

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Pencemaran lingkungan

Dewasa ini Indonesia menitik beratkan pada pembangunan. Di satu sisi, pembangunan akan meningkatkan kualitas hidup manusia dengan meningkatnya pendapatan masyarakat. Di sisi lain, pembangunan juga bisa menurunkan kesehatan masyarakat dikarenakan pencemaran, salah satunya pencemaran oleh logam berat yang berasal dari limbah industri dan rumah tangga. Kini di Indonesia pencemaran logam berat cenderung meningkat sejalan dengan meningkatnya proses industrialisasi. Pencemaran logam berat dalam lingkungan bisa menimbulkan bahaya bagi kesehatan, baik pada manusia, hewan, tanaman, maupun lingkungan (Wahyu, dkk, 2008).

Air merupakan zat yang penting dalam kehidupan makhluk hidup di dunia, baik manusia, hewan dan tanaman. Tetapi sekarang air menjadi masalah yang perlu mendapatkan perhatian karena untuk mendapatkan air yang baik, sesuai dengan standar tertentu, saat ini menjadi barang yang mahal karena air sudah tercemar oleh bermacam-macam limbah misalnya limbah logam berat timbal. Timbal dan persenyawaannya dapat berada didalam perairan secara alamiah dan sebagai dampak dari aktivitas manusia. Secara alamiah, Pb dapat masuk ke perairan melalui pengkristalan Pb di udara dengan bantuan air hujan dan proses korosifikasi dari batuan mineral akibat hempasan gelombang dan angin (Palar, 1994).

Pb yang masuk ke dalam perairan sebagai dampak dari aktivitas kehidupan manusia ada bermacam bentuk. Diantaranya adalah air buangan (limbah) dari industri yang berkaitan dengan Pb air buangan dari pertambangan bijih timbal dan buangan sisa industri baterai. Buangan-buangan tersebut akan jatuh pada jalur-jalur perairan seperti anak-anak sungai untuk kemudian akan dibawa terus menuju lautan. Umumnya jalur buangan dari bahan sisa perindustrian yang menggunakan Pb akan merusak tata lingkungan perairan yang dicemarinya (Palar, 1994).

Badan perairan yang telah kemasukan senyawa atau ion-ion Pb sehingga jumlah Pb yang ada dalam perairan melebihi konsentrasi yang semestinya dapat mengakibatkan kematian bagi biota perairan tersebut. Konsentrasi Pb yang mencapai 188 mg l dapat membunuh ikan-ikan, konsentrasi Pb mencapai 2,75-49 mg l dapat membunuh crustacea setelah 245 jam, sedangkan golongan insect akan mengalami kematian dalam rentang waktu 168-336 jam bila perairan tempat hidupnya tercemar Pb 3,5-64 mg l. Dalam air minum juga dapat ditemukan senyawa Pb bila air tersebut disimpan atau dialirkan melalui pipa yang merupakan alloy dari logam Pb (Palar, 1994).

B. Logam timbal(Pb)

Timbal(Pb) pada awalnya adalah logam berat yang secara alami terdapat di dalam kerak bumi. Namun, timbal juga bisa berasal dari kegiatan manusia bahkan mampu mencapai jumlah 300 kali lebih banyak dibandingkan Pb alami (Wahyu, dkk, 2008)

Timbal adalah logam lunak yang berwarna abu-abu kebiruan mengkilat serta mudah dimurnikan dari pertambangan. Timbal juga mudah dibentuk, memiliki sifat kimia yang aktif, sehingga bisa digunakan untuk melapisi logam agar tidak timbul perkaratan, apabila dicampur dengan logam lain akan terbentuk logam campuran yang lebih bagus daripada logam murninya. Timbal memiliki titik lebur rendah yaitu meleleh pada suhu 328°C (662°F); titik didih 1740°C (3164°F), memiliki grafitasi 11,34, nomor atom (NA) 82 dan berat atom 207,20 (Wahyu, dkk, 2008).

