

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Umbi Singkong



Gambar 1 Tanaman Umbi Singkong

Tanaman singkong merupakan salah satu jenis tanaman pertanian utama di Indonesia. Tanaman ini termasuk famili *Euphorbiacea* yang mudah tumbuh sekalipun pada tanah kering serta tahan terhadap serangan penyakit maupun tumbuhan pengganggu (gulma) (Nova Kurnia & Marwatoen, 2013). Singkong merupakan salah satu bahan pangan sumber karbohidrat yang disukai masyarakat dengan berbagai macam olahannya. Berikut adalah taksonomi dari tumbuhan Umbi singkong :

Kingdom	: Plantae
Super Divisi	: Spermatophyta
Divisi	: Magnoliophyta
Kelas	: Magnoliopsida
Sub Kelas	: Rosidae
Ordo	: Euphorbiales
Famili	: Euphorbiaceae
Genus	: Manihot
Spesies	: <i>Manihot utilissima</i> Pohl

Singkong adalah jenis umbi yang cukup penting sebagai bahan pangan, dan cukup besar andilnya dalam penyediaan sumber karbohidrat, walaupun selama ini makanan pokok kita masih bertumpu pada beras. Tanaman pangan ini dapat tumbuh di segala iklim dan daerah dengan hasil yang memuaskan. Pemeliharaannya hampir tidak diperlukan (Sulfiani & Taufiq, 2022).

Tanaman singkong berasal dari benua Amerika, tepatnya dari Brazil. Bentuk-bentuk modern dari spesies yang telah dibudidayakan dapat ditemukan bertumbuh liar di Brazil Selatan. Umbi Singkong dengan nama latin *Manihot esculenta* merupakan tumbuhan jenis umbi akar atau akar pohon yang panjang fisik rata-rata bergaris tengah 2-3 cm dan panjang 50-80 cm, tergantung dari jenis singkong yang ditanam. Daging umbinya berwarna putih atau kekuning-kuningan. Ketela pohon, atau yang lebih dikenal dengan singkong atau ubi kayu, merupakan pohon tahunan tropika dan subtropika dari keluarga *Euphorbiaceae*. Umbinya dikenal luas sebagai makanan pokok penghasil karbohidrat dan daunnya sebagai sayuran. Umbi singkong tidak tahan disimpan meskipun ditempatkan di lemari pendingin. Gejala kerusakan ditandai dengan keluarnya warna biru gelap akibat terbentuknya asam sianida yang bersifat racun bagi manusia (E Eswanto, M Razali, & Siagian, 2019).

2.1.1 Pengolahan Umbi Singkong

Salah satu bahan pangan serat tinggi yang merupakan komoditas lokal dari Indonesia adalah umbi singkong. Pertumbuhan singkong relatif mudah, karena tidak membutuhkan banyak pengairan. Terkadang umbi singkong dapat tumbuh sendiri tanpa diberi pengairan. Pengolahan umbi singkong bertujuan untuk memanfaatkan umbi singkong dan memberi nilai jual tinggi dan menciptakan produk olahan dari umbi singkong yang bervariasi.

Singkong merupakan tanaman yang memiliki banyak manfaat kesehatan. Tanaman Singkong memiliki tiga bagian utama, yaitu daun dapat memperbaiki sistem pencernaan, penambah darah dan diet. Bagian umbi Singkong memiliki kalori 2x lipat lebih besar dari Kentang, sehingga umbi tanaman tersebut dapat dijadikan alternatif untuk diet alergi dan diet obesitas. Singkong

memiliki kadar pati $\pm 35,93\%$, rendemen pati $\pm 18,94\%$, amilosa $\pm 18,03\%$, amilopektin $\pm 81,97\%$ dan tingkat konversi pati menjadi glukosa secara enzimatis sebesar $\pm 64,92\%$. Selain itu, limbah dari tanaman Singkong juga dapat dimanfaatkan untuk bahan pangan, pakan ternak dan bioetanol. Selain berbagai manfaat tersebut, kulit merupakan bagian dari limbah Singkong yang memiliki kandungan senyawa seperti tanin, enzim peroksidase, kalsium oksalat, dan glikosida. Beberapa kandungan lain dari umbi Singkong, di antaranya Vitamin A, Vitamin C, Vitamin B1, Kalsium, fosfor, protein, lemak, hidrat arang dan zat besi (Khoirin Maghfiroh & Nuswardhani, 2019).

