

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Logam Berat Kadmium (Cd)

Logam berat adalah semua jenis logam yang mempunyai berat jenis lebih besar atau sama dengan 5 g/cm^3 . Logam berat dicirikan sebagai unsur yang merupakan konduktor yang baik, mudah ditempa, toksik, mempunyai nomor atom 22 – 92 dan terletak pada periode III dan IV dalam sistem periodik unsur kimia (Cotton dan Wilkinson, 1986). Logam berat dalam toksikologi dibagi atas dua jenis yaitu logam berat esensial yaitu logam berat yang dalam jumlah tertentu dibutuhkan oleh organisme hidup, tetapi dalam jumlah yang berlebihan menimbulkan efek racun, seperti Zn, Cu, Fe, Co, dan Mn. Logam berat non esensial, keberadaannya dalam tubuh tidak diketahui manfaatnya atau bersifat racun, seperti Hg, Cd, Pb, dan Cr (Widowati dkk, 2008).

Kadmium (Cd) bernomor atom 48, massa atom relatifnya 112,240, titik leleh 321°C dan massa jenis $8,65 \text{ g/cm}^3$. Kadmium (Cd) adalah logam putih keperakan, lunak, mengkilap, tidak larut dalam basa, tahan panas, tahan terhadap korosi dan mudah bereaksi. Pencemaran kadmium (Cd) dapat berasal dari industri pengolahan bijih logam, industri pelapisan logam, industri pestisida, pertambangan, dan proses penghilangan cat (*Paint Stripping*) (Istarani dan Pandebesie, 2014). Umumnya kadmium di lingkungan berkombinasi dengan element lain seperti oksigen (kadmium *oxide*), klorin (kadmium *chloride*), dan belerang (kadmium *sulfide*) (Yatimah, 2014). Umumnya logam Cd di dalam

persenyawaan mempunyai bilangan valensi 2+ dan sangat sedikit yang bervalensi 1+. Bila dimasukkan ke dalam larutan yang mengandung ion OH⁻, ion – ion Cd²⁺ akan terhidratasi. Hidratasi adalah proses terpecahnya suatu senyawa menjadi ion –ion yang bergerak berjauhan satu dengan lainnya dan menjadi terselubungi oleh molekul air (Suherman, 2011).

Berdasarkan KepMen LH No. 51 Tahun 2004 menetapkan baku mutu logam berat kadmium di perairan sebesar 0,001 mg/L (Mamoribo dkk, 2015). Kadmium merupakan logam berat yang bersifat karsinogen, mutagenik, dan teratogenik bagi organisme hidup. Kadmium dalam tubuh organisme memiliki waktu paruh panjang (20 – 30 tahun) dan umumnya terakumulasi di dalam ginjal dan hepar (Rumahltu dkk, 2012). Efek kadmium yaitu rusaknya ginjal dan hepar, osteoporosis, anemia, menginaktifkan aktivitas enzim, dan kanker (Apriliani, 2010).

B. Selulosa Sabut Kelapa Hijau (*Cocos nucifera* L.)

Buah kelapa mempunyai diameter 15 – 20 cm. Buah kelapa berumur 9 – 10 bulan dengan berat 3 – 4 kg dan bervolume 0,3 – 0,4 liter. Buah kelapa matang berumur 12 – 14 bulan dengan berat 2 kg. Buah kelapa terdiri dari beberapa bagian yaitu kulit luar (*exocarp*), merupakan lapisan tipis (0,14 mm) dengan permukaan licin dan memiliki warna yang bervariasi. Kulit Tengah atau sabut (*mesocarp*) , memiliki ketebalan 3 – 5 cm yang melindungi tempurung (*endocarp*). Kulit dalam atau tempurung (*Endocarp*), merupakan lapisan keras.

Hal ini dikarenakan tempurung mengandung silikat (SiO_2) yang tinggi, lignin, selulosa, metoksil dan berbagai mineral. Berat tempurung sekitar 15 – 19% dari berat buah kelapa (Saleh dkk, 2009).

