

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Mineral Sulfida

Mineral sulfida dijumpai tersebar di alam dalam kadar kecil sampai besar. Mineral sulfida terbentuk dari hasil persenyawaan sulfur (belerang) dengan unsur tertentu, seperti besi, perak, tembaga, seng, nikel, krom, mangan dan sebagainya. Mineral sulfida dapat terbentuk sebagai hasil aktifitas hidrotermal maupun sebagai hasil proses sedimentasi. Aktifitas hidrotermal menghasilkan batuan teralterasi dan termineralisasi mengandung mineral dalam beberapa jenis dengan asosiasi tertentu, tergantung pada tipe mineralisasi dan alterasinya. Menurut Sukandarrumidi (2007) yang dimaksud dengan alterasi adalah perubahan baik secara fisika, kimia ataupun mineralogi sebagai akibat dari pengaruh cairan hidrotermal pada batuan. Perubahan yang terjadi dapat berupa rekristalisasi, penambahan mineral baru, larutnya mineral yang telah ada, penyusunan kembali komponen kimiawinya atau perubahan sifat fisik seperti permeabilitas, porositas batuan. Kandungan mineral pada tubuh endapan hasil aktifitas hidrotermal dapat beberapa persen saja atau berupa endapan masif, yaitu hampir seluruhnya terdiri dari mineral (Suprpto, 2006).

Sulfida merupakan mineral yang sangat penting dalam industri dan merupakan bijih utama dari tembaga, seng, timbal, air raksa, bismut, kobal, arsen, antimony, nikel, dan logam bukan-besi yang lainnya. Mineral sulfida ini juga termasuk mineral pembentuk bijih (ores). Oleh karena itu, mineral-mineral sulfida memiliki nilai ekonomis yang cukup tinggi, khususnya karena unsur utamanya umumnya adalah logam. Pada industri logam, mineral sulfida tersebut akan diproses untuk memisahkan unsur logam dari sulfurnya. Mineral sulfida yang terkenal adalah *pyrite* (FeS_3), *Chalcocite* (Cu_2S), *Galena* (PbS), *sphalerite* (ZnS) dan *proustite* (Ag_3AsS_3) dan termasuk juga di dalamnya *selenides*, *tellurides*, *arsenides*, *antimonides*, *bismuthinides* dan juga *sulfosalt* (Sukandarrumidi, 2007).

Nadut dan Pote (2017) telah melakukan karakterisasi dan analisis komposisi kimia bijih sulfida asal Kabupaten Sumba Timur. Sampel tersebut

dianalisis menggunakan XRF (*X-ray Fluorescence*) untuk menentukan jenis serta konsentrasi unsur-unsur yang terkandung di dalam sampel mineral sulfida tersebut. Hasil analisis komposisi kimia sampel tanah tersebut ditampilkan dalam Tabel II.1.

Tabel II.1 Kandungan kimia sampel mineral sulfida asal Kabupaten Sumba Timur

Unsur	Jumlah (% berat)
Si	36,6
S	1,2
K	5,0
Ca	27,8
Ti	1,98
V	0,13
Cr	0,09
Mn	0,77
Fe	19,3
Ni	2,99
Cu	0,43
Zn	0,1
Mo	2,8
Ba	0,2
Eu	0,2
Re	0,3

Sumber: Nadut dan Pote, 2017



Gambar II.1 Batuan mineral sulfida asal Kab. Sumba Timur (*Sumber: Data primer*)

II.2 Tinjauan Umum Tentang Krom dan Besi

II.2.1 Krom

Krom disebut pula sebagai khromium, berasal dari kata Yunani *khrom* yang berarti warna. Krom merupakan unsur logam transisi golongan VIB, periode 4, blok d dalam tabel periodik yang memiliki lambang Cr dengan nomor atom 24 dengan konfigurasi elektron $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ dan massa atom 51,9961 g/mol. Logam krom bersifat keras, memiliki daya tahan tinggi terhadap zat-zat kimia dan memiliki kilat tinggi sehingga dipakai sebagai pelapis pada besi. Tingkat oksidasi utama bagi krom adalah +2, +3 dan +6, yang paling stabil adalah +3.

Krom adalah salah satu dari 21 unsur paling banyak yang ditemukan di kerak bumi dengan konsentrasi rata-rata 100 ppm. Senyawa kromium terdapat di dalam lingkungan, karena erosi dari batuan yang mengandung kromium dan disebarkan melalui gunung berapi (Anggit, 2013).

