BAB II
TINJUAN PUSTAKA

II.1 Mineral Sulfida

Mineral Sulfida merupakan kelompok mineral yang tersusun dari kombinasi antara logam atau semi-logam dengan belerang, misalnya Pirit, Galena, Kalkopirit, Kalkosist, dan lain sebagainya. Pembentukan mineral sulfida berawal dari proses hidrotermal atau lokasi pembentukannya dekat dengan gunung api yang memiliki kandungan sulfur yang tinggi. Pembentukan mineralnya biasa terjadi di bawah kondisi air tempat terendapnya unsur sulfur. Proses tersebut biasanya dikenal sebagai alterasi mineral dengan sifat pembentukan yang terkait dengan hidrotermal (air panas) (Suhandi dkk,2005).

Mineral Sulfida sering disebut juga besi sulfida terbentuk dari kombinasi antara sulfur (belerang) dengan komposisi kimianya 46.6% Fe dan 53.4% S, seringkali mengandung (dalam jumlah yang kecil) unsur-unsur Co, Ni, As, Al kadang-kadang Cu, Au, Ag (Kusumwati., dkk 2010). Mineral sulfida memiliki warna kuning emas kehijauan karena mengandung sulfur (FeS_2) yang merupakan belerang berwarna kuning. Walaupun mempunyai warna kuning, ketika mineral tersebut digoreskan akan berwarna hitam. Hal tersebut terjadi karena sulfida mengandung besi (Zulfitrah dkk., 2017).

Sulfida digolongkan mineral non silikat karena tidak mengandung unsur silikat (Si) dan oksigen (O). Menurut Higgins dan Hard (2003) mineral sulfida memiliki kandungan pH yang cukup asam dimana bakteri-bakteri *acidophilic* yang merupakan pengoksidasi besi dan sulfat mempercepat proses oksidasi sulfida melalui dua mekanisme, yaitu: oksidasi langsung melalui dan secara tidak langsung, dimana terlebih dahulu Fe^{2+} dioksidasi menjadi Fe^{3+} yang akan mengoksidasi sulfida secara abiotik.

Keberadaan mineral Sulfidadi Indonesia terdapat di Pulau Sumatera, Kepulauan Riau, Pulau Jawa, Pulau Kalimantan, Pulau Sulawesi, Maluku, papua, NTB, dan NTT khususnya Kabupaten Sumba timur. Sulfida mudah ditemukan di daerah pertambangan batu bara. Mineral sulfida banyak digunakan sebagai bahan produksi pembuatan asam sulfat, selain itu juga digunakan sebagai bahan obat

kulit. Sulfida dalam penggunaannya untuk produksi dioksida belerang, untuk industri kertas, dan didalam pembuatan asam belerang. Sulfida dapat menunjukkan hambatan negatif dan secara eksperimen menggunakan sirkuit getaran sebagai detektor radio.

II.2 Keberadaan Nikel (Ni) dan Mangan (Mn)

II.2.1 Logam Nikel (Ni)

Nikel terletak dalam tabel periodik yang memiliki simbol Ni dengan nomor atom 28 merupakan unsur logam transisi dengan nomor massa 58,71 yang terletak dalam golongan VIII periode 4 dengan konfigurasi elektron [Ar] $3d^8 4s^2$. Menurut Sudrajat A. (1999) Nikel terbentuk dari batuan yang berkomposisi kimia basa atau dikenal juga sebagai batuan peridotit. Nikel adalah logam putih seperti perak yang bersifat keras dan anti karat. Logam ini membantu dalam proses pengubahan beberapa logam olahan dalam bentuk larutan yang menghasilkan energi panas.

Selain itu Ni juga berperan penting dalam beberapa proses pengendapan logam keras dalam bentuk paduan logam (*alloy*) seperti *Stainlestel* yang mengandung 18% Ni dan 8% Cr dan *Nikhrome* yang mengandung 80% Ni dan 20% Cr. Nikel dapat digunakan dalam berbagai aplikasi komersial dan industri, seperti: pelindung tembaga, industri baterai, elektronik, aplikasi industri pesawat terbang, industri tekstil, turbin pembangkit listrik tenaga gas, pembuat magnet kuat, pembuatan alat-alat laboratorium (nikrom), kawat lampu listrik, katalisator lemak, pupuk pertanian, dan berbagai fungsi lain.

Terdapat dua jenis endapan nikel yang bersifat komersil, yaitu: sebagai hasil konsentrasi residu silika dan pada proses pelapukan batuan beku ultrabasa serta sebagai endapan nikel-tembaga sulfida, yang biasanya berasosiasi dengan pirit, pirotit, dan kalkopirit.

