

## PENGAMBILAN ION PERAK DARI LIMBAH ELEKTROLIT PROSES OKSIDASI ELEKTROKIMIA SOLVEN ORGANIK

Sutoto

Pusat Teknologi Limbah Radioaktif-BATAN

sutoto@batan.go.id

### ABSTRAK

PENGAMBILAN ION PERAK DARI LIMBAH ELEKTROLIT PROSES OKSIDASI ELEKTROKIMIA SOLVEN ORGANIK. Pengolahan limbah organik dengan oksidasi  $Ag^{+2}$  dilakukan dalam sel elektrokimia bersekat. Sebagai anolit adalah  $AgNO_3$  0,05M dalam 4M  $HNO_3$  dan katolit adalah  $HNO_3$  12 M. Proses oksidasi limbah terjadi di bilik anoda dan laju reaksinya dipengaruhi oleh besarnya kandungan garam terlarut. Batas maksimum kandungan garamnya adalah 30 g/l. Setelah kandungan garam terlarut maksimum maka anolit tidak berfungsi sebagai pembangkit oksidator  $Ag^{+2}$  yang selanjutnya dilimbahkan. Komposisi kandungan limbahnya adalah kation-kation kontaminan hasil oksidasi dan anolit  $AgNO_3$ . Oleh karena nilai ekonomis  $AgNO_3$  relatif tinggi, maka diupayakan pengambilannya dengan cara elektrodeposisi. Percobaan elektrodeposisi dilakukan menggunakan elektroda Pt dengan sampel limbah simulasi  $AgNO_3$  0,05 M dalam 4 M  $HNO_3$ . Untuk optimalisasi dilakukan dengan memvariasikan kuat arus, yaitu : 1 A , 2 A dan 3 A dengan waktu pengaliran bervariasi dari 1 sampai 30 menit. Hasil yang diperoleh adalah kemampuan pengambilan Ag dari limbah elektrolit sistem pembangkitan oksidator  $Ag^{+2}$  pengolahan limbah solven organik. Hasil pengambilan Ag optimum dengan kuat arus elektrodeposisi 2 A adalah 0,378 g. Metode elektrodeposisi untuk pengambilan Ag dapat langsung dioperasikan dibilik anode dengan cara membalik muatan arus elektrodanya.

Kata kunci : elektrokimia, limbah organik

### ABSTRACT

*RECOVERY OF SILVER IONIC FROM SPENT ELECTROLYT OF ELECTROCHEMICAL OXYDATION OF ORGANIC SOLVENT WASTES. The treatment of organic waste by oxidation  $Ag^{+2}$  was done in the compartment electrochemical cell. As anolyt is  $AgNO_3$  0,05M in 4M  $HNO_3$  and 12 M  $HNO_3$  12 M used as catholyt. Oxidation process was occur in compartment anode with reaction rate was determine in much salt soluting. The maximum salt contain is 30 g/l. After can't be used to generate of  $Ag^{+2}$  and it anolyt was became classified waste. The composition of waste content is an metal chations contaminant produced of distruction oxydation process and an  $AgNO_3$  catholyt. Because the  $AgNO_3$  have still high economically relative, so recovery its by electrodeposhing mechanism will challenge done. Electrodeposhing experiment were done with used of Pt electrodes on stimulate samples 0,05 M  $AgNO_3$  under of 4 M  $HNO_3$  solution. The optimized was determine by using of current intensity various at 1 A , 2 A and 3 A belong time 1 to 30 minutes. Result of the reasearch is know of capability Ag recovery from electrolyt waste generating of  $Ag^{+2}$  oxydater. The Ag recovery optimum was produce from electrodeposhing sample at current intensity 2 A belong 30 menit charging. The electrodeposhing can be setting directly at anode compartment with their potensial electrode opposite.*

