

PENENTUAN POTENSIAL SEL TEORITIS PROSES ELEKTROLISIS NATRIUM KLORIDA MENJADI NATRIUM PERKLORAT

Bayu Prianto

Peneliti Pusat Teknologi Dirgantara Terapan, LAPAN

ABSTRACT

Sodium chloride (NaCl) can be oxidized into sodium perchlorate (NaClO₄) using electrochemical method. The objective of this research is to determine the theoretical cell potential electrolysis from NaCl to NaClO₄. Electrolysis is divided into 4 step formation reactions: 1) sodium hypochlorite (NaClO), 2) sodium chlorite (NaClO₂), 3) sodium chlorate (NaClO₃) and 4) sodium perchlorate (NaClO₄). The theoretical cell potential was studied using computational method with quantum mechanics calculations. This research used basis set of B3LYP/6-31++G(3df,3pd) and B3LYP/6-311+G(2d,p) to find out the theoretical potential cell that approaches the real value. The results showed that the basis set of B3LYP/6-31++G(3df,3pd) was more accurate to determine standard reduction potential for reaction of $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$ compared with the basis set of B3LYP/6-311+G(2d,p), with the theoretical cell potential value which needed for electrolysis of NaCl to NaClO₄ is 2.362 Volt to 2.918 Volt.

Keywords : *Theoretical potential cell, Electrolysis, Sodium chloride, Sodium perchlorate.*

ABSTRAK

Natrium klorida (NaCl) dapat dioksidasi menjadi natrium perklorat (NaClO₄) dengan menggunakan metode elektrokimia. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan potensial sel teoritis proses elektrolisis NaCl hingga menjadi NaClO₄. Proses elektrolisis dibagi dalam empat (4) tahapan reaksi pembentukan, yaitu pembentukan : 1) natrium hipoklorit (NaClO), 2) natrium klorit (NaClO₂), 3) natrium klorat (NaClO₃) dan 4) natrium perklorat (NaClO₄). Potensial sel teoritis dipelajari dengan menggunakan metode komputasi dengan perhitungan mekanika kuantum. Dalam penelitian ini digunakan himpunan dasar B3LYP/6-31++G(3df,3pd) dan B3LYP/6-311+G(2d,p) untuk mencari nilai potensial sel teoritis yang mendekati nilai sebenarnya. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa himpunan dasar B3LYP/6-31++G(3df,3pd) lebih akurat untuk menentukan potensial reduksi standar reaksi $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$ dibandingkan dengan himpunan dasar B3LYP/6-311+G(2d,p), dengan nilai potensial sel teoritis yang diperlukan untuk proses elektrolisis NaCl hingga menjadi NaClO₄ adalah 2,362 Volt sampai dengan 2,918 Volt.

Kata kunci : *Potensial sel teoritis, Elektrolisis, Natrium klorida, Natrium perklorat.*

1 PENDAHULUAN

Amonium perklorat (AP) dikategorikan sebagai bahan strategis karena penggunaan utamanya sebagai oksidator propelan roket padat, yang kandungannya mencapai 80% berat propelan. Dengan adanya embargo dari negara lain terhadap bahan strategis termasuk AP, kemandirian produksi AP menjadi sangat penting bagi pemenuhan kebutuhan AP

dalam negeri. Proses produksi AP dapat dibagi dalam 2 bagian, yaitu pengubahan natrium klorida (NaCl) menjadi natrium perklorat (NaClO₄) dan pengubahan NaClO₄ menjadi amonium perklorat (NH₄ClO₄). Proses pengubahan bahan dasar natrium klorida (NaCl) menjadi natrium perklorat (NaClO₄) yang umum digunakan adalah dengan metode elektrokimia (Prianto B., 2007). Pada

proses elektrokimia, berlangsungnya suatu reaksi sangat bergantung pada potensial sel yang diperlukan pada reaksi tersebut. Kebutuhan potensial sel pada proses elektrolisis dipengaruhi oleh 5 faktor, di antaranya potensial sel teoritis, pengaruh rapat arus, potensial lebih, hambatan dari larutan elektrolit dan jarak antar elektroda (Choi P., D.G. Bassarabov, and R. Datta, 2004; Sawada S., T. Yamaki, T. Maeno, M. Asano, A. Suzuki, T. Terai, and Y. Maekawa, 2008).

Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan penentuan mekanisme reaksi elektrolisis natrium klorida (NaCl) menjadi natrium perklorat (NaClO₄) (Haryoko, B., 2006). Mekanisme reaksi elektrolisis NaCl dipelajari dengan cara meramalkan reaksi-reaksi yang mungkin terjadi dikombinasikan dengan perhitungan mekanika kuantum. Mekanisme reaksi yang terjadi pada permukaan elektroda untuk pembentukan natrium perklorat (NaClO₄) berlangsung secara bertahap, di antaranya (semua tahap reaksi pembentukan memiliki reaksi di permukaan katoda yang sama $2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$):

- Reaksi pembentukan hipoklorit (Hogendoorn J.A., A.J. van der Veen, J.H.G. van der Stegen, J.A.M. Kuipers, and J.F. Versteeg, 2001) $Cl_2 + OH^- \longrightarrow HOCl + Cl^-$ yang bergantung pada reaksi di permukaan anoda $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$,
- Reaksi pembentukan klorit $OH^- + Cl_2O \longrightarrow HO_2Cl + Cl^-$ yang bergantung pada reaksi di permukaan anoda $Cl^- + ClO^- \longrightarrow Cl_2O + 2e^-$,
- Reaksi pembentukan klorat $OH^- + Cl_2O_2 \longrightarrow HO_3Cl + Cl^-$ yang bergantung pada reaksi di permukaan anoda $Cl^- + ClO_2^- \longrightarrow Cl_2O_2 + 2e^-$,
- Reaksi pembentukan perklorat $OH^- + Cl_2O_3 \longrightarrow HO_4Cl + Cl^-$ yang bergantung pada reaksi di permukaan anoda $Cl^- + ClO_3^- \longrightarrow Cl_2O_3 + 2e^-$.

Dari semua reaksi di atas, hingga saat ini data potensial reduksi standar

yang baru diketahui adalah untuk reaksi $2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$ dan $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$ dengan nilai potensial reduksi standarnya -0,830 Volt dan -1,360 Volt secara berurutan (Bergmann H., and S. Koparal, 2004; Logan R.H., 1997).

Tujuan utama penelitian ini adalah untuk menentukan potensial sel teoritis dari reaksi yang terjadi di permukaan elektroda pada proses elektrolisis pembentukan NaClO₄ dari NaCl. Potensial sel teoritis dapat ditentukan jika potensial reduksi standar dari masing-masing reaksi pembentukan klorit, klorat, dan perklorat diketahui. Potensial reduksi standar pada umumnya ditentukan secara eksperimen di laboratorium dengan menggunakan elektroda hidrogen (H₂) standar. Penelitian ini menggunakan metode yang berbeda, yaitu dengan metode perhitungan komputasi mekanika kuantum. Akurasi metode ini sangat bergantung pada tingkat teori perhitungan yang dipergunakan. Semakin tinggi tingkat teori yang dipergunakan semakin akurat hasil yang diperoleh, tetapi waktu perhitungan menjadi lebih lama dan menyebabkan biaya komputasi semakin tinggi. Oleh karena itu pemilihan metode dan himpunan dasar yang baik adalah dihasilkannya nilai yang optimum, dengan waktu komputasi yang tidak terlalu lama dalam menghasilkan akurasi yang cukup baik (Prianto B., 2005). Dari hasil penelitian ini diharapkan data potensial sel yang diperoleh dapat digunakan untuk penelitian tentang kinetika proses elektrolisis natrium klorida menjadi natrium perklorat, dan dapat digunakan sebagai bahan perancangan alat elektrolisis natrium klorida yang ideal.