II.2.2 Persenyawaan Nikel dengan Unsur Lain

Sebagian besar senyawa kompleks nikel mengadopsi struktur geometri oktahedral, hanya sedikit mengadopsi geometri tetrahedral dan bujur sangkar. Namun pada kompleks nikel (II) struktur geometri yang paling umum adalah oktahedral dan bujur sangkar. Ni^{2+} memiliki sifat jika ada air memiliki warna

hijau. Hidrat ion Ni^{2+} berwarna hijau, contoh $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ dan garam-garam Ni^{2+}umumnya berwarna hijau dan biru. Penambahan ammonia menghasilkan ion biru heksaaminanikel (II) menurut persamaan reaksi:

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}{}_{(aq)} + 6NH_{3(aq)} \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+}{}_{(aq)} + 6H_2O_{(I)}$……(II.1)

Hijau Biru

Penambahan larutan ion hidroksida ke dalam larutan garam nikel (II) menghasilkan endapan gelatin hijau nikel (II) hidraksida menurut persamaan reaksi:

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}{}_{(aq)} + 2OH^- \rightarrow [Ni(OH)_2]_{(S)} + 6H_2O_{(I)}$……(II.2)

Seperti halnya kobal (II) kompleks yang lazim mengadopsi geometri tetrahedral yaitu halida, misalnya ion tetrakloronikelat (II) yang berwarna biru. Senyawa kompleks ini terbentuk dari penambahan HCI pekat ke dalam larutan garam nikel (II) dalam air menurut persamaan reaksi:

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}{}_{(aq)} + 4CI^-{}_{(aq)} \rightarrow [NiCL_4]^{2-}{}_{(aq)} + 6H_2O_{(I)}$……(II.3)

Hijau Biru

Senyawa kompleks nikel (II) bujur sangkar yang umumnya dikenal yaitu ion tetrasiananikelat (II). $[NiCL_4]^{2+}$, yang berwarna kuning, (dimetilgliksimato) nikel (II), $[Ni(C_4N_2O_2H_7)_2]$ yang berwarna merah pink. Warna yang karakteristik pada kompleks yang di kedua ini merupakan reaksi penguji terhadap ion nikel (II): senyawa kompleks ini dapat diperoleh dari penambahan larutan dimetilglikosim ($C_4N_2O_2H_8$=DMGH) ke dalam larutan nikel (II) yang dibuat tepat basa dengan penambahan ammonia menurut persamaan reaksi:

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}{}_{(aq)} + 2DMGH_{(aq)} + 2OH^-$ ……(II.4)

$[Ni(DMG)_2]_{(S)} + 8H_2O_{(I)}$ …….(II.5)

II.2.3 Logam Mangan (Mn)

Logam mangan menempati urutan ke-12 dalam hal kelimpahan pada kerak bumi dengan rata-rata 0,1%. serta berada pada urutan ke-4 dari segi jumlah konsumsi setelah besi, aluminum dan tembaga. Mangan merupakan logam keras dan sangat rapuh, sulit untuk meleleh tetapi mudah teroksidasi. Sekitar 92% konsumsi mangan secara global berkaitan langsung dengan industri baja dan

sisanya digunakan dalam aplikasi nir besi seperti baterei sel kering, bahan pewarna dan industri kimia lainnya. Mangan merupakan logam berwarna putih abu–abu dengan nomor atom 25 dan nomor massa 54,93 g/mol.

Mangan mempunyai titik leleh 1247°C. Berat jenis mangan adalah 7.43 g/cm^3. di alam jarang sekali temukan daam keadaan unsur. Umumnya berada dalam keadaan senyawa dengan berbagai valensi. Kehadiran mangan dalam air tanah bersamaan dengan besi yang berasal dari tanah dan bebatuan. Mangan dalam air berbentuk mangan bikarbonat ($Mn(HCO_3)_2$), mangan klorida ($MnCl_2$) dan mangan sulfat $(MnSO_4)_3$. Mangan merupakan logam yang sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari selain besi, aluminium dan tembaga. Hampir 90% mangan yang ada di dunia ini dipergunakan untuk industri besi dan baja.

Mangan digunakan dalam produksi *Mild steel, High carbon ferromanganese* dan *silicomanganese*. Selain itu penggunaannya untuk produksi *low carbon steels, medium carbon ferromangan* atau *electrolitic manganese dioxide.* Fungsi logam mangan ini jika dipadukan dengan baja maka baja akan memiliki keuletan sehingga tidak mudah patah. Selain untuk kepentingan metalurgi, mangan juga digunakan untuk produksi senyawa kimia seperti $KMnO_4$ yang digunakan untuk desinfektan, $MnSO_4$ untuk pakan ternak dan manganese dioxide yang digunakan sebagai komponen baterei kering yang berfungsi untuk depolarisator.

