

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Merkuri (Hg)

2.1.1 Sifat Merkuri

Merkuri atau air raksa mempunyai nama kimia *hydrargyrum* yang disimbolkan dengan Hg. Merkuri memiliki nomor atom 80 dengan berat atom 200,59 gram/mol. Pada tabel periodik, merkuri terletak pada golongan IIB, periode keenam dengan konfigurasi elektron $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^2$. Merkuri merupakan salah satu logam yang berbentuk cair pada temperatur kamar (25 °C), memiliki berat jenis 13,53 g/mL, titik beku -38,8 °C dan titik didih 356,73 °C. Merkuri bersifat mudah menguap, mudah bercampur dengan logam lain membentuk *alloy* (logam campuran), dan merupakan konduktor yang baik. Merkuri memiliki kelarutan dalam air 0,28 mmol/L pada 25°C. Logam ini tidak larut dalam alkohol, eter, asam hidroklorat, hidrogen iodida maupun hidrogen bromida tetapi larut dalam asam nitrat, asam sulfat panas dan lemak [41-43].

2.1.2 Keberadaan Merkuri

Kebanyakan merkuri yang ditemukan di alam terdapat dalam bentuk gabungan dengan elemen lainnya. Sebagian besar merkuri diproduksi dengan cara pembakaran merkuri sulfida (HgS) di udara, membentuk gas merkuri yang kemudian akan dikondensasi. Reaksi pembakaran merkuri dari merkuri sulfida adalah sebagai berikut [5, 17]:



Keberadaan merkuri di alam secara ilmiah berada dalam beberapa bentuk, antara lain [18]:

1. Merkuri elemental

Merkuri elemental merupakan logam dengan warna putih, berkilau, pada suhu kamar berbentuk cair dan mudah menguap. Merkuri jenis ini sering digunakan sebagai bahan pembuatan termometer, amalgam gigi, pemurnian emas, serta digunakan untuk produksi gas klorin serta kuastik soda. Merkuri elemental juga digunakan untuk pembuatan baterai, dan saklar listrik.

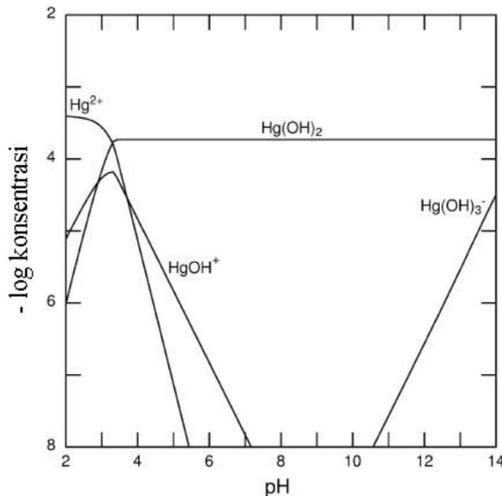
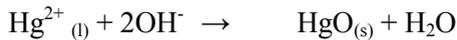
2. Senyawa merkuri anorganik

Senyawa merkuri anorganik terbentuk ketika merkuri bergabung dengan elemen lain seperti klorin (Cl_2), sulfur atau oksigen. Senyawa ini bisa disebut sebagai garam merkuri. Senyawa merkuri anorganik biasanya berbentuk serbuk atau Kristal kecuali merkuri sulfida (HgS) yang berwarna merah dan akan berubah warna menjadi hitam bila terkena sinar matahari. Senyawa merkuri ini bisa digunakan sebagai dasinfektan, pestisida, bahan cat, antiseptik, baterai kering, dan sebagai fungisida dalam pengawetan kayu.

3. Senyawa merkuri organik

Senyawa merkuri organik terbentuk ketika merkuri berikatan dengan karbon atau organomerkuri. Merkuri di lingkungan ditemukan dalam jumlah kecil tetapi sangat membahayakan bagi manusia dan hewan. Sebelum diketahui efek negatifnya, merkuri organik digunakan sebagai sabun dan krim pemutih kulit.

