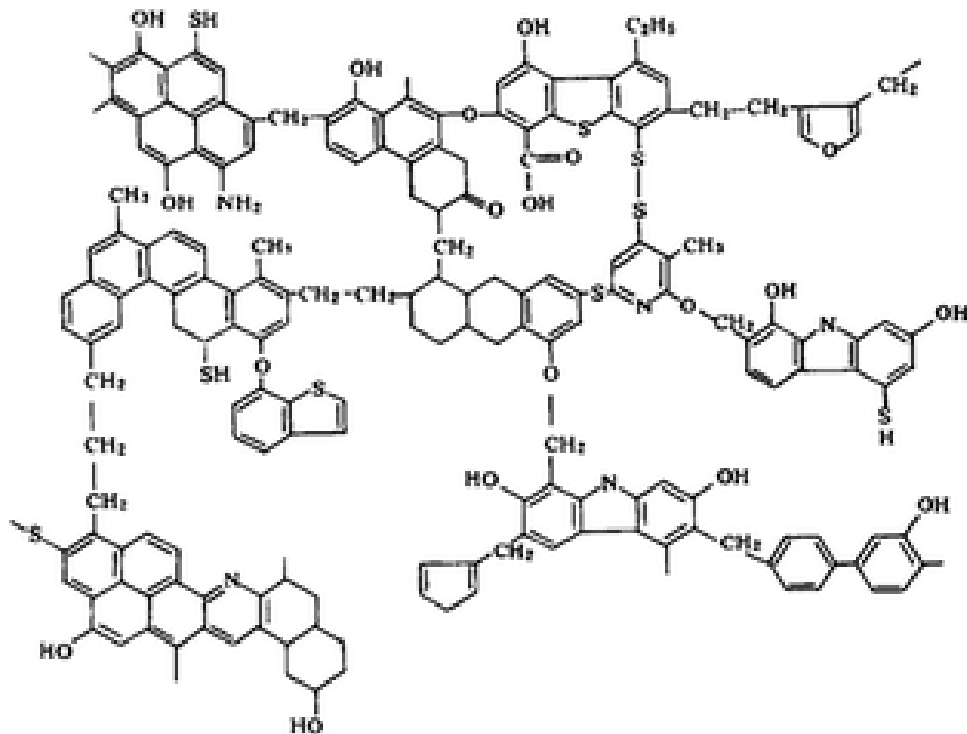


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

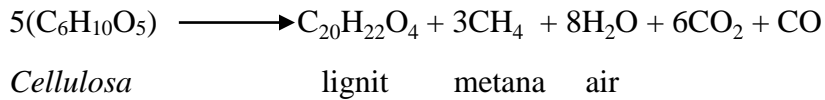
2.1 Batubara

Batubara adalah salah satu bahan bakar fosil yang berasal dari batuan sedimen yang dapat terbakar dan terbentuk dari endapan organik, utamanya adalah sisa-sisa tumbuhan dan terbentuk melalui proses pembatubaraan. Unsur-unsur utamanya terdiri dari karbon, hidrogen dan oksigen (Wikipedia, 2016). Batubara memiliki sifat-sifat fisika dan kimia yang kompleks yang dapat ditemui dalam berbagai bentuk. Analisis unsur memberikan rumus formula empiris seperti $C_{137}H_{97}O_9NS$ untuk bituminus dan $C_{240}H_{90}O_4NS$ untuk antrasit.



Gambar 2.1 Rumus Bangun Batubara
(USGS dalam Chapter II, 2016)

Menurut Sukandarrumidi (2006) reaksi pembentukan batubara dapat diperlihatkan sebagai berikut :



Pembentukan batubara memerlukan kondisi-kondisi tertentu dan hanya terjadi pada era-era tertentu sepanjang sejarah geologi. Zaman Karbon, kira-kira 340 juta tahun yang lalu (jtl) adalah masa pembentukan batubara yang paling produktif dimana hampir seluruh deposit batu bara (*black coal*) yang ekonomis di belahan bumi bagian utara terbentuk.

Pada Zaman Permian, kira-kira 270 jtl, juga terbentuk endapan endapan batu bara yang ekonomis di belahan bumi bagian selatan, seperti Australia, dan berlangsung terus hingga ke Zaman Tersier (70 - 13 jtl) di berbagai belahan bumi lain.

Terdapat dua teori yang menjelaskan proses pembentukan batubara yaitu :

1. Teori *In situ*, teori ini mengatakan bahwa bahan-bahan pembentukan lapisan batubara, terbentuknya di tempat dimana tumbuh-tumbuhan asal batubara itu berada. Dengan demikian segera setelah tumbuhan tersebut mati, belum mengalami proses transportasi, tertutup oleh lapisan sedimen dan mengalami proses *coalificatio*. Jenis batubara yang terbentuk dengan cara ini mempunyai penyebaran yang luas dan merata dengan kualitas yang baik, karena abunya relatif kecil. Batubara yang terbentuk menurut teori *In situ* terdapat di Muara Enim, Sumatera Selatan.
2. Teori *Drift*, Teori ini menyebutkan bahwa bahan-bahan pembentuk lapisan batubara terjadinya di tempat yang berbeda dengan tempat asalnya. Dengan demikian tumbuhan yang telah mati terbawa oleh arus air dan berakumulasi di suatu tempat. Batubara yang terbentuk menurut Teori ini terdapat di Mahakam

Purba, Kalimantan Timur.