Kulit luar biji yang melekat di sebelah dalam tempurung, merupakan lapisan putih tipis pada seluruh bagian dalam tempurung. Putih lembaga (*endosperm*), merupakan daging buah kelapa berwarna putih, lunak dan ketebalan sekitar 8 – 10 mm. Daging buah kelapa mengandung air 52%, minyak 34%, zat gula 1,5% dan zat abu 1%. Air kelapa atau air degan mengandung mineral 4%, gula 2% (glukosa, fruktosa, dan sukrosa), abu, dan air. Menurut Saleh dkk (2009) proporsi bagian – bagian dari buah kelapa dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Proporsi Komponen Buah Kelapa

Komposisi	Presentase (%)
Sabut	35
Tempurung	12
Endosperm (daging buah)	28
Air	25

Sabut kelapa merupakan bagian yang terbesar dari buah kelapa yang terdiri dari serat 525 gram (75% dari sabut) dan gabus 175 gram (25% dari sabut). Kompon dasar serat sabut kelapa, yaitu lignin Hemiselulosa dan selulosa. Menurut Syukur (2010), komposisi komponen sabut kelapa dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi Serat Sabut Kelapa

Parameter	Hasil Uji Komposisi (%)	Metode Uji
Kadar abu	2,02	SNI 14-1031-1989

Lanjutan Tabel 2.

Kadar lignin (Metode Klason)	31,48	SNI 14-0492-1990
Kadar sari	3,41	SNI 14-1032-1989
Kadar alfa selulosa	32,64	SNI 14-0444-1989
Kadar total selulosa	55,34	Metode internal BBPK
Kadar pentosan sebagai hemiselulosa	22,70	SNI 01-1561-1989
Kelarutan dalam NaOH 1%	20,48	SNI19-1938-1990

Lignin adalah heteropolimer yang kompleks dengan berat molekul yang tinggi. Lignin tersusun atas unit – unit fenilpropana yang berbeda yaitu *p*-kumaril, koniferil, dan sinapil alkohol yang terikat dengan ikatan eter (C-O-C) dan ikatan karbon (C-C) (Muljana, 2013). Lignin berfungsi sebagai perekat untuk mengikat antar sel dan memberi ketegaran pada sel. Lignin dalam larutan alkali akan berdifusi sehingga terjadi pelepasan gugus metoksil yang membuat lignin larut dalam alkali. Lignin dalam proses pemutihan akan mengalami oksidasi sehingga mengurangi daya ikatan serat. pada suasana asam, lignin akan mengalami kondensasi yaitu lignin terlepas dari selulosa dan mengendap (Putera, 2012).

Hemiselulosa adalah heteropolisakarida yang terdiri dari pentose (β -D-xylose, α -L-arabinose), heksosa (β -D-mannose, β -D-glucose, α -D-galactose), asam heksuronat (α -D-glucuronic, α -D-4-O-methylgalacturonic acids) dan deoksi heksosa (Muljana, 2013). Hemiselulosa memiliki rantai pendek, tidak lurus dan bercabang – cabang. Hal ini menyebabkan hemiselulosa mudah dimasuki pelarut dan bereaksi dengan larutan. Serta memiliki struktur yang

tidak teratur karena sifatnya yang hidrofibil (mudah menyerap air). Hemiselulosa juga bersifat hidrofilik (tidak larut dalam air) tapi larut dalam larutan alkali encer dan mudah dihidrolisa oleh asam. Hemiselulosa berfungsi sebagai perekat dan mempercepat pembentukan serat. Selama proses pemasakan hemiselulosa bereaksi dengan bahan pemasak dan lebih mudah larut daripada selulosa (Putera, 2012).

Selulosa adalah biopolymer linear yang tersusun dari molekul – molekul anhidro D-glukosa yang terikat dengan ikatan β -1,4 glukosidik dengan ikatan hydrogen. Adanya ikatan β -1,4 glukosidik menyebabkan selulosa memiliki struktur kristalin dan amorf. Tidak mudah larut dan tidak mudah terdegradasi secara kimia atau mekanis. Selulosa memiliki berat molekul antara 50.000-500.000 (Muljana, 2013). Ikatan ini mengakibatkan permukaan rantai selulosa seragam dan membentuk lapisan serat seperti pori.