2 METODOLOGI

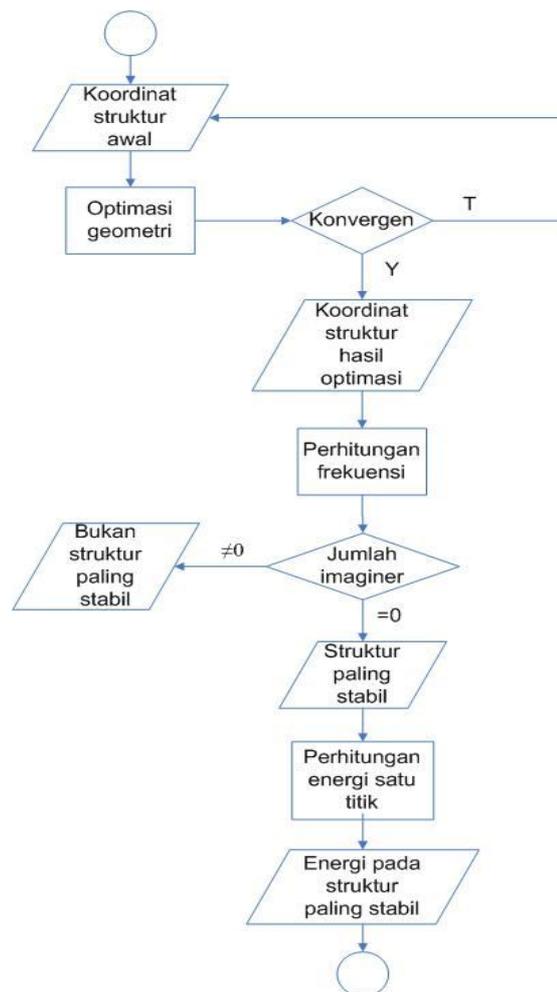
Dalam penelitian ini digunakan perangkat keras berupa 1 buah komputer yang menggunakan prosesor Intel Pentium III 1300 MHz dan *Single Data Random Access Memory* (SDRAM) 128 MB. Penelitian ini menggunakan sistem

operasi Linux dan program Gaussian98 untuk melakukan perhitungan komputasi molekul seperti optimasi geometri dan perhitungan energi molekul; sedangkan program Molden 4.0 digunakan untuk membuat koordinat awal atom-atom dari suatu molekul dalam bentuk koordinat kartesian ataupun koordinat Z-matriks. Molden 4.0 juga digunakan untuk melihat hasil perhitungan Gaussian98.

Pada penelitian ini dipilih metode perhitungan DFT (*Density Functional Theory*, Teori Fungsional Kerapatan), dengan menggunakan B3LYP (Gaya Becke - 3 parameter teori fungsional kerapatan dan menggunakan fungsional korelasi Lee Yang Parr). Himpunan dasar yang dipilih pada penelitian ini adalah 6-311+G(2d,p) dan 6-31++G(3df,3pd). Karena kedua himpunan dasar tersebut sudah umum digunakan untuk perhitungan DFT, dan memberikan hasil yang cukup baik. Himpunan dasar adalah deskripsi matematika dari sekumpulan sistem orbital yang telah diketahui, yang dikombinasikan (dengan fungsi valensi, polarisasi ataupun difusi) untuk mendekati fungsi gelombang total dari sistem yang dikaji (Foresman J.B., Frisch AE, 1993).

Geometri dari molekul Cl^- , Cl_2 , ClO^- , Cl_2O , ClO_2^- , Cl_2O_2 , ClO_3^- , Cl_2O_3 , H_2 , H_2O , H^+ , dan OH^- dibuat dengan menggunakan program molden 4.0. Molekul tersebut dioptimasi dengan himpunan dasar 6-31++G(3df,3pd), dengan algoritma perhitungan optimasi tertera pada Gambar 2-1. Energi bebas Gibbs dari molekul pereaksi dan produk dihitung menggunakan metode B3LYP/6-311+G(3d,p) dan B3LYP/6-31++G(3df,3pd). Untuk mengestimasi pengaruh solvasi larutan, energi molekul hasil optimasi geometri B3LYP dihitung ulang energinya menggunakan model solvasi dielektrik *continuum* (*Conductor-like Screening Model*, COSMO (Lin S.T., 2006)). Model COSMO adalah model pengaruh pelarut yang menganggap pelarut pada batas radius tertentu memiliki pengaruh dengan nilai tertentu (tetapan dielektrik). Perhitungan