2.1.1 Material Pembentuk Batubara

Jenis-jenis tumbuhan pembentuk batu bara dan umurnya antara lain :

- a. *Algae*, dari Zaman Pre-kambrium hingga *Ordovisium* dan bersel tunggal. Sangat sedikit endapan batu bara dari perioda ini.
- b. *Silofita*, dari Zaman Silur hingga *Devon* Tengah, merupakan turunan dari *algae*. Sedikit endapan batu bara dari perioda ini.
- c. *Pteridofita*, umur *Devon* Atas hingga Karbon Atas. Materi utama pembentuk batu bara berumur Karbon di Eropa dan Amerika utara. Tetumbuhan tanpa bunga dan biji, berkembang biak dengan spora dan tumbuh di iklim hangat.
- d. *Gymnospermae*, kurun waktu mulai dari Zaman Permian hingga Kapur Tengah. Tumbuhan heteroseksual, biji terbungkus dalam buah, semisal pinus, mengandung kadar getah (*resin*) tinggi. Jenis *Pterydospermae* seperti *gangamopteris* dan *glossopteris* adalah penyusun utama batubara Permian seperti di Australia, India dan Afrika.
- e. *Angiospermae*, dari Zaman Kapur Atas hingga kini. Jenis tumbuhan modern, buah yang menutupi biji, jantan dan betina dalam satu bunga, kurang bergetah dibanding gimnospermae.

2.1.2 Klasifikasi Batubara

Berdasarkan tingkat proses pembentukannya yang dikontrol oleh tekanan, panas dan waktu, batubara umumnya dibagi dalam beberapa kelas yaitu:

a. Lignit

Lignit merupakan batubara peringkat rendah dimana kedudukan lignit dalam tingkat klasifikasi batubara berada pada daerah transisi dari jenis gambut ke batubara.

Lignit adalah batubara yang berwarna hitam dan memiliki tekstur seperti kayu. Sifat batubara jenis lignit :

1. Warna hitam, sangat rapuh
2. Nilai kalor rendah, kandungan karbon sedikit
3. Kandungan air tinggi
4. Kandungan abu banyak
5. Kandungan sulfur banyak (Sukandarrumidi, 2006)

b. Sub-Bituminus

Batubara jenis ini merupakan peralihan antara jenis lignit dan bituminus. Batubara jenis ini memiliki warna hitam yang mempunyai kandungan air, zat terbang, dan oksigen yang tinggi serta memiliki kandungan karbon yang rendah. Sifat-sifat tersebut menunjukkan bahwa batubara jenis sub-bituminus ini merupakan batubara tingkat rendah.

c. Bituminus

Batubara jenis ini merupakan batubara yang berwarna hitam dengan tekstur ikatan yang baik. Sifat batubara jenis bituminus:

1. Warna hitam mengkilat, kurang kompak
2. Nilai kalor tinggi, kandungan karbon relatif tinggi
3. Kandungan air sedikit
4. Kandungan abu sedikit
5. Kandungan sulfur sedikit

d. Antrasit

Antrasit merupakan batubara paling tinggi tingkatan yang mempunyai kandungan karbon lebih dari 93% dan kandungan zat terbang kurang dari 10%. Antrasit umumnya lebih keras, kuat dan seringkali berwarna hitam mengkilat seperti kaca (Yunita, 2000). Sifat batubara jenis antrasit :

1. Warna hitam sangat mengkilat, kompak
2. Nilai kalor sangat tinggi, kandungan karbon sangat tinggi
3. Kandungan air sangat sedikit
4. Kandungan abu sangat sedikit
5. Kandungan sulfur sangat sedikit

Tabel 2.1 *ASTM Specifications For Solid Fuels*

Class	Group		Fixed Carbon	Valatile matter	Heating value
	Name	Symbol	Dry %	Dry %	Dry basis (Kcal/kg)
I. Antracite	meta-antracite	Ma	>98	>2	7740
	antracite	An	92-98	2.0-8.0	8000
	semiantracite	Sa	86-92	8.0-15	8300
II. Bituminous	low-volatile	Lvb	78-86	14-22	8741
	medium volatile	Mvb	78-89	22-31	8640
	high-volatile A	hvAb	<69	>31	8160
	high-volatile B	hvBb	57	57	6750-8160
	high-volatile C	hvCb	54	54	7410-8375 6765-7410
III. Subbituminous	subbituminous A	subA	55	55	6880-7540
	subbituminous B	subB	56	56	6540-7230
	subbituminous C	subC	53	53	5990-6840
IV. Lignite	lignite A	ligA	52	52	4830-6360
	lignite B	ligB	52	52	<5220

Sumber : Kirk-Otmer, Volume 6

2.1.3 Sulfur Dalam Batubara

Batubara merupakan bahan bakar fosil yang terbentuk dari batuan sedimen yang dapat terbakar, terbentuk dari endapan organik, utamanya adalah sisa-sisa tumbuhan dan terbentuk melalui proses pembatubaraan. Unsur-unsur utamanya terdiri dari karbon, hidrogen dan oksigen (Wikipedia, 2016).

Sulfur adalah salah satu komponen dalam batubara, yang terdapat sebagai sulfur organik maupun anorganik. Umumnya komponen sulfur dalam batubara terdapat sebagai sulfur *syngenetik* yang erat hubungannya dengan proses fisika dan kimia selama proses penggabutan dan dapat juga sebagai sulfur *epygenetik* yang dapat diamati sebagai pirit pengisi *cleat* pada batubara akibat proses *presipitasi* kimia pada akhir proses pematubaraan.

Terdapat 3 (tiga) jenis sulfur yang terdapat dalam batubara, yaitu :

1. Sulfur Pirit

Pirit dan markasit merupakan mineral sulfida yang paling umum dijumpai pada batubara. Kedua jenis mineral ini memiliki komposisi kimia yang sama (FeS_2) tetapi berbeda pada sistem kristalnya. Pirit berbentuk *isometrik* sedangkan Markasit berbentuk *orthorombik*.

Pirit (FeS_2) merupakan mineral yang memberikan kontribusi besar terhadap kandungan sulfur dalam batubara, atau lebih dikenal dengan sulfur pirit.

Berdasarkan genesanya, pirit pada batubara dapat dibedakan menjadi 2, yaitu :

- a. Pirit *Syngenetik*, yaitu pirit yang terbentuk selama proses penggabutan (*peatification*). Pirit jenis ini biasanya berbentuk *framboidal* dengan butiran sangat halus dan tersebar dalam material pembentuk batubara.
- b. Pirit *Epygenetik*, yaitu pirit yang terbentuk setelah proses pematubaraan. Pirit jenis ini biasanya terendapkan dalam kekar, rekahan dan *cleat* pada batubara serta biasanya bersifat masif.