Merkuri (II) stabil dalam kondisi asam. Asam yang dapat digunakan untuk menstabilkan merkuri (II) adalah asam nitrat [19]. Merkuri (II) dari senyawa HgCl_2 larut dan tetap stabil pada pH 6, namun akan mengendap membentuk HgO pada pH yang lebih tinggi. Reaksinya adalah sebagai berikut [20]:



Gambar 2.1 Spesi ion Hg(II) pada berbagai pH di dalam air [22]

Dari **Gambar 2.1** dapat dilihat bahwa spesi Hg(II) terdapat dalam bentuk Hg^{2+} , HgOH^+ , $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Untuk meningkatkan efektivitas reaksi antara Hg^{2+} dengan iodida, maka reaksi harus dilakukan pada pH maksimum. Spesi Hg^{2+} terbentuk maksimal pada pH 2 dan akan terus menurun sampai dengan pH 5,5 [22]

2.1.3 Toksisitas Merkuri

Seluruh bentuk merkuri baik organik maupun anorganik bersifat toksik terhadap makhluk hidup. Uap logam merkuri atau Hg^0 sangat berbahaya. Hal ini karena sebagai uap, merkuri mudah menyebar di udara sehingga dapat terhirup melalui sistem pernafasan. Masuknya Hg^0 ke dalam tubuh manusia dapat menghambat aktivitas enzim, sehingga akan mengganggu proses metabolisme. Dampak lain yang ditimbulkan akibat masuknya uap merkuri ke dalam tubuh adalah insomnia, kepala pusing, mudah lupa, depresi dan terjadinya gejala tremor pada orang dewasa. Apabila keracunan berlanjut, tremor dapat merambat pada lidah yang menyebabkan susah bicara, berjalan terlihat kaku, dan hilangnya keseimbangan [25].

Dalam bentuk anorganik, merkuri dapat masuk ke dalam tubuh melalui pori-pori kulit. Ion Hg(II) di dalam tubuh dapat terikat kuat pada gugus sulfidril pada protein, albumin, enzim dan hemoglobin. Jika ion Hg(II) terakumulasi di dalam tubuh dapat mengakibatkan timbulnya penyakit proteinuria [26]. Merkuri organik dalam bentuk metil maupun alkil yang masuk ke dalam tubuh manusia secara terus-menerus dapat menyebabkan kerusakan permanen pada otak, hati, dan ginjal [25]. Metil maupun etil merkuri merupakan racun yang dapat mengganggu susunan saraf pusat maupun saraf perifer. Kelainan pada saraf perifer dapat menyebabkan hilangnya rasa pada anggota gerak dan sekitar mulut, serta dapat menyebabkan berkurangnya jarak pandang dan pendengaran [29].

2.1.4 Merkuri dalam Limbah PETI

Air limbah atau air kotor atau air bekas adalah air yang tidak bersih dan mengandung berbagai zat yang bersifat membahayakan kehidupan manusia dan atau hewan, dan lazimnya muncul karena hasil perbuatan manusia [30]. Salah satu usaha yang air limbahnya mengandung merkuri (Hg) adalah Pertambangan Emas Tanpa Izin

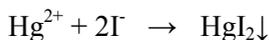
(PETI). Penambangan emas di Nusa Tenggara Barat khususnya di Pulau Lombok semakin diminati oleh masyarakatnya. Mereka umumnya menyewa lahan milik warga dan membangun penambangan emas sendiri tanpa ijin dari pemerintah. Lokasi penambangan emas ini umumnya ditengah lahan yang biasanya digunakan untuk bercocok tanam dan menggembalakan ternak. Dalam prosesnya, emas dari hasil penambangan ditambahkan logam merkuri untuk mendapatkan emas yang lebih murni. Hal ini menyebabkan limbah merkuri bertambah setiap saat [27].