*Keyword ; electrochemical, organic waste*

### PENDAHULUAN

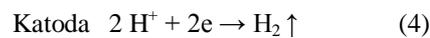
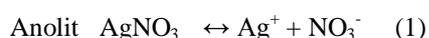
Keselamatan radiasi adalah faktor utama yang harus diperhatikan di kegiatan yang melibatkan pemakaian zat radioaktif atau bahan nuklir. Sistem ALARA, diterapkan seoptimal mungkin dan dirangkum dalam juklak/juknis sehingga mudah dipahami pekerja [1]. Jenis dan kuantitas zat radioaktif yang akan dipakai terlebih dahulu diformulasikan seminimal mungkin, sehingga limbah yang timbul relatif kecil dan mudah pengelolaannya. Semua limbah

radioaktif harus dikelola secara baik sehingga tidak membahayakan lingkungan disekitarnya. Proses pemisahan dan pemurnian bahan-bahan nuklir banyak memakai solven organik sebagai pengekstraksi. Pada pemakaian secara kontinyu dan waktu panjang maka terjadi penurunan efisiensi fungsinya. Kondisi jenuh atau adanya kerusakan gugus fungsi solven adalah menjadi penyebab rendahnya hasil proses. Mengganti dengan solven baru atau diregenerasi adalah penanggulungannya. Solven organik bekas

muncul sebagai limbah yang harus dikelola secara baik.

Tujuan pengolahan limbah adalah mengisolasi limbah sehingga tidak berpotensi kontaminasi yang membahayakan pekerja dan lingkungan. Mereduksi volume limbah semaksimal mungkin dan mengisolasi sekuat mungkin hasil olahan (*conditioning*) supaya terjadi kebocoran di fasilitas penyimpanan adalah tujuan utama dari pengelolaan limbah yang terus dikembangkan. Limbah solven organik dikelompokkan sebagai limbah terbakar, sehingga berorientasi diolah secara thermal distruksi dalam tungku insenerator. Hasil pengolahannya berupa abu dengan volume relatif kecil sehingga tidak membutuhkan ruangan penyimpanan yang besar. PTLR-Batan telah mengoperasikan insenerator untuk pengolahan limbah padat terbakar dan cair organik. Kriteria keberterimaan limbah berdasarkan sistematika pengolahannya dibuat untuk mempermudah inventarisasi dan pengelompokan limbah serta efisiensi pengolahannya [2]. Oleh karena sistem insenerasi beroperasi ekonomis secara kontinyu, maka dibutuhkan tidak sedikit umpan limbah yang dipersiapkan. Kapasitas pengolahan sistem insenerasi relatif besar sehingga membutuhkan waktu panjang dalam mengumpulkan umpan limbahnya.

PTLR -Batan bertanggung jawab mengelola semua limbah yang berada di Indonesia. Sebagai salah satu konsekuensi yang timbul adalah kesiapan sistem beroperasi dengan performance optimal. Maintenance dan kalibrasi peralatan untuk mendapatkan hasil kinerja optimal dilakukan secara berkala sesuai prosedur yang berlaku. Pengembangan metode proses yang mendukung tugas utama dilakukan secara terintegrasi. Salah satu diantaranya adalah pengembangan sistem distruksi molekul limbah secara elektrokimia menggunakan oksidator  $Ag^{+2}$ . Sasaran yang diharapkan adalah ketersediaan alternatif metode pengolahan limbah. PTLR sudah mewujudkan hasil rancangan sistem pengolahan limbah organik seperti diatas dan terapkan menggunakan berbagai jenis filter, diantaranya adalah : filter keramik dan nafion [3]. Ilustrasi bagan sistem dan hasil rangkaian sistem terlihat pada Gambar 1 dan Gambar 2. Mekanisme pembangkitan oksidator  $Ag^{+2}$  dengan cara elektrokimia adalah sebagai berikut :