Timbal dan persenyawaannya banyak digunakan dalam berbagai bidang. misalnya pada industri baterai, timbal digunakan sebagai bahan aktif dalam pengaliran arus elektron, pada industri cat, timbal digunakan secara luas sebagai pigmen “chrom” senyawa PbCrO_4 untuk mendapatkan warna “kuning-chrom”, pada industri kimia, timbal digunakan sebagai aditif yang dapat ditambahkan kedalam bahan bakar kendaraan bermotor, persenyawaan yang dibentuk Pb sebagai aditif ini

ada dua jenis yaitu $(\text{CH}_3)_4\text{-Pb}$ (tetrametil-Pb) dan $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{-Pb}$ (tetraetil-Pb), dan industri lainnya (Palar, 1994).

Timbal adalah logam yang bersifat toksik terhadap manusia, yang bisa berasal dari tindakan mengonsumsi makanan, minuman, atau melalui inhalasi dari udara, debu yang tercemar Pb, kontak lewat kulit, kontak lewat mata, dan lewat parenteral. Pada orang dewasa mengabsorpsi Pb sebesar 5-15% dari keseluruhan Pb yang dicerna, sedangkan anak-anak mengabsorpsi Pb lebih besar, yaitu 41,5%. (Wahyu. dkk, 2008) dan biasanya orang akan keracunan Pb atau disebut plumbism apabila mengonsumsi Pb sekitar 0,2-2,0 mg Pb/hari (Darmono, 1995).

Gejala keracunan timbal yaitu : Pada anak-anak mengalami nafsu makan berkurang, sakit perut dan muntah-muntah, bergerak terasa kaku, kelemahan, tidak ingin bermain, peka terhadap rangsangan, sempoyongan bila bergerak, sulit berbicara, hasil tes psikologik terlihat sangat rendah, gangguan pertumbuhan otak (enselopati), koma. Sedangkan pada orang dewasa mengalami sakit perut, gangguan saluran pencernaan (rasa mual, diare dan atau konstipasi), neuropati saraf perifer, kelemahan otot terutama tangan dan kaki, lesu dan lemah, sakit kepala, nafsu makan hilang dan berat badan menurun, anemia, hiperiritasi, gangguan tidur, depresi, hasil uji psikologik dan neuropsikologik menunjukkan terjadi penurunan daya ingat, kurang konsentrasi, sulit berbicara, gangguan penglihatan, dan psikomotor (gerak) (Darmono, 1995).

C. Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

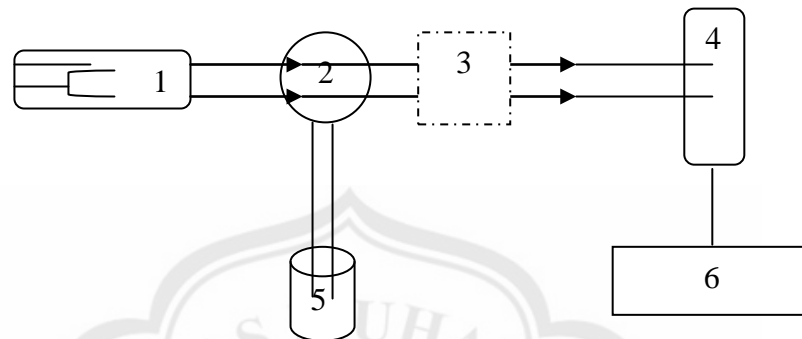
Peristiwa serapan atom pertama kali diamati oleh Fraunhofer, ketika menelaah garis-garis hitam pada spektrum matahari. Sedangkan yang memanfaatkan prinsip serapan atom pada bidang analisis adalah seorang Australia bernama Alan Walsh di tahun 1955. Sebelumnya ahli kimia banyak tergantung pada cara-cara spektrofotometrik atau metode analisis spektrografik. Beberapa cara ini yang sulit dan memakan waktu, kemudian segera digantikan dengan spektroskopi serapan atom atau *atomic absorption spectroscopy* (AAS). Metode ini sangat tepat untuk analisis zat

pada konsentrasi rendah. Teknik ini mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan metode spektroskopi emisi konvensional. Pada metode konvensional, emisi bergantung pada sumber eksitasi. Bila eksitasi dilakukan secara termal tidak terlalu spesifik, dan eksitasi secara serentak pada berbagai spesies dalam suatu campuran dapat saja terjadi (Khopkar, 1990).

