

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Pasir dan Klasifikasinya

Pasir merupakan komoditas penting untuk bahan bangunan dan industri tambang. Kandungan mineral pada pasir umumnya merujuk pada logam berat seperti biji besi dan timah. Kandungan mineral pada pasir biasanya ditemukan di daerah aluvial, seperti aliran sungai atau laut yang terhubung dengan sumber vulkanik. Pasir dapat diklasifikasikan secara fisik ataupun kandungan mineral penyusunnya. Klasifikasi berdasarkan sifat fisik pasir dapat dibedakan berdasarkan bentuk, ukuran, warna dan densitas pasir. Klasifikasi juga dapat dilakukan dengan melihat perbedaan dari material kimiawi penyusun pasir (Saniah dkk., 2014). Beberapa penelitian tentang pasir, Fajria dan Suharno (2013) menyatakan bahwa nilai pH pada proses pelindian mempengaruhi jumlah % *recovery* titanium dari pasir ilmenit 120 menjadi pigmen TiO_2 . Pada pH 3% *recovery* yang dihasilkan sebesar 50,82%, pH 7 25,82% dan pH 9 21,39%. Ermawati dkk., (2011) menyatakan bahwa pasir mineral daerah Pandeglang, Jawa Barat mengandung TiO_2 dan Fe_2O_3 , dilakukan proses leaching water untuk meningkatkan kandungan TiO_2 dan menurunkan kandungan Fe_2O_3 dengan suhu 750 °C. Setiawati dkk., (2013) dalam penelitiannya menyatakan bahwa pasir besi yang dari daerah Sukabumi, Jawa Barat mengandung Ti yang senyawa utama berupa ilmenit (FeTiO_3) dan dilakukan proses roasting NaHCO_3 terhadap pasir besi dengan komposisi 8:9 pada temperature 1000 °C dengan waktu 1 jam dapat merusak struktur fasa ilmenit menjadi FeO dan TiO_2 .

II.2 Keberadaan Logam Titanium

II.2.1 Logam Titanium

Titanium merupakan salah satu unsur logam transisi golongan IV dengan nomor atom 24, bervalensi 2, 3, dan 4. Unsur ini merupakan logam yang ringan, kuat, berbentuk padat yang berwarna putih dan tahan terhadap korosi air laut (Basri, 2005). Titanium adalah unsur terbanyak ke sembilan (0,63%) di kerak

bumi dan terdistribusi secara luas. Di alam titanium tidak terdapat dalam bentuk bebas melainkan dalam bentuk mineral. Sumber titanium terdapat dibanyak mineral dengan unsur utama adalah Rutile (TiO_2) dan Ilmenite (FeTiO_3) dalam bentuk titanium dioksida (Goenhartho dan Sjafel, 2005). Titanium adalah golongan bahan galian vital. Bahan galian vital merupakan bahan galian yang dapat menjamin hajat hidup orang banyak seperti besi, mangan, molibdenum, khromium, wolfram, vanadium, titanium dan lain-lain (Sukandarrumidi, 1999).

Tabel II.1 Sifat Unsur Titanium

Karakteristik	$_{22}\text{Ti}$
Kelimpahan / ppm (dalam kerak bumi)	4400
Densitas / g cm^{-3}	4,49
Titik leleh / $^{\circ}\text{C}$	1167
Titik didih / $^{\circ}\text{C}$	3285
Jari-jari atomik / pm	147
Jari-jari ionik / pm	60,5 ; 67 ; 86
Potensial reduksi : E^0 / V	-0,86
Konfigurasi elektronik	$[\text{}_{18}\text{Ar}] 3\text{d}^2 4\text{s}^2$
Elektronegativitas	1,5