Adapun mekanisme pembentukan oksidator  $Ag^{+2}$  adalah mengikuti reaksi hidrolisis elektrolit  $AgNO_3$  dalam  $HNO_3$  sebagai anolit dan  $HNO_3$  sebagai katolit yang ditempatkan dalam dalam sel elektrokimia bersekat membran filter keramik. Reaksi oksidasi yang terjadi di sekat anoda dengan elektrolit  $AgNO_3$  dalam  $HNO_3$  adalah terbentuknya  $Ag^{+2}$ . Proses tersebut berjalan karena mobilitas gerak  $Ag^+$  terhalangi tidak dapat menerobos lobang pori-pori keramik dan terakumulasi disekitar permukaan anoda. Akibat dari proses oksidasi berkelanjutan membuat semakin besar kandungan oksidator  $Ag^{+2}$  terbentuk, seperti Persamaan 1 dan 2. Reaksi yang terjadi di katode dengan elektrolit  $12M HNO_3$  adalah pembentukan gas hirogen. Oksidator  $Ag^{+2}$  yang dihasilkan di bilik anolit selanjutnya dapat dipakai untuk mendistruksi limbah organik termasuk solven bekas. Proses oksidasi limbah dilakukan di bilik anolit, sehingga kontaminan limbah akan terlepas dan bercampur dengan anolit sebagai garam. Semakin panjang waktu reaksi berjalan, maka kandunagn garam di anolit akan semakin besar. Pada batas kandungan 30 g/l akan mempengaruhi proses pembentukan oksidator dan berakibat reaksi oksidasinya berjalan lambat. Diperlukan perlakuan regenerasi elektrolit atau penggantian elektrolit baru dengan melimahkan elektrolit dengan kandungan garam logam kontaminan.

Nilai ekonomis perak relatif besar sehingga perlu diupayakan pengambilannya. Proses rekoveri yang dilakukan berperan sekalian sebagai pengolahan limbah, karena hasil akhirnya adalah terpisahnya senyawa - senyawa aktif (kontaminan) dan endapan perak. Oleh karena itu perlu dilakukan percobaan rekoveri Ag dari sovent bekasnya. Sebagai dasar penentuan parameter percobaan adalah Persamaan 5, yaitu [4] :

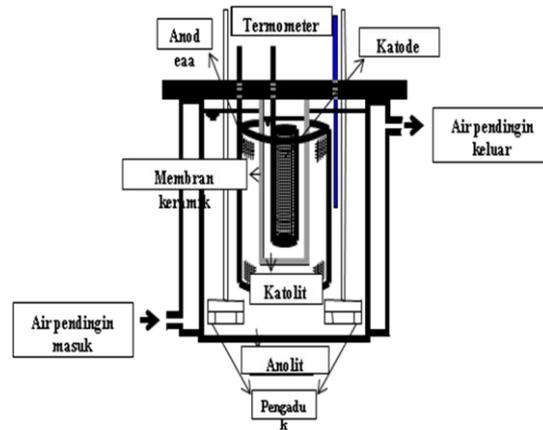
$$W = (I t M) / (nF) \quad (5)$$

Dimana W adalah berat hasil pengendapan kation di permukaan katoda

I adalah besarnya arus listrik (*amper*)

t adalah lama waktu pengaliran arus listrik (*detik*)

M adalah besarnya molaritas elektrolit limbah



Gambar.1 Bagan sistem elektrokimia pembangkitan oksidator  $Ag^{+2}$

Tabel 1. Berbagai jenis logam/kontaminan dan diameter ionnya [5]

No atom	Elemen	Ion	Radius ion, nm
27	Cobalt	$Co^{+2}$	0,082
		$Co^{+3}$	0,065
38	Strontium	$Sr^{+2}$	0,127
47	Argentum	$Ag^{+}$ $Ag^{+2}$	0,113
55	Cesium	$Cs^{+}$	0,165
58	Cerium	$Ce^{+3}$	0,118
		$Ce^{+4}$	0,102
92	Uranium	$U^{+4}$	0,105

Tabel.2 Nilai berbagai potensial elektroda standar logam terhadap elektroda hydrogen[5]

Reaksi Oksidasi	Potensial elektroda terhadap elektroda hidrogen , $E^0$ (volt )
$Au \rightarrow Au^{+3} + 3 e^{-}$	+ 1,498
$2 H_2O \rightarrow O_2 + 4 H^{+} + 4 e^{-}$	+ 1,229
$Pt \rightarrow Pt^{+2} + 2 e^{-}$	+1,220
$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-}$	+ 0,799
$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^{-}$	+0, 771
$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2 e^{-}$	+0,337
$H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$	0
$Pb \rightarrow Pb^{+2} + 2 e^{-}$	+0,126
$Sn \rightarrow Sn^{+2} + 2 e^{-}$	+0,136