2.1.1.1 Makanan Tradisional Gethuk



Gambar 2 Makanan Tradisional gethuk

Gethuk adalah makanan tradisional khas Indonesia yang terbuat dari bahan utama umbi singkong yang direbus kemudian dihaluskan atau dilumatkan. Gethuk pada umumnya diolah secara langsung dari singkong sehingga merupakan salah satu produk semi basah. Oleh karena itu gethuk singkong tidak bertahan lama dan mudah rusak (Siti Susanti, Amni Zarkasyi Rahman, & Handoyo, 2020). Gethuk dijadikan sebagai makanan ringan oleh masyarakat karena memiliki cita rasa yang manis dan teksturnya yang lembut.

2.2 Sianida

2.2.1 Klasifikasi Sianida

Sianida adalah senyawa kimia dari kelompok Siano, yang terdiri dari 3 buah atom karbon yang berikatan dengan nitrogen ($C=N$), dan di kombinasi

dengan unsur-unsur lain seperti kalium atau hidrogen. Secara spesifik, sianida adalah anion CN^- . Senyawa ini ada dalam bentuk gas, *liquid* (cairan) dan solid (garam). Kata “sianida” berasal dari bahasa Yunani yang berarti “biru” yang mengacu pada hidrogen sianida yang disebut *Blausäure* (“blue acid”) di Jerman. Sianida dapat terbentuk secara alami maupun dibuat oleh manusia dan memiliki sifat racun yang sangat kuat dan bekerja dengan cepat (dr. Putu Nita Cahyawati, Izal Zahran, M. Ikhsan Jufri, & Apt, 2017).

Sianida adalah kelompok senyawa yang mengandung gugus siano ($-\text{C}\equiv\text{N}$) yang terdapat di alam dalam bentuk-bentuk berbeda. Sianida di alam dapat diklasifikasikan sebagai

- a. Sianida bebas
- b. Sianida sederhana
- c. Kompleks sianida
- d. Senyawa turunan sianida.

Sianida sederhana dapat didefinisikan sebagai garam-garam anorganik sebagai hasil persenyawaan sianida dengan natrium, kalium, kalsium, dan magnesium. Bentuk sianida sederhana biasanya digunakan dalam leaching emas. Sianida sederhana dapat larut dalam air dan terionisasi secara cepat dan sempurna menghasilkan sianida bebas dan ion logam. Kompleks sianida termasuk kompleks dengan logam kadmium, tembaga, nikel, perak, dan seng. Kompleks sianida ketika terlarut menghasilkan HCN dalam jumlah yang sedikit atau bahkan tidak sama sekali tergantung pada stabilitas kompleks tersebut. Kestabilan kompleks sianida bervariasi dan bergantung pada logam pusat. Yang tergolong senyawa turunan sianida adalah SCN^- (tiosianat), CNO^- , dan NH_3 (amonia) yang biasanya dihasilkan dari sianidasi, degradasi alami dan pengolahan limbah mengandung sianida (Pitoy, 2015).

2.2.2 Ketoksikan Sianida

Sianida secara alami terdapat dalam alam, bahan industri, dan rumah tangga. *Inhalasi* asap dari hasil kebakaran merupakan penyebab paling umum dari

keracunan sianida di negara barat. Bahan-bahan seperti wol, sutra, dan polimer sintetik mengandung karbon dan nitrogen juga dapat menghasilkan gas sianida bila terpapar pada suhu tinggi. Sianida banyak digunakan dalam proses industri yang membutuhkan *electroplating* dan *polishing* logam. Garam sianida seperti sianida merkuri, tembaga sianida, sianida emas, dan sianida perak menghasilkan gas hidrogen sianida bila dikombinasikan dengan asam, sehingga memungkinkan terjadinya kecelakaan pada industri atau paparan yang berbahaya. Sianida juga ditemukan pada insektisida yang digunakan untuk pengasapan/desinfeksi massal (dr. Putu Nita Cahyawati, Izal Zahran, M. Ikhsan Jufri, & Apt, 2017).