Berdasarkan data yang diperoleh dari Balai Lingkungan Hidup Propinsi Nusa Tenggara Barat tahun 2013 tercatat tambang emas tradisional yang dilakukan tanpa ijin, di pulau Lombok sebanyak 257 titik pengolahan dengan mesin dan 861 titik pengolahan dengan silinder. Semakin maraknya Pertambangan Emas Tanpa Ijin tidak diimbangi dengan kesadaran akan limbah berbahaya yang dihasilkan. Kebanyakan para penambang tradisional masih belum menerapkan pengolahan limbah yang layak. Sisa hasil pengolahan emas dibuang dalam sebuah kubangan besar yang menyerupai kolam (bak penampung). Limbah cair dari proses pertambangan emas kebanyakan dialirkan langsung ke selokan, parit, kolam atau sungai. Akibatnya dapat terjadi pencemaran areal persawahan, penggembalaan ternak, pakan dan air minum serta penduduk lokal sekitar tempat pemrosesan karena kerusakan lingkungan oleh limbah bahan berbahaya tersebut [27, 20].

Dilaporkan bahwa rata-rata kadar merkuri pada area tailing amalgasi pertambangan emas tradisional di Lombok Barat berturut-turut sebesar 3000 mg.kg^{-1} [30]. Sedangkan menurut Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No 202 tahun 2004 tentang baku mutu air limbah bagi usaha dan atau kegiatan pertambangan bijih emas dan atau tembaga menjelaskan bahwa baku mutu lingkungan kadar Hg maksimal adalah $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ [27].

2.1.5 Reaksi Merkuri dengan Iodida

Merkuri(II) bila direaksikan dengan iodida akan menghasilkan endapan merah HgI_2 , dengan reaksi sebagai berikut [40]:

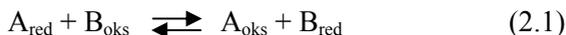


Namun jika kalium iodida ditambahkan secara berlebih, endapan merah yang terbentuk akan larut kembali karena terbentuk kompleks tetraiodomerkurat(II) yang tidak berwarna, dengan reaksi sebagai berikut [40]:



2.2 Oksidator

Oksidator merupakan zat pengoksidasi dalam suatu reaksi redoks, yang dapat dikatakan oksidator adalah zat yang mengalami reaksi reduksi dan menyebabkan zat lain mengalami reaksi oksidasi [34]. Reaksi oksidasi adalah suatu reaksi yang terjadi pada suatu ion yang kehilangan satu atau lebih elektron [33]. Secara umum reaksi redoks dapat dituliskan seperti pada reaksi 2.1 [36].



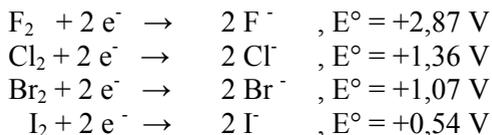
Reaksi 2.1 menunjukkan terjadinya reaksi redoks dimana A_{red} dan B_{red} merupakan spesi yang mengalami reduksi (donor elektron) sedangkan A_{oks} dan B_{oks} merupakan spesi yang mengalami oksidasi (akseptor elektron) [35]. Suatu zat akan mengalami oksidasi apabila direaksikan dengan oksidator yang lebih kuat dari zat itu sendiri. **Tabel 2.1** dibawah ini menunjukkan potensial reduksi standar larutan oksidator [33].

Tabel 2.1 Tabel Potensial Reduksi Standar E° [33]

Oksidator	Reaksi	E° (V)
NO_3^-	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,94
Ce^{4+}	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+ 1,44
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
IO_3^-	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{I}_{2(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,178
MnO_4^-	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01

Iodida termasuk dalam golongan unsur halogen, dimana dalam satu golongan dari atas ke bawah iodida merupakan unsur yang lebih mudah mengalami oksidasi dibandingkan dengan

unsur-unsur halogen lain. Hal ini didasarkan pada nilai potensial reduksi dalam satu golongan dari atas kebawah semakin kecil. Berikut merupakan nilai potensial reduksi dari golongan unsur halogen [30]:

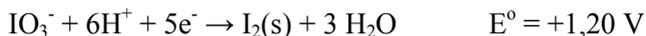


Dari data diatas dapat dilihat bahwa nilai potensial iodida terkecil dalam satu golongan sehingga mudah teroksidasi jika direaksikan dengan oksidator kuat.