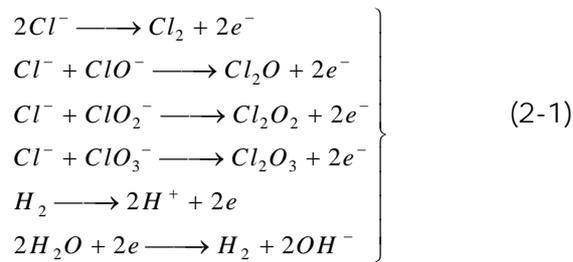
model COSMO menggunakan himpunan dasar B3LYP/6-311+G (3d,p) dan B3LYP/6-31++G (3df,3pd), dan hasil perhitungannya diuji dengan membandingkannya dengan nilai potensial reduksi standar dari reaksi $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$. Nilai potensial reduksi standar yang lebih mendekati nilai sebenarnya (literatur) menunjukkan himpunan dasar tersebutlah yang lebih baik.



Gambar 2-1: Diagram alir penentuan struktur keadaan dasar (Sumber: Prianto, 2005)

Penentuan energi bebas Gibbs dilakukan dengan mengkaji reaksi pada persamaan (2-1), dengan menggunakan rumus pada persamaan (2-2). Potensial reduksi reaksi ditentukan dengan rumus pada persamaan (2-3), potensial reduksi standar ditentukan dengan rumus pada persamaan (2-4), dan potensial sel teoritis ditentukan dengan rumus pada persamaan (2-5). (E_{reaksi} = potensial reduksi reaksi; E^0 = potensial reduksi standar;

E = potensial sel teoritis; n = jumlah elektron; F = konstanta Faraday = 96500 C = 23,06 kkal/V).



$$\Delta G_{reaksi} = G_{produk} - G_{pereaksi} \quad (2-2)$$

$$E_{reaksi} = -\frac{\Delta G_{reaksi}}{n \times F} \quad (2-3)$$

$$E^0 = E_{reaksi} - E_{H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e} \quad (2-4)$$

$$E = E^0_{anoda} + E^0_{katoda} \quad (2-5)$$

3 HASIL DAN PEMBAHASAN

Perhitungan energi bebas Gibbs reaksi dengan pengaruh pelarut dan potensial reduksi standar dari masing-masing reaksi dapat dilihat pada Tabel 3-1, dan data potensial sel teoritis elektrolisis (pembentukan hipoklorit, klorit, klorat, dan perklorat) pada Tabel 3-2.

Dari data potensial reduksi standar untuk reaksi $2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$ dan $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$ (Tabel 3-1), dapat terlihat bahwa perhitungan menggunakan himpunan dasar B3LYP/6-31++G(3df,3pd) lebih akurat mendekati sistem yang sebenarnya (yang dikaji), dibandingkan dengan menggunakan himpunan dasar 6-311+G(2d,p). Karena pada himpunan dasar B3LYP/6-31++G(3df,3pd) pendekatan perhitungannya lebih tinggi dibandingkan himpunan dasar 6-311+G(2d,p). Pada himpunan dasar B3LYP/6-31++G(3df,3pd) sudah memasukkan 3 fungsi orbital d dan 1 fungsi orbital f untuk atom berat (selain atom hidrogen) dan memasukkan 3 fungsi orbital p dan 1 fungsi orbital d untuk atom hidrogen, dan semua fungsi tersebut sudah dikombinasikan dengan fungsi difusi. Sedangkan pada himpunan dasar 6-311+G(2d,p) hanya memasukkan 2 fungsi

orbital d (dengan kombinasi fungsi difusi) untuk atom berat (selain atom hidrogen) dan 1 fungsi orbital p (tanpa kombinasi dengan fungsi difusi) untuk atom hidrogen. Fungsi difusi sangat baik untuk menggambarkan molekul yang memiliki kerapatan elektron yang jauh dari inti seperti anion atau molekul yang memiliki pasangan elektron bebas. Pada penelitian ini, semua reaksi yang dikaji mayoritas merupakan anion dan molekul dengan pasangan elektron bebas, sehingga hasil dari B3LYP/6-31++G(3df,3pd) yang telah mengkombinasikan fungsi difusi pada semua fungsi orbitalnya (3df,3pd) lebih akurat dibandingkan dengan 6-311+G(2d,p) yang hanya mengkombinasikan fungsi difusi pada fungsi orbital (2d) saja.

