

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia merupakan negara yang kaya akan sumber daya alamnya. Salah satu sumber daya alam yang melimpah adalah pasir silika atau yang sering disebut sebagai pasir kuarsa. Hasil produksi pasir silika tiga tahun terakhir di Indonesia yang dicatat oleh Badan Pusat Statistik (2022) yaitu pada tahun 2018 sebanyak 1.603.909 m³, tahun 2019 sebanyak 2.187.939 m³, dan tahun 2020 sebanyak 1.875.610 m³. Endapan pasir silika, menurut data yang tersedia, tersebar hampir di seluruh Indonesia, diantaranya di Sumatera, Bangka Belitung, Jawa, Madura, Kalimantan, dan Irian Jaya. Di Pulau Jawa, salah satu wilayah yang memiliki potensi yang besar dalam menghasilkan pasir silika adalah Kabupaten Lamongan, Jawa Timur.

Pasir silika atau pasir kuarsa ini memiliki kandungan unsur terbesar yaitu SiO₂ (55,30 – 99,87%), Al₂O₃ (0,01 – 18,00%), Fe₂O₃ (0,01 – 9,14%), dan K₂O (0,01 – 17,00%) (Mulyani, 2013). Adanya pengotor besi trivalen (feri) yang muncul sebagai pengotor terbanyak, meskipun dengan jumlah yang sedikit, akan membentuk penyerapan nonspesifik karena dapat terikat secara struktural dalam kisi kristal dan dapat memiliki efek negatif pada karakteristik fisik dan kimianya (Li *et al.*, 2021). Sehingga dalam pemanfaatannya, silika alam perlu dimurnikan terlebih dahulu. Misalnya pada industri farmasi, silika murni yang dibuat dengan peleburan basa menggunakan natrium karbonat dapat menghasilkan larutan natrium silikat yang akan membentuk silika gel yang digunakan untuk *Solid Phase Extraction*. *Solid Phase Extraction* (SPE) merupakan metode ekstraksi fase padat untuk analisis, pemisahan, purifikasi sampel, dan analisis toksikologi seperti darah, serum, cairan dan makanan (Rahmatia, 2016; Telepchak *et al.*, 2004). Selain itu, silika gel juga dapat digunakan sebagai adsorben seperti *desiccant* dengan kandungan logam besi (Fe) dibawah 10 ppm agar dapat menghasilkan adsorben dengan kemampuan adsorpsi yang baik (Mariana *et al.*, 2019). Kegunaan lain yaitu sebagai fase diam kromatografi. Penggunaan silika gel pada kromatografi ini apabila mengandung logam dengan jumlah yang tinggi dapat menyebabkan *tailing* pada kromatogram

karena senyawa khelat dapat mengikat langsung ke ion logam pada permukaan silika, menyebabkan bentuk puncak yang buruk yang mempengaruhi resolusi dan merusak sensitivitas analisis (Brocks and Hope, 2014; SiliCycle, 2022). Secara umum, pasir silika di pasaran dikatakan memiliki kemurnian yang tinggi apabila kandungan pengotor $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 15$ ppm (Vatalis *et al.*, 2015).

Pemurnian silika dapat dilakukan dengan metode yang berbeda, diantaranya metode kimia, fisika, dan biologi. Untuk saat ini, teknik pemisahan secara fisika seperti *flotation* (pengapungan), *mechanical scrubbing* (penggosokan mekanis), atau pemisahan magnetik dan pemisahan secara biologi, seperti pelarutan unsur logam dalam pasir silika oleh metabolit *Aspergillus niger* (*bioleaching*) umumnya kurang efektif, sehingga banyak industri yang melakukan pemurnian silika dengan metode kimia dengan efisiensi yang tinggi. Metode kimia seperti *leaching* asam adalah metode yang merujuk pada ekstraksi padat-cair dengan prinsip pelarutan analit, dimana dalam hal ini bertujuan untuk melarutkan senyawa logam yang terikat pada permukaan ataupun yang terpisah sebagai butiran mineral lain dalam larutan asam (Anas Boussaa *et al.*, 2017; Castro and Capote, 2007; Suratman and Handayani, 2014). Metode ini menguntungkan dikarenakan unsur-unsur pengotor seperti senyawa logam dapat larut dalam asam sedangkan silika tidak dapat larut dalam asam (SiO_2). Senyawa asam yang digunakan pada metode ini yaitu asam organik maupun anorganik. Asam organik yaitu misalnya asam oksalat, asam sitrat, asam asetat, atau asam glukonat. Sedangkan untuk asam anorganik yaitu misalnya asam klorida, asam nitrat, asam fosfat, asam sulfat, atau asam perklorat (Du *et al.*, 2011).