Struktur berpori menyebabkan selulosa menyerap bahan – bahan disekelilingnya (Lestari dkk, 2012). Hal ini dikarenakan selulosa memiliki gugus karboksil dan hidroksil (-OH) yang dapat melakukan pengikatan dengan ion logam. Gugus ini berinteraksi dengan gugus -O, -N, dan -S (Suhud dkk, 2012). Selulosa banyak digunakan sebagai bahan dasar oleh industri kertas, sutera tiruan dan *biofuel* (Habibah dkk, 2013).

Menurut Sumada dkk (2011), selulosa dibagi atas tiga jenis, berdasarkan derajat polimerisasi (DP) dan kelarutan dalam senyawa NaOH 17,5% yaitu:

1. Alfa Selulosa adalah selulosa berantai panjang, tidak larut dalam larutan NaOH 17,5% atau larutan basa dengan DP (Derajat Polimerisasi) 600 – 15000. Alfa Selulosa digunakan sebagai penduga tingkat kemurnian selulosa ($\alpha > 92\%$).
2. Beta Selulosa adalah selulosa berantai pendek, larut dalam larutan 17,5% atau basa kuat dengan DP 15 – 90, dan dapat mengendap bila di netralkan
3. Gamma Selulosa adalah selulosa berantai pendek, larut dalam larutan NaOH 17,5% atau basa kuat dengan DP < 15, sebagai penyusun utama hemiselulosa.

C. Isolasi Alfa Selulosa

Isolasi alfa selulosa dalam penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahap yaitu prehidrolisis yang bertujuan untuk mempercepat penghilangan pentosan (hemiselulosa) dengan cara pemasakkan. Tahap delignifikasi bertujuan memisahkan lignin dari serat dan melarutkannya, sehingga mendapatkan selulosa dengan kadar lignin rendah (Sumada dkk, 2011). Proses delignifikasi menyebabkan terputusnya ikatan eter, yaitu α -aril eter (α -O-4) dan aril gliserol- β -aril eter (β -O-4) dalam molekul lignin (Simatupang dkk, 2012). Faktor – faktor yang mempengaruhi proses delignifikasi, menurut Widodo dkk (2013) :

1. Jenis Bahan

Hasil delignifikasi setiap bahan berbeda dan tergantung konsentrasi bahan.

Umumnya bahan – bahan yang digunakan dalam proses delignifikasi yaitu

asam phosphate (H_3PO_4), asam chloride (HCl), asam sulfat (H_2SO_4), natrium hidroksida (NaOH), natrium sulfit (Na_2SO_3), dan natrium sulfat (Na_2SO_4).

2. Waktu

Waktu delignifikasi mempengaruhi kualitas alfa selulosa. Umumnya lama delignifikasi berkisar 1 sampai 3 jam.

3. Temperatur

Umumnya suhu delignifikasi yang baik adalah 170°C , suhu disesuaikan dengan kelarutan lignin. Jika suhu diatas 180°C menyebabkan selulosa terdegradasi, karena pada suhu ini lignin telah habis terlarut (Putera, 2012).

Pada penelitian ini, proses delignifikasi dilakukan dengan dua bahan yaitu NaOH dan Na_2SO_3 . Delignifikasi dengan NaOH dikenal dengan proses soda. Reaksi yang berlangsung adalah reaksi hidrolisa lignin membentuk alkohol dan Na-lignat yang mudah larut dalam air sehingga terpisah dari selulosa. Pulp yang dihasilkan dari proses ini berwarna coklat. Keuntungan menggunakan NaOH adalah lebih cepat bereaksi dengan lignin sehingga tidak membutuhkan waktu pemasakkan yang lama, tetapi seratnya kurang kuat dibandingkan proses sulfat (Sihombing, 2008).