2. Sulfur Organik

Sulfur organik merupakan suatu elemen pada struktur makromolekul dalam batubara yang kehadirannya secara parsial dikondisikan oleh kandungan dari elemen yang berasal dari material tumbuhan asal. Dalam kondisi geokimia dan mikrobiologis spesifik, sulfur inorganik dapat berubah menjadi sulfur organik. Sulfur organik dapat terakumulasi dari sejumlah material organik oleh proses penghancuran biokimia dan oksidasi. Namun secara umum, penghancuran

biokimia merupakan proses yang paling penting dalam pembentukan sulfur organik, yang pembentukannya berjalan lebih lambat pada lingkungan yang basah atau jenuh air.

Sulfur yang bukan berasal dari material pembentuk batubara diduga mendominasi dalam menentukan kandungan sulfur total. Sulfur inorganik yang biasanya melimpah dalam lingkungan marin atau payau kemungkinan besar akan berubah membentuk hidrogen sulfida dan senyawa sulfat dalam kondisi dan proses geokimia. Reaksi yang terjadi adalah reduksi sulfat oleh material organik menjadi hidrogen sulfida (H₂S). Reaksi reduksi ini dipicu oleh adanya bakteri *desulfovibrio* dan *desulfotomaculum*.

3. Sulfur Sulfat

Kandungan sulfur sulfat biasanya rendah sekali atau tidak ada kecuali jika batubara telah terlapukkan dan beberapa mineral pirit teroksidasi akan menjadi sulfat. Pada umumnya kandungan sulfur organik lebih tinggi pada bagian bawah lapisan, sedangkan kandungan sulfur piritik dan sulfat akan tinggi pada bagian atas dan bagian bawah lapisan batubara.

2.2 Batubara Indonesia

Di Indonesia, endapan batubara yang bernilai ekonomis terdapat di cekungan Tersier, yang terletak di bagian barat Paparan Sunda (termasuk Pulau Sumatera dan Kalimantan), pada umumnya endapan batu bara ekonomis tersebut dapat dikelompokkan sebagai batubara berumur *Eosen* atau sekitar Tersier Bawah, kira-kira 45 juta tahun yang lalu dan *Miosen* atau sekitar Tersier Atas, kira-kira 20 juta tahun yang lalu menurut skala waktu geologi (Fatimah dan Herudiyanto, diakses 2016).

Batubara ini terbentuk dari endapan sisa tumbuhan dan fosil pada iklim purba sekitar khatulistiwa yang mirip dengan kondisi kini. Beberapa diantaranya tergolong kubah gambut yang terbentuk di atas muka air tanah rata-rata pada iklim basah sepanjang tahun. Kubah gambut terbentuk pada kondisi dimana mineral-mineral

anorganik yang terbawa air dapat masuk ke dalam sistem dan membentuk lapisan batu bara yang berkadar abu dan sulfur rendah dan menebal secara lokal. Hal ini sangat umum dijumpai pada batubara *Miosen*. Sebaliknya, endapan batu bara *Eosen* umumnya lebih tipis, berkadar abu dan sulfur tinggi. Kedua umur endapan batubara ini terbentuk pada lingkungan lakustrin, dataran pantai atau delta, mirip dengan daerah pembentukan gambut yang terjadi saat ini di daerah timur Sumatera dan sebagian besar Kalimantan.

Secara umum, batubara Indonesia mempunyai nilai kalor berkisar antara 4400-7750 kkal/kg, kandungan air antara 2-35%, kandungan abu antara 1-15%, kandungan gas terbang antara 11- 45,4%, dan kandungan sulfur kurang dari 1%. Nilai kalori yang relatif cukup tinggi serta kandungan air yang relatif rendah, seperti batubara asal Kalimantan Timur, Kalimantan Selatan dan Ombilin, sehingga mempunyai nilai jual yang sangat tinggi di luar negeri untuk ekspor.

Tabel 2.2. Kandungan Sulfur Batubara Indonesia

Lokasi/Daerah	Provinsi	Kandungan Sulfur (%)	Kategori
Teguh Persada Coal	Sumatera Barat	1,99-9,78	Tinggi
Bukit Medang, Kuantan Riau	Riau	1,35-3,02	Tinggi
Air Banai	Bengkulu	0,76-2,14	Tinggi
Murangon, Barito Utara	Kalimantan Tengah	1,07	Tinggi
Kutai Timur	Kalimantan Timur	1,20	Tinggi
Landus, Berau	Kalimantan Timur	1,20-2,20	Tinggi
Tambang Sumitomo	Damai Kalimantan Timur	1,00-2,40	Tinggi
S. Ayuh, S. Tului, Barito Selatan	Kalimantan Selatan	0,43-1,48	Kisaran lebar
Bara Pramulya Abadi	Kalimantan Selatan	0,19-1,58	Kisaran Lebar
Sumber Kurnia Buana	Kalimantan Selatan	0,60-1,39	Kisaran Lebar
Kanibungan, Bingkuang	Kalimantan Selatan	0,39-2,80	Kisaran Lebar
Nangah, Merangkai, Senaning	Kalimantan Barat	0,30-6,30	Tinggi

Boneheu, Mamuju	Sulawesi Selatan	0,82-3,50	Tinggi
Pangkep-Barru	Sulawesi Selatan	0,88-3,37	Tinggi
Bojongmanik	Banten	0,89-4,19	Tinggi

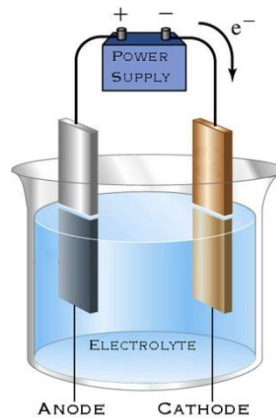
Sumber : Fatimah dan Herudiyanto, diakses 2016

Kualitas batubara adalah sifat fisika dan kimia dari batubara yang mempengaruhi potensi kegunaannya. Kualitas batubara ditentukan oleh maseral dan *mineral matter* penyusunnya, serta oleh derajat *coalification (rank)*.