Secara garis besar penggunaan kromit adalah untuk pembuatan *refractories* (bahan tahan api) untuk melapisi tungku suhu tinggi, dalam industri kimia untuk penyamakan kulit, zat pewarna, pelapis logam dengan *electro plating* dan sebagai logam *alloy*.

II.2.2 Persenyawaan Krom dalam Mineral

Hingga saat ini hanya terdapat dua mineral yang dianggap sebagai bijih krom yang cukup potensial yaitu mineral khromit (FeCr_2O_4) dengan kadar 68% oksida krom, dan mineral krokoit (PbCrO_4) yang mengandung 31% oksida krom (Sukandarrumidi, 2007). Dari dua jenis mineral krom tersebut, mineral kromit merupakan yang paling banyak ditambang. Asosiasi yang umum dari mineral kromit adalah serpentin, talk, garnier, zaratit dan korundum. Sebagian besar endapan kromit berasal dari pemisahan magma yang menghasilkan batuan beku ultrabasa dan sebagian kecil sebagai hasil dari proses konsentrasi residual yang berasal dari hasil pelapukan batuan yang sejenis.

II.2.3 Besi

Besi merupakan unsur logam transisi golongan VIIIB, periode 4, blok d dalam tabel periodik yang memiliki lambang Fe dengan nomor atom 26 dengan

konfigurasi elektron $[Ar] 3d^6 4s^2$ dan massa atom 55,847 g/mol. Besi yang murni memiliki warna putih keperakan, sangat kuat dan mudah dibentuk. Besi dapat melebur pada suhu $1535^{\circ}C$. Bijih besi yang utama adalah *hematite* Fe_2O_3 , *magnetite* Fe_3O_4 , *limonite* $FeO(OH)$ dan *siderite* $FeCO_3$. Besi yang dijual di pasaran jarang ada yang murni dan biasanya mengandung sedikit karbit, silikat, fosfit, sulfat dan grafit. Campuran ini mempunyai peran penting dalam kekuatan besi. Tingkat oksidasi yang paling umum bagi besi adalah +2 (ferro) dan +3 (ferri). Umumnya besi cenderung untuk membentuk senyawa dalam bentuk ferri dari pada dalam bentuk ferro dan membentuk kompleks yang stabil dengan senyawa-senyawa tertentu.

II.2.4 Persenyawaan Besi dalam Mineral

Besi adalah logam kedua dan unsur keempat terbanyak di kerak bumi sebesar 6,2% dalam persen massa. Karena kelimpahan besi yang cukup besar sehingga pengolahannya relatif mudah dan murah. Besi mempunyai sifat-sifat yang menguntungkan dan mudah dimodifikasi. Besi sangat banyak dimanfaatkan karena kemudahannya dalam perolehan atau proses penambangan bijihnya dan dapat ditemukan di banyak tempat (Dianawati dan Sugiarto, 2013).

Tabel II.2 Mineral bijih besi yang penting

Nama Mineral	Senyawa Kimia	Kadar besi (%)
Magnetik	Fe_3O_4	72,4
Hematit	Fe_2O_3	70,0
Limonit	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	59-63
Siderit	Fe_2CO_3	48,2

Sumber: Sukandarrumidi, 2007

II.3 Pengaruh Ion Pengganggu

Ion pengganggu merupakan ion asing yang menyebabkan kesalahan. Ion pengganggu sangat mempengaruhi analisis kuantitatif. Keberadaan unsur-unsur lain bersama dengan analit di dalam sampel dapat menyebabkan absorbansi dari analit yang ditentukan menjadi lebih besar atau lebih kecil daripada absorbansi yang seharusnya (Prasetya, 2001). Adanya ion logam $Fe(III)$ akan bereaksi dengan pengompleks membentuk kompleks seluruhnya sehingga logam $Cr(III)$ tidak membentuk kompleks. Untuk itu antara $Fe(III)$ dan $Cr(III)$ berkompetisi

untuk bereaksi dengan pengompleks. Pengaruh logam pengganggu dapat diatasi dengan ekstraksi pelarut menggunakan reagen pengompleks seperti ditizon, oksin (8-hidroksikuinolin), natrium dietil ditiokarbamat (DDC) dan pelarut-pelarut organik yang biasa digunakan adalah karbon tetraklorida, kloroform, etil asetat dan metil isobutil keton (Pudjaatmaka, 2014).

