

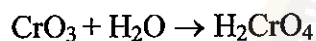
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Logam Krom

Krom merupakan logam yang keras, mengkilap dan sangat tahan korosi. Logam ini digunakan sebagai lapisan pelindung baja pada bumper mobil, meja, kursi dan untuk melapisi benda-benda hiasan dari kuningan atau perunggu. Sifat tahan korosi menyebabkan logam ini juga digunakan sebagai pencampur dalam stainless steel (Harini, 1983).

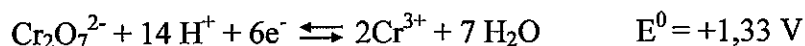
Senyawa krom ada dalam bentuk CrO_3 , H_2CrO_4 , dan $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Senyawa CrO_3 bila dilarutkan dalam air membentuk H_2CrO_4 menurut reaksi:



Senyawa CrO_3 pada pH 6 membentuk ion kromat CrO_4^{2-} yang berwarna kuning. Antara pH 2 dan 6, ion HCrO_4^- dan ion dikromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang berwarna merah jingga ada dalam kesetimbangan. Pada pH di bawah 1, spesies yang utama adalah H_2CrO_4 . Ion-ion kromat mudah diubah menjadi ion dikromat dengan penambahan asam, dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



Ion dikromat ini dalam larutan asam sebagai oksidator kuat dengan potensial pereduksi 1,33 V.



Ion dikromat tersebut tergolong tidak stabil dan dapat terurai menjadi ion Cr (III) (Cotton, 1989).

2.2 Logam Besi

Besi adalah logam kedua yang melimpah setelah aluminium dan unsur keempat yang paling melimpah dalam kulit bumi (Cotton, 1989). Besi dalam bentuk mineralnya larut dalam air pada bentuk reduksinya (+2), dan tidak larut dalam air pada bentuk oksidasinya (+3).

Mineral besi secara alami muncul dan hadir dalam berbagai jumlah di sebagian besar tanah dan batuan, dan di air permukaan dan air tanah. Ion ferro (+2) yang larut dalam air muncul di air ketika bersentuhan dengan oksigen dari udara (teroksidasi) berubah menjadi ion ferri (+3) yang tidak larut air dan akan mengendap. Ketika masih larut air, ion besi ialah tidak berwarna, tetapi ferri biasanya berwarna merah kecoklatan. Munculnya besi dalam suatu cairan kadang disebabkan oleh pipa distribusi air yang terkorosi.

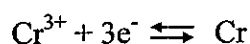
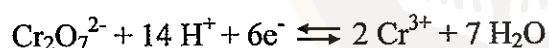
Besi sebagai zat murni bersifat reaktif dan cepat teroksidasi dalam udara lembab menghasilkan bentuk besi (III) oksida hidrat yang mudah mengalami perkaratan.

2.3 Elektrolisis Krom

Sel elektrolisis terdiri dari sepasang elektroda yang dihubungkan dengan sumber arus listrik. Elektron akan mengalir ke katoda sehingga terjadi reduksi, sedangkan pada anoda terjadi reaksi oksidasi karena lepasnya elektron. Elektrolisis merupakan proses yang menggunakan energi listrik untuk menimbulkan reaksi kimia, suatu proses elektrolisis dapat berlangsung jika ada tegangan dari luar yang lebih besar dari tegangan selnya.

Ion logam akan berpindah ke katoda dan anion dari asam akan berpindah ke anoda. Pertukaran kimia ini terjadi pada permukaan elektroda, reaksi reduksi terjadi pada katoda dan reaksi oksidasi terjadi pada anoda. Hasil utama adalah endapan logam tetapi pada beberapa kasus juga terjadi reduksi ion hidrogen membentuk gas hidrogen sebagai produk samping (Buchari, 1990).