Umumnya, untuk menentukan kualitas batubara dilakukan analisa kimia pada batubara yang diantaranya berupa analisis proksimat dan analisis ultimat. Analisis proksimat dilakukan untuk menentukan jumlah air (*moisture*), zat terbang (*volatile matter*), karbon padat (*fixed carbon*), dan kadar abu (*ash*), sedangkan analisis ultimat dilakukan untuk menentukan kandungan unsur kimia pada batubara seperti karbon, hidrogen, oksigen, nitrogen, sulfur, unsur tambahan. Standar kandungan sulfur yang dizinkan untuk digunakan di industri semen adalah sebesar 0,8 % . Sedangkan untuk batubara yang digunakan sebagai bahan bakar di pembangkit listrik tenaga uap (PLTU) adalah sebesar 0,4 % (Tekmira, 2006).

2.3 Sel Elektrolisis

Sel Elektrolisis adalah sel yang menggunakan arus listrik untuk menghasilkan reaksi redoks yang diinginkan dan digunakan secara luas di dalam masyarakat. Komponen penting yang menunjang proses elektrolisis terdiri dari reaktor elektrolisis, elektroda (katoda dan anoda), dan larutan elektrolit (Ni Made A.YA dan Wahyono Hadi, 2016).



Gambar 2.2 Sel Elektrolisis
 Sumber : perpustakaan cyber, 2013

Reaktor merupakan tempat larutan elektrolit sekaligus sebagai tempat berlangsungnya proses elektrolisis. Reaktor elektrolisis dapat berupa tabung yang terbuat dari kaca, *stainless steel*, dan *teflon*.

Elektroda adalah konduktor yang digunakan untuk bersentuhan dengan bagian atau media non-logam dari sebuah sirkuit (misal semikonduktor, elektrolit atau vakum). Ungkapan kata ini diciptakan oleh ilmuwan Michael Faraday dari bahasa Yunani elektron (berarti amber, dan hodos sebuah cara) (Wikipedia, 2016).

Elektroda adalah suatu sistem dua fase yang terdiri dari sebuah penghantar elektrolit (misalnya logam) dan sebuah penghantar ionik (larutan). Elektroda positif (+) disebut anoda yang berlangsung reaksi oksidasi sedangkan elektroda negatif (-) adalah katoda yang berlangsung reaksi reduksi. Kutub negatif sumber arus mengarah pada katoda sebab katoda memerlukan elektron dan kutub positif sumber arus tentunya mengarah pada anoda. Akibatnya, katoda bermuatan negatif dan menarik kation-kation yang akan tereduksi menjadi endapan logam. Sebaliknya, anoda bermuatan positif dan menarik anion-anion yang akan teroksidasi menjadi gas. Terlihat jelas bahwa tujuan elektrolisis adalah untuk mendapatkan endapan logam di katoda dan gas di anoda.

Elektroda yang digunakan umumnya merupakan elektroda inert, seperti Grafit (C), Platina (Pt), dan Emas (Au). Sedangkan larutan elektrolit adalah suatu zat terlarut yang terurai ke dalam bentuk ion-ion dan selanjutnya larutan menjadi konduktor elektrik. Dengan kata lain larutan elektrolit berfungsi sebagai penghantar arus listrik agar dapat terjadi proses elektrolisis.

Elektrolit adalah suatu zat yang larut atau terurai ke dalam bentuk ion-ion nya dan dapat menghantarkan arus listrik dengan mudah. Elektrolit terdiri dari elektrolit kuat, elektrolit lemah, dan non elektrolit (Riyanto, 2013).

2.3.1 Kaidah-Kaidah Elektrolisis

Pada katoda terjadi reaksi reduksi, ion-ion positif (kation) mengikat elektron-elektron yang berasal dari sumber arus. Zat yang terbentuk dari hasil reaksi ini akan melekat pada batang katoda, kecuali jika zat yang dihasilkan berbentuk gas. Apabila zat hasil reaksi berfase gas maka akan keluar sebagai gelembung-gelembung gas di sekitar batang katoda yang selanjutnya akan bergerak ke permukaan sel elektrolisis. Dalam larutan, ion positif menuju ke katoda dan ion negatif ke anoda (Imam Rahayu, 2009).

Adapun reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:

Reaksi Pada Katoda

Reaksi yang terjadi pada katoda adalah reaksi reduksi ion-ion positif seperti:

a. Ion Hidrogen (H^+)

Ion hidrogen direduksi menjadi molekul gas hidrogen.

b. Ion-ion logam

Ion-ion logam terdiri dari dua yaitu alkali/alkali tanah, seperti Li^+ , K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} dan Ca^{2+} tidak mengalami reduksi karena $E^\circ \text{ logam} < E^\circ \text{ air}$ maka air sebagai penggantinya yang akan mengalami reduksi. Dan Ion-ion logam selain alkali/alkali tanah, seperti Ni^{2+} , Cu^{2+} , dan Zn^{2+} akan mengalami reduksi menjadi logam.

c. Garam

Akan tetapi, apabila leburan garam yang dielektrolisis maka ion logam penyusun garam tersebut akan direduksi menjadi logam. Contohnya, $\text{NaCl}_{(l)}$, Na^+ akan menjadi Na.

Sedangkan pada anoda terjadi oksidasi, ion-ion negatif akan ditarik oleh anoda. Reaksi yang terjadi pada anoda sangat dipengaruhi oleh jenis anion dan jenis elektroda yang digunakan. Jika anoda terbuat dari elektrode *inert* (elektrode yang tidak ikut bereaksi), seperti Pt, C, dan Au maka ion negatif atau air akan teroksidasi.

