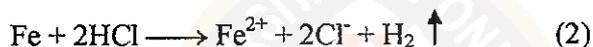
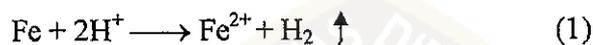


## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Besi

Besi adalah unsur keempat yang paling melimpah dalam kulit bumi. Besi memiliki nomor atom 26, nomor massa 56, konfigurasi elektron  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$ , berwujud padatan pada suhu kamar, dan memiliki densitas  $7,86 \text{ g/cm}^3$ . Besi adalah logam yang berwarna putih, logam ini cukup mudah ditempa. Besi melebur pada  $1535 \text{ }^\circ\text{C}$ . Asam klorida encer atau pekat dan asam sulfat encer melarutkan besi menghasilkan garam-garam besi(II) dan gas hidrogen (Vogel, 1990).



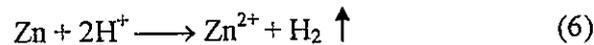
Besi memiliki dua bentuk ion stabil yaitu besi(II) dan besi(III). Ion besi(II) dapat dengan mudah dioksidasikan menjadi besi(III).



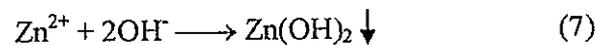
#### 2.2 Seng

Seng adalah salah satu unsur yang termasuk dalam golongan logam transisi. Seng memiliki nomor atom 30, nomor massa 65, konfigurasi elektron  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$ , berwujud padatan pada suhu kamar, dan memiliki densitas sebesar  $7,14 \text{ g/cm}^3$ . Seng adalah logam yang berwarna putih-kebiruan, logam ini cukup

mudah ditempa, dan liat pada temperatur 110 sampai dengan 150 °C. Seng melebur pada 410 °C dan mendidih pada 906 °C. Pelarutan pada asam klorida encer dan asam sulfat encer menghasilkan hidrogen (Vogel, 1990).



Seng adalah senyawa yang bersifat amfoter sehingga dapat bereaksi dengan asam dan basa. Garam  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bereaksi dengan basa membentuk endapan seng hidroksida (Vogel, 1990).

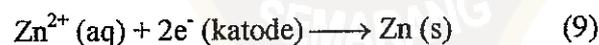


Seng memiliki potensial reduksi standar sangat negatif.



### 2.3 *Electro-galvanizing*

Pelapisan permukaan benda besi dengan seng disebut galvanisasi (Atkins, 1997). Bila proses galvanisasi dilakukan dengan cara elektrolitik, maka proses tersebut dinamakan *electro-galvanizing* (Lower, 2002). Elektrolisis di bawah potensial listrik eksternal yang tepat dapat mengendapkan logam seng (Zn) melalui proses reduksi Zn (II)



dengan tingkat kemurnian tinggi, bebas dari endapan logam-logam lain, mengingat potensial pengendapan setiap logam merupakan sifat khas, seperti yang diungkapkan melalui persamaan Nernst (Lower, 2002).

$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln (1/[\text{Zn}^{2+}]) \quad (10)$$

dengan potensial pengendapan standar  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  sebesar -0,7628 volt. Bila potensial listrik eksternal dipertinggi sampai pada harga di atas potensial

pengendapan Zn, dikhawatirkan terjadi pengendapan logam lain yang harga potensial pengendapannya berada di atas potensial pengendapan Zn.

## 2.4 Pelapisan Logam

Pelapisan logam dilakukan untuk berbagai macam kebutuhan. Tujuan dari pelapisan logam antara lain untuk perlindungan korosi, memperindah permukaan, dan supaya lebih ramah lingkungan dengan mempercepat penghancurannya ketika telah habis masa pakainya. Berbagai macam logam dapat digunakan untuk tujuan pelapisan logam yang berbeda.

Terdapat berbagai macam cara pelapisan logam. Cara yang populer adalah pelapisan celup panas, *sherardizing*, *electroplating*, *metal spraying*, dan *detonation gun*.