Asam yang sering digunakan untuk memurnikan silika alam salah satunya adalah asam klorida yang termasuk dalam asam kuat yang memiliki nilai K_a $1,3 \times 10^6$ (University of Washington, 2022). Semakin tinggi nilai K_a pada asam maka akan semakin banyak ion H^+ yang dihasilkan. Hal ini menjadi salah satu alasan asam klorida digunakan untuk memurnikan pasir silika. Pada penelitian yang dilakukan Nur Firdaus *et al.*, (2015), didapatkan kandungan silika terbanyak yaitu 98,59% setelah dilakukan purifikasi menggunakan metode *leaching* dengan asam klorida pada suhu 110°C . Pada penelitian lain yang membandingkan hasil *leaching* asam pada silika alam menggunakan asam sulfat, asam klorida, asam fosfat, asam perklorat dan asam nitrilotriasetat (NTA) oleh Tuncuk and Akcil (2014) didapatkan hasil bahwa senyawa asam yang dapat menghilangkan logam besi secara efektif yaitu asam sulfat dan asam klorida. Li *et al.*, (2013) melakukan pemurnian silika

dengan asam klorida (HCl) dengan konsentrasi HCl yang digunakan 5% b/b, suhu 80°C, lama waktu leaching 9 jam, dan ukuran partikel serbuk silika 75 µm secara efisien dapat menghilangkan pengotor logam besi (Fe) dan aluminium (Al) berturut turut 86,1% dan 68,1%. Pemurnian dengan menggunakan asam-asam anorganik cukup menguntungkan meskipun terdapat keterbatasan, yaitu sifatnya yang korosif dapat merusak alat-alat yang digunakan dan kurang baik bagi lingkungan. Namun, asam-asam anorganik ini tidak merusak sampel yang akan dimurnikan (Zhang *et al.*, 2012).

Untuk mempercepat proses *leaching*, biasanya memerlukan bantuan energi. Energi ini dapat berupa pengadukan yang merupakan metode konvensional dengan kondisi yang sesuai. *Leaching* asam menggunakan bantuan pengadukan konvensional merupakan metode *pre-treatment* yang ekonomis dan sering dijadikan metode pilihan untuk memurnikan silika dari unsur logam.

Metode pengadukan konvensional perlu memperhatikan aspek-aspek lain yang dapat mempengaruhi hasil pemurnian diantaranya konsentrasi asam yang digunakan, suhu, waktu *leaching*, kecepatan pengadukan yang digunakan, dan ukuran partikel (Du *et al.*, 2011). Pada pemurnian silika dari unsur logam besi (Fe) yang dilakukan oleh Li *et al.* (2013), dua faktor yang mempengaruhi secara signifikan adalah konsentrasi asam yang digunakan, dimana pada penelitian ini digunakan asam klorida (HCl), dan ukuran partikel. Semakin kecil ukuran partikel yang digunakan, semakin efisien pemurnian silika tersebut dari adanya logam besi (Fe). Hal ini dapat disebabkan karena semakin kecil ukuran suatu partikel, semakin besar luas permukaan partikel yang kontak dengan pelarut asam yang digunakan. Selain itu, lama proses *leaching* juga mempengaruhi. Seperti pada penelitian yang dilakukan oleh Zhang *et al.*, (2009), pemurnian silika menggunakan asam klorida (HCl) 1 mol/L selama 0-8 jam dapat menurunkan kadar logam besi dalam sampel silika secara signifikan dari 2400 ppm hingga 49 ppm. Sehingga dalam hal ini, faktor yang mempengaruhi penghilangan unsur logam besi (Fe) pada silika perlu dioptimasi agar diketahui profil kadar besi oksida yang diperoleh dan ditingkatkan agar didapatkan kadar besi oksida yang lebih rendah.

Untuk mengetahui efisiensi metode dan parameter yang digunakan dalam memurnikan silika, setelah diberi perlakuan, perlu dilakukan analisis terhadap kandungan logam pada pasir silika, terutama pada unsur logam dengan persentase terbesar yaitu besi (Fe). Penentuan kadar dari beberapa senyawa yang terdapat pada

sampel sudah ditetapkan pada metode standar tertentu. Metode standar adalah metode yang diterbitkan oleh suatu organisasi atau yang sudah tertera di kompendial yang telah divalidasi berdasarkan studi kolaboratif dan disesuaikan dengan tujuan yang tertera pada ruang lingkup metode. Sebelum dilakukan analisis kadar, perlu dilakukan verifikasi metode standar untuk memenuhi spesifikasi kinerja metode pengujian (National Association of Testing Authorities, 2012). Verifikasi metode meliputi linieritas, akurasi, presisi, batas deteksi, dan batas kuantitasi.

Salah satu metode standar yang digunakan pada penentuan kadar besi (Fe) pada pasir kuarsa atau pasir silika adalah SNI 13-6668-2002. Standar ini dapat digunakan untuk menentukan kadar SiO_2 total, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , dan TiO_2 pada sampel pasir kuarsa atau silika, yang meliputi acuan normatif, prinsip, pengambilan dan preparasi sampel serta cara uji untuk menentukan kadar SiO_2 total, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , dan TiO_2 pada sampel pasir silika atau kuarsa.