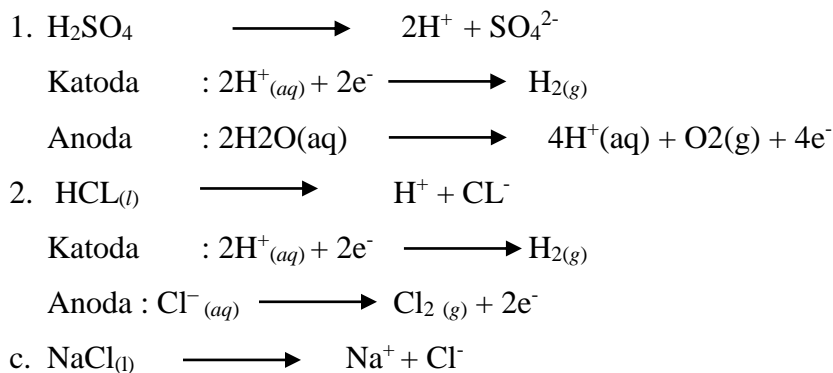
Jika anodanya terbuat dari logam lain (bukan Pt, C, atau Au) maka anoda akan mengalami oksidasi menjadi ionnya. Contohnya, jika anoda terbuat dari Ni, Ni akan teroksidasi menjadi Ni^{2+} (Imam Rahayu, 2009).

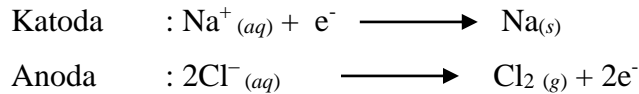
Reaksi Pada Anoda

Reaksi yang terjadi pada anoda adalah reaksi oksidasi ion-ion negatif seperti:

- Ion hidroksida (OH^-) akan teroksidasi menjadi H_2O dan O_2
- Ion-ion sisa asam terdiri dari 2 yaitu ion sisa asam yang tidak mengandung oksigen (unsur halogen) dan ion sisa asam yang mengandung oksigen. Ion sisa asam yang tidak beroksigen (unsur halogen), seperti Cl^- , Br^- , dan I^- akan teroksidasi menjadi gasnya Cl_2 , I_2 , dan Br_2 . Sedangkan Ion sisa asam yang mengandung oksigen, seperti SO_4^{2-} , NO_3^- tidak, PO_4^{3-} tidak teroksidasi. Sebagai gantinya air yang akan teroksidasi karena $E^\circ_{\text{oks}} \text{H}_2\text{O}$ lebih besar dari sisa asam yang mengandung oksigen.

Contoh Reaksi yang terjadi pada anoda dan katoda :





2.3.2 Faktor Yang Mempengaruhi Elektrolisis

Menurut Fitria Rahmawati (2013) Faktor-faktor yang mempengaruhi proses elektrolisis antara lain:

1. Penggunaan Larutan Elektrolit

Misalnya H_2SO_4 dan KOH berfungsi mempermudah proses penguraian air menjadi hidrogen dan oksigen karena ion-ion katalisator mampu mempengaruhi kesetabilan molekul air menjadi menjadi ion H dan OH yang lebih mudah di lektrolisis karena terjadi penurunan energi pengaktifan. Zat tersebut tidak mengalami perubahan yang kekal (tidak dikonsumsi dalam proses elektrolisis). Penggunaan asam sulfat sebagai katalis dalam proses elektrolisis menjadi pilihan utama dibandingkan KOH . Karena asam sulfat melepaskan H^+ yang memudahkan membentuk gas hidrogen. Sedangkan KOH melepaskan OH^- yang menghambat pembentukan gas hidrogen.

2. Luas permukaan

Semakin banyak luas yang semakin banyak menyentuh elektrolit maka semakin mempermudah suatu elektrolit untuk mentransfer elektronnya. Sehingga terjadi hubungan sebanding jika luasan yang tercelup sedikit maka semakin mempersulit elektrolit untuk melepaskan electron dikarenakan sedikitnya luas penampang penghantar yang menyentuh elektrolit. Sehingga transfer electron bekerja lambat dalam mengelektrolisis elektrolit.

3. Sifat logam bahan elektroda

Penggunaan medan listrik pada logam dapat menyebabkan seluruh elektron bebas bergerak dalam metal, sejajar, dan berlawanan arah dengan arah medan listrik. Ukuran dari kemampuan suatu bahan untuk menghantarkan arus listrik. Jika suatu beda potensial listrik ditempatkan pada ujung-ujung sebuah konduktor, muatan-muatan bergerak akan berpindah, menghasilkan arus

listrik. Konduktivitas listrik didefinisikan sebagai ratio rapat arus terhadap kuat medan listrik. Konduktivitas listrik dapat dilihat pada deret volta seperti, Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H C Sb Bi Cu Hg Ag Pt Au. Semakin ke kanan maka semakin besar massa jenisnya.

4. Waktu Elektrolisis

Waktu adalah salah satu variabel dalam proses elektrolisis. Semakin lama waktu elektrolisis maka, proses elektrolisis akan berjalan dengan optimal.

5. Konsentrasi Elektrolit

Semakin besar konsentrasi suatu larutan pereaksi maka akan semakin besar pula laju reaksinya. Ini dikarenakan dengan prosentase katalis yang semakin tinggi dapat mereduksi hambatan pada elektrolit. Sehingga transfer *electron* dapat lebih cepat meng-elektrolisis elektrolit dan didapat ditarik garis lurus bahwa terjadi hubungan sebanding terhadap prosentase katalis dengan transfer *electron*.

6. Kecepatan Pengadukan

Dalam literatur menyebutkan bahwa semakin cepat pengadukan pada saat elektrolisis maka proses elektrolisis akan berjalan dengan baik. Kecepatan pengadukan akan mempengaruhi laju difusi partikel larutan. Jika kecepatan pengadukan memadai, maka laju difusi partikel akan meningkat dan terjadi difusi pada batasan kecepatan tertentu. Menurut Weber pada umumnya batasan laju penyerapan difusi adalah pada kecepatan pengadukan yang tinggi.