### 2.4.1 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. Jika pelapisan celup panas dilakukan pada benda besi menggunakan seng sebagai pelapis, pelapisan ini disebut *Hot Dip Galvanizing* (Machmud dkk., 2002).

### 2.4.2 *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).

### 2.4.3 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 positif dan disebut sebagai katoda. Saat arus listrik dialirkan, logam pelapis di anoda akan teroksidasi dan larut dalam elektrolit. Di sisi lain, pada katoda ion logam yang berasal dari anoda mengalami reduksi dan menempel di permukaan katoda. Jika lapisan telah terbentuk dan menutup rapat, pengaliran arus dihentikan dan katoda dicuci kemudian dikeringkan (Little, 1977).

### 2.4.4 Metal Spraying

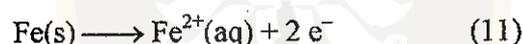
*Metal spraying* diberlakukan untuk benda-benda berukuran besar yang akan dilapisi, yang benda tersebut tidak dapat dimasukkan dalam tangki logam cair, ataupun tangki elektrolit. Pada *metal spraying*, bubuk logam pelapis disemprotkan dengan kecepatan dan temperatur tinggi pada permukaan benda yang akan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

### 2.4.5 Detonation Gun

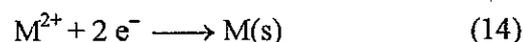
*Detonation gun* adalah pengembangan dari *metal spraying* dengan bubuk logam pelapis yang digunakan jauh lebih halus (5-35 mikron), kecepatan penyemprotan lebih tinggi (3500 m/s) menggunakan gas peledak, tekanan lebih tinggi (4,3 MPa), dan temperatur penyemprotan lebih tinggi (4500 K). Dalam pelapisan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

### 2.5 Korosi Besi

Korosi adalah suatu reaksi redoks antara suatu logam dengan berbagai zat di lingkungannya yang menghasilkan senyawa yang tidak dikehendaki. Besi termasuk dalam kategori *ferrous metal* yang artinya tidak tahan korosi. Proses perkaratan besi merupakan suatu sel elektrokimia. Bagian tertentu pada permukaan besi itu berlaku sebagai anoda, terjadi oksidasi:



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



dengan M adalah logam. Setetes kecil embun dapat merupakan medium elektrolit untuk korosi. Ion  $\text{Fe}^{2+}$  yang terbentuk pada anoda mengalami oksidasi berlanjut



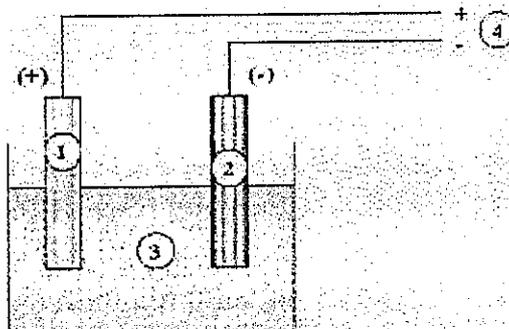
disebabkan, pasangan timah ( $E^{\circ} = -0,14 \text{ V}$ ) mengoksidasi pasangan besi yang memiliki potensial elektroda lebih rendah ( $E^{\circ} = -0,44 \text{ V}$ ). Beberapa oksida bersifat lambat secara kinetika, dalam arti bahwa: oksida itu melekat pada permukaan logam dan membentuk lapisan tak tertembuskan. Pasifasi, atau perlindungan kinetika ini, dapat dipandang sebagai suatu cara untuk menurunkan arus pertukaran, dengan penutupan permukaan. Jadi korosi aluminium lambat di udara, walaupun potensial reduksinya sangat negatif ( $-1,66 \text{ V}$ ).