Pengolahan bijih mangan dibagi menjadi dua bagian yaitu secara pirometalurgi dan hidrometalurgi. Bijih mangan dengan kadar diatas 45% atau biasa disebut dengan *metallurgical grade* diolah secara pirometalurgi menjadi logam ferromangan. Sedangkan bijih mangan dengan kadar dibawah 45% digunakan untuk produksi non *metalurgical grade*. Bijih mangan jenis mineral pirolusit dapat dilakukan pelarutan selektif dalam suasana asam. Pelindian mangan bersifat reduktif, dalam pelaksanaannya dibutuhkan senyawa tertentu untuk menurunkan bilangan oksidasiMn dari Mn(IV) menjadi Mn(II) sehingga dapat dilarutkan dengan menggunakan senyawa asam. (Sumardi S. dkk, 2013)

II.2.4 Persenyawaan Mangan dengan Unsur lain

Mangan mampu membentuk senyawa mulai dari tingkat oksidasi terendah +2 hingga tertinggi oksidasinya. Oleh karena itu dapat dipahami bahwa salah satu sifat terpenting senyawa mangan adalah yang berkaitan dengan reaksi redoks. Dalam suasana asam, ion Mn^{3+} bersifat tidak stabil, mudah mengalami swaredoks atau disproporsionasi, yaitu secara serentak teroksidasi menjadi MnO_2 dan tereduksi menjadi Mn^{2+} oleh dirinya sendiri menurut persamaan reaksi:

$2Mn^{3+}_{(aq)} + 6\ H_2O \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + MnO_{2\ (s)} + 4\ H_3O\ E^0 = 0{,}54V$……(II.6)

Demikian juga ion manganat, MnO_4^{2-}, tidak stabil,dan dalam suasana asam mengalami disproporsionasi secara spontan:

$3MnO_4^{2-}{}_{(aq)} + 4H_3O^+ \rightarrow 2MnO_4^-{}_{(aq)} + MnO_{2(s)} + 6H_2O\ {}_{(I)}E^0 = 1{,}70V$..……..(II.7)

Namun demikian, sifat disproporsionasi ini dalam suasana basa hanya mengahasilkan nilai E^0 yang sangat kecil (+0,04V) dan oleh karena itu, ion manganat, MnO_4^{2-}, dapat diperoleh dalam suasana basa:

$3MnO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2H_2O \leftrightharpoons 2MnO_4^-{}_{(aq)} + MnO_{2(s)} + 4\ OH^-{}_{(aq\ )}E^0 = 0{,}04\ V$….....(II.8)

Ini berarti bahwa jika konsentrasi $[OH^-]$ dibuat cukup tinggi, reaksi tersebut dapat langsung ke arah sebaliknya sehingga konsentrasi MnO_4^{2-} dalam larutan semakin tinggi.

a) Mangan (II)

Berdasarkan nilai potensial reduksinya, mangan (II) merupakan spesies yang paling stabil, dan ini mungkin dapat dikaitkan dengan konfigurasi elektronik stengah penuh, 3ds. Larutan garam-garam mangan (II) seperti garam klorida, sulfat dan nitrat, dalam air berwarna pink pucat dan sering dinyatakan sebagai ion Mn^{2-}, atau dalam perspektif ion kompleks sebagai $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. Penambahan alkali hidroksida ke dalam larutan Mn^{2+} diperoleh endapan $Mn(OH)_2$ yang berupa gelatin putih hingga pink pucat, tetapi di udara terbuka hidroksida ini segera teroksidasi menjadi mangan (III) oksihidroksi, MnO(OH) yang berwarna coklat gelap. Persamaan reaksinya adalah:

$Mn^2{}_{(aq)} + 2OH^-{}_{(aq)} \rightarrow Mn(OH)_{2(s)}$ ……....(II.9)

$4\ Mn(OH)_{2(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 4\ MnO(OH)\ {}_{(s)} + 2H_2O\ {}_{(I)}$ …….(II.10)

Mangan (II) hidroksida hanya diendapkan sebagian saja oleh larutan amonia, karena endapan $Mn(OH)_2$ larut dalam larutan garam ammonium menurut persamaan reaksi sebagai berikut :

$Mn(OH)_{2(s)} + 2NH_4^+{}_{(aq)} \leftrightharpoons Mn^{2+}{}_{(aq)} + 2NH_{3(g)} + 2H_2O_{(l)}$……(II.11)

$Mn(OH)_2$ bersifat basa moderat, oleh karena itu larut dalam asam, dan tidak larut dalam basa alkali. Pemanasan basa ini tanpa udara dapat menghasilkan oksidanya, MnO yang berwarna abu-abu hijau.

$Mn(OH)_2\ (s) \xrightarrow{\Delta} MnO\ (s) + H_2O\ (g)$ ……(II.12)

b) Mangan (III)

Mangan (III) di alam terdapat sebagai oksidanya, yaitu Mn_2O_3 dan MnO(OH), tetapi ion Mn^{3+} tidak stabil dalam air dan mudah tereduksi menjadi Mn^{2+} sebagaimana dinyatakan oleh rendahnya nilai potensial reduksinya. Mineralnya Mn_3O_4, berwarna hitam, merupakan campuran oksida Mn(II) dan Mn(III), yang dapat terbentuk pada pemanasan semua jenis mangan oksida hingga ~1000 ^{0}C di udara. Larutan garam $MnCI_3$ (hitam) dapat diperoleh dari reaksi MnO_2 dengan asam hidroksida pada temperatur rendah, dan akan terurai pada temperature diatas -40^{0}C, menurut persamaan reaksi:

