalensi jumlah logam transisi krom(III) dan besi(III) yang terdapat dalam larutan perklorat. Hal ini dapat terjadi karena NaOH yang ditambahkan selain berperan dalam pengendapan logam transisi krom(III) dan besi(III), sebelumnya berperan dalam mengkondisikan larutan menjadi basa terlebih dahulu.

Ketidaksesuaian antara hasil perhitungan teori jumlah besi sulfat dengan data pengamatan yang dihasilkan, dapat disebabkan oleh adanya senyawa lain yang bersifat oksidator selain dikromat yang dapat bereaksi dengan besi sulfat. Pada penelitian sebelumnya pernah dipaparkan bahwa proses elektrolisis dari klorida menjadi perklorat merupakan proses yang bertahap (Prianto, 2007). Tahapan tersebut mulai dari pembentukan hipoklorit, lalu pembentukan klorit, lalu pembentukan klorat dan terakhir adalah pembentukan perklorat. Dan senyawa-senyawa hipoklorit, klorit dan klorat memiliki nilai potensial reduksi yang cukup untuk dapat bereaksi dengan besi sulfat. Karena sampel larutan perklorat yang dilakukan pada proses pemurnian ini adalah sampel hasil tahap akhir proses elektrolisis, maka kemungkinan senyawa pengganggu yang dapat mempengaruhi proses pemurnian tersebut adalah senyawa klorat. Hal ini dapat terjadi karena proses tahap akhir elektrolisis klorat menjadi perklorat tidak sepenuhnya tuntas hingga klorat benar-benar habis. Jumlah klorat yang tersisa tersebut secara analisa metode titrimetri sudah tidak terdeteksi, karena jumlah klorat sudah sangat kecil sekali hingga masuk dalam galat pengukuran metode titrimetri tersebut.

Pada proses pemurnian kedua (melanjutkan pemurnian yang pertama), ditambahkan besi sulfat sebesar 200 gram. Penambahan besi sulfat ini hanya kira-kira saja karena jumlah klorat dalam larutan perklorat yang mengganggu proses pemurnian pertama tidak diketahui jumlahnya secara pasti. Setelah penambahan NaOH secara bertahap hingga tidak terbentuk endapan lagi, ternyata diperlukan total NaOH sebesar 57,58 gram. Dengan sejumlah penambahan tersebut, hasil analisa kualitatif secara visual terlihat bahwa larutan yang dihasilkan sudah jernih (bening). Hal ini menunjukkan bahwa proses reduksi dikromat dan pengendapan logam transisi telah berhasil dilakukan.

Proses pemurnian dilanjutkan ke tahap pengendapan ion sulfat. Jumlah $BaCl_2$ yang ditambahkan untuk pengendapan sulfat adalah sebesar 380,80 gram. Jumlah yang ditambahkan ini sudah ekuivalen dengan jumlah total besi sulfat yang ditambahkan yaitu 433,27 gram. Setelah penambahan $BaCl_2$ tersebut, larutan perklorat dianalisa dengan instrumen analisa ion kromatografi. Dari hasil ion kromatografi ini didapatkan bahwa kadar sulfat dalam larutan perklorat tersebut sudah tidak terdeteksi. Sehingga secara keseluruhan proses pemurnian larutan perklorat dari kontaminan dikromat ini telah berhasil dilakukan, ditunjukkan dengan hasil larutan perklorat yang jernih menandakan bebas logam transisi, dan hasil ion kromatografi menunjukkan bebas sulfat.

Secara keseluruhan proses pemurnian larutan perklorat ini berlangsung dalam waktu yang cukup singkat. Karena reaksi yang terjadi selama proses pemurnian adalah reaksi reduksi-oksidasi yang merupakan jenis reaksi spontan, dan reaksi ionik pada tahap pengendapan yang merupakan reaksi spontan.

4. KESIMPULAN

4.1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dan uraian pembahasan, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

- Proses pemurnian berhasil dilakukan dengan menggunakan reduktor besi sulfat, dan presipitator sodium hidroksida dan barium klorida.
- Untuk mereduksi 250 gram dikromat dalam 75 Liter larutan perklorat yang kemungkinan masih mengandung sedikit klorat diperlukan 433,27 gram besi sulfat, 158,26 gram sodium hidroksida, dan 380,80 gr barium klorida.
- Reduktor besi sulfat cukup efektif dan efisien, karena perbandingan antara kontaminan dikromat dan reagen pereduksinya secara teori mendekati 1 : 1. Namun, secara realitas data pengamatan mendekati 3:2, yang disebabkan adanya senyawa pengganggu yaitu klorat.