Senyawaan iodida umumnya KI ditambahkan secara berlebih pada larutan oksidator sehingga iodium (I_2) yang terbentuk berikatan dengan iodida sisa menjadi kompleks I_3^- . Iodium yang terbentuk ekuivalen dengan jumlah oksidator yang akan ditentukan [39]. Keberhasilan pembentukan iodium tergantung pada oksidator yang digunakan [38].

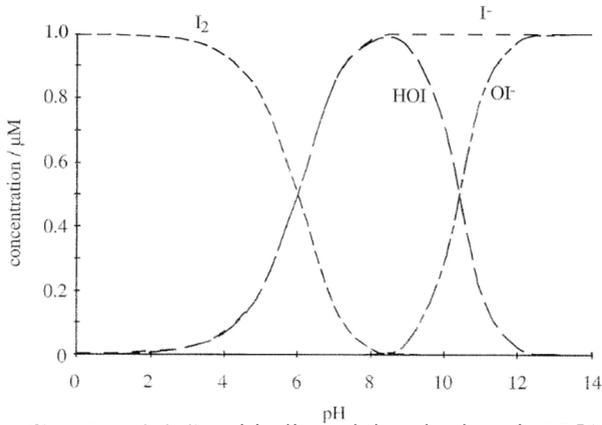
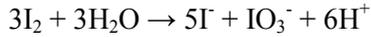
2.3 Iodat

Iodat merupakan salah satu dari beberapa oksidator yang dapat mengoksidasi iodida menjadi iodium dalam suasana asam. Pada kondisi basa kuat, iodium dapat mengalami reaksi disproporsionasi menjadi hipiodat. Iodat dapat terdekomposisi menjadi iodium melibatkan suatu reduktor dan kondisi asam. Reaksi tersebut dapat ditulis sebagai berikut [28]:



2.4 Iodium

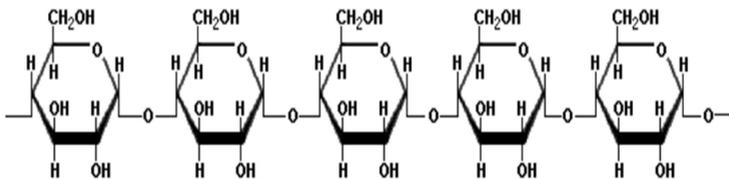
Keberadaan iodium di alam tidak ditemukan dalam keadaan bebas melainkan ditemukan dalam bentuk persenyawaan, antara lain sebagai kalium iodida dan kalium iodat. [17], Keseimbangan dari spesi iodium ditunjukkan pada Gambar 2.1 Dimana pada pH 2-5 berada dalam bentuk iodida. Reaksi pembentukan iodida dapat digambarkan dalam persamaan reaksi (2.1) [18], sedangkan distribusi spesi iodium terhadap pH ditunjukkan pada **Gambar 2.2** [19].



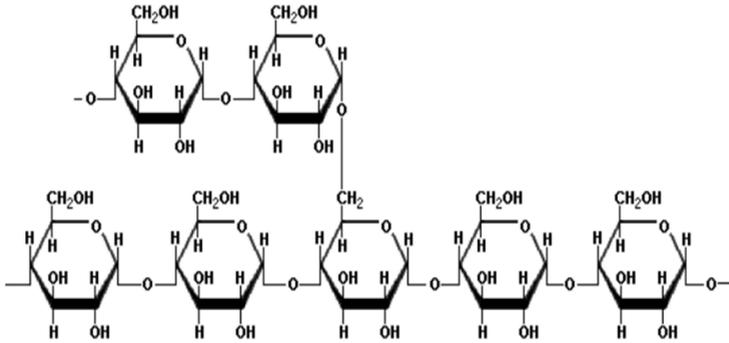
Gambar 2.2 Spesi iodium dalam berbagai pH [19]

2.5 Indikator Amilum

Indikator amilum tersusun dari senyawa amilosa dan amilopektin. Amilosa merupakan bagian dari amilum yang larut dalam air dan bila direaksikan dengan iodium akan memberikan warna biru, sedangkan amilopektin merupakan polisakarida bercabang bagian dari amilum yang terdiri atas molekul-molekul glukosa yang terikat satu sama lain melalui ikatan 1,4-glikosidik dengan percabangan melalui ikatan 1,6-glikosidik pada setiap 20-25 unit molekul glukosa. Amilopektin tidak larut dalam air dan bila direaksikan dengan iodium memberikan warna ungu hingga merah [46]. Struktur dari amilosa dan amilopektin dapat dilihat pada **Gambar 2.3** dan **Gambar 2.4** [47].