Tingkat ketoksikan sianida ditentukan jenis, konsentrasi dan pengaruhnya terhadap organisme hidup. Ketoksikan sianida umumnya berhubungan dengan pembentukan kompleks dengan logam yang berperan sebagai kofaktor enzim. Sebagai contoh, sianida berikatan dengan enzim yang mengandung logam yang berperan dalam respirasi sehingga proses respirasi terganggu. Enzim Fe(III) sitokrom-oksidadase adalah salah satu contoh enzim dalam proses respirasi yang dihambat oleh sianida. Sianida dalam bentuk hidrogen sianida (HCN) dapat menyebabkan kematian yang sangat cepat jika dihirup dalam konsentrasi tertentu (Pitoy, 2015).

Sianida atau bahan kimia umumnya masuk ke dalam tubuh melalui beberapa cara antara lain (dr. Putu Nita Cahyawati, Izal Zahran, M. Ikhsan Jufri, & Apt, 2017):

a. Melalui mulut karena tertelan (*ingesti*)

Sebagian keracunan terjadi melalui jalur ini. Anak-anak sering menelan racun secara tidak sengaja dan orang dewasa terkadang bunuh diri dengan menelan racun. Saat racun tertelan dan mulai mencapai lambung, racun dapat melewati dinding usus dan masuk kedalam pembuluh darah, semakin lama racun tinggal di dalam usus maka jumlah yang masuk ke pembuluh darah juga semakin besar dan keracunan yang terjadi semakin parah.

b. Melalui paru-paru karena terhirup melalui mulut atau hidung (*inhalasi*)

Racun yang berbentuk gas, uap, debu, asap atau *spray* dapat terhirup melalui mulut dan hidung dan masuk ke paru-paru. Hanya partikel-partikel yang sangat kecil yang dapat melewati paru-paru. Partikel-partikel yang lebih besar akan tertahan di mulut, tenggorokan dan hidung dan mungkin dapat tertelan.

c. Melalui kulit yang terkena cairan atau *spray*

Orang yang bekerja dengan zat-zat kimia seperti pestisida dapat teracuni jika zat kimia tersemprot atau terpercik ke kulit mereka atau jika pakaian yang mereka pakai terkena pestisida. Kulit merupakan *barier* yang melindungi tubuh dari racun, meskipun beberapa racun dapat masuk melalui kulit.

Pada kasus keracunan sianida akut, pasien kemungkinan memiliki kulit normal atau penampilan sedikit *ashen* meskipun jaringan *hipoksia*, dan saturasi oksigen arteri juga mungkin normal. Tanda-tanda awal keracunan sianida pada sistem respirasi antara lain pernapasan yang cepat dan dalam. Perubahan pada sistem respirasi ini disebabkan oleh adanya stimulasi pada kemoreseptor perifer dan sentral dalam batang otak, dalam upaya mengatasi hipoksia jaringan. Sianida juga memiliki efek pada sistem kardiovaskular, dimana pada awalnya pasien akan mengalami gejala berupa palpitasi, diaphoresis, pusing, atau kemerahan. Mereka juga akan mengalami peningkatan curah jantung dan tekanan darah yang disebabkan oleh adanya pengeluaran katekolamin. Disamping juga terjadi vasodilasi pembuluh darah, hipotensi, dan penurunan kemampuan inotropik jantung.

2.2.3 Degradasi Sianida

Mekanisme degradasi alami yang biasa ditemukan di alam (Pitoy, 2015):

a. Kompleksasi

Kompleks sianida yaitu zat antara dalam pembentukan senyawa yang stabil sehingga mengeluarkan sianida bebas dari lingkungan tetapi bisa juga terdisosiasi menghasilkan sianida bebas.

b. Pengendapan kompleks sianida

Ion seperti besi, tembaga, nikel, mangan, timbal, seng, kadmium, timah, dan perak mampu bereaksi dengan kompleks sianida seperti $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (ferosianida) dan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (ferisianida) membentuk garam yang sulit larut (mengendap).