Metoda perlindungan lainnya adalah mengubah potensial objek dengan memompakan elektron, yang digunakan untuk memenuhi kebutuhan reduksi oksigen, tanpa melibatkan oksidasi logam. Dalam perlindungan katoda, objek dihubungkan dengan logam yang mempunyai potensial elektroda yang lebih negatif (seperti magnesium,  $-2,36 \text{ V}$ ). Magnesium bertindak sebagai tumbal anoda (*sacrificial anode*), yang memberikan elektronnya pada besi, dan dalam proses itu teroksidasi menjadi  $\text{Mg}^+$ . Dalam perlindungan katoda arus terpasang, sel luar menyediakan elektron untuk besi agar besi tidak mengalami oksidasi (Atkins, 1997).

## 2.7 Sel Elektrolisis

Sel elektrolisis terdiri dari dua elektroda yang masing-masing merupakan konduktor. Kedua elektroda tersebut dicelupkan ke dalam wadah yang berisi larutan elektrolit yang dapat menghantarkan ion. Antara elektroda dan elektrolit membentuk suatu sistem yang saling berhubungan dan dapat menghantarkan arus listrik. Di antara kedua elektroda diberi perbedaan potensial. Elektroda dengan muatan negatif dalam sel elektrolisis disebut katoda yang merupakan tempat

terjadinya reaksi reduksi sedang elektroda dengan muatan positif disebut anoda yang merupakan tempat terjadinya reaksi oksidasi (Dogra, 1990).



**Gambar 2.2** Sel elektrolisis

Keterangan:

- (1) Anoda
- (2) Katoda
- (3) Elektrolit
- (4) Sumber arus searah

Perubahan kimia yang terjadi selama proses elektrolisis dapat dilihat pada sekitar elektroda. Perubahan ini kebanyakan hanyalah berupa penguraian sederhana. Elektrolisis selalu disertai dengan perpindahan bahan dalam suatu sel elektrolisis. Partikel-partikel yang bergerak ke arah salah satu elektroda, haruslah bermuatan, dan muatan ini harus berlawanan dengan muatan elektroda yang dituju. Migrasi (perpindahan) partikel-partikel diakibatkan adanya gaya tarik-menarik elektrostatik yang muncul pada saat arus dialirkan.

## 2.8 Hukum Faraday

Hukum Faraday menunjukkan hubungan antara jumlah listrik yang digunakan dengan massa logam yang dihasilkan (Drazic, 2004).

- a. Massa suatu zat yang dibebaskan atau diendapkan pada elektroda sebanding dengan muatan listrik (yaitu banyaknya coulomb) yang melalui elektrolit.
- b. Muatan sebesar 96.500 C menyebabkan perubahan kimia sebesar satu ekivalen.

Arus listrik sebesar satu ampere menyatakan pemisahan muatan,  $Q$  sebesar satu coulomb per detik (Lee, 2003)

$$i = \frac{Q}{t} \quad (15)$$

$i$  adalah kuat arus (ampere),  $Q$  adalah jumlah muatan (coulomb), dan  $t$  adalah waktu (detik).

Menurut Faraday, banyaknya zat yang diendapkan pada katode merupakan fungsi banyaknya muatan yang mengalir melalui elektrolit. Sesuai hukum Faraday, massa logam yang diendapkan di katoda adalah:

$$W = e \cdot i \cdot t \quad (16)$$

dengan  $e$  = massa ekivalen logam tiap coulomb,  $W$  adalah massa endapan logam (gram) setelah elektrolisis berlangsung selama  $t$  (detik) dengan kuat arus  $I$  (ampere).

Persamaan (16) menyiratkan bahwa massa endapan ( $W$ ) berfungsi linear terhadap kuat arus ( $i$ ) dan waktu elektrolisis ( $t$ ).

$$W = (e \cdot i) \cdot t = f(t) \quad (17)$$

$$W = (e \cdot t) \cdot i = f(i) \quad (18)$$

Tetapi, berat endapan tidak selalu berfungsi linear terhadap potensial listrik eksternal ( $E_{app}$ ). Bila persamaan (16) ditransformasikan ke pertautan  $W_{obs}$  dengan  $E_{app}$ , akan diperoleh persamaan

$$W_{obs} = e \cdot t \cdot E_{app}/R \quad (19)$$

$$W_{obs} = (e \cdot t/R) E_{app} = f(E_{app}) \quad (20)$$

Persamaan menggambarkan pertautan linear  $W_{obs}$  dengan  $E_{app}$  apabila hambatan  $R$  konstan pada rentang waktu elektrolisis tertentu. Tapi pada kenyataannya, nilai resistansi total,  $R_{sum}$  selama elektrolisis berlangsung tidak konstan.