Gambar 3.3. Struktur amilosa [47]



Gambar 2.4. Struktur amilopektin [47]

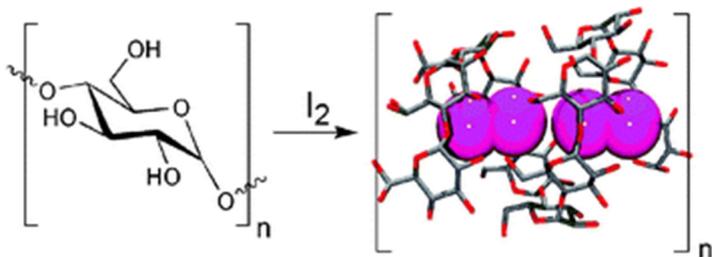
Perubahan warna menjadi warna biru tua kompleks amilum karena berikatan dengan iod. Molekul iod diikat pada permukaan beta mylase, yang merupakan suatu konstituen dari amilum. Beta mylase inilah yang membentuk adanya warna biru tua [48].

2.6 Reaksi Iodida dengan Amilum

Iodida dalam bentuk senyawa kalium iodida dapat bereaksi dengan asam sulfat pekat, reaksinya adalah sebagai beriku [20]:



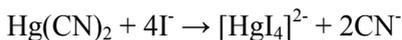
Iodida dapat membentuk kompleks berwarna jika direaksikan dengan amilum, pemilihan indikator ini tidak dipengaruhi oleh naik turunnya bilangan oksidasi atau potensial larutan, melainkan berdasarkan pembentukan kompleks dengan iodium. Reaksi antara iodium dengan amilum akan membentuk kompleks Iodium-Amilum yang berwarna biru cerah. Mekanisme pewarnaan biru ini karena terbentuknya suatu senyawa dari amilum dan atom iod [31]. Bila iodin ditambahkan pada larutan yang mengandung amilosa, maka iodin akan terperangkap dalam struktur helix sehingga terjadi perubahan warna larutan menjadi biru/ungu (tergantung panjang molekul amilosa) [46].



Gambar 2.5 Struktur 3D kompleks iodium-amilum [49]

2.7 Anion Pengganggu (CN^- , S^{2-})

Pada limbah pertambangan emas, selain Hg(II) juga sering ditemukan anion lain seperti CN^- yang dimungkinkan dapat mengganggu pengukuran karena anion sianida akan dibebaskan dengan penambahan kalium iodida berlebih, reaksinya adalah sebagai berikut [40]:



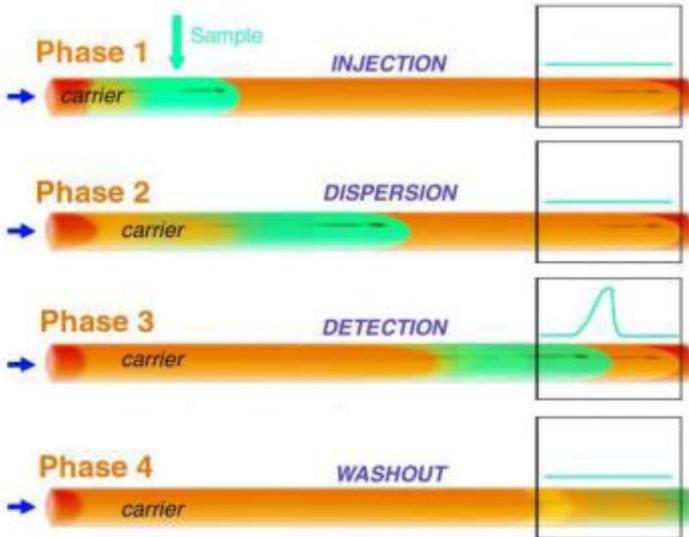
Keberadaan merkuri di alam ditemukan dalam bentuk logam dan bijih yang merupakan senyawa HgS atau yang dikenal sebagai *cinnabar* [5], Nilai tetapan kelarutan untuk HgS adalah 3×10^{-54} . Berdasarkan nilai tetapan kelarutan tersebut senyawa HgS relatif stabil dan sukar larut [40].