Delignifikasi dengan Na_2SO_3 disebut juga proses sulfonasi yang bertujuan untuk mengubah sifat hidrofilitas lignin yang tidak larut dalam air dengan memasukkan gugus sulfonat yang lebih polar dari gugus hidroksil, sehingga meningkatkan sifat hidrofilitasnya dan menjadikannya lignosulfonat (Wirtanto dan Masyithah, 2012). Natrium sulfit (Na_2SO_3) dalam pembuatan adsorben juga

bertujuan meningkatkan sisi aktif adsorben untuk mengikat logam (Nurrohmi, 2011).

Tahap *bleaching* (pemurnian) bertujuan menaikkan derajat putih yang dipengaruhi oleh jumlah kromofor dalam pulp. Kromofor adalah gugus – gugus fungsional dari lignin yang terdegradasi dan sisa – sisa lignin (Hartono dkk, 2010). Faktor – faktor yang mempengaruhi proses *bleaching* menurut Wildan (2010), yaitu:

1. Konsentrasi

Penggunaan bahan kimia berlebih tidak akan meningkatkan derajat kecerahan. Konsentrasi hidrogen peroksida yang dipakai untuk proses pemutihan antara 1%-10% b/v.

2. Waktu reaksi

Waktu reaksi yang terlalu lama akan merusak rantai selulosa dan hemiselulosa pada serat.

3. Suhu

Peningkatan suhu menyebabkan peningkatan kecepatan reaksi pemutihan. Suhu pemutihan biasanya berkisar antara 40-100°C.

4. pH

Nilai pH bergantung pada jenis penggunaan bahan pemutih. pH dengan pemutih hidrogen peroksida pada suasana basa yaitu berkisar antara pH 8-

12.

5. Rasio bahan dan zat bleaching

Semakin kecil perbandingan rasio bahan yang akan diputihkan dengan bahan pemutih akan meningkatkan reaksi pemutihan yaitu 1:8 hingga 1:2.

D. Bioadsorpsi

Adsorpsi merupakan proses perpindahan molekul dari larutan ke dalam pori – pori adsorben. Proses ini dimulai dengan terjadinya difusi eksternal yaitu fase dimana molekul – molekul logam pada larutan berpindah menuju ke permukaan luar adsorben. Molekul – molekul yang terjerap kemudian mengalami difusi pori, dimana ion logam berpindah ke bagian yang lebih dalam dari adsorben (makropori dan mikropori) (Rohani dkk, 2015). Faktor – faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi, yaitu (Syauqiah dkk, 2011):

1. Luas permukaan.

Semakin luas permukaan adsorben maka semakin banyak zat yang teradsorpsi. Luas permukaan adsorben ditentukan oleh ukuran partikel dan jumlah adsorben.

2. Jenis adsorbat.

Adsorbat dengan polarisabilitas (polar) yang tinggi dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi karena memiliki kemampuan tarik menarik terhadap molekul lain dibanding dipol (non polar). Adsorbat dengan rantai cabang lebih mudah diadsorpsi dibanding rantai lurus.

3. Struktur molekul adsorbat

Hidroksil dan amino mengurangi kemampuan penyisihan, sedangkan nitrogen meningkatkan kemampuan penyisihan.

4. Konsentrasi adsorbat

Semakin besar konsentrasi adsorbat dalam larutan maka semakin banyak jumlah substansi yang terkumpul pada permukaan adsorben.

5. Temperatur

Pemanasan dapat meningkatkan daya serap adsorben terhadap adsorbat. Ini dikarenakan dapat membuka pori – pori adsorben, tetapi jika pemanasan terlalu tinggi dapat merusak adsorben.

6. pH

pH dapat mempengaruhi kelarutan ion logam, aktivitas gugus pada biosorben dan kompetisi ion logam dalam proses adsorpsi.

7. Kecepatan pengadukan

Pengadukan terlalu lama menyebabkan proses adsorpsi lambat, tetapi bila pengadukan terlalu cepat, dapat merusak struktur adsorben, sehingga proses adsorpsi kurang optimal.