c. Adsorpsi

Salah satu mekanisme atenuasi yang mampu mengurangi konsentrasi senyawa pada larutan di tanah. Tanah yang mempunyai kapasitas penukar anion yang tinggi mampu mengadsorpsi sianida.

d. Oksidasi menjadi sianat (CNO^-)

HCN dapat dioksidasi menjadi CNO yang kurang toksik dibandingkan dengan HCN.

e. Volatilisasi

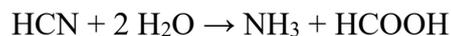
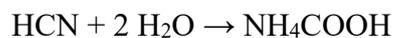
Sianida dari larutan dapat terlepas sebagai HCN yang merupakan gas tidak berwarna, gas HCN terjadi karena hidrolisis CN^- .

f. Pembentukan SCN

Sianida bisa bereaksi dengan belerang membentuk tiosianat, banyak yang terjadi pada proses *leaching* bijih emas yang mengandung banyak mineral sulfida.

g. Hidrolisis

Pada proses hidrolisis dapat mengeluarkan HCN sebagai NH_4COOH (ammonium format) atau HCOOH (asam format) menurut reaksi (Pitoy, 2015):



Degradasi sianida secara alami dapat terjadi tetapi berlangsung lambat melalui proses termasuk volatilisasi, oksidasi, dekomposisi cahaya dan biodegradasi. Sianida dalam konsentrasi yang kecil dapat didegradasi oleh mikroba tertentu menjadi gas nitrogen.

2.2.4 Analisis Sianida

Metode yang dapat digunakan untuk mengukur kadar sianida (Pitoy, 2015) :

- a. Metode pengukuran CN total dengan destilasi.

Sampel mengandung sianida ditambahkan asam kuat ($\text{pH} < 2$) dan didestilasi reflux selama 1 jam sehingga sianida lepas sebagai HCN yang ditampung pada larutan NaOH. Sianida yang tertampung kemudian diukur dengan titrimetri, kolorimetri atau elektroda ion selektif.

- b. Metode pengukuran Amenable CN.

Metode ini umum digunakan disaat metode analisis CN WAD belum dikenal. Metode ini melibatkan pengukuran CN total sebelum dan sesudah klorinasi.

- c. Metode pengukuran CN WAD dengan destilasi.

Metode ini melibatkan destilasi refluks selama satu jam untuk menguapkan sianida dari sampel yang telah diatur pH-nya menjadi pH 3 dengan larutan penyangga. Hasil HCN yang teruapkan diukur dengan titrimetri, kolorimetri atau dengan elektroda ion spesifik.

- d. Metode penentuan CN WAD dengan asam pikrat.

Metode ini melibatkan pembentukan senyawa berwarna dengan asam pikrat dengan kehadiran nikel yang diikuti dengan pemanasan menggunakan waterbath selama 20 menit sebelum kemudian diukur dengan spektrofotometer *uv-vis*.

- e. Metode penentuan CN *free* dengan perak nitrat.

Metode ini melibatkan titrasi sampel dengan larutan perak nitrat standard dengan menggunakan indikator dimetilaminobenzal-rodamine.

- f. Metode penentuan CN *free* dengan elektroda ion selektif.

Metode ini melibatkan pengukuran langsung sampel menggunakan voltameter yang kemudian dibandingkan dengan elektroda referensi.

- g. Metode Ion Kromatografi

- h. Metode penentuan sianida reaktif dengan USEPA test.

Metode ini melibatkan penempatan sampel dalam massa yang sedikit ke dalam asam sulfat dan melewati nitrogen secara terus-menerus ke dalam sampel selama 30 menit. HCN kemudian dikumpulkan dari gas nitrogen di dalam wadah berisi NaOH dan kemudian diukur.

Selain metode tersebut, masih terdapat metode lain yang dapat digunakan untuk mengukur kadar sianida dengan penggunaan instrumen seperti menggunakan spektrofotometer berdasarkan pembentukan warna dengan penggunaan asam pikrat, fenolftalin, reagen klorin-o-tolidin dan asam bapiridin, dengan isotop sianida tertentu, dan analisis dengan menggunakan ion kromatografi pada detektor elektro kimia (Pitoy, 2015).

