

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tanaman Singkong

Singkong adalah tanaman rakyat yang telah dikenal di seluruh pelosok Indonesia. Saat ini produksi singkong di Indonesia telah mencapai kurang lebih 20 juta ton per tahun (BPS, 2008).



(Sumber : www.google.com)

Gambar 1. Tanaman Singkong

Singkong merupakan sumber karbohidrat yang paling penting setelah beras, tetapi sesuai dengan kemajuan teknologi pengolahan singkong tidak hanya terbatas pada produksi pangan, tetapi merambah sebagai bahan baku industri pellet atau pakan ternak, tepung tapioka pembuatan etanol, tepung giplek, ampas tapioka yang digunakan dalam industri kue, roti, kerupuk dan lain-lain (Rukmana, 1997).

Pengolahan singkong secara terpadu merupakan upaya memanfaatkan seluruh bagian dari singkong tanpa ada yang terbuang termasuk kulitnya.

Penelitian Turyoni (2005), menyatakan bahwa kandungan karbohidrat kulit singkong segar blender adalah 4,55%, sehingga memungkinkan digunakan sebagai sumber energi bagi mikroorganisme dalam proses fermentasi. Selain itu, kulit singkong juga mengandung tannin, enzim peroksida, glikosa, kalsium oksalat, serat dan HCN (Arifin, 2005).



(Sumber: www.google.com)

Gambar 2. Singkong

2.1.1 Deskripsi *manihot utilisima* (Ubi kayu, Singkong)

1. Batang

Batang tanaman singkong berkayu, beruas-ruas dengan ketinggian mencapai lebih dari 3 m. Warna batang bervariasi, ketika masih muda umumnya berwarna hijau dan setelah tua menjadi keputihan, kelabu, atau hijau kelabu. Batang berlubang, berisi empulur berwarna putih, lunak, dengan struktur seperti gabus.

2. Daun

Susunan daun singkong berurat menjari dengan cangap 5-9 helai. Daun singkong, terutama yang masih muda mengandung racun sianida, namun demikian dapat dimanfaatkan sebagai sayuran dan dapat menetralkan rasa pahit

sayuran lain, misalnya daun pepaya dan kenikir.

3. Bunga

Bunga tanaman singkong berumah satu dengan penyerbukan silang sehingga jarang berbuah.

4. Umbi

Umbi yang terbentuk merupakan akar yang menggelembung dan berfungsi sebagai tempat penampung makanan cadangan. Bentuk umbi biasanya bulat memanjang, terdiri atas: kulit luar tipis (ari) berwarna kecokelat-coklatan (kering); kulit dalam agak tebal berwarna keputih-putihan (basah); dan daging berwarna putih atau kuning (tergantung varietasnya) yang mengandung sianida dengan kadar berbeda (Suprapti, 2005).

Komposisi kimia tanaman singkong diantaranya daun dan umbi (segar, pati, onggok dan kulit) dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi kimia (%) ubi kayu (daun, ubi segar, tepung, pati dan onggok)

Komposisi	Daun	Ubi segar	Tepung	Pati	Onggok
Air	25	23-45	12-15	12-15	12,8-15,9
Pati	44,84	20-36	85	85	36-50
(<i>Starch</i>)					
Protein	28,8	0,8-1,0	1,5-2,8	0,5-0,7	1,3-3,4
Lemak	-	0,2-0,5	0,23-1,2	0,2	0,7-1,6
Abu	8,28	0,0-0,5	0,8-2,7	0,3	0,7-1,4
Serat	4,58	0,8	-	0,5	17,2-23,7
Ca	-	-	-	-	0,12-0,24
Mg	-	-	-	-	0,12-0,21
P	-	-	-	-	0,16-0,27
HCN (ppm)	-	-	-	-	-

(*Nur Richana, 2009*)

2.1.2. Kulit Singkong

Menurut Grace (1977), persentase kulit singkong yang dihasilkan berkisar antara 8-15% dari berat umbi yang dikupas, dengan kandungan karbohidrat sekitar 50% dari kandungan karbohidrat bagian umbinya.

