

## II. TINJAUAN PUSTAKA

### A. Logam Berat Kadmium (Cd)

Kadmium (Cd) merupakan salah satu unsur logam yang bernomor atom 48, berat atom 112,40 dengan titik cair  $321^{\circ}\text{C}$  dan titik didih  $765^{\circ}\text{C}$  (Palar, 2004). Kadmium merupakan logam lunak (*ductile*) berwarna putih perak dan mudah teroksidasi oleh udara bebas dan gas amonia ( $\text{NH}^3$ ) (Palar, 2004). Dalam bentuk mineral, Cd berada dalam batuan greenochite ( $\text{CdS}$ ) yang menyatu dengan batuan ZnS (Handayanto dkk, 2017).

Ekosistem perairan laut secara umum mengandung unsur Cd terlarut yang stabil dengan pH di bawah 8,0. Kadar Cd berkisar antara 0,29-0,55 ppb dengan rata-rata 0,42 ppb terdapat pada perairan alami. Logam Cd di air umumnya ditemukan dalam bentuk divalen ion Cd (II). Kadmium akan berbentuk senyawa klorida ( $\text{CdCl}_2$ ) pada air laut dan pada air tawar akan berbentuk karbonat ( $\text{CdCO}_3$ ) (Darmono, 2006).

Logam Cd serta bentuk garamnya terdapat pada limbah industri kendaraan, baterai, *electroplating*, peleburan logam dan digunakan juga sebagai pelapis logam. Pemanfaatan Cd serta bentuk garamnya dapat dilihat sebagai berikut (Widowati, 2008).

1. Senyawa CdS digunakan sebagai zat warna.
2. Senyawa Cd-Sulfat ( $\text{CdSO}_4$ ) digunakan dalam industri baterai yang berfungsi untuk pembuatan sel Weston karena mempunyai potensial stabil.

3. Senyawa Cd-bromide ( $\text{CdBr}_2$ ) dan Cd-ionida ( $\text{CdI}_2$ ) secara terbatas digunakan dalam dunia fotografi
4. Senyawa dietil cadmium  $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}\}$  digunakan dalam proses pembuatan tetraetil-Pb

Logam Cd memiliki dampak negatif bagi lingkungan. Jumlah Cd yang melebihi ambang batas pada lingkungan mempengaruhi biota dari tingkat rantai makanan. Biota tersebut akan mengalami kematian hingga punah, dan bila keadaan ini terjadi, keseimbangan ekosistem akan terganggu karena salah satu tingkat rantainya hilang (Saeni, 1997).

Kadmium masuk ke dalam saluran pencernaan manusia melalui makanan dan minuman yang tercemar dan saluran pernafasan melalui partikel debu yang tercemar. Kadmium kemudian diabsorpsi melalui darah (sebagian terikat protein darah) selanjutnya didistribusikan ke dalam jaringan. Dalam jaringan, kadmium dapat terikat dengan beberapa macam bentuk molekul yaitu protein (metalo-thionein), fosfolipida, purine, porfirin dan enzim (metaloenzim). Kadmium yang masuk melalui saluran pencernaan diabsorpsi sekitar 3-8% dari total kadmium yang termakan. Dalam usus, kadmium menempel pada dinding usus sehingga diduga sel epitel terkelupas dan sebagian kadmium ikut keluar dari dalam tubuh. Absorpsi kadmium melalui paru-paru jauh lebih besar daripada absorpsi melalui saluran pencernaan yaitu sekitar 25-50% (Fox, 1988).

Keracunan kadmium yang kronis dapat menyebabkan menurunkan fungsi ginjal karena kadmium dan kalsium dibuang melalui ginjal pada proses

dekalsifikasi. Kadmium yang tertimbun dalam ginjal menyebabkan rusaknya sel epitel tubulus ginjal terutama bagian kortek. Ginjal mengalami kegagalan fungsinya, menyebabkan organ tersebut tidak dapat menyaring molekul, sebagai akibatnya timbul gejala proteinuria, glikosuria, asiduria dan kalsiuria (Fox, 1988)

## **B. Selulosa Tongkol Jagung**

Menurut Tangendjaja, dkk. (2008), tanaman jagung merupakan hasil pertanian yang penting sebagai sumber pangan dan pakan ternak. Batang dan daun tanaman jagung diberikan pada ternak ruminansia dan bulir jagung sebagai makanan manusia. Bulir jagung yang mulai tumbuh mempunyai nilai gizi yang cukup tinggi untuk sapi.

Menurut Steenis (1978), secara taksonomi klasifikasi tanaman jagung sebagai berikut:

Kerajaan : Plantae  
Divisi : Spermatophyta  
Kelas : Angiosperm  
Bangsa : Graminales  
Suku : Gramineae  
Marga : Zea  
Jenis : *Zea mays* L.

