

II. TINJAUAN PUSTAKA

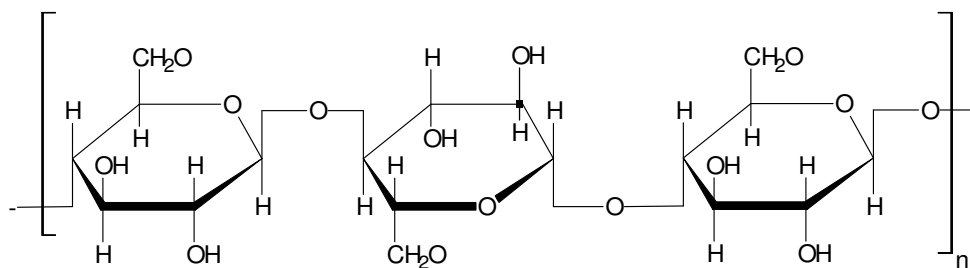
2.1. Komponen Kimia Kayu

Kayu sebagian besar tersusun atas tiga unsur yaitu unsur C, H dan O. Unsur-unsur tersebut berasal dari udara berupa CO_2 dan dari tanah berupa H_2O . Namun, dalam kayu juga terdapat unsur-unsur lain seperti N, P, K, Ca, Mg, Si, Al dan Na. Unsur-unsur tersebut tergabung dalam sejumlah senyawa organik, secara umum dapat dibedakan menjadi dua bagian (Fengel dan Wegener 1995) yaitu:

1. Komponen lapisan luar yang terdiri atas fraksi-fraksi yang dihasilkan oleh kayu selama pertumbuhannya. Komponen ini sering disebut dengan zat ekstraktif. Zat ekstraktif ini adalah senyawaan lemak, lilin, resin dan lain-lain.
2. Komponen lapisan dalam terbagi menjadi dua fraksi yaitu fraksi karbohidrat yang terdiri atas selulosa dan hemiselulosa, fraksi non karbohidrat yang terdiri dari lignin.

Selulosa dan Hemiselulosa

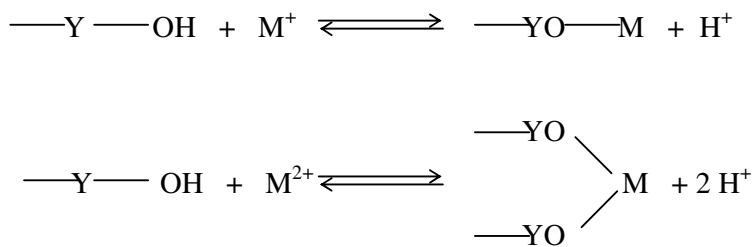
Selulosa merupakan senyawa organik yang terdapat pada dinding sel bersama lignin berperan dalam mengokohkan struktur tumbuhan. Selulosa pada kayu umumnya berkisar 40-50%, sedangkan pada kapas hampir mencapai 98%. Selulosa terdiri atas rantai panjang unit-unit glukosa yang terikat dengan ikatan 1-4 β -glukosida.



Selulosa

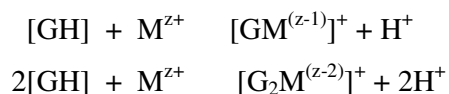
Hemiselulosa adalah polimer polisakarida heterogen tersusun dari unit D-glukosa, D-manosa, L-arabiosa dan D-xilosa. Hemiselulosa pada kayu berkisar antara 20-30%. Dilihat dari strukturnya, selulosa dan hemiselulosa mempunyai

potensi yang cukup besar untuk dijadikan sebagai penjerap karena gugus OH yang terikat dapat berinteraksi dengan komponen adsorbat. Adanya gugus OH, pada selulosa dan hemiselulosa menyebabkan terjadinya sifat polar pada adsorben tersebut. Dengan demikian selulosa dan hemiselulosa lebih kuat menjerap zat yang bersifat polar dari pada zat yang kurang polar. Mekanisme jerapan yang terjadi antara gugus -OH yang terikat pada permukaan dengan ion logam yang bermuatan positif (kation) merupakan mekanisme pertukaran ion sebagai berikut (Yantri 1998).