Tabel 2.3 Potensial Reduksi Standar Logam

Kopel (oks/red)	Reaksi katoda (reduksi)	E°, Potensial reduksi, volt (elektroda hidrogen standar = 0)
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2,71
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-2,37
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1,66

H ₂ O/H ₂	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
Zn ²⁺ /Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
Fe ²⁺ /Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
Sn ²⁺ /Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
Pb ²⁺ /Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
D ⁺ /D ₂	$2\text{D}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{D}_2$	-0,003
H ⁺ /H ₂	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,000
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
Cu ²⁺ /Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
I ₂ /I ⁻	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,54
O ₂ /H ₂ O ₂	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
Hg ₂ ²⁺ /Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0,79

Lanjutan Tabel 2.3 Potensial Reduksi Standar Logam

Br ₂ /Br	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}$	+1,07
O ₂ /H ₂ O	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
Cl ₂ /Cl ⁻	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
PbO ₂ /Pb ²⁺	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,46
Au ³⁺ /Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,50
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
HClO/CO ₂	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
S ₂ ²⁻	$2\text{S}^\circ_{(g)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2^{2-}$	+2,58
Ag ⁺ /Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,80
NO ₃ ⁻ /N ₂ O ₄	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,80
NO ₃ ⁻ /NO	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96

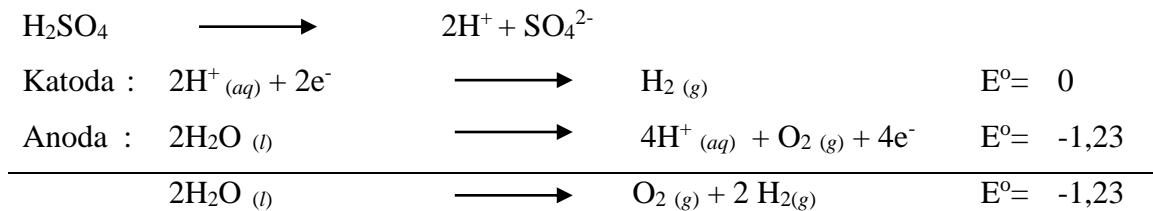
(sumber: Wusana Agung Wibowo, 2011)

2.3.3 Elektrolisis Sulfur

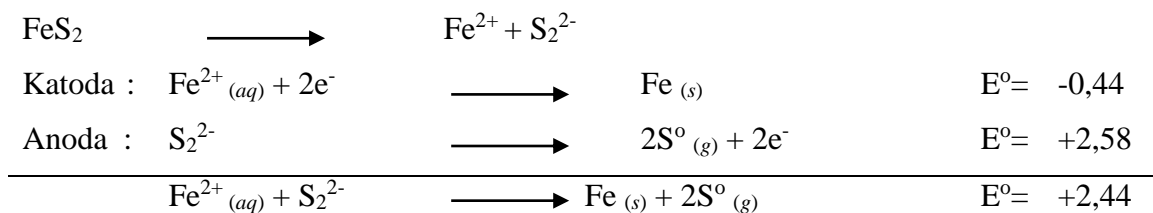
Elektrolisis sulfur dapat menggunakan elektrolit asam kuat maupun asam lemah. Akan tetapi yang umum digunakan adalah berupa asam kuat seperti HCL dan

asam sulfat. Sedangkan elektroda yang digunakan adalah elektroda baja, grafit, dan *stainless steel*.

Reaksi yang terjadi pada larutan elektrolit :



Reaksi yang terjadi pada sulfur :



Ukuran batubara yang dapat digunakan pada proses elektrolisis adalah 20 mesh sampai 60 mesh dan larutan elektrolit yang dapat digunakan pada proses elektrolisis batubara adalah asam sulfat (Charles T. Sweeney dan John K. Bird, 1985) dengan konsentrasi 0,1 M sampai 1 M (Xin Jing, 2009).

2.4 Desulfurisasi

Desulfurisasi merupakan reaksi kimia yang melibatkan pemisahan sulfur (Belerang) dari suatu molekul (Wikipedia, 2016). Desulfurisasi batubara merupakan suatu proses penurunan kadar sulfur dari batu bara. Kandungan sulfur tersebut dapat menyebabkan pencemaran lingkungan, menyebabkan kerusakan (korosif) dan memperpendek umur alat. Agar batu bara tersebut dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar maka terlebih dahulu dilakukan proses desulfurisasi. Desulfurisasi batubara dibutuhkan tidak hanya untuk meminimalkan pencemaran lingkungan yang

diakibatkan oleh emisi dari sulfur dioksida selama pembakaran, tetapi juga untuk meningkatkan kualitas batubara (Ehsani, M. Resa dalam Iskak dkk, 2015)

Dalam proses penangkapan unsur 'S' atau desulfurisasi batubara dapat dilakukan dengan berbagai macam cara yang berbeda yaitu secara :

2.4.1 Secara Fisika :

Menurut Ehsani, M. Resa dalam Iskak dkk, 2015 beberapa teknologi desulfurisasi secara fisika antara lain sebagai berikut:

a. Pemisahan Magnet

Dalam proses pemisahan magnet (magnetic separation) dilakukan atas perbedaan muatan listrik (paramagnetik) bahan dalam campuran. Sulfur dalam bentuk pirit (FeS_2) memiliki sifat paramagnetik, dapat melekat pada magnet sehingga dapat dipisahkan dari campuran batubara. Metode ini sangat sederhana, sebab tidak memerlukan bahan-bahan aditif dan pereaksi kimia, hanya membutuhkan power untuk menggerakkan magnet dan mengalirkan bahan batubara. Namun metode ini agak sulit mereduksi abu batu bara khususnya jenis abu yang mengandung logam-logam diamagnetik sehingga fixed carbon dan nilai kalor sulit dipertahankan.

b. Kolom flotasi

Metode ini sudah banyak digunakan secara komersial oleh industri batu bara. Devisi riset empire coal company di Ohio Amerika telah merancang kolom flotasi dengan skala pilot plant, diameter 8 inchi (0,2 m) dan tinggi 30ft (9m) atau perbandingan $L/D=45$. Penelitian ini menyimpulkan bahwa kolom flotasi mampu memisahkan sampai 70% sulfur pirit dan 80% abu batu bara.

c. Flokasi selektif

Metode ini dikembangkan untuk meningkatkan efisiensi pengurangan kadar sulfur dari batubara dengan kolom flotasi konvensional. Prinsip pemisahan adalah dengan penambahan reagent flokulan kedalam kolom flotasi yang secara selektif mampu membentuk flok batubara sehingga meningkatkan efisiensi pemisahan.