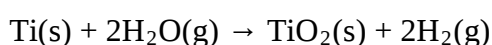
Sumber: Sugiyarto dan Suyanti, 2010

Titanium murni dapat larut dalam larutan asam pekat, misalnya pada larutan asam sulfat, tetapi tidak larut dalam air. Logam titanium sangat rapuh pada suhu rendah, tetapi dapat ditempa dan dibentuk ketika sedikit dipanaskan. Titanium dapat terbakar di udara pada suhu 610°C dan membentuk titanium dioksida, serta terbakar dalam nitrogen pada suhu 800°C dan membentuk titanium nitrida. Titanium juga dapat membentuk beberapa senyawa garam seperti titanium tetraklorida (TiCl_4), titanium triklorida (TiCl_3), titanium diklorida (TiCl_2). Di alam titanium tidak ditemukan dalam keadaan bebas tetapi dalam senyawa-senyawa pada mineral-mineral seperti *menachanite*, *ilmenite* (FeTiO_3), *rutile* (TiO_2) dan *sphene* ($\text{CaO} \cdot x\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) (Sunardi, 2006).

II.2.2 Persenyawaan Titanium dengan Senyawa Lain

Reaksi dengan Air

Titanium akan bereaksi dengan air membentuk Titanium dioksida dan hydrogen.



Reaksi dengan Asam

Logam Titanium tidak bereaksi dengan asam mineral pada temperatur normal tetapi dengan asam hidrofliorik yang panas membentuk kompleks anion $[\text{TiF}_6]_3^-$.

Reaksi dengan Basa

Titanium tidak bereaksi dengan alkali pada temperatur normal, tetapi pada keadaan panas.

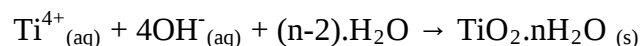
Titanium oksida

Mineral rutil, TiO_2 paling banyak dijumpai tetapi tidak terlalu murni untuk digunakan. Proses pemurniannya melibatkan perubahan rutil menjadi kloridanya seperti halnya pada preparasi logamnya, kemudian dioksida dengan dioksigen pada temperatur sekitar 1200°C untuk mendapatkan titanium (IV) oksida murni menurut persamaan reaksi:



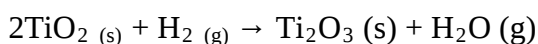
Gas diklorin yang dihasilkan dapat dipakai ulang untuk mengubah bijih rutil menjadi kloridanya.

Titanium(IV) oksida terhidrat dapat diperoleh sebagai endapan putih dari reaksi Ti^{4+} dengan basa, menurut persamaan reaksi:



Endapan putih ini larut kembali dalam basa alkali pekat membentuk berbagai titanat terhidrat dengan formula seperti $\text{M}_2\text{TiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = logam alkali).

Reduksi TiO_2 dengan H_2 pada temperature tinggi menghasilkan titanium (III) oksida, Ti_2O_3 yang berwarna violet menurut persamaan reaksi:



II.3 Ekstraksi Logam

Ekstraksi adalah salah satu proses pemisahan atau pemurnian suatu senyawa dari campurannya dengan bantuan pelarut. Ekstraksi pelarut merupakan salah satu metode pemisahan yang baik dan populer. Keunggulan metode ini disebabkan ekstraksi pelarut mudah dilakukan, peralatan yang sederhana, waktu pemisahan cepat dan dapat dikerjakan baik pada skala mikro maupun makro

(Marison dan Freisher, 1996). Metode ekstraksi pelarut dapat digunakan untuk keperluan preparasi, pemurnian (pengkayaan), pemisahan maupun untuk analisis pada semua skala kerja (Khopkar, 1990).

Penelitian Rifki dan Djarot (2013) menyatakan bahwa analisis besi menggunakan pengompleks 1,10-fenantrolin muncul puncak maksimum pada panjang gelombang 507 nm dengan puncak serapan sebesar 0,215. Kompleks besi dengan 1,10-fenantrolin yang di beri penambahan Al^{3+} dengan variasi konsentrasi 0,121 ppm sampai 0,125 ppm menunjukkan penurunan absorbansi dan pada konsentrasi 0,122 ppm% *recovery* yang diperoleh sebesar 90,74%.