M^+ dan M^{2+} adalah ion logam, -OH adalah gugus hidroksil dan Y adalah matriks tempat gugus -OH terikat. Interaksi antara gugus -OH dengan ion logam juga memungkinkan melalui mekanisme pembentukan kompleks koordinasi karena atom oksigen (O) pada gugus -OH mempunyai pasangan elektron bebas, sedangkan ion logam mempunyai orbital d kosong. Pasangan elektron bebas tersebut akan menempati orbital kosong yang dimiliki oleh ion logam, sehingga terbentuk suatu senyawa atau ion kompleks.

Menurut Terada *et al.* (1983) ikatan kimia yang terjadi antara gugus aktif pada zat organik dengan molekul dapat dijelaskan sebagai perilaku interaksi asam-basa Lewis yang menghasilkan kompleks pada permukaan padatan. Pada sistem adsorpsi larutan ion logam, interaksi tersebut dalam bentuk umum ditulis:



dengan GH adalah gugus fungsional yang terdapat pada zat organik, dan M adalah ion bervalensi z.

2.2. Adsorpsi

Salah satu metode yang digunakan untuk menghilangkan zat pencemar dari air limbah adalah adsorpsi (Rios *et al.* 1999 dan Saiful *et al.* 2005). Adsorpsi merupakan terjerapnya suatu zat (molekul atau ion) pada permukaan adsorben. Mekanisme penjerapan tersebut dapat dibedakan menjadi dua yaitu, jerapan secara fisika (fisisorpsi) dan jerapan secara kimia (kemisorpsi). Pada proses fisisorpsi gaya yang mengikat adsorbat oleh adsorben adalah gaya-gaya van der Waals. Molekul terikat sangat lemah dan energi yang dilepaskan pada adsorpsi fisika relatif rendah sekitar 20 kJ/mol (Castellan 1982). Sedangkan pada proses adsorpsi kimia, interaksi adsorbat dengan adsorben melalui pembentukan ikatan kimia. Kemisorpsi terjadi diawali dengan adsorpsi fisik, yaitu partikel-partikel adsorbat mendekati ke permukaan adsorben melalui gaya van der Waals atau melalui ikatan hidrogen. Kemudian diikuti oleh adsorpsi kimia yang terjadi setelah adsorpsi fisika. Dalam adsorpsi kimia partikel melekat pada permukaan dengan membentuk ikatan kimia (biasanya ikatan kovalen), dan cenderung mencari tempat yang memaksimumkan bilangan koordinasi dengan substrat (Atkins 1999).

2.2.1. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Adsorpsi

Kekuatan interaksi adsorbat dengan adsorben dipengaruhi oleh sifat dari adsorbat maupun adsorbennya. Gejala yang umum dipakai untuk meramalkan komponen mana yang diadsorpsi lebih kuat adalah kepolaran adsorben dengan adsorbatnya. Apabila adsorbennya bersifat polar, maka komponen yang bersifat polar akan terikat lebih kuat dibandingkan dengan komponen yang kurang polar.

Kekuatan interaksi juga dipengaruhi oleh sifat keras-lemahnya dari adsorbat maupun adsorben. Sifat keras untuk kation dihubungkan dengan istilah *polarizing power cation*, yaitu kemampuan suatu kation untuk mempolarisasi anion dalam suatu ikatan. Kation yang mempunyai *polarizing power cation* besar cenderung bersifat keras. Sifat *polarizing power cation* yang besar dimiliki oleh ion-ion logam dengan ukuran (jari-jari) kecil dan muatan yang besar. Sebaliknya sifat *polarizing power cation* yang rendah dimiliki oleh ion-ion logam dengan ukuran besar namun muatannya kecil, sehingga diklasifikasikan ion lemah.