Tanaman jagung juga menghasilkan limbah lignoselulosik yang terdapat pada tongkol jagung. Limbah lignoselulosik merupakan limbah pertanian yang memiliki kandungan selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Komposisi tersebut membuat tongkol jagung dapat digunakan sebagai sumber energi, bahan pakan ternak dan sebagai sumber karbon bagi mikroorganisme untuk menghasilkan

produk bioetanol (Fachry dkk, 2013). Komposisi kimia tongkol jagung menurut Daniela, dkk. (2011) dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi Kimia Tongkol Jagung

Susunan Kimia	Banyaknya (%)
Selulosa	35-55%
Hemiselulosa	25-35%
Lignin	20-30%
Lain-lain	± 8%

Sumber: Daniela, dkk. (2011)

Serat selulosa terkandung pada dinding sel tanaman dan material vegetatif lainnya. Rumus empiris selulosa adalah  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , dengan banyaknya satuan glukosa yang disebut dengan derajat polimerisasi (DP) dimana jumlahnya mencapai 1.200-10.000 (Fachry dkk., 2013). Berat molekul selulosa rata-rata sekitar 400.000 mikrofibril. Selulosa memiliki ikatan  $\beta$ -1,4 glikosidik yang menyebabkan selulosa memiliki struktur kristalin (85%) dan amorf (15%). Ikatan ini juga mengakibatkan permukaan rantai selulosa seragam dan membentuk lapisan serat seperti pori. Struktur berpori menyebabkan selulosa menyerap bahan-bahan di sekelilingnya (Lestari dkk, 2012). Hal ini dikarenakan selulosa memiliki gugus karboksil dan hidroksil (-OH) yang dapat melakukan pengikatan dengan ion logam dan gugus ini berinteraksi dengan gugus -O, -N, dan -S (Suhud dkk, 2012).

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

- a. Selulosa  $\alpha$  (*Alpha Cellulose*) memiliki DP (Derajat Polimerisasi) 600–15000, memiliki bentuk rantai panjang, tidak larut dalam larutan NaOH

17,5% atau larutan basa kuat. Selulosa ini digunakan sebagai petunjuk tingkat kemurnian selulosa.

- b. Selulosa  $\beta$  (*Betha Cellulose*) memiliki DP (Derajat Polimerisasi) 15-90, memiliki bentuk rantai pendek, dapat larut dalam larutan NaOH 17,5% atau basa kuat dan pada kondisi netral dapat mengalami pengendapan.
- c. Selulosa  $\gamma$  (*Gamma Cellulose*) memiliki DP (Derajat Polimerisasi) kurang dari 15, memiliki rantai pendek, dapat larut dalam larutan NaOH 17,5% atau basa kuat dan hemiselulosa merupakan kandungan utamanya.

Menurut Sumada dkk., (2011), delignifikasi dipengaruhi oleh faktor-faktor berikut:

- a. Waktu pemasakan

Waktu pemasakan mempengaruhi kualitas selulosa. Umumnya lama delignifikasi 1 sampai 4 jam.

- b. Konsentrasi larutan pemasak

Konsentrasi larutan pemasak yang dibutuhkan menggunakan perbandingan 1:1 dengan kadar lignin.

- c. Pencampuran bahan

Pengadukan memengaruhi kandungan lignin karena dapat meratakan larutan dengan bahan baku yang akan dipisahkan ligninnya. Apabila tidak diaduk, maka kandungan lignin tidak merata dan sulit dipisahkan.

- d. Perbandingan bahan baku dengan larutan pemasak

Perbandingan bahan baku dengan larutan pemasak kecil maka hasil proses degradasi lignin akan kecil (perbandingan 1:1).

e. Ukuran bahan

Ukuran bahan dibawah 70 mesh membutuhkan waktu proses selama 2-3 hari.

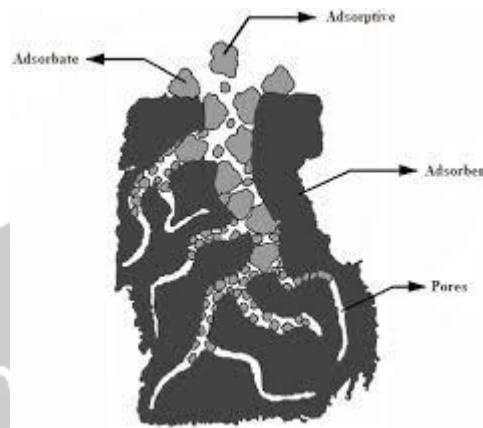
f. Temperatur dan tekanan

Umumnya temperatur berkisar antara  $100^{\circ}\text{C}$ - $110^{\circ}\text{C}$  dan untuk tekanannya 1 atm.