2.8 Flow Injection Analysis

Teknik *flow injection analysis* (FIA) pertama kali dikembangkan pada sekitar tahun 1970 sebagai teknik analisis otomatis dengan efisiensi tinggi. FIA memungkinkan analisis secara cepat, dan runtun dengan jumlah sampel tak terbatas [21]. Pada FIA, sampel diinjeksikan dari *sample loop* ke dalam sistem alir yang mengandung satu reagen atau lebih. Pada zona pencampuran sampel dan reagen akan bercampur pada *mixing coil*. Dispersi sampel pada sistem alir sendiri dikendalikan oleh ukuran sampel, laju alir, dan panjang serta diameter pipa.

Salah satu prinsip yang mendasari analisis dengan teknik injeksi alir adalah dispersi sampel pada aliran pembawa. Terdapat empat tahapan dari proses dispersi yang ditunjukkan pada **Gambar**

2.6, yaitu injeksi (*injection*), dispersi (*dispersion*), deteksi (*detection*), dan pembilasan (*washout*) [9].



Gambar 2.6: Fase yang terjadi saat sampel mulai diinjeksikan hingga proses pembilasan [9]

Dispersi sampel pada aliran pembawa akan mempengaruhi puncak spektra pada detektor. Apabila dispersi sampel terlalu kecil maka puncak yang dihasilkan akan cenderung datar. Apabila dispersi sampel sesuai maka kurva gradien konsentrasi yang dihasilkan akan memiliki puncak halus dengan sedikit kemiringan (kurva asimetrik). Sedangkan, apabila dispersi sampel terlalu besar maka akan menghasilkan kurva dengan puncak halus yang memanjang, Dispersi sampel dapat disesuaikan dengan mengatur volume sampel yang diinjeksikan. Peningkatan volume sampel yang diinjeksikan akan meningkatkan tinggi puncak sampai puncak *steady state*, tinggi puncak akan naik secara linier dengan volume sampel yang diinjeksikan. Namun apabila volume sampel yang diinjeksikan terlalu besar maka timbul kemungkinan munculnya *double peak* pada kurva deteksi. Pemilihan volume sampel yang diinjeksikan akan mempengaruhi sensitifitas, limit deteksi, linieritas, dan sistem pengenceran sampel. Respon yang dihasilkan sendiri merupakan

gabungan hasil dua proses, yaitu proses fisik dari dispersi zona sampel dan proses kimiawi dari pembentukan spesi yang dideteksi [9].

Menurut Timo [23] beberapa faktor yang mempengaruhi prinsip kerja dari FIA yaitu:

1. Volume sampel yang diinjeksikan (*sample injection*), apabila volume sampel yang diinjeksikan terlalu banyak dapat menyebabkan pencampuran yang tidak merata sehingga muncul dua puncak (*double peak*) pada detektor
2. Dispersi sampel yang terkendali (*controlled dispersion*)
3. Waktu reproduksi (*reproducible timing*), waktu ketika sampel diinjeksikan hingga sampai pada detektor harus sama.

Beberapa faktor lain yang mempengaruhi analisis menggunakan FIA adalah [23]:

1. Dispersi, FIA sangat sensitif dengan dispersi kecil dan reaksi terjadi sempurna
2. *Channel length*, semakin panjang aliran, dispersi akan semakin besar dan menyebabkan konsentrasi yang terbaca detektor rendah (tidak sensitif), namun juga bergantung pada waktu reaksi
3. *Residence time* (waktu tinggal detektor), untuk memberi waktu reaksi lebih lama namun tidak meningkatkan derajat dispersi.