Sedangkan pengertian keras untuk anion dihubungkan dengan istilah polarisabilitas anion yaitu, kemampuan suatu anion untuk mengalami polarisasi akibat medan listrik dari kation. Anion bersifat keras adalah anion berukuran kecil, muatan besar dan elektronegativitas tinggi, sebaliknya anion lemah dimiliki oleh anion dengan ukuran besar, muatan kecil dan elektronegatifitas yang rendah. Ion logam keras berikatan kuat dengan anion keras dan ion logam lemah berikatan kuat dengan anion lemah (Atkins *at al.* 1990).

Pearson (1963) mengklasifikasikan asam-basa Lewis menurut sifat keras dan lemahnya. Menurut Pearson, situs aktif pada permukaan padatan dapat dianggap sebagai ligan yang dapat mengikat logam secara selektif. Logam dan ligan dikelompokkan menurut sifat keras dan lemahnya berdasarkan pada polarisabilitas unsur. Pearson (1963) mengemukakan suatu prinsip yang disebut *Hard and Soft Acid Base* (HSAB). Ligan-ligan dengan atom yang sangat elektronegatif dan berukuran kecil merupakan basa keras, sedangkan ligan-ligan dengan atom yang elektron terluarnya mudah terpolarisasi akibat pengaruh ion dari luar merupakan basa lemah. Sedangkan ion-ion logam yang berukuran kecil namun bermuatan positif besar, elektron terluarnya tidak mudah dipengaruhi oleh ion dari luar, ini dikelompokkan ke dalam asam keras, sedangkan ion-ion logam yang berukuran besar dan bermuatan kecil atau nol, elektron terluarnya mudah dipengaruhi oleh ion lain, dikelompokkan ke dalam asam lemah. Pengelompokan asam-basa menurut prinsip HSAB Pearson dapat dilihat pada Tabel 1.

Menurut prinsip HSAB, asam keras akan berinteraksi dengan basa keras untuk membentuk kompleks, begitu juga asam lemah dengan basa lemah. Interaksi asam keras dengan basa keras merupakan interaksi ionik, sedangkan interaksi asam lemah dengan basa lemah, interaksinya lebih bersifat kovalen.

Ion krom (Cr^{3+}) merupakan kation yang bersifat asam keras, sehingga akan berinteraksi secara kuat dengan anion-anion yang bersifat basa keras seperti dengan OH⁻. Selulosa mempunyai banyak gugus -OH, dengan demikian selulosa akan mengikat ion krom secara kuat. Ikatan antara ion Cr^{3+} dengan -OH pada selulosa melalui pembentukan ikatan koordinasi, di mana pasangan elektron bebas dari O pada -OH akan menempati orbital kosong yang dimiliki oleh Cr^{3+} , sehingga terbentuk kompleks terkoordinasi.

Tabel 1 Asam dan basa beberapa senyawa dan ion menurut prinsip HSAB dari Pearson.

Asam			Basa		
Keras	Madya	Lemah	Keras	Madya	Lemah
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , CH ₃ Sn ³⁺ , Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , RCO ⁺ , CO ₂ , NC ⁺ , HX (molekul dengan ikatan hidrogen)	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Sn ²⁺ , B(CH ₃) ₃ , SO ² , NO ⁺ , R ₃ C ⁺ , C ₆ H ₅ ⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Ti ⁺ , Cd ²⁺ , Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , Co(CN) ₅ ²⁻ , I ⁺ , Br ⁺ , HO ⁺ , (atom logam) CH ₂	H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , CH ₃ CO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , Cl ⁻ , ClO ₄ ⁻ , ROH, RO ⁻ , SO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄	C ₆ H ₅ NH ₂ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , Br ⁻ , C ₅ H ₅ N, N ³⁻ , N ₂	R ₂ S, RSH, RS ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ P, CN ⁻ , RCN, CO, C ₂ H ₄ , S ₂ O ₃ ²⁻ , C ₆ H ₆ , H ⁻ , R ⁻