$2MnO_{2(s)} + 8HCI_{(aq)} \rightarrow 2\ MnCI_{3(aq)} + 4\ H_2O + CI_{2\ (g)}$……(II.13)

$2MnCI_{3(aq)} \rightarrow 2MnCI_{2(aq)} + CI_2\ (g)$ ……(II.14)

c) Mangan (IV)

Mangan (IV) terdapat sebagai oksidanya yaitu MnO_2 yang bersifat anti feromagnetik dibawah temperatur -92K. MnO_2, dapat terurai menjadi Mn_2O_3 pada ~530^{0}C, namun oksida ini sangat penting, karena merupakan oksidator yang baik. Oksida ini bersifat amfoterik namun relatif inert terhadap asam maupun basa. Hal ini terlihat nyata dari reaksinya dengan asam hidroksida pekat dalam keadaan dingin, yaitu menghasilkan larutan hijau dari ion Mn_{4+} yang bersifat tidak stabil, berubah menjadi larutan pink karena terbentuk ion Mn_{2+}. $Mn(SO_4)_2$ juga bersifat tidak stabil, sehingga reaksi MnO_2 dengan asam sulfat pekat akan menghasilkan $MnSO_4$. Persamaan reaksinya adalah:

$MnO_{2(s)} + 4HCI_{(aq)} \rightarrow MnCI_{4(aq)} + 2\ H_2O_{(l)}$……..(II.15)

$MnCI_{4(aq)} \rightarrow MnCI_{2(aq)} + CI_{2\,(g)}$…….....(II.16)

$MnO_{2\,(s)} + 2H_2SO_{4(aq)} \rightarrow Mn(SO_4)_{2\,(aq)} + 2H_2O_{\,(I)}$…….(II.17)

$2Mn(SO_4)_{2(aq)} + 2H_2O_{(I)} \rightarrow 2MnSO_{4(aq)} + 2H_2SO_{4\,(aq)} + O_{2(g)}$……..…..(II.18)

Namun demikian, Mn(IV) dalam beberapa senyawa kompleks bersifat cukup stabil dan tidak mudah terurai, misalnya dalam kompleks $K_2[MnF_6]$ (kuning), dan $Rb_2[MnCI_6]$ (merah tua). Hidroksida Mn(IV) bersifat asam lemah, oleh karena itu setiap molekul hidroksidanya dapat melepaskan satu molekul H_2O hingga rumus molekulnya menjadi $MnO(OH)_2$ atau sering ditulis sebagai H_2MnO_3. Keberadaan spesies MnO_3^{2-} ini ditunjukkan oleh reaksi lelehan MnO_2 dan CaO yang menghasilkan kalsium manganit, $CaMnO_3$ yang berwarna coklat menurut persamaan reaksi:

$MnO_2 + CaO \xrightarrow{\Delta} CaMnO_3$.....(II.19)

d) Mangan (VI)

Mangan (VI) hanya dikenal stabil sebagai spesies manganat, MnO_4^{2-}, dengan bangun tetrahedron dan berwarna hijau gelap. Kalium manganat dapat diperoleh dari reaksi lelehan MnO_2 dan basa alkali dengan hadirnya oksidator misalnya udara atau KNO_3, menurut persamaan reaksi berikut:

$2MnO_{2\,(s)} + 4KOH_{\,(s)} + O_{2\,(g)} \xrightarrow{\Delta} 2\,K_2MnO_{4(s)} + 2H_2O\,(g)$ ……...……....(II.20)

Dalam larutannya, ion manganat hanya stabil dalam suasana basa sedangan dalam air ataupun dalam suasana asam, ion ini akan mengalami disproponasi menjadi ion permanganat dan MnO_2 ,dalam suasana asam ion MnO_4^{2-} bersifat oksidator:

$MnO_4^{2-}{}_{(aq)} + 8\,H_3O + 4\,e \leftrightharpoons Mn^{2}{}_{+\,(aq)} + 12\,H_2O_{(I)} E^0 = 1{,}74V$ ……...……...(II.21)

K_2MnO_4 isomorfis (sama bentuk) dengan K_4SO_4 dan K_3CrO_4. Asam manganat, H_2MnO_4, sangat tidak stabil dan sukar diisolasi.

e) Mangan (VII)

Mangan heptoksida, Mn_2O_7 berupa cairan seperti minyak berwarna hijau yang mudah meledak dan dapat diperoleh dari rekasi garam manganat (VI) dengan H_2SO_4 pekat. Senyawa anion-okso Mn(VII) yang berwarna ungu. Senyawa ini stabil dalam larutannya, dan peran utamanya adalah sebagai

oksidator yang sangat kuat baik dalam suasana asam maupun dalam keadaan basa ataupun netral.