Penelitian yang dilakukan oleh Sufyani dan Sukesu (2005) menyatakan bahwa penambahan ion Al^{3+} dan Fe^{3+} dapat mengganggu pengukuran absorbansi Zn mulai konsentrasi masing-masing 10 ppm dan 2 ppm dengan Alizarin Red S.

Abriyani (2011) menyatakan bahwa optimasi adsorpsi krom (VI) dengan ampas daun teh (*Camellia sinensis* L.) menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis optimum pada pH 4. Adanya ion logam Ni (II) dapat berpengaruh dalam proses adsorpsi ion logam Cr (VI) oleh ampas daun teh karena mengurangi konsentrasi ion logam Cr (VI) yang terserap.

Penelitian yang dilakukan Dinararum dan Sugiarto (2013) menyatakan bahwa analisa besi menggunakan pengompleks 1,10-fenantrolin dan pereduksi natrium tiosulfat pada pH 4,5 secara spektrofotometri UV-tampak membentuk kompleks berwarna merah jingga. Analisa ini dapat diganggu oleh adanya ion krom (III) ditandai dengan penurunan absorbansi dengan konsentrasi ion krom (III) mulai mengganggu analisa besi adalah 0,08 ppm.

Nosita dan Sugiarto (2014) juga telah melaporkan bahwa ion $Ca(II)$ dalam analisis besi dengan kondisi pH 4,5 menggunakan pengompleks 1,10-fenantrolin secara spektrofotometri UV-Vis mulai mengganggu pada konsentrasi 0,075 ppm.

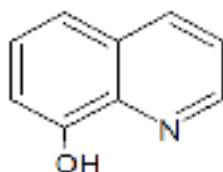
Penelitian yang dilakukan oleh Sari dan Sugiarto (2015) menyatakan bahwa ion $Mg(II)$ dalam analisa besi (II) dengan pengompleks *O*-fenantrolin menggunakan spektrofotometri UV-Vis mulai mengganggu pada konsentrasi sebesar 0,04 ppm.

II.4 Pengompleks Oksin

Senyawa oksin (8-Hidroksikuinolin) merupakan pengompleks yang dapat digunakan sebagai reagen dalam ekstraksi pelarut untuk berbagai macam ion logam yang selektivitasnya dapat ditingkatkan dengan memilih daerah pH yang

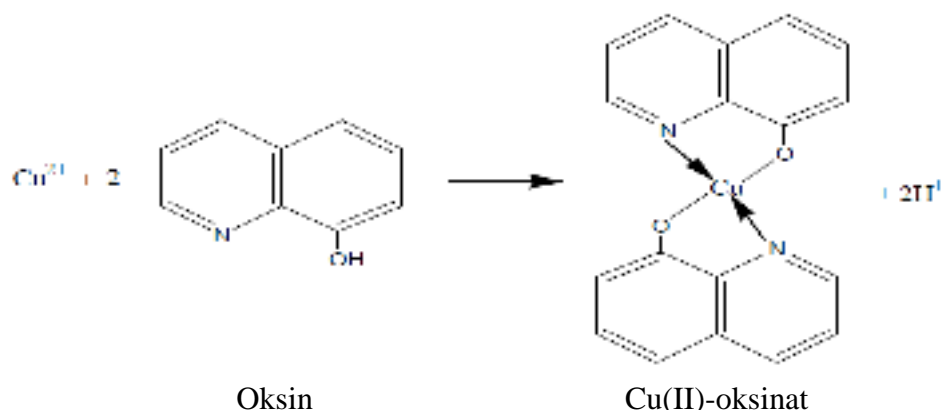
sesuai. Hal ini dikarenakan kedua jenis atom donor yaitu N dan O dalam oksin dapat digunakan untuk berikatan dengan logam. Oksin mempunyai berat molekul 145,16 g/mol, berupa serbuk putih, tidak larut dalam air tetapi mudah larut dalam pelarut organik dan asam seperti asam asetat. Senyawa ini larut dalam pelarut organik, mempunyai titik leleh 74-76°C serta titik didih sekitar 267°C Oksin dapat bereaksi dengan ion logam membentuk molekul yang larut dalam kloroform atau karbon tetraklorida (Soendoro dkk, 1981).