Metode SSA berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya. Misalkan natrium menyerap pada 589 nm, uranium pada 358,5 nm, sedangkan kalium pada 766,5 nm. Cahaya pada panjang gelombang ini mempunyai cukup energi untuk mengubah tingkat elektronik suatu atom. Transisi elektronik suatu unsur bersifat spesifik. Dengan absorpsi energi, berarti memperoleh lebih banyak energi, Suatu atom pada keadaan dasar dinaikkan tingkat energinya ke tingkat eksitasi. Tingkat-tingkat eksitasinya pun bermacam-macam. Misalkan unsur Na dengan nomor atom 11 mempunyai konfigurasi elektron $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, tingkat dasar untuk elektron valensi 3s, artinya tidak memiliki kelebihan energi (Khopkar, 1990).

Instrumen SSA terdiri dari tiga komponen, yaitu unit atomisasi, sumber radiasi, dan system pengukuran fotometrik. Atomisasi dapat dilakukan baik dengan nyala maupun dengan tungku. Untuk mengubah unsur metalik menjadi uap atau hasil disosiasi diperlukan energi panas. Temperatur harus benar-benar terkendali dengan sangat hati-hati agar proses atomisasi sempurna. Ionisasi harus dihindarkan dan ini dapat terjadi bila temperatur terlalu tinggi. Bahan bakar dan gas oksidator dimasukkan dalam kamar pencampur kemudian dilewatkan melalui *baffle* menuju ke pembakar, dan nyala akan dihasilkan. Sampel dihisap masuk ke kamar pencampur sehingga hanya tetesan kecil yang dapat melalui *baffle*. Dengan gas asetilen dan oksidator udara tekan, temperatur maksimum yang dicapai adalah 1200°C . Biasanya temperatur dinaikkan secara bertahap untuk menguapkan dan sekaligus mendisosiasi senyawa yang dianalisis (Khopkar, 1990).

Sistem peralatan spektrofotometer serapan atom dapat dilihat pada gambar berikut ini:



Gambar 1. Sistem peralatan SSA (Sudjadi, 2009)

Keterangan:

1. Sumber sinar

Sumber sinar yang lazim dipakai adalah lampu katoda berongga (*hollow cathode lamp*). Lampu ini terdiri atas tabung kaca tertutup yang mengandung suatu katoda dan anoda. Katoda sendiri berbentuk silinder berongga yang terbuat dari logam atau dilapisi dengan logam tertentu. Tabung logam ini diisi dengan gas mulia (neon dan argon) dengan tekanan rendah (10-15 torr). Neon biasanya lebih disukai karena memberikan intensitas pancaran lampu yang lebih rendah. Bila antara anoda dan katoda diberi suatu selisih tegangan yang tinggi (600 volt), maka katoda akan memancarkan berkas-berkas elektron yang bergerak menuju anoda yang mana kecepatan dan energinya sangat tinggi.

2. Nyala

Nyala digunakan untuk mengubah sampel yang berupa padatan atau cairan menjadi bentuk uap atomnya, dan juga berfungsi untuk atomisasi. Pada cara spektrofotometri emisi atom, nyala ini berfungsi untuk mengeksitasikan atom dari tingkat dasar ke tingkat tinggi.

Suhu yang dapat dicapai oleh nyala tergantung pada gas-gas yang digunakan, misalkan untuk gas batubara-udara, suhunya kira-kira sebesar 1800°C ; gas alam-udara 1700°C ; asetilen-udara 2200°C , dan gas asetilen-dinitrogen oksida (N_2O) sebesar 3000°C .