Secara komersial kalium pemanganat dibuat dari oksidasi kalium manganat oleh klorin dalam suasana alkalin. Jika larutan yang terbentuk ini kemudian depekatkan, maka akan diperoleh Kristal ungu $KMnO_4$. Persamaan reaksinya adalah:

$2K_2MnO_{4\,(aq)} + CI_{2(g)} \rightarrow 2KMnO_{4(aq)} + 2KCI_{\,(aq)}$……..….(II.22)

Jika larutan $KMnO_4$ direduksi dengan larutan Na_2SO_3 maka terbentuk senyawa manganat (V) atau hipomanganat, MnO_4^{3-}, yang berwarna biru cemerlang yang tidak stabil (Kristian dan Retno 2010)

II.3 Keberadaan Nikel dan Mangan dalam Mineral Sulfida

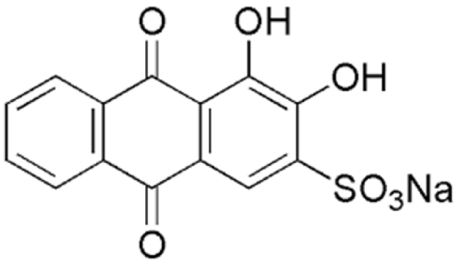
Keberadaan Nikel dan Mangan dalam mineralSulfida sebagai unsur transisi yang berasal dari magma dengan komposisi kimia 20% Ni dan 24% Mn. Pembentukan nikel dan mangan dalam mineral Sulfida berawal dari proses hidrotermal atau lokasi pembentukannya dekat dengan gunung api yang memiliki kandungan Sulfur yang tinggi. Unsur utama yang bercampur dengan sulfur seperti Fe, Cu, Au, As, Ni, Mn, Zn, Co tersebut berasal dari magma, kemudian terkontaminasi oleh sulfur yang ada disekitarnya. Pembentukan mineralnya biasa terjadi di bawah kondisi air tempat terendapnya unsur sulfur. Proses tersebut biasanya dikenal sebagai alterasi mineral dengan sifat pembentukan yang terkait dengan hidrotermal (air panas) (Suhadi, dkk 2005).

II.4 Alizarin Red S

Pengompleks ARS merupakan pengompleks yang dapat digunakan secara luas pada kimia analitik terutama sebagai agen pengklelat yang kuat dan kromofor. Dalam penelitian ini untuk analisis Ni dan Mn digunakan pengompleks ARS, karena secara umum ARS merupakan pengompleks yang dapat digunakan secara luas pada kimia analitik terutama sebagai agen pengklelat yang kuat dan kromofor dibandingkan pengompleks yang lain.

Pengompleks ARS *(sodium alizarinesulfonate)*dengan rumus $C_{14}H_7NaO_7S$ merupakan molekul yang diekstrak dari "*madder" Rubia tinctorum.* Tamanan ini

menghasilkan bahan pencelup tekstil dan diketahui memiliki menyembuhkan beberapa jenis penyakit seperti keletihan difarmakologi tradisional Moroccan. Saat ini alizarin disintesis dari antraquinon. Senyawa ini termasuk dalam keluarga *dihidroksiantraquinon* yang dikenal memiliki sifat biologi dan farmasi. Strukturnya terdiri dari tiga gelang benzen yang bergabung secara selari dengan dua kumpulan penukar ganti yaitu kumpulan hidroksil pada gelang ketiga, dua kumpulan karbosil dan kumpulan sulfat.



Gambar II.1 Struktur Molekul ARS

Pengompleks ARS dapat bereaksi dengan berbagai macam ion logam membentuk klelat anion yang tidak terekstrak ke dalam fase organik. Menurut Nurul dan Ahmad (2007) pada penelitian tentang Analisis Kuantitatif Aluminium (III) Menggunakan Reagen Alizarin Red S dan Jaringan Neural Tiruan (ANN) menyatakan bahwa ARS memiliki kemampuan untuk memberikan warna yang berbeda dalam jumlah pH yang berbeda di mana warnanya bertukar dari pada merah-kekuningan dalam keadaan asam kepada biru-keungguan dalam keadaan basa kuat. Biasanya, jumlah pH reagen ARS berkisar pada pH 4,6 - 6,0. Hal yang sama dilakukan juga oleh Safni dkk., (2008) pada penelitian tentang Degradasi Senyawa ARS Secara Sonolysis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO_2-Anatase menyatakan bahwa struktur ARS pada pH 5 bersifat hidrofobik. Sedangkan pada pH 3, pH 7 dan pH 9, ARS lebih bersifat hidrofilik. Senyawa yang lebih bersifat hidrofilik tidak mudah terkumpul pada permukaan dalam pada bagian luar gelembung kavitasi sehingga lebih sukar terdegradasi.

II.5 pH

pH atau derajat keasaman digunakan untuk menyatakan tingkat keasaman atau basa yang dimiliki oleh suatu zat, larutan atau benda. pH normal memiliki nilai 7 sementara bila nilai pH > 7 menunjukkan zat tersebut memiliki sifat basa sedangkan nilai pH < 7 menunjukkan keasaman. pH 0 menunjukkan derajat keasaman yang tinggi, dan pH 14 menunjukkan derajat kebasaan tertinggi.