Porositas adsorben juga mempengaruhi daya adsorpsi dari suatu adsorben. Adsorben dengan porositas yang besar mempunyai kemampuan menjerap yang lebih tinggi dibandingkan dengan adsorben yang memiliki porositas kecil. Untuk meningkatkan porositas dapat dilakukan dengan mengaktivasi secara fisika seperti mengalirkan uap air panas ke dalam pori-pori adsorben, atau mengaktivasi secara kimia. Salah satu cara mengaktivasi adsorben secara kimia adalah aktivasi selulosa melalui penggantian gugus aktif -OH pada selulosa dengan gugus HSO₃⁻ melalui proses sulfonasi. Selulosa yang teraktivasi dengan cara sulfonasi memberikan daya adsorpsi yang meningkat dua kali lipat dibandingkan daya adsorpsi selulosa yang tidak diaktivasi (Setiawan *et al.* 2004)

Jumlah zat yang diadsorpsi pada permukaan adsorben merupakan proses berkesetimbangan, sebab laju peristiwa adsorpsi disertai dengan terjadinya desorpsi. Pada awal reaksi, peristiwa adsorpsi lebih dominan dibandingkan dengan peristiwa desorpsi, sehingga adsorpsi berlangsung cepat. Pada waktu tertentu peristiwa adsorpsi cenderung berlangsung lambat, dan sebaliknya laju desorpsi cenderung meningkat. Waktu ketika laju adsorpsi adalah sama dengan laju desorpsi sering disebut sebagai keadaan berkesetimbangan. Pada keadaan berkesetimbangan tidak teramati perubahan secara makroskopis. Waktu

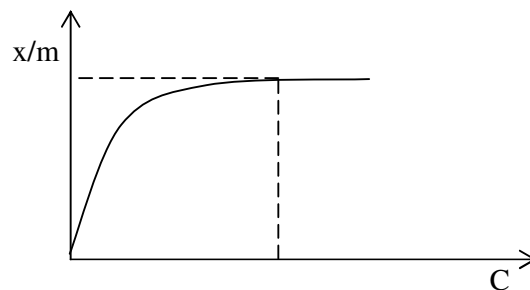
tercapainya keadaan setimbang pada proses adsorpsi adalah berbeda-beda, Hal ini dipengaruhi oleh jenis interaksi yang terjadi antara adsorben dengan adsorbat. Secara umum waktu tercapainya kesetimbangan adsorpsi melalui mekanisme fisika (fisorpsi) lebih cepat dibandingkan dengan melalui mekanisme kimia atau kemisorpsi (Castellans 1982)

2.2.2. Persamaan Isoterm Adsorpsi Langmuir

Isoterm adsorpsi Langmuir didasarkan atas beberapa asumsi, yaitu (a) adsorpsi hanya terjadi pada lapisan tunggal (monolayer), (b) panas adsorpsi tidak tergantung pada penutupan permukaan, dan (c) semua situs dan permukaannya bersifat homogen (Oscik J 1994). Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat diturunkan secara teoritis dengan menganggap terjadinya kesetimbangan antara molekul-molekul zat yang diadsorpsi pada permukaan adsorben dengan molekul-molekul zat yang tidak teradsorpsi. Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat dituliskan sebagai berikut.

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{(x/m)_{\text{mak}} k} + \frac{1}{(x/m)_{\text{mak}}} C \quad \dots\dots\dots (1)$$

C merupakan konsentrasi adsorbat dalam larutan, x/m adalah konsentrasi adsorbat yang terjerap per gram adsorben, k adalah konstanta yang berhubungan dengan afinitas adsorpsi dan $(x/m)_{\text{mak}}$ adalah kapasitas adsorpsi maksimum dari adsorben. Kurva isoterm adsorpsi Langmuir dapat disajikan seperti pada Gambar 1.



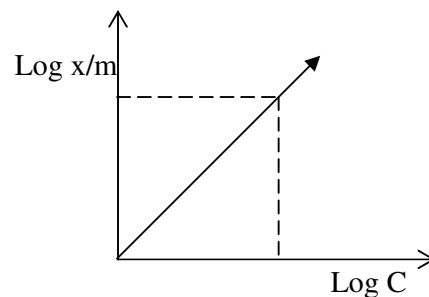
Gambar 1 Kurva isoterm adsorpsi Langmuir

2.2.3. Persamaan Isoterm Adsorpsi Freundlich

Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich didasarkan atas terbentuknya lapisan monolayer dari molekul-molekul adsorbat pada permukaan adsorben. Namun pada adsorpsi Freundlich situs-situs aktif pada permukaan adsorben bersifat heterogen. Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dapat dituliskan sebagai berikut.

$$\text{Log } (x/m) = \log k + 1/n \log c \dots\dots\dots (2),$$

sedangkan kurva isoterm adsorpsinya disajikan pada Gambar 2.