**TATA KERJA**

**Bahan :**

- Limbah anolit hasil proses dekontaminasi solven

- Larutan Anolit berisi  $AgNO_3$  0,05 M dalam 4 M  $HNO_3$
- Larutan Katolit  $HNO_3$  12 M
- Aceton dan akuades

**Peralatan**

- Sel elektrokimia pembangkit oksidator  $Ag^{+2}$ , seperti pada Gambar 1.
- Kertas saring

- Timbangan listrik
- Oven
- Generator arus DC

### Metode

Percobaan pengambilan perak dari limbah elektrolit dilakukan secara *electrodeposhing* menggunakan 2 buah elektroda Pt berbentuk silinder. Letak posisi kedua elektroda diatur sedemikian rupa elektroda negatif (katoda) berada di dalam silinder permukaan elektroda positif (anoda) dengan jarak tertentu dan tidak saling bersinggungan. Proses *electrodeposhing* dilakukan dengan cara mencelupkan kedua pasangan elektroda ke dalam botol sampel yang berisi 500 ml limbah. Selanjutnya, kedua ujung elektrodanya dihubungkan dengan generator listrik arus searah berkapasitas maksimum 3 ampere. Untuk mengoptimalkan proses reaksi redoks, sample diaduk memakai pengaduk magnet dengan laju putaran 400 rpm. Selama proses *electrodeposhing* terbentuklah endapan Ag yang menempel di katoda dan sebagian menggumpal di dasar larutan. Hasil endapan Ag dipisahkan dengan cara penyaringan, dicuci dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 110 °C selama 1 jam. Selanjutnya hasil pengeringan ditimbang untuk mengetahui beratnya.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### Alur timbulnya limbah elektrolit dari proses pengolahan/dekontaminasi limbah organik

Tahapan pengembangan sistem pengolahan limbah organik dan dekontaminasi secara oksidasi elektrokimia PTLR dilakukan mengikuti bagan sistem proses pembangkitan oksidator  $Ag^{+2}$ , komponen peralatan utamanya adalah ; bejana berpendingin, pengaduk, bilik anolit-katolit, filter keramik dan generator arus. Semua bagian tersebut terlihat seperti pada Gambar. 1 dan hasil konstruksi untuk percobaannya diwujudkan seperti pada Gambar 2.



Gambar.2 Percobaan dekontaminasi solven organik (TBP) dengan oksidasi  $Ag^{+2}$

Sistem peralatannya tersebut dibuat dari bahan kaca pyrex dan poly propilen yang tahan terhadap oksidator asam dan  $Ag^{+2}$ . Membran filtrasi yang merupakan sekat pembatas kedua bilik anoda dan katoda dibuat dari keramik dengan porositas lebih kecil dari diameter ion  $Ag^{+}$ , seperti pada Tabel. 1. Tujuannya adalah untuk membatasi difusi ion  $Ag^{+1}$  bergerak sampai permukaan katoda. Dampak akibat yang terjadi adalah  $Ag^{+1}$  mengalami oksidasi berkelanjutan, sehingga membentuk  $Ag^{+2}$  yang dimanfaatkan sebagai oksidator limbah. Untuk menjaga kenaikan temperatur yang timbul selama reaksi oksidasi berlangsung, maka sistem dilengkapi dengan sistem pendinginan. Sedangkan pemilihan bahan elektroda adalah Pt(platina) didasarkan dari nilai potensial elektrodanya yang besar, yaitu +1,220 volt sehingga tahan terhadap terjadinya korosi bahannya, berbagai nilai potensial elektroda terlihat pada Tabel. 2 Logam emas (Au) juga potensial dapat dipakai sebagai bahan elektroda yang baik. Reaksi pembentukan oksidator  $Ag^{+2}$  berjalan di bilik anode, yang ditandai dengan adanya perubahan warna bening menjadi hitam. Semakin panjang waktu pengaliran arus polarisasinya terlihat tingkat warna kehitamannya meningkat. Kenaikan temperatur elektrolit dijaga sekecil mungkin terjadi, yaitu untuk menghindari terjadinya penguapan. Optimalisasi reaksi oksidasi limbah juga diupayakan dengan perlakuan pengadukan pada kecepatan putaran tertentu. Pada percobaan terdahulu sehingga didapatkan limbah elektrolit yang akan diambil kandungan peraknya, didapatkan bahwa kondisi pengadukan 400 rpm adalah optimum untuk mendukung reaksi oksidasi limbah. Pada kondisi tersebut didapatkan komposisi campuran homogen antara anolit dengan limbah. Interaksi tumbukan limbah dengan oksidator berjalan baik dan mengakibatkan terjadinya proses distruksi limbah. Pengaruh kecepatan pengadukan adalah