Analisis kadar dari senyawa logam besi (Fe) yang terkandung dalam pasir silika atau pasir kuarsa setelah dimurnikan dapat dilakukan menggunakan berbagai instrumen, diantaranya menggunakan *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES), *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrophotometer* (ICP-MS), titrasi, Spektrofotometri UV-Vis, dan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) (Ali and Shokrani, 2014; Hu *et al.*, 2003; Kodom *et al.*, 2012). Dalam penggunaannya, ICP-OES dan ICP-MS menggunakan plasma sehingga energi lebih besar untuk emisi atom, namun penggunaan dan perawatan alat ini lebih mahal sehingga tidak banyak laboratorium yang memiliki alat ini (Ravipati *et al.*, 2021). Sedangkan untuk titrasi, keterbatasan dalam menganalisis kadar besi dengan jumlah yang sedikit karena memiliki batas deteksi yang tinggi yaitu dengan konsentrasi diatas 10% sehingga kadar yang didapatkan pada analisis menggunakan titrasi bisa lebih tinggi dari alat lain (Zhou *et al.*, 2020). Untuk Spektrofotometri UV-Vis memiliki keterbatasan dalam menganalisis kadar besi (Fe^{3+}) yaitu tidak dapat dilakukan secara langsung dikarenakan harus direduksi dan diberi perlakuan dengan reaksi warna untuk membentuk kompleks (Thermoscientific, 2020).

Berdasarkan metode standar, instrumen yang digunakan untuk menetapkan kadar besi (Fe) dalam pasir silika atau kuarsa adalah Spektrofotometri Serapan Atom (SSA). Penggunaan dari Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) dalam menganalisis kadar logam memiliki berbagai keuntungan yaitu harganya yang terjangkau, pelaksanaannya sederhana dan interferensinya minimal. Adanya sumber

sinar Hollow Cathode Lamp (HCL) membuat analisisnya spesifik pada masing-masing unsur. Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) dapat digunakan untuk menganalisis secara kuantitatif unsur-unsur logam dalam jumlah sekelumit (*trace*) dan sangat kelumit (*ultratrace*) dengan metode analisis yang memberikan kadar total unsur logam dalam sampel (Gandjar and Rohman, 2015). Prinsip dari penggunaan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) adalah penyerapan energi sinar oleh atom-atom netral pada panjang gelombang yang spesifik. Penyerapan sinar oleh atom pada panjang gelombang tertentu tergantung pada karakteristik setiap unsurnya (Gandjar and Rohman, 2015)

Penelitian ini dibuat untuk mempelajari efesiensi dari asam klorida (HCl) dalam menghilangkan logam (Fe) pada pasir silika yang telah disebutkan menggunakan metode *leaching* asam dengan teknik pengadukan konvensional. Hasil dari pemurnian dapat dilihat dari analisis kadar logam menggunakan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) dengan mengoptimasi faktor yang mempengaruhi pemurnian, yaitu lama waktu *leaching* dan konsentrasi dari asam yang digunakan dan kemudian dibandingkan dengan sampel sebelum dimurnikan. Diharapkan metode *leaching* dengan asam klorida ini dapat mengurangi pengotor logam besi secara bermakna pada sampel pasir silika Desa Sukobendu, Kecamatan Mantup, Kabupaten Lamongan, Jawa Timur.

1.2 Rumusan Masalah

1. Apakah terdapat perbedaan bermakna antara kadar senyawa besi oksida (Fe_2O_3) sebelum dan sesudah pemurnian menggunakan metode *leaching* asam klorida (HCl)?
2. Berapakah kadar senyawa besi oksida (Fe_2O_3) sesudah dimurnikan dengan metode *leaching* asam asam klorida (HCl)?
3. Apakah peningkatan waktu *leaching* dari 3 jam, 5 jam, dan 8 jam dan semakin tinggi konsentrasi asam klorida (HCl) dari 1N, 2N, dan 4N akan semakin menurunkan kadar Fe_2O_3 dalam sampel pasir silika yang digunakan?

1.3 Tujuan Penelitian

1. Mengetahui perbedaan kadar senyawa besi oksida (Fe_2O_3) yang merupakan pengotor terbanyak pada pasir silika sebelum dan sesudah dimurnikan menggunakan metode *leaching* asam klorida (HCl).

2. Mengetahui kadar senyawa besi oksida (Fe_2O_3) pada pasir silika sesudah dimurnikan dengan metode *leaching* asam klorida (HCl).
3. Mengetahui pengaruh perbedaan lama waktu *leaching* dari 3 jam, 5jam, dan 8 jam dan konsentrasi asam klorida (HCl) dari 1N, 2N dan 4N pada penurunan kadar Fe_2O_3 dalam sampel pasir silika yang digunakan.

1.4 Manfaat Penelitian

1. Penelitian ini dapat digunakan sebagai salah satu referensi untuk memurnikan silika alam, terutama dalam menghilangkan pengotor logam besi (Fe) dengan metode *leaching* asam klorida (HCl).
2. Dapat meningkatkan kualitas pasir silika yang merupakan salah satu sumber daya alam yang melimpah di Indonesia sehingga dapat dimanfaatkan untuk kedepannya apabila dibutuhkan silika dengan kemurnian yang tinggi.