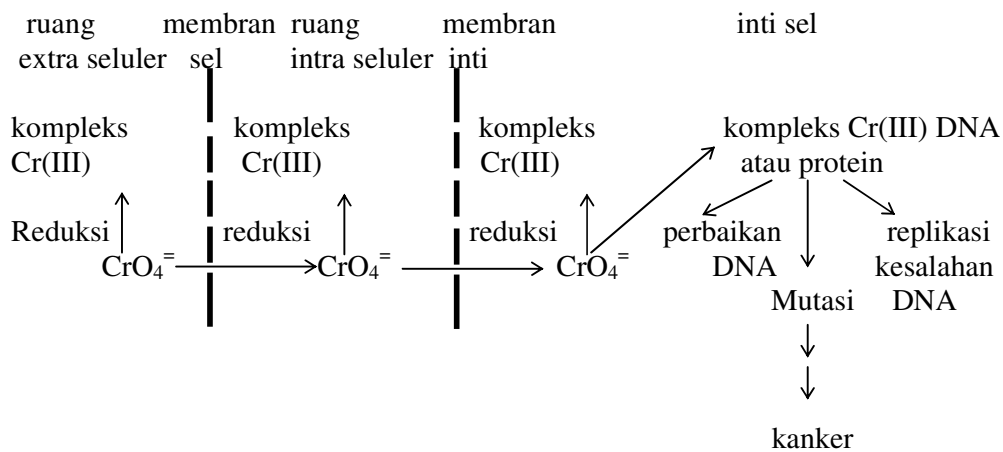
Gambar 2 Kurva isoterm adsorpsi Freundlich

2.3. Logam Krom dan Keberadaannya

Logam krom merupakan logam golongan transisi, ditemukan di alam sebagai bijih terutama kromit ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$). Krom merupakan elemen berbahaya di permukaan bumi dan dijumpai dalam kondisi oksida antara Cr(II) sampai Cr(VI). Krom bervalensi tiga umumnya merupakan bentuk yang umum dijumpai di alam, dan dalam material biologis krom selalu berbentuk valensi tiga, karena krom valensi enam merupakan salah satu material organik pengoksidasi yang tinggi (Suhendrayatna 2001). Krom valensi tiga memiliki sifat racun yang rendah dibandingkan dengan valensi enam. Pada bahan makanan dan tumbuhan mobilitas krom relatif rendah dan diperkirakan konsumsi harian komponen ini pada manusia dibawah 100 g, kebanyakan berasal dari makanan, sedangkan dari air dan udara dalam tingkat yang rendah.

Dalam perairan, krom berada pada bilangan oksidasi +2, +3, dan +6, dan hanya +6 merupakan tingkat oksidasi yang paling dominan. Ion kromos (Cr^{2+}) merupakan krom tingkat oksidasi +2, bersifat tidak stabil, dan jumlahnya relatif

sedikit. Cr^{2+} dengan cepat teroksidasi ke tingkat oksidasi +3 yang lebih stabil dalam lingkungan aerobik. Di samping itu, sebagai $\text{Cr}(\text{OH})_2$, Cr^{2+} akan mengendap dalam air pada pH mendekati 6. Dengan demikian krom tingkat oksidasi +3 dan +6 lebih banyak berperan dalam lingkungan perairan (Bert,1982). Senyawa Cr(III) dan Cr(VI) sering dipakai untuk bahan pelapis logam lain agar lebih tahan korosi dan kelihatan lebih baik. Selain itu senyawa Cr(III) dan Cr(VI) juga dipakai sebagai bahan pembuatan cat, pewarna tekstil dan lain-lain. Dalam zat warna tekstil jenis *Grey Lanaset G* mengandung krom (III) sebesar 2,5 % sebagai senyawa kompleks organologam (Blanques *et al.* 2004). Krom (VI) lebih mudah diserap oleh tubuh dibandingkan dengan Cr(III). Namun, setelah di dalam tubuh Cr(VI) segera mengalami reduksi menjadi Cr(III) (ATSDR, 2000). Keterdapatannya Cr(III) dalam tubuh dapat menyebabkan kanker paru-paru. Proses penyerapan krom oleh tubuh dan dampaknya bagi kesehatan disajikan pada Gambar 3 (Kaim and Schwederski 1994).