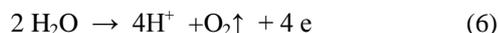
besar, yaitu berhubungan dengan proses difusi ion yang ada di larutan. Akibat pengadukan berkecepatan tinggi dapat mengakibatkan terjadinya bidang *cortex* larutan (pusaran permukaan larutan mengerucut). Pada kondisi tersebut terjadi penurunan permukaan elektrolit diantara kedua elektrodanya, sehingga mobilitas difusi ionnya rendah.

**Pengambilan perak dari limbah elektrolit dekontaminasi secara elektrodeposing**

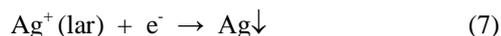
Percobaan pengambilan perak dari limbah elektrolit pembangkit oksidator Ag<sup>+2</sup> dilakukan dengan sampel simulasi anolit. Isi kandungan elektrolitnya dibuat sama, yaitu 0,05 M AgNO<sub>3</sub> dalam 4 M HNO<sub>3</sub> dan dilakukan dalam 1 bilik. Keberadaan kontaminan limbah terlarut hasil dekontaminasinya (polutan) tidak diteliti pengaruhnya, karena diperkirakan tidak memberikan hasil yang jauh berbeda. Nilai α (derajat ionisasi) AgNO<sub>3</sub> relatif lebih besar dari pada garam-garam kontaminan terbentuk. Oleh karena Ag<sup>+</sup> bersifat monovalen dengan ukuran ion lebih kecil dibanding kation-kation kontaminan, maka mobilitas dan gerak polarisasi ke katoda lebih cepat[4]. Proses reduksi Ag<sup>+</sup> berjalan dan endapannya dapat diambil dari permukaannya katoda.

Proses pengambilan Ag secara elektrodeposing berjalan setelah kedua elektroda dimuati arus listrik searah. Fenomena reaksi redok di permukaan elektroda terjadi dengan

ditandai keluarnya gelembung-gelembung gas dari permukaan elektroda positif (anoda). Semakin lama waktu pengaliran arusnya, maka semakin besar jumlah gelembung gas yang keluar dari anoda. Gelembung tersebut adalah oksigen sebagai hasil reaksi hidrolisis air. Reaksi REDOKS yang terjadi seperti terlihat pada Persamaan 6 dan Persamaan 7 dibawah :



di anoda  $E_{oks} = -1.23 \text{ volt}$



di katoda

Pada percobaan elektroposing dengan kuat arus 2 ampere, larutan elektrolit berubah warna dari bening menjadi keruh dan terbentuk endapan di permukaan katoda. Semakin panjang waktu pengaliran arus, terlihat endapan putih keabu-abuan menempel dan sebagian jatuh ke permukaan gelas beker. Endapan tersebut adalah logam perak yang terambil karena proses elektrodeposisi di katoda. Gumpalan endapan Ag semakin besar jatuh ke bawah. Pada akhir percobaan elektrodeposisi, semua endapan Ag yang terbentuk dikumpulkan dengan cara penyaringan kemudian dicuci menggunakan akuades dan acetone. Selanjutnya ditentukan beratnya secara penimbangan. Hasil elektrodeposisi yang dihasilkan dari perlakuan bervariasi kuat arus dari 1 A ; 2A dan 3 A adalah terlihat pada Tabel 3, Tabel 4 dan Tabel 5.