Keunggulan analisis dengan metode *flow injection analysis* adalah hemat biaya operasional, ketelitian tinggi, dan tidak membutuhkan banyak waktu. Proses analisis secara on-line mampu menurunkan sampai menghilangkan kesulitan operasional. Keuntungan lain dari metode FIA adalah penggunaannya membutuhkan sampel dan reagen dalam jumlah kecil, selain itu juga cocok untuk analisis sampel dengan kadar rendah, reproduksibilitasnya besar, cepat, mudah dipelajari dan dioperasikan. Namun metode FIA juga memiliki kekurangan yaitu pencampuran antara sampel dan reagen tidak dilakukan sampai homogen sehingga memerlukan waktu reaksi yang tepat agar reaksi berjalan secara sempurna [24].

Konstruksi alat FIA untuk penentuan merkuri mengacu pada penelitian yang telah dilakukan Sulistyarti [15], dimana pada penelitian tersebut dijelaskan bahwa kondisi operasional optimum FIA untuk penentuan merkuri meliputi: volume sampel 250 μL , panjang *mixing coil* 100 cm dan kecepatan alir 0,5 mL/menit, serta

kondisi reagen optimum meliputi konsentrasi KIO_3 0,01 M, konsentrasi H_2SO_4 0,01 M, dan indikator amilum 0,1%.

2.9 Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometri merupakan suatu metode sederhana untuk menentukan zat organik dan anorganik secara kuantitatif dan kualitatif. Sedangkan instrumen yang digunakan disebut dengan spektrofotometer [36]. Spektrofotometri UV-Vis berfungsi untuk mengukur energi secara relatif jika energi tersebut ditransmisikan, diemisikan sebagai fungsi panjang gelombang pada daerah sinar tampak dan sinar ultra lembayung [37].

Prinsip kerja spektrofotometri didasarkan hukum Lambert-Beer. Konsentrasi analit yang dihasilkan dari pengukuran spektrofotometri dapat dihitung dengan menggunakan hukum Lambert-Beer yang dapat dituliskan pada persamaan 2.1 [33].

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \text{ atau } A = a \cdot b \cdot c. \quad (2.1)$$

Dimana:

A = Absorbansi

ϵ = Absorptivitas molar ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

a = Absorptivitas ($\text{gr}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)

b = Tebal kuvet (cm)

c = Konsentrasi ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Absorptivitas molar (ϵ) dan absorptivitas (a) merupakan suatu konstanta dan nilai spesifik untuk jenis zat dan panjang gelombang tertentu. Panjang gelombang yang dihasilkan berbeda-beda sesuai dengan cahaya yang diserap. Dalam spektrofotometri, larutan berwarna yang tampak oleh mata (warna komplementer) berbeda dengan warna yang diserap oleh alat dengan panjang gelombang tertentu.

Penentuan merkuri(II) berdasarkan penurunan absorbansi kompleks iodium-amilum diukur menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 618 nm yang menyerap warna hijau-biru. Panjang gelombang tersebut merupakan panjang gelombang spektrum cahaya tampak. Cahaya tampak termasuk spektrum elektromagnetik yang dapat ditangkap oleh mata manusia. Panjang gelombang cahaya tampak berada pada kisaran 380 – 750 nm.

Analisis merkuri pada dasarnya telah sering dilakukan dengan menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis. Analisis merkuri dengan spektrofotometer UV-Vis relatif murah dan dapat diukur dengan alat sederhana yang dimiliki oleh banyak laboratorium kimia. Selain itu, metode analisis dengan spektrofotometer UV-Vis memiliki sensitivitas yang tinggi. Namun dipandang kurang praktis [44].

You Loo [50] telah melakukan sebuah penelitian untuk menentukan kandungan merkuri(II) dengan mereaksikan merkuri(II) menggunakan rodhamin B dan iodida pada suasana asam. Reaksi tersebut menghasilkan kompleks $[(HgI_4)^{2-}] [(Rodhamin\ B)^+]$ berwarna violet. Kompleks yang terbentuk distabilkan dengan melakukan ekstraksi menggunakan pelarut benzen dan polivinil alkohol untuk kemudian diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Metode analisis yang telah dilakukan dapat mendeteksi merkuri antara 10-120 $\mu\text{g}/10\text{ mL}$ sampel.