II.5.1 Asam

Asam (sering diwakili dengan rumus umum HA) secara umum merupakan senyawa kimia yang bila dilarutkan dalam air akan menghasilkan larutan dengan pH lebih kecil dari 7. Dalam defenisi modern, asam adalah suatu zat yang dapat memberi proton (ion H^+) kepada zat lain (yang disebut basa), atau dapat menerima pasangan elektron bebas dari suatu basa. Suatu asam bereaksi dengan suatu basa dalam reaksi penetralan untuk membentuk garam. Contoh asam adalah asam asetat (ditemukan dalam cuka) dan asam sulfat (yang digunakan dalam baterai atau aki mobil) Asam umumnya berasa masam walaupun demikian mencicipi rasa asam terutama asam pekat dapat berbahaya dan tidak dianjurakan.

Secara umum Asam memiliki sifat-sifat sebagai berikut :

Rasa : Masam ketika dilarutkan dalam air.

Sentuhan : Asam terasa menyengat bila disentuh, terutama asam yang kuat.

Kereaktifan : Asam bereaksi hebat dengan kebanyakan logam, yaitu korosif terhadap logam.

II.5.2 Basa

Definisi umum dari basa adalah senyawa kimia yang menyerap ion hydronium ketika dilarutkan dalam air. Basa adalah lawan dari asam, yaitu ditujukan untuk unsur/senyawa kimia yang memiliki pH lebih dari 7. Basa merupakan senyawa yang jika dilarutkan dalam air menghasilkan ion OH^-.

Secara umum Basa memiliki sifat-sifat sebagai berikut :

Rasa : Tidak masam bila dilarutkan dengan air.

Sentuhan : Tidak terasa menyengat bila disentuh.

Kereaktifan : Kebanyakan tidak bereaksi terhadap logam.

II.6 Analisis logam

Analisis kadar Nikel dan Mangan kebanyakkan dilakukan dengan cara ekstraksi, dimana ekstraksi nikel dan mangan untuk mendapatkan logam yang murni dilakukan dengan cara peleburan asam-asam mineral, zat-zat pengoksidasi yang kuat, penambahan zat pereduksi yang diikuti oleh *leaching* asam atau langsung oleh *leaching* asam reduktif menggunakan zat pereduksi yang berbeda. Asam-asam yang merupakan pengoksidasi bahan mineral atau matriks sampel yang umumnya digunakan dalam destruksi basah adalah HCl, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, H_2O_2, HF, dan H_3PO_4. Penggunaan asam-asam mineral sangat menguntungkan karena kelebihan asam mudah dihilangkan, misalnya dengan penguapan, selain itu juga dapat dibuat berbagai variasi campuran asam-asam tersebut. Akua regia atau air raja adalah salah satu hasil kombinasi asam-asam mineral yaitu dari tiga bagian HCl pekat dan satu bagian HNO_3 pekat, karena daya oksidasinya yang sangat tinggi. Akua regia dapat melarutkan hampir semua logam termasuk logam-logam mulia, seperti Au, Pt, Pd dan lain-lain yang bersifat *refractory* (Najah A. dkk**,** 2013).

Pada penelitian yang dilakukan oleh Hadi Purwanto (2002), untuk pelarutan logam nikel dalam mineral *laterite* dilakukan dengan beberapa variasi diantaranya variasi konsentrasi larutan, waktu pelarutan, dan suhu pelarutan. Salah satunya adalah variasi konsentrasi larutan 0,1M; 0,2M; 0,3M; 0,4M; dan 0,5M optimal pada 0,5M dengan nikel dapat di ekstrak 80% dari kadar awal. Berdasarkan dari penelitian tersebut jika semakin tinggi konsentrasi larutan H_2SO_4 semakin tinggi kadar logam nikel yang didapatkan.

Penelitian yang dilakukan oleh Furlani dkk, (2006) untuk pemisahan mangan dari bijih mangan dengan proses ekstraksi. proses ektraksi dilakukan dengan penambahan zat pereduksi yang di ikuti oleh *leaching* asam atau langsung dengan *leaching* asam reduktif menggunakan zat pereduksi asam yang berbeda. sebanyak 10g sampel hasil preparasi ditambahkan 50 mL H_2SO_4 diaduk pada T=90^0C, dan proses *leaching* di mulai setelah penambahan serbuk tandan kosong sawit kedalam larutan. Rasio perbandingan bijih dan reduktor = 2:1. Setelah 120

menit, campuran disaring dan residu dicuci dengan aquades. Filtrat yang diperoleh kemudian diencerkan dengan larutan HNO_3 (pH 2) untuk analisis selanjutnya.

II.7 Destruksi Sampel

Destruksi merupakan suatu perlakuan untuk melarutkan atau mengubah sampel menjadi bentuk materi yang dapat diukur sehingga kandungan berupa unsur-unsur didalamnya dapat dianalisis. Biasanya reaksi destruksi dilakukan dengan asam seperti asam sulfat pekat, asam nitrat, asam klorida tanpa atau ditambah peroksida seperti persulfat, perklorat, hydrogen peroksida, dan sebagainya. Pada dasarnya ada dua jenis destruksi yang dikenal yaitu destruksi basah dan destruksi kering.