Hasil perhitungan dengan himpunan dasar B3LYP/6-31++G(3df,3pd) merupakan data yang lebih baik untuk diolah menjadi potensial sel teoritis elektrolisis. Potensial sel teoritis yang dihasilkan (Tabel 3-2) bernilai negatif berarti reaksi tersebut memerlukan energi sebesar nilai potensial tersebut. Nilai potensial sel teoritis dari reaksi pembentukan hipoklorit, klorit dan perklorat memiliki kecenderungan naik, kecuali pada reaksi pembentukan klorat nilai potensial sel teoritis menjadi lebih rendah dari pembentukan hipoklorit. Anomali tersebut disebabkan oleh perubahan kestabilan struktur dari molekul ClO_2^- menjadi Cl_2O_2 yang tidak terlalu signifikan dibandingkan dengan perubahan kestabilan struktur molekul pembentukan hipoklorit, klorit, maupun perklorat. Perubahan kestabilan struktur dapat dilihat berdasarkan perubahan energi bebas Gibbs reaksinya (ΔG_{reaksi}) pada Tabel 3-1, semakin kecil nilai ΔG_{reaksi} semakin kecil perubahan kestabilan strukturnya. Reaksi pembentukan klorat memiliki nilai ΔG_{reaksi} yang lebih kecil dibandingkan reaksi pembentukan hipoklorit, klorit maupun perklorat, sehingga nilai potensial sel teoritisnya menjadi lebih kecil.

Tabel 3-1: ENERGI BEBAS GIBBS REAKSI DAN POTENSIAL REDUKSI STANDAR PADA SUHU 25°C

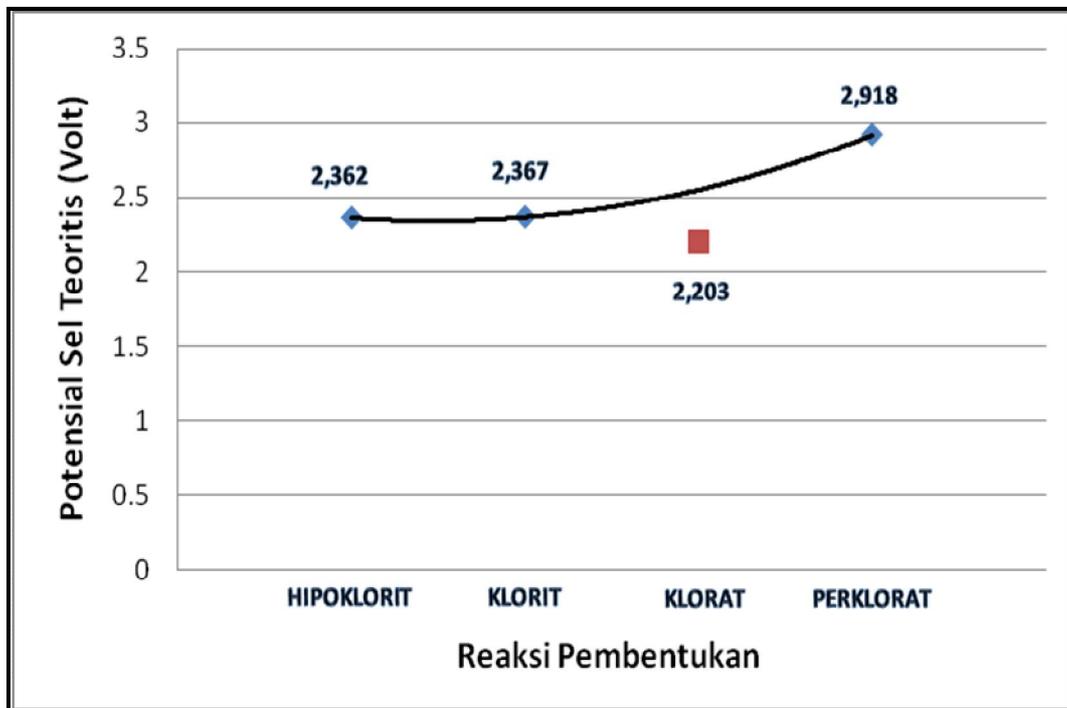
Reaksi	ΔG_{reaksi} (kkal/mol)		Nilai Potensial Reduksi Standar (V)		
	Himpunan dasar 6-311+G (2d,p)	Himpunan dasar 6-31++G (3df,3pd)	Himpunan dasar 6-311+G (2d,p)	Himpunan dasar 6-31++G (3df,3pd)	Literatur
$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$	-101,008	-162,252	-2,094	-0,965	-0,830
$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$	262,988	271,196	-1,419	-1,397	-1,360
$Cl^- + ClO^- \longrightarrow Cl_2O + 2e^-$	256,386	271,446	-1,275	-1,402	
$Cl^- + ClO_2^- \longrightarrow Cl_2O_2 + 2e^-$	251,191	263,889	-1,163	-1,238	
$Cl^- + ClO_3^- \longrightarrow Cl_2O_3 + 2e^-$	289,639	296,841	-1,996	-1,953	