3. Monokromator

Pada SSA, monokromator dimaksudkan untuk memisahkan dan memilih panjang gelombang yang digunakan dalam analisis. Di samping sistem optik, dalam monokromator juga terdapat suatu alat yang digunakan untuk memisahkan radiasi resonansi dan kontinyu yang disebut dengan *chopper*.

4. Detektor

Detektor digunakan untuk mengukur intensitas cahaya yang melalui tempat pengamatan. Biasanya digunakan tabung penggandaan foton (*photomultiplier tube*). Ada 2 cara yang dapat digunakan dalam sistem deteksi yaitu: yang memberikan respon terhadap radiasi resonansi dan radiasi kontinyu, dan yang hanya memberikan respon terhadap radiasi resonansi.

5. Tempat sampel

Dalam analisis dengan spektrofotometri serapan atom, sampel yang dianalisis harus diuraikan menjadi atom-atom netral yang masih dalam keadaan asas. Ada berbagai macam alat yang dapat digunakan untuk mengubah suatu sampel menjadi uap atom yaitu dengan nyala (*flame*) dan dengan tanpa nyala (*flameless*).

6. Read out

Readout merupakan suatu alat penunjuk atau dapat juga diartikan sebagai sistem pencatatan hasil. Pencatatan hasil dilakukan dengan suatu alat yang telah terkalibrasi untuk pembacaan suatu transmisi atau absorpsi. Hasil pembacaan dapat berupa angka atau berupa kurva dari suatu *recorder* yang menggambarkan absorbansi atau intensitas emisi (Sudjadi, 2009).

Keberhasilan analisis ini tergantung pada proses eksitasi dan cara memperoleh garis resonansi yang tepat. Temperatur nyala harus sangat tinggi (Khopkar, 1990). Pada umumnya fraksi atom tereksitasi yang berada pada gas yang menyala, kecil sekali. Pengendalian temperatur nyala penting sekali (Khopkar, 1990).

7. Gangguan pada Spektrofotometri Serapan Atom

a. Gangguan Spektral

Dalam SSA gangguan spektral timbul terutama dari tumpang tindih antara frekuensi-frekuensi garis resonansi yang terpilih dengan garis-garis yang dipancarkan oleh suatu unsur lain. Hal ini timbul karena dalam praktek suatu garis yang terpilih memang mempunyai suatu 'lebar pita' yang terhingga. Karena pada kenyataannya lebar suatu garis absorpsi itu kira-kira 0,005 nm.

b. Gangguan kimia

Dihasilkan oleh atom gas atom berkeadaan dasar yang merupakan dasar spektroskopis nyala dapat dihalangi oleh dua bentuk gangguan kimia:

1) Pembentukan senyawa stabil

Pembentukan senyawa stabil menyebabkan tidak sempurnanya disolusi zat yang akan dianalisis bila ditaruh dalam nyala, atau pembentukan senyawa stabil menyebabkan tidak sempurnanya disolusi zat yang akan dianalisis bila ditaruh dalam nyala, atau pembentukan itu mungkin dari pembentukan senyawa-senyawa yang tahan api dalam nyala itu, yang tidak dapat berdisosiasi menjadi atom-atom penyusunnya.

2) Pengionan atom gas dalam keadaan dasar nyala.

Atom akan terionisasi menjadi atom yang bermuatan positif dan melepaskan elektron sehingga dapat mengurangi intensitas emisi garis spektral atom dalam spektroskopis emisi nyala atau akan mengurangi jauhnya serapan dalam spektroskopis absorpsi atom.

Setiap alat SSA terdiri atas tiga komponen berikut:

- a) Unit atomisasi
- b) Sumber radiasi
- c) Sistem pengukur fotometrik

Atomisasi dapat dilakukan baik dengan nyala maupun dengan tungku. Untuk mengubah unsur metalik menjadi uap atau hasil disosiasi diperlukan energi pemanas. Temperatur harus benar-benar terkendali dengan sangat hati-hati agar proses atomisasinya sempurna. Ionisasinya harus dihindarkan dan ini dapat terjadi bila temperaturnya terlalu tinggi (Khopkar,1990).