Kulit singkong adalah limbah hasil pengupasan pengolahan produk pangan berbahan dasar umbi singkong, jadi keberadaanya sangat dipengaruhi oleh

eksistensi tanaman singkong yang ada di Indonesia. Kulit singkong terkandung dalam setiap umbi singkong dan keberadaannya mencapai 16% dari berat umbi singkong tersebut (Supriyadi, 1995). Berdasarkan data BPS 2008, diketahui produksi umbi singkong pada tahun 2008 adalah sebanyak 20,8 juta ton, artinya potensi kulit singkong di Indonesia mencapai angka 3,3 juta ton/tahun.

Kulit singkong mengandung beberapa komponen yang dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Kandungan Kulit Singkong

Komposisi	Kulit ubi
Air	7,9-10,32
Pati (<i>Starch</i>)	44-59
Protein	1,5-3,7
Lemak	0,8-2,1
Abu	0,2-2,3
Serat	17,5-27,4
Ca	0,42-0,77
Mg	0,12-0,24
P	0,00,10
HCN (ppm)	18,0-309,4

(Nur Richana, 2009)



(Sumber: www.google.com)

Gambar 3. Kulit Singkong

Untuk melihat penyebaran ketersediaan kulit singkong di Indonesia, perlu mengetahui jumlah produksi dan peta penyebaran umbi singkong di Indonesia, untuk itu pada Tabel 3, akan ditampilkan data produksi umbi singkong di Indonesia berdasarkan provinsi dari tahun 2004 sampai dengan 2008 (BPS, 2008).

Berdasarkan Tabel 3 terlihat bahwa produksi singkong di Indonesia tiap tahunnya mengalami kenaikan, dan terdapat di berbagai provinsi di Indonesia. Hal ini menunjukkan bahwa potensi kulit singkong dapat ditemukan secara melimpah pada setiap provinsi di Indonesia. Jadi berdasarkan penyebaran dan jumlah ketersediaannya kulit singkong sangat potensial untuk dijadikan sebagai bahan baku untuk membuat asam oksalat.

Tabel 3. Produksi umbi singkong di Indonesia menurut Provinsi (ton), pada tahun 2004 – 2008

Provinsi	Tahun produksi				
	2004 (ton)	2005 (ton)	2006 (ton)	2007 (ton)	2008 (ton)
Nanggroe Aceh					
Darussalam	63.867	53.424	46.504	41.558	54.067
Sumatera Utara	464.960	509.796	452.450	438.573	557.204
Sumatera Barat	117.437	114.199	133.095	114.551	119.801
Riau	47.922	41.668	47.586	51.784	56.498
Jambi	44.446	39.780	40.779	44.794	44.146
Sumatera Selatan	248.844	179.952	228.321	150.133	194.769
Bengkulu	59.659	79.934	113.488	76.924	60.772
Lampung	4.673.091	4.806.254	5.499.403	6.394.906	6.823.516
Kepulauan Riau		3.526	6.899	7.077	9.928
DKI Jakarta	815	791	804	628	570
Jawa Barat	2.074.022	2.068.981	2.044.674	1.922.840	2.144.736
Jawa Tengah	3.663.236	3.478.970	3.553.820	3.410.469	3.264.030
DI Yogyakarta	817.398	920.909	1.016.270	976.610	945.352
Jawa Timur	3.963.478	4.023.614	3.680.567	3.423.630	3.497.884
Banten	163.969	144.110	143.561	117.550	126.510
Kalimantan Barat	207.832	243.251	250.173	221.630	221.646
Sulawesi Utara	57.314	68.463	82.416	74.406	84.513
Sulawesi Selatan	586.350	464.435	567.749	514.277	520.824
Jawa	10.682.918	10.637.375	10.439.696	9.851.727	9.979.082
Luar jawa	8.741.789	8.683.808	9.546.944	10.136.331	10.815.847
Indonesia	19.424.707	19.321.183	19.986.640	19.988.058	20.794.929

(Sumber: BPS 2008)