Penelitian Dinararum dan Sugiarto (2013) menyatakan bahwa analisa besi menggunakan pengompleks 1,10-fenantrolin dan pereduksi natrium tiosulfat pada pH 4,5 secara spektrofotometer UV-tampak membentuk kompleks berwarna merah jingga yang dapat menyerap sinar pada panjang gelombang maksimum 507 nm. Analisa ini dapat diganggu oleh adanya ion Krom(III) ditandai dengan menurunnya absorbansi. Konsentrasi ion Krom(III) mulai mengganggu analisa besi adalah 0,08 ppm dengan persen (%) *recovery* sebesar 94,34%.

II.4 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, etector peroksida, dan sebagainya. Pada dasarnya ada dua jenis destruksi yang dikenal yaitu destruksi basah dan destruksi kering.

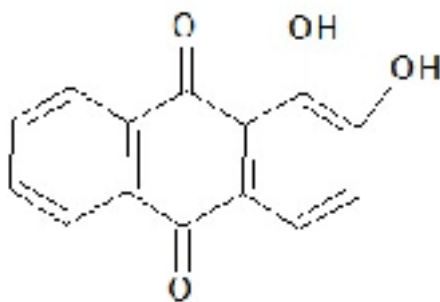
II.4.1 Metode Destruksi Basah

Salah satu metode untuk ekstraksi logam adalah dengan cara destruksi basah. Destruksi basah adalah perombakan sampel dengan asam-asam kuat baik tunggal maupun campuran, kemudian dioksidasi dengan menggunakan zat oksidator. Asam-asam yang merupakan pengoksidasi bahan mineral atau matriks

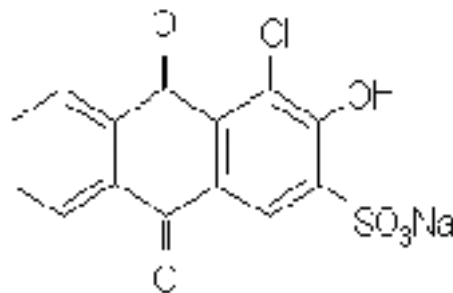
sampel yang umumnya digunakan dalam destruksi basah adalah HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, H₂O₂, HF, dan H₃PO₄. Penggunaan asam-asam mineral sangat menguntungkan karena kelebihan asam mudah dihilangkan, misalnya dengan penguapan, selain itu juga dapat dibuat berbagai variasi campuran asam-asam tersebut. Aqua regia atau air raja yaitu campuran asam klorida pekat dan asam nitrat pekat dengan perbandingan volume 3:1. Aquaregia dapat melarutkan semua logam termasuk logam-logam mulia, seperti Au, Pt, Pd dan lain-lain yang bersifat *refractory* (Trisunaryanti dkk., 2002). Kesempurnaan destruksi ditandai dengan diperolehnya larutan jernih pada larutan destruksi, yang menunjukkan bahwa semua konstituen yang ada telah larut sempurna atau perombakan senyawa-senyawa organik telah berjalan dengan baik.

II.5 Alizarin dan Pengompleks Alizarin Red S

Alizarin (1,2-dihydroxyanthraquinone) adalah senyawa organik dengan rumus kimia C₁₄H₈O₇ yang telah digunakan sepanjang sejarah sebagai pewarna merah yang menonjol terutama sebagai pewarna kain tekstil. Alizarin kemudian dikembangkan menjadi beberapa diantaranya Alizarin Red S. ARS (sodium 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonate) merupakan turunan anthraquinone dengan rumus kimia C₁₄H₇NaO₇S yang telah digunakan secara luas pada kimia analitik terutama sebagai agen pengkhelat yang kuat dan kromofor. ARS dipelajari untuk pemisahan dan prakonsentrasi Al, Cu, Pb, Cd, Zn, dan Ni. Struktur Alizarin Red S adalah sebagai berikut:



Gambar II.1 Struktur Alizarin



Gambar: II.2 Struktur Alizarin Red S

ARS merupakan salah satu ligan pengompleks yang dapat bereaksi dengan ion logam. Suatu ligan dapat berupa atom, molekul atau ion-ion sederhana yang dalam senyawa kompleks bertindak sebagai donor pasangan elektron bebas. Dalam hal ini ligan bertindak sebagai basa Lewis dan logam yang dikomplekskan dengan ligan itu bertindak sebagai asam Lewis. Pada analisis logam menggunakan pengompleks seperti ARS dalam pemisahan, pengompleks tersebut dapat bereaksi dengan logam lain membentuk kompleks logam-ARS. Secara umum kation-kation keras (asam keras) membentuk kompleks paling stabil dengan ligan keras (basa keras), sedangkan kation-kation lunak (asam lunak) membentuk kompleks paling stabil dengan basa lunak (Hasria dkk., 2015).

ARS secara umum digunakan dalam bentuk kompleks sebagai pencelup mordant untuk katun, wool, dan sutra. Ion-ion logam membantu kemudahan molekul pencelup masuk dalam fiber tekstil sehingga meningkatkan kecepatan pencucian. Kemampuan alizarin untuk menangkap ion digunakan pada banyak aplikasi, seperti : analisis tanah, tanaman, air alam, sintesis matriks resin penukar ion, dan reaksi katalisis.

II.6 Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometri UV-Vis merupakan gabungan antara spektrofotometri UV dan Visible yang menggunakan dua buah sumber cahaya berbeda, sumber cahaya UV dan sumber cahaya visible. Prinsip dari spektrofotometri UV-Vis adalah penyerapan sinar tampak untuk ultra violet dengan suatu molekul dapat menyebabkan terjadinya eksitasi molekul dari tingkat energi dasar ke energi yang paling tinggi. Spektrofotometer UV-Vis dapat digunakan untuk mengukur serapan cahaya pada daerah sinar ultraviolet (UV) mempunyai panjang gelombang antara 200-400 nm, dan sinar tampak (visible) mempunyai panjang gelombang 400-750 nm.

Tabel II.2 Spektrum cahaya tampak dan warna-warna komplementer

Panjang gelombang (nm)	Warna	Warna komplementer
400-435	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

Sumber: (Day dan Underwood, 2002)

Pengukuran spektrofotometri menggunakan alat spektrofotometer yang melibatkan energi elektronik yang cukup besar pada molekul yang dianalisis, sehingga spektrofotometer UV-Vis lebih banyak dipakai untuk analisis kuantitatif dibandingkan kualitatif. Konsentrasi analit di dalam larutan bisa ditentukan dengan mengukur absorbansi pada panjang gelombang tertentu dengan menggunakan hukum Lambert-Bert (Rohman, 2007).

Hukum Lamber-Bert menyatakan hubungan linearitas antara absorbansi dengan konsentrasi larutan analit dan berbanding terbalik dengan transmittan.

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

1. 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.

2. 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.

3. 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.