Pengurangan konsentrasi ion logam terus-menerus menyebabkan resistansi larutan elektrolit meningkat. Pada sisi lain pembentukan endapan logam pada permukaan katoda merubah daya hantar, nilai konduktifitas spesifik logam yang menempel di katoda dan pengurangan jarak katoda-anoda juga berubah dan juga mempengaruhi daya hantar. Sehingga seharusnya kuat arus bervariasi tak linear terhadap  $E_{app}$  sehingga variasi  $W_{obs}$  terhadap  $E_{app}$  pun tidak linear. Namun pada kenyataannya, variasi  $W_{obs}$  terhadap  $E_{app}$  adalah linear. Hal ini dapat terjadi karena merupakan hasil gabungan dari peningkatan resistansi larutan akibat pengurangan konsentrasi ion logam dengan penurunan resistansi akibat penebalan dan penambahan luas katoda.

## 2.9 Metode Elektrogravimetri

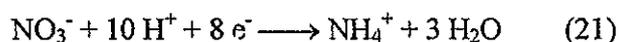
Metode elektrogravimetri telah lama digunakan untuk keperluan analisis kuantitatif. Secara sederhana komponen yang dianalisis diendapkan pada

elektroda yang telah diketahui beratnya dan kemudian setelah pengendapan sempurna kembali dilakukan penimbangan elektroda berikut endapannya.

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

Faktor-faktor utama yang mempengaruhi sifat fisik dari endapan adalah rapat arus, temperatur, dan ada tidaknya zat pengompleks. Pada umumnya, endapan yang baik terbentuk bila digunakan rapat arus kurang dari  $0,1 \text{ A/cm}^2$  (Filzweiser dkk., 2004). Pengadukan pada umumnya mempertinggi kualitas endapan. Pengaruh temperatur tidak dapat diramalkan dengan tepat dan ditentukan secara empiris (Buchari, 1990).

Banyak logam mengendap dengan membentuk film yang terikat kuat apabila pengendapan dilakukan dalam larutan dengan ion primer membentuk suatu senyawa kompleks, misalnya kompleks dengan sianida atau amonia. Pengendapan disertai pembentukan gas hidrogen dapat merapuhkan endapan dan sangat tidak menguntungkan. Pembentukan gas hidrogen dapat dicegah dengan penambahan suatu depolarisasi katoda. Contohnya adalah ion nitrat, yang dapat tereduksi menjadi ion ammonium dengan adanya  $\text{H}^+$  (Buchari, 1990).



## 2.10 Larutan Penyangga

Suatu larutan yang dapat menahan perubahan pH yang besar ketika ion-ion hidrogen atau hidroksida ditambahkan, atau ketika larutan itu diencerkan disebut larutan penyangga (Vogel, 1990). Secara umum larutan penyangga mengandung pasangan asam-basa konjugat seperti HOAc-OAc<sup>-</sup> atau NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Komponen-komponen ini bereaksi dengan ion hidrogen atau hidroksida apa saja yang memasuki larutan. Misalnya, jika larutan penyangga mengandung HOAc dan NaOAc, semua ion hidrogen yang memasuki larutan dipakai oleh reaksi dengan ion asetat:



dan ion hidroksida bereaksi dengan molekul asam asetat:



pH tersebut juga tidak berubah cukup besar karena perlu mengubah rasio asam basa sebanyak 10 kali untuk mengubah pH 1 satuan.

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]} \quad (24)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]} \quad (25)$$