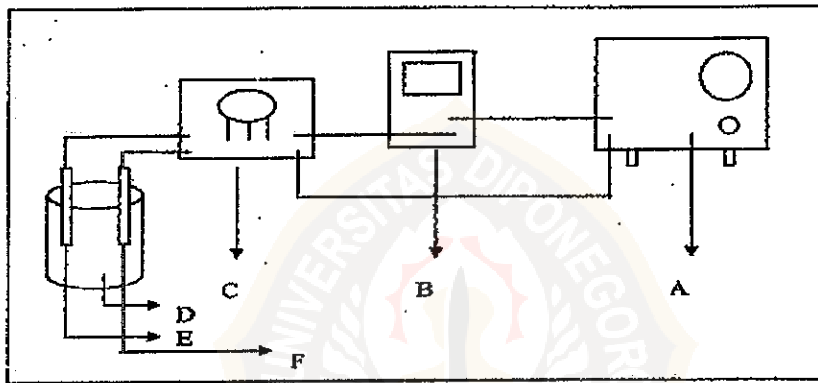
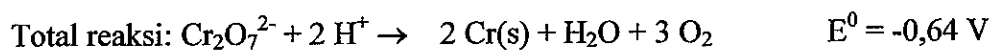
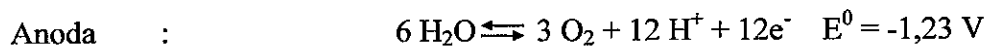
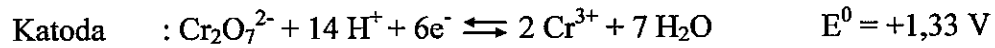
Mekanisme pembentukan endapan krom pada katoda dari larutan elektrolit terjadi secara bertahap yaitu:



Ion Cr^{6+} dalam bentuk $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ tereduksi menjadi Cr^{3+} . Proses reduksi yang terjadi relatif lebih mudah karena ion Cr^{6+} merupakan oksidator kuat sehingga mudah tereduksi menjadi Cr^{3+} . Ion Cr^{3+} dapat tereduksi menjadi Cr^{2+} yang bersifat tidak stabil dan dapat kembali membentuk Cr^{3+} .

Reaksi reduksi terjadi pada katoda, ion Cr^{6+} tereduksi menjadi ion Cr^{3+} yang kemudian berubah menjadi Cr dan mengendap pada permukaan katoda sedangkan

reaksi oksidasi air terjadi pada anoda menyebabkan terjadinya gelembung gas oksigen. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Gambar 2.1 Rangkaian alat elektrolisis

Keterangan:

- A. Elektroanalizer
- B. Multimeter
- C. Potensiometer
- D. Larutan elektrolit
- E. Anoda (+) timbal
- F. Katoda (-) besi

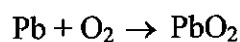
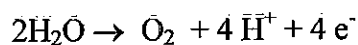
2.4 Bahan Elektroda

Bahan elektroda sebagai salah satu variabel yang menentukan proses elektrokimiawi memegang peranan penting dalam menentukan produk elektrolisis yang diinginkan. Bahan tersebut mengarahkan proses elektrokimia pada proses tertentu dan medium tertentu. Karakteristik bahan elektroda yang berbeda memberikan respon dan proses kelistrikan yang berbeda (Bard, 1980).

Proses pelapisan pada umumnya menggunakan anoda yang terbuat dari bahan yang akan dilapiskan, tetapi pada pelapisan krom terdapat pengecualian karena anodanya adalah alloy Pb inert yang hanya mensuplai elektron ke larutan. Elektron ini bereaksi dengan krom dalam larutan untuk mengendap pada katoda. Anoda krom murni terlalu mahal dan tidak praktis, oleh karena itu digunakan timbal atau alloy Pb (Anonim, 1999).

Logam Pb atau alloy Pb digunakan karena selama elektrolisis, PbO_2 akan melapisi permukaan logam Pb sehingga anoda menjadi inert. Pada anoda Pb juga akan terjadi reaksi oksidasi pembentukan kembali Cr^{6+} dari Cr^{3+} sehingga jumlah Cr^{3+} dalam larutan akan terkendali.

Reaksi pada anoda Pb didominasi oleh pembentukan oksigen (Seyb, 1984).