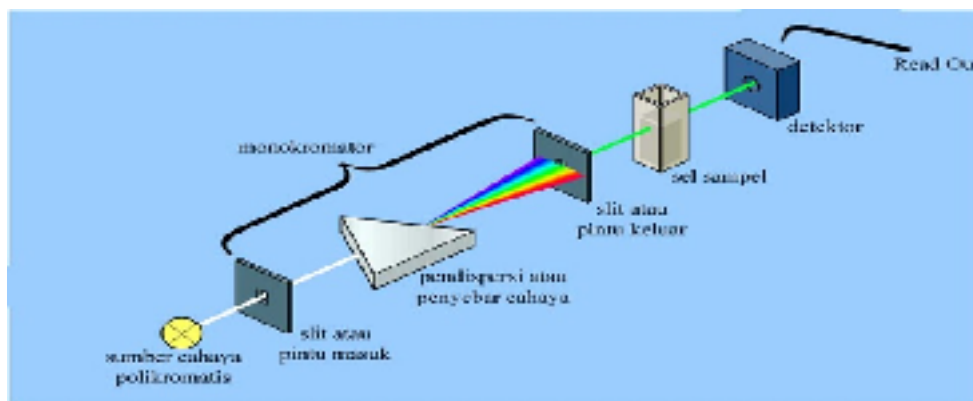
4. Pembuatan kurva baku

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

5. Pembacaan absorbansi sampel atau cuplikan

Absorbansi yang terbaca pada spektrofotometer hendaknya antara 0,2 sampai 0,8 atau 15% sampai 70% jika dibaca sebagai transmittan. Anjuran ini berdasarkan anggapan bahwa kesalahan dalam pembacaan T adalah 0,005 atau 0,5% (kesalahan fotometrik).

Secara sederhana instrumen spektrofotometer terdiri dari:



Gambar: II.3 Instrumen Spektrofotometer UV-Vis

Fungsi masing-masing bagian:

1. Sumber cahaya berfungsi sebagai sumber sinar polikromatis dengan berbagai macam rentang panjang gelombang. Sumber cahaya yang biasa digunakan pada spektrofotometer adalah lampu wolfram yang menghasilkan sinar dengan panjang gelombang dibawah 375 nm atau lampu deuterium (D2) yang memiliki panjang gelombang dibawah 375 nm. Sinar yang dipancarkan dipusatkan pada sebuah cermin datar yang kemudian dipantulkan dan diteruskan melalui monokromator. Monokromator berfungsi untuk mengubah cahaya polikromatik menjadi cahaya monokromatik sesuai dengan panjang gelombang yang dipakai pada saat pengukuran.

2. Sel sampel berfungsi sebagai tempat meletakkan sampel. Kuvet merupakan tempat contoh atau wadah sampel, syarat-syarat yang terpenting pada kuvet adalah:
 - a. Tidak berwarna atau transparan sehingga dapat mentransmisikan semua cahaya.
 - b. Tahan terhadap bahan-bahan kimia.
 - c. Mempunyai ketebalan permukaan yang sama.
3. Detektor berfungsi menangkap cahaya yang diteruskan dari sampel dan mengubahnya menjadi arus listrik. Detektor yang biasa digunakan adalah *phototube*.
4. Read out berfungsi menangkap besarnya isyarat listrik yang berasal dari detector.

Mekanisme Kerja Spektrofotometer

Prinsip kerja spektrofotometer secara umum yaitu cahaya yang dipancarkan dari sumber cahaya masuk ke monokromator dan didispersikan oleh suatu prisma menjadi cahaya monokromatis. Cahaya yang telah menjadi monokromatis ditransmisikan ke kuvet, dan di dalam kuvet sebagian cahaya diadsorpsi, dipantulkan dan ditransmisikan. Cahaya yang ditransmisikan akan melalui detektor yang kemudian akan diubah menjadi sinyal listrik yang tercatat oleh etector dan akan diterjemahkan oleh rekorder.

Kelebihan dan Kekurangan Spektrofotometer

Spektrofotometer merupakan metode untuk menentukan kadar logam pada sampel 1 dengan pengerjaannya cepat, selektif dan sangat spesifik untuk unsur yang akan ditentukan. Spektrofotometer biasa digunakan untuk penetapan ± 72 parameter dibandingkan spektrofotometer serapan atom yang digunakan untuk penetapan ± 70 parameter (Harmita 2006). Metode spektrofotometri memiliki kekurangan diantaranya ada beberapa unsur yang tidak dapat dideteksi kadarnya karena gangguannya lebih banyak bila dibandingkan dengan cara spektrofotometri serapan atom.