Gambar 3 Diagram masuknya krom dalam tubuh

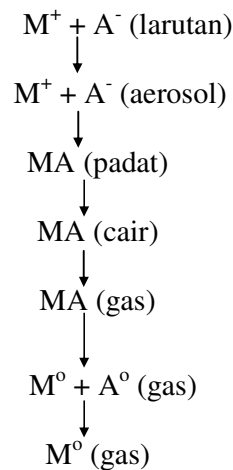
Senyawa krom dalam bentuk $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ banyak digunakan dalam aplikasi komersial termasuk penyamakan kulit, pengawetan kayu, dan produksi pigmen. Hampir 90% industri penyamakan kulit menggunakan krom trivalen dalam proses penyamakan karena efektif, murah, dan tersedia di pasaran. Menurut Tutem *et al.* (2001), selama proses produksi, krom dalam jumlah besar dibuang ke atmosfer, tanah, dan air. Oleh karena itu, limbah penyamakan kulit diolah untuk

memperoleh krom, sehingga krom dapat digunakan kembali pada proses penyamakan kulit.

2.4. Spektrofotometer Serapan Atom

Spektrofotometer serapan atom (SSA) ditujukan untuk analisis kuantitatif terhadap unsur-unsur logam. Alat ini memiliki sensitivitas yang sangat tinggi, sehingga sering dijadikan sebagai pilihan utama dalam menganalisis unsur logam yang konsentrasinya sangat kecil (ppm bahkan ppb). Prinsip dasar pengukuran dengan SSA adalah penyerapan energi (sumber cahaya) oleh atom-atom dalam keadaan dasar menjadi atom-atom dalam keadaan tereksitasi. Pembentukan atom-atom dalam keadaan dasar atau proses atomisasi pada umumnya dilakukan dalam nyala. Cuplikan sampel yang mengandung logam M sebagai ion M^+ dalam bentuk larutan garam M^+ dan A^- akan melalui serangkaian proses dalam nyala, sebelum akhirnya menjadi atom logam dalam keadaan dasar M^0 seperti terlihat pada Gambar 4.

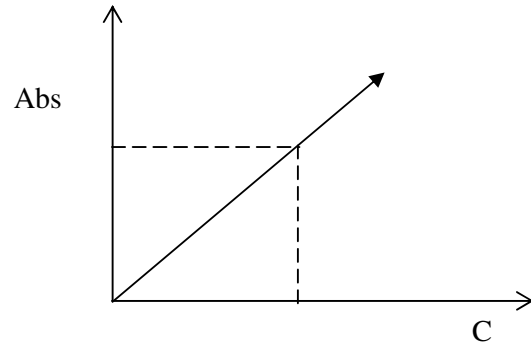
Atom-atom dalam keadaan dasar (M^0) akan menyerap energi sumber energi berupa lampu katode berongga, yang mana jumlah energi yang diserap adalah sebanding dengan populasi atau konsentrasi atom-atom dalam sampel (Welz 1985).



Gambar 4 Proses atomisasi

Penentuan konsentrasi unsur logam dalam sampel dapat dilakukan dengan bantuan kurva kalibrasi yang merupakan aluran antara absorbansi terhadap

konsentrasi larutan standar. Hal ini sesuai dengan Hukum Lambert-Beer yang menyatakan bahwa jumlah energi yang diserap (absorbansi) adalah sebanding dengan konsentrasi (C) (Khopkar 2003).



Gambar 5 Kurva kalibrasi