4.2. Saran

Perlu dilakukan metode lain yang dapat diterapkan dalam proses pemurnian larutan perklorat dari kontaminan dikromat. Selain itu hasil penelitian ini perlu dibandingkan dengan penerapan metode lain untuk mendapatkan metode terbaik dalam proses pemurnian larutan perklorat ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Svehla, G. "*VOGEL'S: TEXTBOOK OF MACRO AND SEMIMICRO QUALITATIVE INORGANIC ANALYSIS*". Fifth Edition. Longman Inc., New York. 1979.
2. Jeffery, G.H, et al. "*VOGEL'S: TEXTBOOK OF QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS*". Fifth Edition. John Wiley & Sons Inc., New York. 1989.
3. Fified, F.W, and D. Kealey. "*Principles and Practice of Analytical Chemistry*". Fifth Edition. Blackwell Science Ltd. Germany. 2000.
4. Czarnetzki, L.R., "*Aspects of Electrochemical: Production of Hypochlorite and Chlorate*". Proefschrift. 1989.
5. Prianto, Bayu. "*Penentuan Potensial Reduksi Hipoklorit, Klorit, Klorat dan Perklorat Berdasarkan Perhitungan Kimia Teoritis dan Komputasi*". Prosiding Siptekgan XII. 2008.
6. Prianto, Bayu. "*Pemurnian Larutan Perklorat Hasil Elektrolisis dari Pengotor Klorat dengan Menggunakan Reduktor Besi Sulfat*". Prosiding Siptekgan XI. 2007.
7. Prianto, Bayu. "*Kajian Awal Mekanisme Reaksi Elektrolisis NaCl Menjadi NaClO_4 , Untuk Menentukan Tahapan Reaksi yang Efektif dari Proses Elektrolisis NaCl* ". Jurnal Teknologi Dirgantara. 2007.
8. Dotson, R.L. "*A Novel Electrochemical Process for the Production of Ammonium Perchlorate*". Journal of Applied Electrochemistry. 1993.

LAMPIRAN

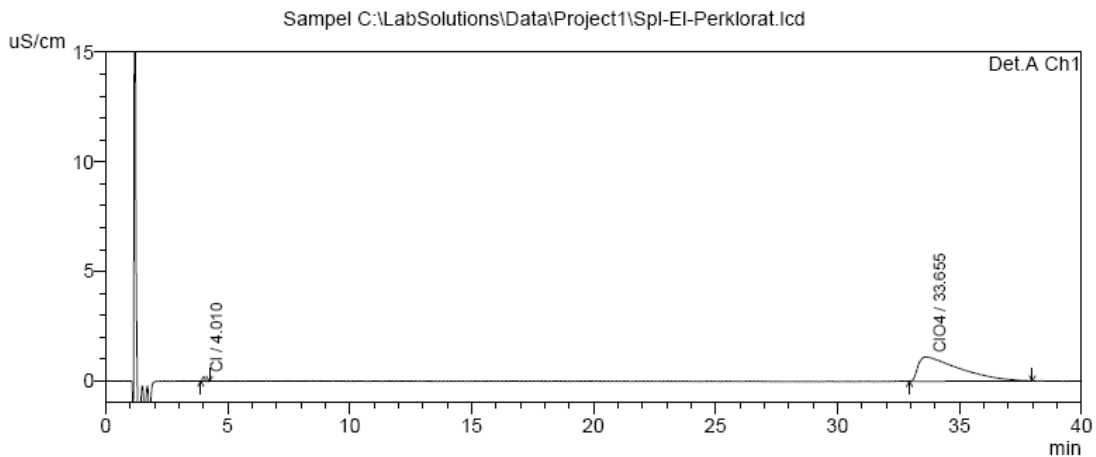
Hasil Analisa Ion Kromatografi

==== MATGAN REPORT ====

C:\LabSolutions\Data\Project1\Spl-EI-Perklorat.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Type : Unknown
 Sample Name : Sampel
 Sample ID : 290607
 Data File Name : Spl-EI-Perklorat.lcd
 Method File Name : Anion.lcm
 Data Acquired : 6/29/2007 2:25:15 PM
 Data Processed : 7/9/2007 2:19:51 PM

<Chromatogram>



<Results>

Quantitative Results

ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	%berat anion perberat total anion
1	Cl^-	4,010	1501	209	0,298
2	SO_4^{2-}	0,000	0	0	0,000
3	ClO_4^-	33,655	131402	1115	99,702

DAFTAR RIWAYAT HIDUP PENULIS

DATA UMUM

Nama Lengkap : Bayu Prianto
Tempat & Tgl. Lahir : Jakarta, 28 Oktober 1983
Jenis Kelamin : Laki-laki
Instansi Pekerjaan : LAPAN
NIP. / NIM. : 19831028 200604 1 003
Pangkat / Gol. Ruang : Penata / IIIc
Jabatan Dalam Pekerjaan : Peneliti
Agama : Islam
Status Perkawinan : Menikah, 1 Anak

DATA PENDIDIKAN

SLTA : SMU N 2 Tangsel Tahun: 1998-2001
STRATA 1 (S.1) : Kimia ITB Tahun: 2001-2005
STRATA 2 (S.2) : Sains Komputasi ITB Tahun: 2010-2012

ALAMAT

Alamat Rumah : GSA Kav. Anggrek Q.7 RT7/5 ds. Suradita Kec. Cisauk-
Tangerang
HP. : 081586370611
Alamat Kantor / Instansi : Jl Raya LAPAN Rumpin - Bogor
Telp. : 021 70952065
Email: bayuprianto@alumni.itb.ac.id