2.5 Efisiensi Arus

Arus adalah banyaknya muatan yang dilewatkan pada suatu penghantar pada waktu tertentu. Sedangkan rapat arus merupakan banyaknya muatan yang dilewatkan pada suatu penghantar pada waktu tertentu dan luas permukaan suatu penghantar (Tretheway dan Chamberlain, 1988). Hubungan antara kuat arus dengan rapat arus dinyatakan dalam persamaan:

$$I = i/A \quad (1)$$

dengan:

I = rapat arus (mA/cm²)

I = kuat arus (mA)

A = luas permukaan katoda (cm²)

Efisiensi arus merupakan besaran yang dapat digunakan sebagai parameter keberhasilan proses elektrolisis. Efisiensi arus adalah perbandingan antara jumlah materi yang terendapkan secara aktual dengan jumlah materi yang didapatkan melalui perhitungan teoritik (Khosla, 1988). Efisiensi arus juga dapat dituliskan dengan persamaan:

$$\eta = \frac{W_{\text{obs}}}{W_{\text{calc}}} \times 100\% \quad (2)$$

η = efisiensi arus

W_{obs} = berat endapan krom hasil percobaan (gram)

W_{calc} = berat endapan krom hasil perhitungan (gram)

Dalam sebuah sel elektrolisis, jumlah perubahan kimia yang terjadi sebanding dengan jumlah listrik yang mengalir. Namun demikian seringkali dari sekian banyak perubahan kimia yang terjadi hanya satu yang diperlukan, yaitu jumlah endapan logam pada permukaan katoda sehingga arus yang digunakan untuk perubahan kimia yang lain, misalnya pembentukan gas, dianggap sebagai pemborosan (pengurangan efisiensi).

2.6 Hukum Faraday

Hukum Faraday merupakan hukum yang paling umum digunakan dalam bidang elektrolisis. Menurut Faraday banyaknya zat yang diendapkan pada katoda merupakan fungsi dari banyaknya muatan yang mengalir melalui elektrolit. Sesuai hukum Faraday, massa krom yang diendapkan pada katoda adalah:

$$W = e.i.t \quad (3)$$

W adalah berat endapan krom (gram), i adalah kuat arus (ampere), t adalah waktu elektrolisis (detik). Persamaan (3) menyiratkan bahwa berat endapan (W) berfungsi linear terhadap kuat arus (i) dan waktu elektrolisis (t).

$$W = (e.i).t = f(t) \quad (4)$$

$$W = (e.t).i = f(i) \quad (5)$$

Kuat arus listrik yang mengalir melalui sel elektrolisis berbanding langsung dan mempunyai fungsi linear terhadap potensial listrik eksternal yang diberikan (E_{app}), melalui persamaan $i = E_{app}/R$. Bila persamaan Faraday (3) ditransformasikan ke pertautan $W_{obs}-E_{app}$, maka persamaan berikut dapat diperoleh:

$$W_{\text{obs}} = e.t.E_{\text{app}}/R \quad (6)$$

$$W_{\text{obs}} = (e.t/R) E_{\text{app}} = f(E_{\text{app}}) \quad (7)$$

Persamaan tersebut menunjukkan bahwa endapan hasil elektrolisis memiliki hubungan linear dengan potensial eksternal (Khosla,1988).

2.7 Pelapisan Logam

Pelapisan logam dilakukan untuk berbagai macam kebutuhan. Tujuan dari pelapisan logam antara lain untuk perlindungan korosi dan memperindah permukaan. Berbagai macam logam dapat digunakan untuk tujuan pelapisan logam yang berbeda.

Terdapat berbagai macam cara pelapisan logam. Cara yang sudah banyak dikenal yaitu:

a. Pelapisan Celup Panas

Pada pelapisan celup panas, logam yang akan dilapisi dibersihkan dan dikeringkan. Logam yang telah kering tersebut kemudian dicelup dalam cairan logam pelapis. Saat seluruh logam pelapis telah rata, benda yang dilapisi diangkat, didinginkan dan dikeringkan (Machmud, 2002).

b. *Sherardizing*

Benda yang akan dilapisi diletakkan dalam kotak yang berisi bubuk logam pelapis. Kemudian kotak dipanaskan sampai bubuk logam pelapis meleleh dan membentuk lapisan di atas benda yang akan dilapisi. Ketika kotak didinginkan, pelapisan logam terbentuk sempurna. (Little, 1977)

c. Elektroplating

Proses elektroplating lebih hemat dari sisi energi dan bahan pelapis yang dipergunakan, tetapi proses ini tidak dipakai untuk skala besar karena membutuhkan waktu proses yang panjang. Pada proses ini, logam yang akan dilapisi dengan logam pelapis dicelupkan dalam larutan elektrolit. Logam pelapis kemudian dihubungkan dengan kutub positif sumber arus searah dan disebut sebagai anoda, sementara logam yang akan terlapis dihubungkan dengan kutub negatif dan disebut sebagai katoda. Saat arus listrik dialirkan, logam pelapis di anoda akan teroksidasi dan larut dalam elektrolit. Di sisi lain, ion logam yang berasal dari anoda mengalami reduksi dan menempel di permukaan katoda. Apabila lapisan telah terbentuk dan menutup rapat, pengaliran arus dihentikan dan katoda dicuci kemudian dikeringkan (Little, 1977).