II.7.1 Metode Destruksi Basah

Salah satu metode untuk ekstraksi logam adalah dengan cara destruksi basah. Destruksi basah adalah pemanasan sampel (organic atau biologis) dengan adanya pengoksidasi kuat seperti asam-asam mineral baik tunggal maupun campuran. Artinya, jika dalam sampel dimasukkan zat pengoksidasi, lalu dipanaskan pada temperatur yang cukup tinggi dan jika pemanasan dilakukan secara kantinu pada waktu yang cukup lama, maka sampel akan teroksidasi sempurna sehingga meninggalkan berbagai elemen-elemen pada larutan asam dalam bentuk senyawa anorganik yang sesuai untuk dianalisis (Anderson, 1987). Asam-asam yang merupakan pengoksidasi bahan mineral atau matriks sampel yang umumnya digunakan dalam destruksi basah adalah HCI, HNO_3, H_2SO_4, $HCIO_4$, H_2O_2, HF, dan H_3PO_4 (Master dan Sturgeon, 2003). Penggunakan asam-asam mineral sangat menguntungkan karena kelebihan asam mudah dihilangkan, misalnya dengan penguapan, selain itu juga dapat dibuat berbagai variasi campuran asam-asam tersebut. Aqua regia atau air raja yaitu campuran asam klorida pekat atau nitrat pekat dengan perbandingan volume 3:1. Aqua regia dapat melarutkan hampir semua logam termasuk logam-logam mulia, seperti Au, Pt, Pd, dan lain-lain yang bersifat *refractory* (Trisunaryanti dkk, 2002).

II.7.2 Metode Destruksi Kering

Destruksi kering merupakan yang paling umum digunakan dengan cara membakar habis bagian organic dan meninggalkan residu anorganik sebagai abu untuk analisis lebih lanjut. Pada destruksi kering suhu pengabuan harus diperhatikan karena banyak elemen abu yang dapat menguap pada suhu tinggi, selain itu suhu pengabuan juga dapat menyebabkan dekomposisi senyawa tertentu. Oleh karena itu suhu pengabuan untuk setiap bahan berbeda-beda bergantung komponen yang ada dalam bahan tersebut.pengabuan kering dapat di terapkan pada hampir semua analisa mineral, kecuali merkuri dan arsen. Cara ini lebih membutuhkan sedikit ketelitian sehingga mampu menganalisa bahan lebih banyak dari pada pengabuan basa. Namun pada destruksi kering sering terjadi kehilangan unsur-unsur mikro tertentu karena suhu pemanas yang tinggi, dapat juga terjadi reaksi antara unsur dengan wadah.

Sampel yang telah didestruksi, baik dekstruksi basah maupun kering dianalisis kandungan logamnya. Metode yang digunakan untuk penentuan logam-logam tersebut yaitu metode spektorfotometri UV-Vis. Metode ini digunakan secara luas untuk penentuan kadar unsur logam dalam jumlah kecil atau *trace level.*Faktor yang harus diperhatikan dalam hal meggunakan metode dekstruksi terhadap sanpel antara lain: sifat matriks dan konstituen yang terkandung didalamnya, jenis logam yang akan dianalisis dan metode yang akan digunakan untuk penentuan kadarnya.

Menurut Sumardi (1981), metode destruksi basah lebih baik dari pada cara kering karena tidak banyak bahan yang hilang dengan suhu pengabuan yang sangat tinggi. Destruksi dengan cara basah biasanya dilakukan untuk memperbaiki cara kering yang biasanya memerlukan waktu yang lama. Sifat dan karakteristik asam pendustruksi yang sering digunakan anatara lain:

a) Asam sulfat pekat sering ditambahkan ke dalam sampel untuk mempercepat terjadinya oksidasi. Asam sulfat pekat merupakan bahan pengoksidasi yang kuat. meskipun demikian waktu yang diperlukan untuk mendustruksi masih cukup lama.

b) Campuran asam sulfat pekat dengan kalium sulfat pekat dapat dipergunakan untuk mempercepat dekomposisi sampel. Kalium sulfat pekat akan menaikan titik didih asan sulfat pekat sehingga dapat mempertinggi suhu destruksi sehingga proses destruksi lebih cepat.

c) Campuran asam sulfat pekat dan asam nitrat pekat banyak digunakan untuk mempercepat proses destruksi. Kedua asama ini merupakan oksidator yang kuat. dengan penambahan oksidator ini akan menurunkan suhu destruksi sampel yaitu pada suhu 350^0C, dengan demikian komponen yang dapat menguap atau terdekomposisi pada suhu tinggi dapat dipertahankan dalam abu yang berarti penentuan kadar abu lebih baik.

d) Asam perklorat pekat dapat digunakan untuk bahan yang sulit mengalami oksidasi, karena perklorat pekat merupakan oksidator yang sangat kuat. kelemahan dari perklorat pekat adalah sifat mudah meledak *(explosive)* sehingga cukup berbahaya, dalam penggunaan harus sangat hati-hati.

e) Agua regia yaitu campuran asam klorida dan asam nitrat pekat dengan perbandingan volume 3:1 mampu melarutkan logam-logam mulia seperti emas dan platina yang tidak larut daam HCI pekat dicampur dengan 1 volume HNO_3 pekat :

$$HCI_{(aq)} + HNO_{3(aq)} \rightarrow CI_{2(g)} + NOCI_{(g)} + 2H_2O_{(I)}$$

Gas klor (CI_2) dan gas nitrosil klorida (NOCI) inilah yang mengubah logam menjadi senyawa logam klorida dan selanjutnya diubah menjadi kompleks anion yang stabil selanjutnya bereaksi lebih lanjut dengan CI^-.