### C. Bioadsorpsi

Proses molekul yang berpindah dari larutan menuju pori-pori adsorben disebut adsorpsi (Rohani dkk, 2015). Proses ini berawal dari difusi eksternal yaitu fase berupa larutan yang mengandung molekul-molekul logam berpindah menuju ke permukaan luar adsorben. Molekul-molekul yang terjerap kemudian mengalami difusi pori, yaitu ion logam berpindah ke bagian yang lebih dalam dari adsorben (makropori dan mikropori) (Rohani dkk, 2015).

Hal ini terjadi karena waktu kontak adsorben dengan adsorbat (ion logam) terlalu lama sehingga ion logam terlepas kembali. Ion logam tersebut akan berotasi, bertumbukan dan berkompetisi kembali dengan ion adsorben untuk dapat berinteraksi kembali di permukaan adsorben, peluang keterserapan ion logam dari adsorbat pada posisi semula atau posisi yang sama dengan posisi pertama kali ion logam terserap sangat kecil karena posisi (sisi aktif) semula sudah terisi oleh ion lain (Yusrin dkk, 2014). Proses adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Adsorpsi dan Desorpsi (Sumber: Do, 1998)

Faktor – faktor yang memengaruhi proses adsorpsi, yaitu (Syauqiah dkk, 2011):

1. Luas permukaan

Luas permukaan adsorbat yang semakin luas menyebabkan zat yang teradsorpsi akan semakin banyak. Ukuran partikel dan jumlah adsorben juga menentukan luas permukaan adsorben.

2. Jenis adsorbat

Adsorbat bersifat polar dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi karena memiliki kemampuan tarik menarik terhadap molekul lain dibanding nonpolar. Proses adsorpsi akan lebih mudah terjadi apabila adsorbat memiliki rantai cabang dibanding rantai lurus.

3. Struktur molekul adsorbat

Kemampuan penyisihan akan berkurang apabila adsorbat memiliki struktur hidroksil dan amino, sedangkan kemampuan penyisihan akan meningkat apabila terdapat nitrogen.

#### 4. Konsentrasi dan jenis adsorbat

Konsentrasi adsorbat yang semakin besar dalam larutan maka jumlah substansi yang terkumpul pada permukaan adsorben semakin banyak. Adsorben yang bersifat asam akan mudah menyerap adsorbat yang bersifat basa begitu juga sebaliknya, karena sifat asam dan basa saling tarik menarik.

#### 5. Suhu

Pemanasan dapat meningkatkan daya serap adsorben terhadap adsorbat. Ini dikarenakan dapat membuka pori-pori adsorben, tetapi jika pemanasan terlalu tinggi dapat merusak adsorben (pada tongkol jagung suhu optimal).

#### 6. pH

Kelarutan ion logam, aktivitas gugus fungsi (karboksil, hidroksil, amino) pada biosorben dan kompetisi ion logam dipengaruhi oleh pH 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 memberikan hasil adsorpsi yang maksimum. Keseimbangan waktu dipengaruhi oleh tipe biomassa, ukuran dan fisiologi biomassa, ion yang terlibat serta konsentrasi ion logam.



Proses penyerapan pada penelitian ini disebut bioadsorpsi (Moenir, 2010). Proses bioadsorpsi dapat dilakukan secara efektif pada pH tertentu dan kehadiran ion-ion lainnya di media, dimana logam berat dapat diendapkan sebagai garam yang tidak terlarut (Moenir, 2010). Beberapa kelebihan metode bioadsorpsi ini yaitu cara kerjanya mudah dilakukan, memiliki efektifitas dan tidak memberikan dampak negatif pada lingkungan (Safrianti dkk, 2012). Proses bioadsorpsi terjadi secara pasif yaitu ketika dinding sel mengikat ion logam 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.

Pada penelitian ini, adsorben yang diteliti merupakan biomassa dari tongkol jagung. Bahan yang diperoleh dari zat-zat organik (hewan ataupun tumbuhan) yang dapat diperbaharui disebut biomassa. Biomassa terdiri atas senyawa makromolekul alami seperti selulosa, lignin, dan protein (Tangio, 2013).

Syarat-syarat adsorben menurut Apriyani dkk (2013), yaitu:

1. Memiliki kemampuan daya adsorpsi
2. Memiliki luas permukaan dengan bentuk zat padat
3. Tidak larut dalam zat yang akan diadsorpsi
4. Bersifat nontoksik (tidak beracun)
5. Tidak memberikan hasil akhir berupa gas yang berbau

6. Mudah diperoleh dan ekonomis

#### **D. Hipotesis**

1. Penambahan selulosa akan menurunkan kadar logam Cd sampai lebih dari 70%.
2. Kadar selulosa paling tinggi (1,5 gr) dapat menurunkan logam Cd secara optimal.
3. Ada hubungan positif antara variasi selulosa dan variasi waktu terhadap kadar logam Cd.