2.3 Titrasi Kompleksometri

Kompleksometri merupakan jenis titrasi dimana titran dan titrat saling mengkompleks, membentuk hasil berupa kompleks. Reaksi–reaksi pembentukan kompleks atau yang menyangkut kompleks banyak sekali dan penerapannya juga banyak, tidak hanya dalam titrasi. Karena itu perlu pengertian yang cukup luas tentang kompleks, sekalipun disini pertama-tama akan diterapkan pada titrasi (Fauziah, 2015). Pada penentuan kadar sianida dengan titrasi pembentukan kompleks dimana ion iodida yang berperan sebagai indikator yang dikarenakan jumlah perak iodida (AgI) yang diendapkan sangat besar yang berkemungkinan untuk terlihat dengan mudah dan kelarutannya kurang dari perak sianida (AgCN). Pada titik akhir titrasi akan membentuk endapan sebagai pengganti perak sianida (AgCN). Sedangkan pada titik akhir titrasi yang terjadi cepat, sebelum dilakukan titrasi perlu penambahan amonia dengan pembentukan zat terlarut $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ akan memperlambat pengendapan perak iodida (KI) yang sangat cepat (Kurnia & Marwatoen, 2013).

Dasar titrasi adalah pembentukan ion kompleks yang sangat stabil $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ - $2\text{CN}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$ - Titik akhir titrasi didasarkan pada terjadinya kekeruhan akibat pengendapan perak sianida, dengan reaksi: $\text{Ag}^+ + \text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightarrow 2\text{AgCN}$, Endapan AgCN akan berwarna putih.

2.3.1 Jenis-jenis Titrasi Kompleksometri

Berbagai macam titrasi kompleksometri antara lain (Lubis, 2018) :

a. Titrasi Langsung

Larutan yang mengandung ion logam yang akan ditetapkan, dibufferkan sampai pH yang dikehendaki dan titrasi langsung dengan larutan baku EDTA. Untuk mencegah pengendapan hidroksida logam (garam basa) dengan menambahkan sedikit zat pengkompleks pembantu seperti tartrat atau sitrat atau trietanolamin. Pada titik equivalen, besarnya konsentrasi ion logam yang sedang ditetapkan turun mendadak. Ini umumnya ditetapkan dari perubahan warna dari indikator logam yang berespons.

b. Titrasi Kembali (Titrasi Tidak Langsung)

Karena berbagai alasan, banyak logam tak dapat dititrasi langsung, mereka mungkin mengendap dari dalam larutan dalam jangkauan pH yang perlu untuk titrasi, atau mereka mungkin membentuk kompleks-kompleks yang inert, atau indikator logam yang sesuai tidak tersedia. Dalam hal-hal demikian, ditambahkan larutan EDTA standard berlebih, larutan yang dihasilkan dibufferkan sampai ke pH yang dikehendaki, dan kelebihan reagensia dititrasi balik, dengan suatu larutan ion logam standar, larutan zink klorida atau sulfat atau magnesium klorida, atau sulfat sering digunakan untuk tujuan ini. Titik akhir dideteksi dengan bantuan indikator logam yang berespons terhadap ion logam yang ditambahkan pada titrasi-balik. Titrasi tidak langsung terutama dilakukan untuk ion logam yang bereaksi lambat dengan Na_2EDTA atau tidak adanya indikator logam yang sesuai apabila titrasi dilakukan secara langsung dan apabila ikatan antara ion logam dan indikator sangat kuat dan fungsi indikator terganggu.

c. Titrasi Substitusi

Titrasi ini dilakukan untuk ion logam yang tidak dapat bereaksi dengan indikator logam atau ion logam yang membentuk

kompleks EDTA yang lebih stabil dibandingkan dengan ion logam magnesium dan kalsium. Ion logam ini dapat ditentukan dengan penambahan kompleks Mg EDTA

d. Titrasi Alkalimetri

Titration alkalimetri adalah salah satu jenis titration asam-basa yang digunakan untuk menentukan kadar basa (alkali) dalam suatu larutan dengan menggunakan larutan asam standar sebagai titran. Biasanya, titran yang digunakan adalah HCl atau H₂SO₄ karena bersifat kuat dan mudah diperoleh dalam bentuk standar.