II.8 Spektrofotometer UV-VIS

penelitian tentang nikel (II) dengan 2,2- bipiridin menggunakan spektrofotometer UV-Vis menyatakan bahwa Spektrum sinar tampak mempunyai panjang gelombang 400 nm (ungu) – 750 nm (merah), sedangkan spektrum ultraviolet 100 nm sampai 400 nm (Christianti, 2012). Hubungan antara warna dan panjang gelombang terlihat pada tabel II.1 yang disertai warna komplementer yang merupakan kombinasi dua warna bila digabungkan dapat menghasilkan spektrum cahaya tampak.

Tabel. II.1 spektrum cahaya tampak dan warna komplementer

Panjang gelombang (nm)	Warna	Warna komplementer
380-435	violet	Kuning-hijau
435-480	biru	kuning
480-490	Hijau- biru	orange
490-500	Biru-hijau	merah
500-560	hijau	ungu
560-580	Kuning-hijau	violet
580-595	kuning	biru
595-610	orange	Hijau-biru
610-750	merah	Biru-hijau

Menurut Rohman (2007), hal-hal yang harus diperhatikan dalam analisis spektrofotometri UV-Vis adalah:

a) Pembentukan molekul yang dapat menyerap sinar UV-Vis

Hal ini perlu dilakukan jika senyawa yang dianalisis tidak menyerap pada daerah tersebut. Cara yang digunakan adalah dengan merubah menjadi senyawa lain atau direaksikan dengan pereaksi tertentu.

b) Waktu operasional (*operating time*)

Cara ini biasa digunakan untuk pengukuran hasil reaksi atau pembentukan warna. Tujuannya adalah untuk mengetahui waktu pengukuran yang stabil. Waktu operasional ditentukan dengan mengukur hubungan antara waktu pengukuran dengan absorbansi larutan.

c) Pemilihan panjang gelombang

Panjang gelombang yang digunakan untuk analisis kuantitatif adalah panjang gelombang yang mempunyai absorbansi maksimal. Untuk memilih panjang gelombang yang maksimal, dilakukan dengan membuat kurva hubungan antara absorbansi dengan panjang gelombang dari suatu larutan baku pada konsentrasi tertentu.

d) Pembuatan kurva baku

Kurva baku merupakan hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi. Bila hukum Lambert-Beer terpenuhi maka kurva baku berupa garis lurus.

e) Pembacaan absorbansi sampel atau cuplikan

Absorban yang terbaca pada spektrofotometer hendaknya antara 0,2 sampai 0,8 atau 15% sampai 70% jika dibaca sebagai transmitans.

Anjuran ini berdasarkan anggapan bahwa kesalahan dalam pembacaan T adalah 0,005 atau 0,5% (kesalahan fotometrik).

II.8.1 Prinsip Dasar Spektrofotometer UV-VIS

Spektrofotometer didasarkan pada penyerapan energi radiasi yang mempunyai intensitas mula-mula (Io) bila dilewatkan melalui larutan penyerap maka sebagian dari energi radiasi tersebut diserap (Ia), sebagian diteruskan (It) dan dipantulkan (Ir).

$$Io = Ia + It + Ir$$

Serapan radiasi (Ia) tergantung pada ketebalan larutan penyerap dan konsentrasi darilarutan penyerap tersebut, radiasi yang dipantulkan (Jr) dapat dilakukan karena pengukuran intensitas dilakukan dengan larutan pembanding dalam kuvet yang sama. Untuk menentukan unsur secara spektrofotometri dapat digunakan hukum Lambert-Beer

$$A = -\log\frac{It}{Io} = a.c.f$$

Dengan:

A = absorbansi

Io = Intensitas mula-mula

It = Intensitas yang diteruskan

a = absorbsivitas

c = konsentrasi larutan

t = ketebalan larutan penyerap

Hukum Lambert-Beer membuat hubungan kurva absorbansi lawan konsentrasi yang sampai pada konsentrasi tertentu akan memberikan garis lurus dengan sudut kemiringan atau sensivitas **a.t**. Besarnya satuan **a** bergantung pada satuan konsentrasi larutan yang digunakan. Jika **c** digunakan adalah g/l maka **a** disebut absorbsivitas, tetapi jika **c** dinyatakan dalam mol maka **a** disebut absorbsivitas molar (Nurwijayadi dkk, 1996).