Oksin adalah senyawa yang mengandung gugus hidroksil dan atom nitrogen sehingga mempunyai sifat amfoter, yaitu oksin dalam suasana asam bersifat sebagai basa dan dalam suasana basa bersifat sebagai asam. Zat ini terekstraksi lengkap dari larutan air oleh kloroform pada $\text{pH} < 5$ dan $\text{pH} > 9$. Kegunaan reagensia yang peka ini telah diperluas dengan memakai zat-zat penopeng (sianida, EDTA, sitrat, tartat, dan sebagainya) dengan pengendalian pH (Pudjaatmaka, 2014).



Gambar II.2 Struktur oksin (*Sumber*: Pudjaatmaka, 2014)

Pada dasarnya, apabila logam bereaksi dengan pengompleks oksin akan membentuk kompleks logam-oksinat. Kompleks ini terbentuk melalui penggantian atom hidrogen pada gugus hidroksil oleh logam dan ikatan koordinasi atom nitrogen dengan pengompleks tersebut membentuk senyawa cincin khelat yang tidak bermuatan. Sebagai contoh reaksi pembentukan kompleks Cu(II)-oksinat yang terjadi ditunjukkan pada gambar berikut:

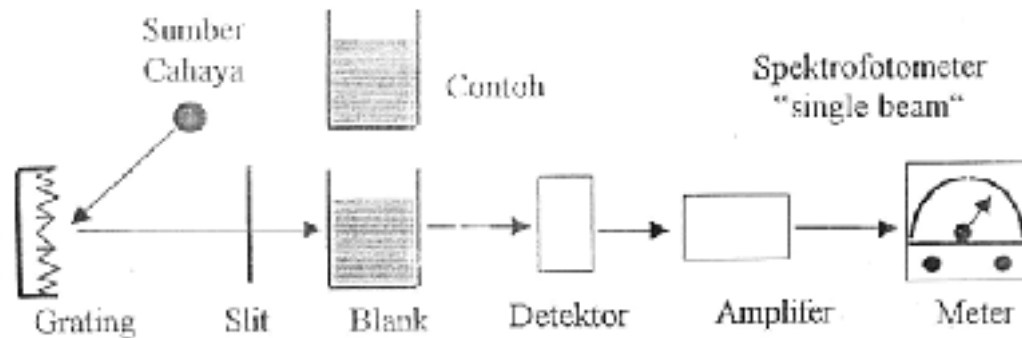


Gambar II.3 Reaksi pembentukan kompleks Cu(II)-oksinat (*Sumber*: Soendordkk, 1981)

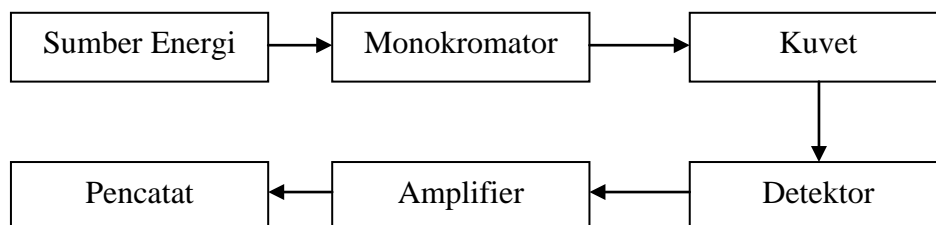
II.5 Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometri merupakan salah satu metode analisis instrumental yang berdasarkan pada pengukuran serapan sinar monokromatis oleh suatu larutan berwarna pada panjang gelombang yang spesifik. Pengukuran absorbansi atau transmitansi dalam spektrofotometri UV-Vis digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif spesies kimia.

Spektrofotometer adalah alat yang digunakan untuk mengukur besarnya transmitansi/absorbansi suatu sampel sebagai fungsi dari panjang gelombang. Spektrofotometer ada yang menggunakan berkas rangkap (*double beam*) dan sistem berkas tunggal (*single beam*). Spektrofotometer menghasilkan sinar dari spektrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau yang diabsorpsi. Jadi spektrofotometer digunakan untuk mengukur energi secara relatif jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan atau diemisikan sebagai fungsi dari panjang gelombang (Saptorahardjo, 2014).