Tabel 3-2: NILAI POTENSIAL SEL TEORITIS

Proses Pembentukan	Nilai Potensial Sel Teoritis (V)
Hipoklorit	-2,362
Klorit	-2,367
Klorat	-2,203
Perklorat	-2,918

Proses elektrolisis pembentukan $NaClO_4$ dari $NaCl$ merupakan reaksi yang bertahap, tahap pertama dimulai dengan pembentukan hipoklorit, pembentukan klorit, pembentukan klorat dan terakhir pembentukan perklorat. Tahapan reaksi pembentukan hipoklorit, klorit, klorat dan perklorat dapat dilihat pada Gambar 3-1. Potensial sel teoritis dari suatu reaksi terkait erat dengan laju reaksinya, semakin besar potensial sel teoritis suatu reaksi semakin lambat laju reaksinya. Hal ini berarti laju reaksi pembentukan klorat lebih cepat dari laju reaksi pembentukan hipoklorit, laju reaksi pembentukan hipoklorit lebih cepat dari laju reaksi pembentukan klorit, dan laju reaksi pembentukan klorit lebih cepat dari laju reaksi pembentukan perklorat.

Pada elektrolisis $NaCl$ menjadi $NaClO_2$, reaksi yang terkait adalah reaksi pembentukan hipoklorit dan klorit, sehingga potensial sel teoritis yang dibutuhkan adalah sebesar 2,362 Volt dan terus meningkat sampai 2,367 Volt. Pada elektrolisis $NaCl$ menjadi $NaClO_3$, reaksi yang terkait adalah reaksi pembentukan hipoklorit, klorit dan klorat, potensial sel teoritis yang dibutuhkan adalah tetap sebesar 2,362 Volt dan terus meningkat sampai 2,367 Volt (sama dengan kebutuhan potensial elektrolisis $NaCl$ menjadi $NaClO_2$). Kebutuhan potensial sel teoritis dari pembentukan klorat tidak mempengaruhi kebutuhan potensial sel teoritis dari sistem elektrolisis $NaCl$ menjadi $NaClO_3$, karena laju reaksi pembentukan klorat yang cepat tidak dapat mempengaruhi laju reaksi sistem yang bertahap.



Gambar 3-1: Kurva potensial sel teoritis yang diperlukan untuk reaksi pembentukan hipoklorit, klorit, klorat, dan perklorat

Menurut Rahayu (Rahayu, S.I., 1995), laju keseluruhan dari reaksi yang bertahap bergantung pada tahap reaksi yang memiliki laju reaksi paling lambat. Dan pada elektrolisis NaCl menjadi NaClO_4 , reaksi yang terkait adalah semua reaksi pembentukan hipoklorit, klorit, klorat dan perklorat, dengan nilai potensial sel teoritis yang dibutuhkan adalah sebesar 2,362 Volt dan terus meningkat sampai 2,918 Volt. Gambar 3-1, menyatakan proses elektrolisis NaCl hingga menjadi NaClO_4 dengan potensial yang terus meningkat dari 2,362 Volt sampai 2,918 Volt. Selama proses elektrolisis potensial sel teoritis yang diperlukan tidak mengalami penurunan, nilai potensial sel teoritis yang diperlukan untuk pembentukan klorat hanya menunjukkan bahwa reaksi pembentukan klorat berlangsung lebih cepat dibandingkan pembentukan hipoklorit, klorit dan perklorat. Karena laju pembentukan klorat yang cepat, sehingga proses elektrolisis langsung bergerak menuju pembentukan perklorat. Dengan demikian potensial sel teoritis dari pembentukan klorat

tidak mempengaruhi potensial sel teoritis sistem elektrolisis NaCl menjadi NaClO_4 .