8. Pemakaian Analisis SSA

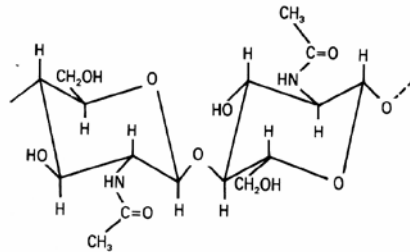
Teknik SSA menjadi alat yang canggih dalam analisis. Ini disebabkan oleh kecepatan analisisnya, ketelitiannya sampai tingkat runtu, dan tidak memerlukan pemisahan pendahuluan. Kelebihan kedua adalah kemungkinan untuk menentukan konsentrasi semua unsur pada konsentrasi yang runtu. Ketiga, sebelum pengukuran tidak selalu perlu memisahkan unsur yang ditentukan karena kemungkinan penentuan unsur lain dapat dilakukan asalkan katoda berongga yang diperlukan tersedia. SSA dapat digunakan sampai enam puluh satu logam. Non logam yang dapat dianalisis adalah fosfor dan baron. Logam alkali dan alkali tanah paling baik ditentukan dengan metode emisi secara fotometri nyala (Khopkar,1990).

D. Udang

Udang termasuk dalam filum Arthropoda, kelas Crustacea dan termasuk golongan invertebrata. Udang secara umum memiliki karakteristik bahwa badan udang terbagi atas tiga bagian, pada bagian kepala dan dada (cephalothorak), badan (abdomen), dan ekor (uropoda). Keseluruhan tubuh udang beruas-ruas dan terbungkus oleh kerangka luar (eksoskeleton) yang terbuat dari bahan khitin. (Bambang,1992). Kulit udang mengandung protein (25%-40%), kalsium karbonat (45%-50%), dan khitin (15%-20%). (Marganof,2003).

Khitin termasuk golongan polisakarida yang mempunyai berat mekul tinggi dan merupakan mekul polimer berantai lurus dengan nama lain β -(1-4)-2-asetamida-2-dioksi-D-glukosa (N-asetil-D-Glukosamin) (Hirano, 1986; Tokura, 1995) Khitin mempunyai rumus mekul $C_{18}H_{26}N_2O_{10}$ (Hirano, 1976) merupakan zat padat yang tidak berbentuk (amorphous), tidak larut dalam air, asam anorganik encer, alkali encer dan pekat, alkohol, dan pelarut organik lainnya tetapi larut dalam asam-asam mineral pekat (Marganof, 2003).

Gambar no 2. Struktur kimia Khitin (susi,2009)



Isolasi Khitin dari limbah kulit udang dilakukan secara bertahap yaitu :

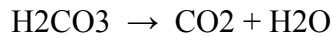
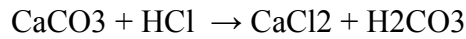
1. Deproteinisasi

Protein dalam cangkang udang mencapai sekitar 25% - 40%. Dalam proses ini kulit udang direaksikan dengan larutan natrium hidroksida dalam kondisi yang dipanaskan dalam waktu yang relatif lama. Adapun tujuan dari proses ini untuk memisahkan atau melepas ikatan-ikatan antara protein dan khitin.

2. Demineralisasi

Mineral dalam cangkang udang mencapai 45% - 50%. Dalam proses demineralisasi menggunakan larutan asam klorida encer. Proses ini bertujuan untuk menghilangkan garam-garam anorganik atau kandungan mineral yang ada pada kitin terutama kalsium karbonat($CaCO_3$).

Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



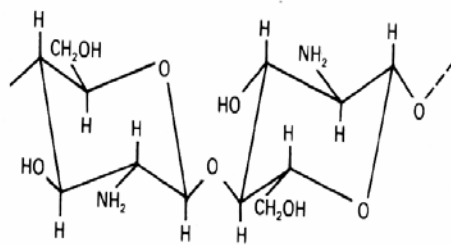
Tabel no 1. spesifikasi khitin.