Gambar II.4 Spektrofotometer UV-Vis (*Sumber*: Hasanah, 2006)



Gambar II.5 Prinsip Kerja Spektrofotometri UV-Vis (*Sumber*: Saptorahardjo, 2014)

Cahaya yang berasal dari lampu deuterium maupun wolfram diteruskan melalui lensa menuju ke manokromator pada spektrofotometer dan filter cahaya pada fotometer. Monokromator kemudian mengubah cahaya polikromatis menjadi cahaya monokromatis (tunggal). Bercak-bercak cahaya dengan panjang tertentu kemudian akan dilewatkan pada sampel yang mengandung suatu zat dalam konsentrasi tertentu. Oleh karena itu terdapat cahaya yang diserap (diabsorpsi), adapula yang dilewatkan. Cahaya yang dilewatkan kemudian diterima oleh detector. Detektor kemudian akan menghitung cahaya yang diterima kemudian diserap oleh sampel.

1. Sumber Energi

Sumber energi yang digunakan berasal dari sumber radiasi. Sumber radiasi yang sesuai untuk mengukur serapan harus menghasilkan spektrum yang kontinu dengan intensitas yang sama pada keseluruhan range panjang gelombang.

2. Monokromator

Suatu monokromator yang terdiri dari celah (slit) merupakan bagian yang penting dalam menentukan unjuk kerja (*performance*) karakteristik dan

kualitasnya dan grating yang menjatuhkan sinar polikromatis untuk menghasilkan dispersi radiasi UV dan tampak.

3. Kuvet

Suatu wadah untuk sampel yaitu sel untuk menaruh cairan ke dalam berkas cahaya spektrofotometri.

4. Detektor

Suatu detektor, yang berupa *transduser* yang mengubah energi cahaya menjadi suatu isyarat listrik.

5. Amplifier

Suatu pengganda (amplifier) berfungsi sebagai penguat sinyal listrik yang dihasilkan oleh detektor.

6. Recorder (Pencatat)

Suatu sistem baca (recorder) untuk menampilkan bentuk sinyal listrik menjadi tampilan yang dapat dibaca.

Secara kualitatif absorpsi cahaya dapat diperoleh dengan pertimbangan absorpsi cahaya pada daerah tampak. Kita “melihat” obyek dengan pertolongan cahaya yang diteruskan atau dipantulkan. Apabila cahaya polikromatis (cahaya putih) yang berisi seluruh spektrum panjang gelombang melewati medium tertentu, akan menyerap panjang gelombang lain, sehingga medium itu akan tampak berwarna. Oleh karena hanya panjang gelombang yang diteruskan yang sampai ke mata maka panjang gelombang inilah yang menentukan warna medium. Warna ini disebut warna komplementer terhadap warna yang diabsorpsi.

Tabel II.3 Warna dan warna komplementer

Panjang gelombang (nm)	Warna	Warna komplementer
400-435	Violet (ungu)	Hijau kekuningan
435-480	Biru	Kuning
480-490	Biru kehijauan	Jingga
490-500	Hijau kebiruan	Merah
500-560	Hijau	Ungu kemerahan
560-580	Hijau kekuningan	Ungu
580-595	Kuning	Biru
595-610	Jingga	Biru kehijauan
610-680	Merah	Hijau kebiruan
680-700	Ungu kemerahan	Hijau

Sumber: Sastrohamidjojo, 2001

Ada beberapa syarat yang harus diperhatikan agar hukum Lambert-Beer berlaku, antara lain:

1. Syarat Konsentrasi

Konsentrasi larutan harus rendah yaitu larutan dibuat encer (di bawah 0,01 M). Pada konsentrasi tinggi jarak rata-rata di antara zat-zat pengabsorpsi menjadi kecil sehingga masing-masing zat mempengaruhi distribusi muatan tetangga. Interaksi ini dapat mengubah kemampuan untuk mengabsorpsi cahaya pada panjang gelombang yang diberikan.

2. Syarat Kimia

Zat pengabsorpsi tidak boleh terdisosiasi atau bereaksi dengan pelarut yang menghasilkan suatu produk pengabsorpsi spektrum yang berbeda dari zat yang dianalisis.

3. Syarat Cahaya

Hukum Beer hanya berlaku untuk cahaya yang benar-benar monokromatik (mempunyai satu macam panjang gelombang).

4. Syarat Kejernihan

Kekeruhan yang disebabkan oleh partikel-partikel koloid dapat menyebabkan penyimpangan hukum Beer, karena sebagian cahaya akan dihamburkan partikel-partikel koloid, akibatnya kekuatan cahaya yang diabsorpsi berkurang dari yang seharusnya.