2.4.2 Secara Kimia :

1. Menggunakan Etanol

Metode ini efektif untuk mengurangi sulfur anorganik dan sulfur organik dalam batubara, telah dikembangkan sampai tahap pilot plant dengan proses alir. Jenis reaktor yang digunakan berupa fluidized bed dan moving bed.

2. Oksidasi Selektif

Proses desulfurisasi dilakukan dalam reaktor fluidisasi pada suhu antara 650-800 F dengan menggunakan uap dan udara. Proses yang dikembangkan oleh Battle Columbus Division mampu mengurangi kadar sulfur total sebesar 95% dengan kehilangan panas rata-rata sebesar 15%. Gas SO_2 yang dihasilkan proses ini kemudian di proses lebih lanjut dalam unit DeSO_x . Oleh Palmer et al (1994) melakukan desulfurisasi batubara menggunakan oksidasi selektif dengan campuran pereaksi hidrogen peroksida dan asam asetat yang akan membentuk asam peroksi asetat secara in situ. Kelebihan pereaksi ini mampu mereduksi semua kandungan sulfur anorganik dan sebagian sulfur organik dalam batubara.

3. Menggunakan Sulfonat Triflorometan (TFMS)

Metode ini menggunakan pelarut organik(toluena) dan asam sulfonat triflorometan sebagai katalis. Metode ini dikembangkan hanya untuk mengurangi kadar sulfur organik yang sulit dipisahkan dengan metode konvensional. Proses desulfurisasi dilakukan dalam reaktor slurry pada suhu sekitar 200 C. Pada konsentrasi TFMS 45,2 % mmol/g batubara diperoleh tingkat desulfurisasi 48,7%.

4. Menggunakan laurant Barium Klorida

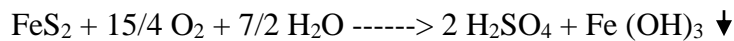
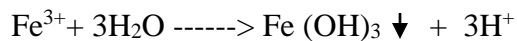
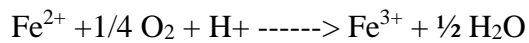
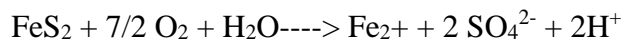
Metode ini umumnya hanya efektif untuk menghilangkan sulfur anorganik terutama pirit. Reduksi sulfur organik tidak efektif dengan pereaksi ini karena BaCl_2 merupakan oksidator lemah. Disamping itu, sulitnya pemisahan endapan BaSO_4 yang terbentuk diproses ini menjadi problem lain sehingga metode ini kurang dikembangkan.

5. Menggunakan Oksidator Besi Sulfat atau Besi Klorida

Metode ini cukup efektif untuk mengurangi kadar sulfur khususnya sulfur anorganik (pirit) dalam batubara. Prinsip utama desulfurisasi ini adalah dengan menggunakan reaksi oksidasi reduksi. Keuntungan proses ini adalah larutan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, memungkinkan direcovery untuk di re use sehingga bisa menghemat biaya produksi, tetapi laju reaksinya relatif lambat pada suhu kamar.

6. Menggunakan Pereaksi Asam H_2O_2 atau H_2SO_4 , HNO_3 , dan HCL

Pereaksi $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ terbukti dapat mereduksi sulfur dalam batubara high sulfur pada suhu reaksi 180 oC (Samit Mukherjee, S. Mahiuddin, and P.C Borthakur, 2001). Larutan hidrogen peroksida, H_2O_2 yang diencerkan ke dalam larutan encer H_2SO_4 0,1 N secara kimia bereaksi dengan material sulfur yang terkandung dalam batubar. Reaksi ini berlangsung dalam suasana asam, dimana hidrogen peroksida mengoksidasi mineral-mineral sulfida (dalam bentuk pyrit). Menurut Mery Marthen , 2014 reaksi nya dapat digambarkan dalam reaksi berikut:



2.4.3 Secara Biologi

Hidupnya bakteri pada permukaan mineral memainkan peranan yang sangat penting tidak hanya untuk hidupnya bakteri di alam. Namun juga dapat dimanfaatkan dalam industri penambangan. Salah satu bakteri yang dapat digunakan dalam industri pertambangan adalah bakteri pengoksidasi besi dan sulfur. Pengurangan kandungan sulfur dengan metode biologi disebut biodesulfurisasi yaitu metode yang dalam prosesnya memanfaatkan organisme, yaitu bakteri. Metode ini merupakan metode yang memiliki paling banyak keunggulan dibandingkan dengan metode lainnya, namun desulfurisasi dengan metode biologi memiliki beberapa kekurangannya yaitu

bakteri hanya mampu mengoksidasi sulfur dalam bentuk-bentuk tertentu. Bakteri yang dapat digunakan dalam proses desulfurisasi, antara lain:

1. *T. ferroxidans* (FeS_2)
2. *T. thiooxidans* (FeS_2)
3. *L. ferroxidans* (FeS_2)
4. *S. acidocaldarius* (FeS_2)
5. *R. sphaeroides* (S-organik)

Prinsip dari proses biodesulfurisasi batubara adalah dengan mengoksidasi sulfur dalam bentuk organik dan atau anorganik yang terdapat pada batubara dengan bakteri tertentu yang digunakan. Terdapat beberapa faktor yang dapat mempengaruhi biodesulfurisasi batubara, yaitu suhu, kemasaman, konsentrasi sel, konsentrasi batubara, ukuran partikel, komposisi medium, penambahan partikulat dan surfaktan dan interaksi suatu bakteri dengan bakteri lain. Meningkatkan kecepatan aerasi desulfurisasi batubara juga dapat dilakukan untuk mempercepat kinerja dari bakteri tersebut.