4 KESIMPULAN

Metode perhitungan komputasi yang cukup akurat untuk menentukan potensial sel teoritis adalah menggunakan himpunan dasar B3LYP/6-31++G(3df,3pd). Dengan nilai potensial sel teoritis yang diperlukan untuk pembentukan hipoklorit, klorit, klorat dan perklorat adalah sebesar 2,362; 2,367; 2,203 dan 2,918 Volt secara berurutan. Dengan potensial sel teoritis yang diperlukan untuk elektrolisis dari NaCl hingga menjadi NaClO_4 adalah sebesar 2,362 Volt dan terus meningkat sampai dengan 2,918 Volt, tanpa dipengaruhi oleh nilai potensial sel teoritis dalam pembentukan klorat.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Ir. Henny Setyaningsih, MSi dan Ir. Bambang Haryoko, MT atas saran dan bimbingannya terhadap penelitian ini.

DAFTAR RUJUKAN

- Bergmann, H.; and S. Kopal, 2004. *The Formation of Chlorine Dioxide in The Electrochemical Treatment of Drinking Water of Disinfection*. *Electrochimica Acta* 50 (25-26) : 5218 – 5228.
- Choi, P.; D.G Bassarabov; and R. Datta, 2004. *A Simple Model for Solid Polymer Electrolyte (SPE) Water Electrolysis*. *Solid State Ionics* 175 (1-4) : 535 – 539.
- Foresman, J. B.; Frisch, Æ. , 1993. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Method*. 2nd edition. Gaussian Inc., Pittsburg PA USA: 3-12.
- Haryoko, B., 2006. *Penelitian Pembuatan Amonium Perklorat dari Natrium Klorida*. Laporan Penelitian. Pusat Teknologi Dirgantara Terapan, LAPAN, Rumpin-Bogor: 11 – 15.
- Hogendoorn, J.A.; A.J. van der Veen; J.H.G. van der Stegen; J.A.M. Kuipers; and J.F. Versteeg, 2001. *Application of The Maxwell-Stefan Theory to The Membran Electrolysis Process Model Development And Simulation*. *Computer & Chemical Engineering* 25 (9-10): 1251– 1265.
- Lin, S.T., 2006. *Thermodynamic Equations of State From Molecular Solvation*. *Fluid Phase Equilibria* 245 (2): 185 - 192.
- Logan, R.H., 1997. *Standar Reduction Potentials In Aqueous Solution at 25°C*. www.members.aol.com., diakses tanggal 23 November 2005.
- Prianto, B., 2005. *Irradiasi Sitosin: Studi Dehidrogenasi Dengan Kehadiran Radikal OH Menggunakan Program "Car-Parrinello Molecular Dynamics" (CPMD)*. Skripsi. FMIPA Institut Teknologi Bandung, Bandung: 33-34.
- Prianto, B., 2007. *Pemurnian Larutan Perklorat Hasil Elektrolisis Dari Kontaminan Klorat Dengan Menggunakan Reduktor Besi Sulfat*. *Prosiding SIPTEKGAN XI*. Serpong, 6 November. LAPAN: 612 – 616.
- Rahayu, S.I., 1995. *Kinetika Kimia*. Penerbit ITB, Bandung: 19 – 28.
- Sawada, S.; T. Yamaki; T. Maeno; M. Asano; A. Suzuki; T. Terai; and Y. Maekawa, 2008. *Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis Systems for Hydrogen Production Based on Our Newly Developed Membranes, Part I: Analysis of Voltage Current Characteristics*. *Progress in Nuclear Energy* 50 (2-6): 443 – 448.