d. Metal *Spraying*

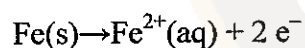
Metal *spraying* diberlakukan untuk benda-benda berukuran besar yang akan dilapisi, dimana benda tersebut tidak dapat dimasukkan dalam tangki logam cair, ataupun tangki elektrolit. Pada metal *spraying*, bubuk logam pelapis disemprotkan dengan kecepatan dan temperatur tinggi pada permukaan benda yang akan dilapisi. Saat temperatur turun, lapisan akan dingin dan menutup dengan sempurna (Little, 1977).

e. *Detonation Gun*

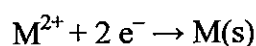
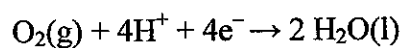
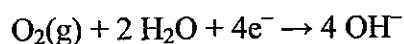
Detonation gun adalah pengembangan dari metal spraying dimana bubuk logam pelapis yang digunakan jauh lebih halus (5-35 mikron), kecepatan penyemprotan lebih tinggi (3500 m/s) menggunakan gas peledak, tekanan lebih tinggi (4,3 MPa), dan temperatur penyemprotan lebih tinggi (4500 K). Dalam pelapisan detonation gun terdapat parameter-parameter yang mempengaruhi sifat-sifat lapisan, yakni preparasi substrat, sifat-sifat serbuk, dan proses detonasi (Machmud, 2002).

2.8 Korosi Besi

Korosi adalah suatu reaksi redoks antara suatu logam dengan berbagai zat di lingkungannya yang menghasilkan senyawa yang tidak dikehendaki. Besi merupakan salah satu logam yang tidak tahan korosi. Proses perkaratan besi merupakan suatu sel elektrokimia. Bagian tertentu pada permukaan besi itu berlaku sebagai anoda, di mana terjadi oksidasi:



dan di sisi lain terjadi reaksi katodik yang dapat merupakan salah satu dari:



dimana M adalah logam. Setetes kecil embun dapat merupakan medium elektrolit untuk korosi. Ion Fe^{2+} yang terbentuk pada anoda mengalami oksidasi berlanjut membentuk Fe^{3+} yang kemudian membentuk senyawa oksida terhidrasi, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, yang disebut karat besi (Lower, 2004).

2.9 Metode Elektrogravimetri

Metode elektrogravimetri telah lama digunakan untuk keperluan analisis kuantitatif. Secara sederhana komponen yang dianalisis diendapkan pada elektroda yang telah diketahui beratnya dan kemudian setelah pengendapan sempurna kembali dilakukan penimbangan elektroda berikut endapannya.

Beberapa sifat fisik dari endapan yang diperlukan adalah idealnya endapan harus menempel dengan kuat, padat serta halus, sehingga apabila dilakukan pencucian, pengeringan serta penimbangan tidak menimbulkan kehilangan beratnya atau tidak bereaksi dengan atmosfer. Endapan yang baik haruslah berbutir halus, seragam dan nampak seperti logam. Sedangkan apabila endapan yang diperoleh berbentuk spong, serbuk atau gumpalan adalah memiliki kemurnian yang kurang dan tidak melekat baik pada elektroda.

Faktor-faktor utama yang mempengaruhi sifat fisis dari endapan adalah rapat arus, temperatur, dan ada tidaknya zat pengompleks. Pada umumnya, endapan yang baik terbentuk bila digunakan rapat arus kurang dari $0,1 \text{ A/cm}^2$. Pengadukan pada umumnya mempertinggi kualitas endapan. Pengaruh temperatur tidak dapat diramalkan dengan tepat dan ditentukan secara empiris (Buchari, 1990).