Tabel. 3 Hasil elektrodeposing Ag pada berbagai pengaturan waktu dengan kuat arus 1 ampere

Waktu pengaliran arus (menit)	Berat perak terambil di katoda (gram)
1	0,008
5	0,043
10	0,092
15	0,157
20	0,238
30	0,312

Tabel. 4 Hasil elektrodeposing Ag pada berbagai pengaturan waktu dengan kuat arus 2 ampere

Waktu pengaliran arus (menit)	Berat perak terambil di katoda (gram)
1	0,011
5	0,064
10	0,129
15	0,180
20	0,249
30	0,378

Tabel. 5 Hasil elektrodeposhing Ag pada berbagai pengaturan waktu dengan kuat arus 3 ampere

Waktu pengaliran arus (menit)	Berat perak terambil di katoda (gram)
<b>1</b>	<b>0,009</b>
<b>5</b>	<b>0,056</b>
<b>10</b>	<b>0,128</b>
<b>15</b>	<b>0,179</b>
<b>20</b>	<b>0,243</b>
<b>30</b>	<b>0,373</b>

Dari ketiga perlakuan diatas dapat dikemukakan bahwa hasil elektrodeposisi dengan kuat arus 2 ampere selama 30 menit adalah paling optimum, yaitu 0,378 g.

#### Rancangan efisiensi proses pengambilan perak dari limbah elektrolit

Bahwa proses distruksi limbah solven dengan oksidator  $Ag^+$  dilakukan di bilik anoda dengan elektrolit generator  $Ag^+$  adalah 0,05 M  $AgNO_3$  dalam 4 M  $HNO_3$ . Pasca kandungan garam hasil distruksinya mencapai 30 g/l dan elektrolit diklasifikasi sebagai limbah, maka limbahnya harus diolah. Pengolahan secara singkat dan efisien dapat dilakukan seperti pada percobaan yang telah dilakukan diatas. Pelaksanaan elektroeposing dilakukan langsung di bejana anolit dengan menambahkan sebuah elektroda sejenis (Pt). Selanjutnya, dengan memberikan muatan listrik dan pengadukan dapat dilakukan proses elektrodeposisinya. Endapan Ag dapat diambil dari permukaan katoda, sedangkan elektrolit tersisanya dapat dilimbahkan. Pelaksanaannya cepat karena tidak membutuhkan perlakuan pemindahan limbah (mobilisasi) yang berpotensi terjadinya penceceran/tumpah.

#### KESIMPULAN

Pengambilan perak dari limbah elektrolit dapat dilakukan dengan metode elektrodeposhing menggunakan bahan katoda platina. Pada percobaan dengan variasi kuat arus 2 amper selama 30 menit didapatkan endapan Ag

yang optimal, yaitu 0,378 g. Diperlukan percobaan lanjutan untuk memperoleh rekoveri Ag optimal dengan meningkatkan kuat arus dan waktu elektrodeposhing. Dibutuhkan sistem generator arus yang lebih besar.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. PERKA BAPETEN " Ketentuan Keselamatan Pengelolaan Limbah Radioaktif", SK Bapeten No. 03/Ka-Bapeten/V-99
2. PTLR-BATAN " Keberterimaan Limbah Radioaktif Terbakar " P.004/BN 0403/TLR, 1Januari 2017.
3. MULYONO DARYOKO, SUTOTO " Peruraian Limbah Organik Radioaktif Cair dengan Cara Elektrokimia dalam Sel yang Berkapasitas Satu Liter, Prosiding Seminar Nasional ke 42, Jaringan Kerjasama Kimia Indonesia, Yogyakarta, 06 Agustus 2009.
4. KHOPKAR S. M. "Konsep Dasar Kimia Analitik" Penerbit Universitas Indonesia, Jakarta, 1990.
5. WILLIAM F. SMITH "Principles of Materials Science And Engineering" McGraw- Hill, Inc, International Edition, USA,1996.
6. BENEDICT M, PIGFORD TH, LEVI HW " Nuclear Chemical Engineering" McGraw Hill Book Company, Second Edition, New York, 1987.