2.1.3 Kandungan Tanaman Singkong

Umbi ubi kayu/singkong merupakan sumber karbohidrat dengan kalori yang paling tinggi dibanding karbohidrat lain. Setelah ubi dipanen, jaringan sel ubi masih hidup dan terus berespirasi dengan mengeluarkan CO₂, H₂O, dan panas. CO₂ yang dikeluarkan oleh umbi segar sekitar 2-4 mg/g/hari (basis kering). Umbi yang disimpan respirasinya meningkat dengan CO₂ yang dihasilkan sekitar 7,5 mg/g/hari pertama dan mencapai maksimum 9,7 mg/g/hari pada hari ketiga. Kecepatan respirasi terakhir tersebut menyebabkan kehilangan bahan kering sebesar 0,7%/hari. Adanya respirasi ini merupakan salah satu sebab mengapa ubi tidak mempunyai daya simpan yang baik. Di samping itu, ubi kayu/singkong memiliki kulit yang tipis sehingga kulit mudah lecet. Di bawah kulit luar umbi terdapat lendir yang mengandung enzim polifenolase. Enzim ini apabila berhubungan dengan udara luar menjadi berwarna coklat kehitaman (Nur Richana, 2009).

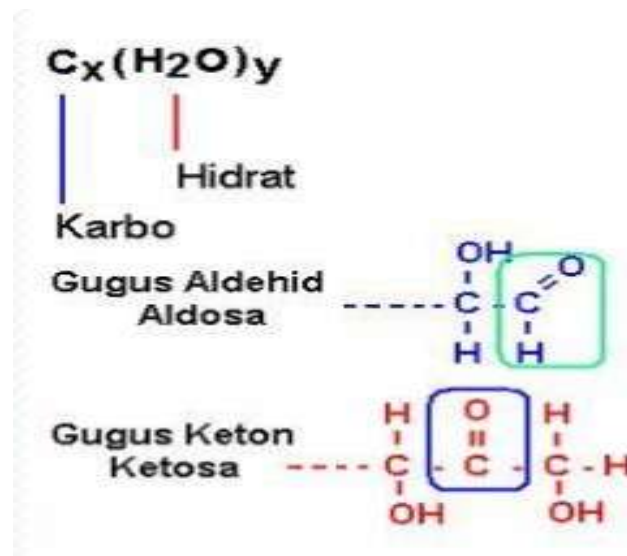
a. Karbohidrat

Karbohidrat ('hidrat dari karbon', hidrat arang) atau sakarida adalah golongan besar senyawa organik yang paling melimpah di bumi. Karbohidrat memiliki berbagai fungsi dalam tubuh makhluk hidup, terutama sebagai bahan bakar (misalnya glukosa), cadangan makanan (misalnya pati pada tumbuhan dan glikogen pada hewan), dan materi pembangun (misalnya selulosa pada tumbuhan, kitin pada hewan dan jamur). Pada proses fotosintesis, tumbuhan hijau mengubah karbon dioksida menjadi karbohidrat.

Secara biokimia, karbohidrat adalah polihidroksil-aldehida atau polihidroksil-ke-ton, atau senyawa yang menghasilkan senyawa-senyawa ini bila dihidrolisis. Karbohidrat mengandung gugus fungsi karbonil (sebagai aldehida atau keton) dan banyak gugus hidroksil. Pada awalnya, istilah karbohidrat digunakan untuk golongan senyawa yang mempunyai rumus (CH₂O)_n, yaitu senyawa-senyawa yang n atom karbonnya tampak terhidrasi oleh n molekul air. Namun demikian, terdapat pula karbohidrat yang tidak memiliki rumus demikian dan ada pula yang mengandung nitrogen, fosforus, atau sulfur.

Bentuk molekul karbohidrat paling sederhana terdiri dari satu molekul gula sederhana yang disebut monosakarida, misalnya glukosa, galaktosa, dan fruktosa. Banyak karbohidrat merupakan polimer yang tersusun dari molekul gula yang terangkai menjadi rantai yang panjang serta dapat pula bercabang-cabang, disebut polisakarida, misalnya pati, kitin, dan selulosa. Selain monosakarida dan polisakarida, terdapat pula disakarida (rangkain dua monosakarida) dan oligosakarida (rangkain beberapa monosakarida).

Karbohidrat adalah kelompok besar senyawa yang umumnya disebut gula, pati, dan selulosa (yang semuanya adalah gula atau polimer gula). Umumnya gula merupakan sumber penyimpanan energi. Dengan memecah gula turun menjadi karbon dioksida dan air, organisme hidup dapat melepaskan energi yang terkunci di dalamnya digunakan untuk kebutuhan energi (Sastrohamidjojo, H, 2005).