T. ferroxidans merupakan bakteri yang paling penting dalam biodesulfurisasi batubara karena dapat mengoksidasi pirit (FeS_2) secara langsung. Walaupun begitu, proses desulfurisasi batubara hanya dengan memanfaatkan salah satu kinerja bakteri akan menghasilkan desulfurisasi yang kurang optimal. Biodesulfurisasi secara kultur gabungan dengan menggunakan berbagai bakteri dapat membuahkan hasil yang lebih baik.

Salah satu alternatif yang paling aman dan ramah lingkungan untuk desulfurisasi batubara adalah secara mikrobiologi menggunakan bakteri *T. Ferroxidans* dan *T. Thiooxidans*. Penggunaan kombinasi kedua bakteri ini ditujukan untuk lebih mengoptimalkan desulfurisasi sulfur. Desulfurisasi menggunakan kombinasi dari kedua bakteri tersebut memiliki beberapa kelebihan dibandingkan desulfurisasi kimiawi, yaitu lebih efisien, ekonomis dan ramah lingkungan.

2.5 Deret Volta

Deret volta atau deret keaktifan logam adalah susunan unsur-unsur logam berdasarkan potensial *elektrode* standarnya. Alessandro Volta melakukan eksperimen dan berhasil menyusun deret keaktifan logam atau deret potensial logam yang dikenal dengan deret Volta sebagai berikut :

Li K Ba Ca Na Mg Al Nu Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn (H) C Cu Ag Hg Pt Au

Semakin kiri kedudukan logam dalam deret volta, logam akan semakin reaktif atau semakin mudah melepaskan elektron dan logam merupakan reduktor yang paling kuat. Sedangkan semakin ke kanan kedudukan logam dalam deret volta , logam kurang reaktif atau semakin sukar melepaskan elektron dan kationnya merupakan oksidator yang paling kuat. Semakin ke kiri suatu unsur dalam deret Volta, sifat reduktornya semakin kuat. Artinya, suatu unsur akan mampu mereduksi ion-ion unsur di sebelah kanannya, tetapi tidak mampu mereduksi ion-ion dari unsur di sebelah kirinya.

Logam Na, Mg, dan Al terletak di sebelah kiri H sehingga logam tersebut dapat mereduksi ion H^+ untuk menghasilkan gas H_2 , sedangkan logam Cu dan Ag terletak di sebelah kanan H sehingga tidak dapat mereduksi ion H^+ (tidak bereaksi dengan asam).

2.6 Asam Sulfat

Asam sulfat, H_2SO_4 , merupakan asam mineral (anorganik) yang kuat. Zat ini larut dalam air pada semua perbandingan. Asam sulfat mempunyai banyak kegunaan dan merupakan salah satu produk utama industri kimia. Produksi dunia asam sulfat pada tahun 2001 adalah 165 juta ton, dengan nilai perdagangan seharga US\$8 juta. Kegunaan utamanya termasuk pemrosesan bijih mineral, sintesis kimia, pemrosesan air limbah dan pengilangan minyak.

Tabel 2.4 Sifat Fisika dan Kimia Asam Sulfat

Sifat	Nilai
-------	-------

Rumus molekul	H ₂ SO ₄
Massa molar	98,08 gr/mol
Penampilan	Cairan higroskopis, tak berwarna
Bau	Tidak berbau
Densitas	1,84 g/cm ³
Titik Lebur	10 °C (283 K)
Titik Didih	337 °C (610 K)
Kelarutan dalam air	Larut
Tekanan uap	<10 Pa pada 20°C (diabaikan)
Keasaman (pK _a)	1,98 pada 25°C
Viskositas	26,7 cP (20 °C)

Sumber : Wikipedia, 2016

2.7 Grafit dan *Stainless Steel*

2.7.1 Grafit

Grafit dinamai oleh Abraham Gottlob Werner pada tahun 1789 dengan mengambil kata dari bahasa Yunani. Grafit adalah mineral yang dapat berasal dari batuan beku, sedimen, dan metamorf. Secara kimia, grafit sama dengan intan karena keduanya berkomposisi karbon, yang membedakannya adalah sifat fisik. Intan dikenal sangat keras, langka, dan transparan, sedangkan grafit agak lunak, mudah ditemukan, dan opak.

Grafit umumnya berwarna hitam hingga abu-abu tembaga, kekerasan 1 – 2 (skala Mohs), berat jenis 2,1 – 2,3, tidak berbau dan tidak beracun, serta tidak mudah larut, kecuali dalam asam hidroflorik atau aqua regia mendidih. Proses dekomposisi berlangsung lambat pada suhu 600 °C dan dalam kondisi oksida atau pada suhu 3.500 °C bila kondisi bukan oksida.

2.7.2 *Stainless Steel*

Stainless Steel merupakan baja paduan yang mengandung minimal 10,5% Krom (Cr). Sedikit *stainless steal* mengandung lebih dari 30% Cr atau kurang dari 50% *ferrum* (Fe). Krom merupakan salah satu bahan paduan yang paling penting untuk mendapatkan *stainless steal* yang lebih baik. Selain itu juga dilakukan penambahan *Molibdenum* (Mo) yang bertujuan untuk memperbaiki ketahanan korosi *pitting* di lingkungan, penambahan unsur penstabil Karbida (Titanium atau Niobium) bertujuan menekan korosi batas butir pada material yang mengalami proses sensitasi, penambahan Kromium (Cr) bertujuan meningkatkan ketahanan korosi dengan membentuk lapisan oksida (Cr_2O_3) dan ketahanan terhadap oksidasi temperatur tinggi, dan penambahan Nikel (Ni) bertujuan untuk meningkatkan ketahanan korosi dalam media pengkorosi netral atau lemah. Nikel juga meningkatkan keuletan dan mampu meningkatkan ketahanan korosi tegangan. Unsur Aluminium (Al) meningkatkan pembentukan lapisan oksida pada temperatur tinggi (Suharno dkk, 2007)