8. Waktu kontak

Waktu kontak yang seimbang menghasilkan kapasitas adsorpsi yang maksimum. Keseimbangan waktu dipengaruhi oleh tipe biomassa, ukuran dan fisiologi biomassa, ion yang terlibat serta konsentrasi ion logam.

Proses adsorpsi dibedakan menjadi adsorpsi fisika dan kimia. Adsorpsi fisika bersifat reversible dengan interaksi yang lemah antara adsorben dengan adsorbat. Adsorpsi fisika disebabkan adanya gaya Van der Waals dimana partikel – partikel adsorbat mendekati permukaan adsorben. Adsorpsi kimia bersifat irreversible (ikatan yang terbentuk sukar untuk kembali) (Nurrohim, 2011). Pada adsorpsi kimia menyebabkan partikel adsorbat yang melekat pada permukaan adsorben membentuk ikatan kimia (ikatan kovalen) dan cenderung mencari tempat yang memaksimalkan bilangan koordinasi dengan substrat (Syauqiah dkk, 2011). Energi adsorpsi fisika yaitu berkisar 20 kJ/mol, lebih rendah dibandingkan dan energi adsorpsi kimia yaitu berkisar 200 kJ/mol (Nurrohim, 2011).

Isoterm Adsorpsi menggambarkan hubungan antara jumlah zat yang diadsorpsi dengan tekanan atau konsentrasi pada kesetimbangan dan temperatur tetap. Isoterm adsorpsi dibedakan menjadi 2 jenis, yaitu isoterm adsorpsi Langmuir, yaitu proses adsorpsi dengan terbentuknya ikatan kimia yang sangat kuat antara sisi aktif permukaan adsorben dengan adsorbat dan dipengaruhi oleh densitas elektron. Isoterm adsorpsi Freundlich menjelaskan bahwa semua sisi permukaan adsorben akan terjadi proses adsorpsi di bawah kondisi yang diberikan dan tidak memperkirakan ada sisi – sisi pada permukaan yang mampu mencegah adsorpsi pada saat kesetimbangan terjadi dan hanya beberapa sisi aktif yang mampu mengadsorpsi (Nurrohim, 2011). Beberapa kelebihan metode bioadsorpsi ini yaitu prosesnya relatif sederhana, efektifitas dan efesiansinya

relatif tinggi serta tidak memberikan efek samping (beracun) (Safrianti dkk, 2012).

Pada penelitian ini, adsorben yang digunakan adalah biomassa dari sabut kelapa hijau. Biomassa merupakan bahan yang berasal dari zat – zat organik (hewan ataupun tumbuhan) yang dapat diperbaharui. Biomassa terdiri atas senyawa makromolekul alami seperti selulosa, lignin, dan protein (Tangio, 2013). Proses penyerapan pada penelitian ini disebut Bioadsorpsi. Proses bioadsorpsi terjadi secara pasif yaitu ketika ion logam berat mengikat dinding sel dan proses pengikatan ini dapat dilakukan dengan dua cara, yaitu:

1. Pertukaran ion monovalen dan divalen seperti ion Na, Mg, dan Ca pada dinding sel digantikan dengan ion logam berat.
2. Formasi kompleks antara ion – ion logam berat dengan gugus fungsional seperti karboksil, thiol, fosfat, hidroksi yang berada di dinding sel.

Proses bioadsorpsi dapat berjalan efektif pada pH tertentu dan kehadiran ion – ion lainnya di media, dimana logam berat dapat diendapkan sebagai garam yang tidak terlarut (Moenir, 2010).

E. Hipotesis

1. Pemberian alfa selulosa terdelignifikasi Na_2SO_3 dan dengan penambahan 15 mg lebih efektif menyerap logam berat kadmium (Cd) dibandingkan alfa selulosa terdelignifikasi NaOH.
2. Alfa selulosa terdelignifikasi Na_2SO_3 memiliki kemampuan menyerap logam berat kadmium (Cd) hingga 50%