(Sumber: www.blogspot.com)

Gambar 4. Susunan Karbonhidrat

Karbohidrat terdiri dari tiga golongan (Halomoan, 2004) :

1. Monosakarida

- Rumus umumnya: $C_n(H_2O)_m$
- Dengan hidrolisa tidak dapat diuraikan lagi menjadi karbohidrat yang lebih sederhana.

- c) Umumnya praktis terdiri dari 5 atau 6 atom karbon, sebagai pentosa dan heksosa.
- d) Tidak berwarna, bentuk kristal, manis.
- e) Contoh: ribosa, glukosa, fruktosa, galaktosa, manosa, dsb.

2. Oligosakarida

- a) Oligosakarida adalah karbohidrat yang mengandung dua sampai sepuluh molekul sederhana, yang digabungkan dengan ikatan glikosida.
- b) Oligosakarida yang banyak terdapat dalam bahan pangan adalah dari golongan disakarida, yaitu sukrosa, maltosa dan laktosa.
- c) Sukrosa terdiri dari satu molekul glukosa dan satu molekul fruktosa, maltosa terdiri dari dua molekul glukosa sedangkan laktosa terdiri dari satu molekul glukosa dan satu molekul galaktosa (disebut juga gula susu karena terdapat dalam air susu).
- d) Ketiga macam disakarida ini harus terlebih dahulu dihidrolisis menjadi monosakarida sebelum digunakan oleh tubuh sebagai sumber energi.

3. Polisakarida

- a) Polisakarida adalah karbohidrat yang mempunyai molekul yang lebih kompleks, yang terdiri dari molekul-molekul monosakarida yang kadang-kadang jumlahnya mencapai ribuan buah.
- b) Berdasarkan kegunaannya bagi tubuh, polisakarida dibagi menjadi dua macam, yaitu:
 1. Yang dapat dicerna oleh enzim-enzim pencernaan, misalnya pati, dektrin dan glikogen.
 2. Yang tidak dapat dicerna misalnya selulosa, hemiselulosa, gum dan pektin.

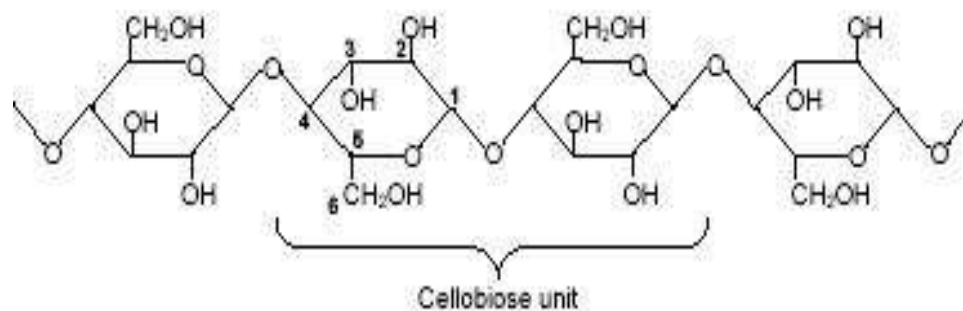
b. Polisakarida Dalam Ubi Kayu/Singkong

Polisakarida yang menyusun ubi kayu terdiri dari pati, selulosa dan hemiselulosa. Pati pada tumbuhan dipergunakan sebagai cadangan makanan yang dapat diuraikan menjadi glukosa dan dikonversikan menjadi energi. Pada saat yang tepat, tubuh tanaman akan mensintesa α -amilase, β -amilase dan R-enzim yang secara bersama-sama dipergunakan untuk memutuskan ikatan-ikatan rantai

pati menjadi molekul-molekul glukosa bebas (Tjokroadikoesoemo 1986).

Pati merupakan homopolimer glukosa dengan ikatan α -glikosidik. Pati terdiri dari dua fraksi yang dapat dipisahkan dengan air panas yaitu fraksi amilosa dan amilopektin. Fraksi amilosa sifatnya larut dalam air panas dan fraksi amilopektin bersifat tidak larut. Amilosa mempunyai struktur lurus dengan ikatan α -(1,4)-D-glukosa, sedang amilopektin mempunyai cabang dengan ikatan α -(1,6)-D-glukosa sebanyak 4 – 5 % dari berat total (Winarno 1992). Hidrolisis amilosa menghasilkan maltosa, glukosa dan oligosakarida lainnya. Pada amilopektin sebagian dari molekul-molekul glukosa di dalam rantai percabangannya saling berikatan melalui gugus α -1,6. Ikatan α -1,6 sangat sukar diputuskan, apalagi jika dihidrolisis menggunakan katalisator asam.