Spesifikasi	Keterangan
Kadar air	2-10% pada keadaan normal
Abu pada suhu 900 oC	umumnya , 10%

(Muzarelli 1985 cit Ajeng dan Dina, 2010)

Khitosan disebut juga dengan β -(1-4)-2-amino-2-dioksi-D-glukosa merupakan turunan khitin melalui proses deasetilasi. khitosan merupakan senyawa yang tidak larut dalam air, larutan basa kuat, sedikit larut dalam HCL dan HNO₃ dan H₃PO₄ dan tidak larut dalam H₂SO₄. Khitosan tidak beracun, mudah mengalami biodegradasi dan bersifat polielektrolit (Hirano, 1986). Disamping itu khitosan dapat dengan mudah berinteraksi dengan zat-zat organik lainnya seperti protein. (Marganof,2003)

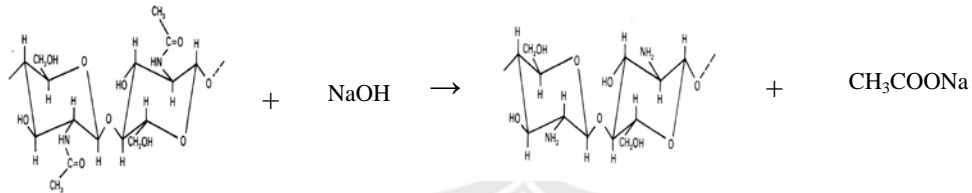
Gambar no 3. Struktur kimia khitosan (Susi, 2009)



Transformasi Khitin menjadi Khitosan dapat dilakukan tahap deasetilasi dengan basa berkonsentrasi tinggi. (Marganof,2003)

Reaksi pembentukan khitosan dari kitin merupakan reaksi hidrolisa suatu amida oleh suatu basa. Khitin bertindak sebagai amida dan NaOH sebagai basanya. Mula-mula terjadi reaksi adisi, dimana gugus -OH- min masuk ke dalam gugus

NHCOCH₃ kemudian terjadi eliminasi gugus CH₃COO⁻ sehingga di hasilkan suatu amida yaitu kitosan.(Ajeng dan Dina, 2010) Secara sederhana reaksi pembentukan kitosan dari kitin dapat ditulis sebagai berikut.

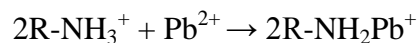


Gambar no 4. Reaksi pembentukan kitosan dari kitin (Susi, 2009)

Dengan adanya sifat-sifat Khitin dan Khitosan yang dihubungkan oleh gugus hidroksil dan amino menyebabkan Khitin dan khitosan mempunyai reaktifitas kimia yang tinggi dan menyebabkan sifat polielektrolit kation sehingga dapat berperan sebagai penukar ion (ion exchanger) dan dapat berperan sebagai absorben terhadap logam berat dalam air. (Marganof,2003) misalnya ion Pb.

Interaksi khitin terdeasetilasi (khitosan) dengan ion logam terjadi karena proses pengompleksan dimana pertukaran ion, penyerapan dan pengkhelatan terjadi selama proses berlangsung. Ketiga proses tersebut tergantung dari ion logam masing-masing. Sifat penyerapan ion logam yang sangat baik oleh khitin terdeasetilasi (khitosan) dengan selektif dan kapasitas penyerapan yang tinggi disebabkan tiga sifat yaitu: sifat hidrofilik khitin terdeasetilasi (khitosan) dengan jumlah yang besar pada gugus hidroksilnya, gugus amina primer dengan aktivitas yang tinggi dan struktur rantai polimer yang fleksibel yang dapat membentuk konfigurasi untuk pengompleksan dengan ion logam (susi, 2009).

Mekanisme pengompleksan khitin terdeasetilasi (khitosan) dengan ion Pb yaitu sebagai berikut :



(Susi, 2009)