Selulosa merupakan polimer glukosa dengan rantai linier yang terdiri dari satuan glukosa anhidrida yang saling berikatan melalui atom karbon pertama dan keempat. Ikatan yang terbentuk disebut dengan ikatan β -1,4 glikosidik. Struktur linier menyebabkan selulosa bersifat kristalin, tidak mudah larut dan tidak mudah didegradasi secara kimia maupun mekanis. Rumus bangun selulosa disajikan pada Gambar 5.



Sumber: www.google.com

Gambar 5. Struktur selulosa

Selulosa bersama-sama dengan hemiselulosa, pektin dan protein berfungsi untuk membentuk struktur jaringan dinding sel tanaman (Holtzapfle 1993). Selulosa dapat berasosiasi dengan lignin sehingga sering disebut lignoselulosa. Selulosa, hemiselulosa dan lignin merupakan komponen utama penyusun tanaman yang dihasilkan melalui proses fotosintesis. Komponen-komponen ini dapat

diuraikan menjadi komponen-komponen yang lebih sederhana oleh aktifitas mikroorganisme dan dipergunakan sebagai sumber energi (Enari 1983).

2.2 Pelarut

Pelarut adalah benda cair atau gas yang melarutkan benda padat, cair atau gas, yang menghasilkan sebuah larutan. Pelarut paling umum digunakan dalam kehidupan sehari-hari adalah air. Pelarut lain yang juga umum digunakan adalah bahan kimia organik (mengandung karbon) biasanya disebut pelarut organik. Pelarut biasanya memiliki titik didih rendah dan lebih mudah menguap, meninggalkan substansi terlarut yang didapatkan. Untuk membedakan antara pelarut dengan zat yang dilarutkan, pelarut biasanya terdapat dalam jumlah yang lebih besar (Andi Kiantoro, 2011).

Pelarut adalah zat yang dapat melarutkan zat tertentu yang dapat terlarut. Pelarut digolongkan berdasarkan jenisnya:

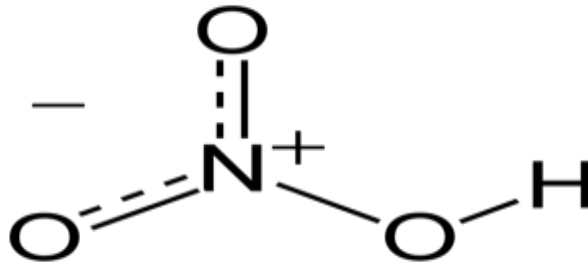
1. Pelarut Anorganik
 - a. Asam-asam mineral seperti: HCl, H₂SO₄ dan HNO₃.
 - b. Garam natrium karbonat anhidrat, campuran natrium karbonat dengan kalium nitrat atau natrium peroksida, kalium atau natrium piro sulfat, litium metaborat, dll.
2. Pelarut Organik adalah bahan kimia yang berbentuk cair pada suhu kamar, berfungsi sebagai pelarut bahan kimia lainnya
 - a. asam-asam organik, con/senyawa karbohidrat, fenol, dsb
 - b. Basa Organik, con/senyawa amina (amina primer, amina sekunder, dsb).

2.2.1 Asam Nitrat (HNO₃)

Senyawa kimia asam nitrat (HNO₃) adalah sejenis cairan korosif yang tak berwarna, dan merupakan asam beracun yang dapat menyebabkan luka bakar. Larutan asam nitrat dengan kandungan asam nitrat lebih dari 86% disebut sebagai asam nitrat berasap, dan dapat dibagi menjadi dua jenis asam, yaitu asam nitrat berasap putih dan asam nitrat berasap merah.

Asam nitrat merupakan larutan asam kuat yang mempunyai nilai pKa sebesar -2. Di dalam air, asam ini terdisosiasi menjadi ion-ionnya, yaitu ion nitrat

NO_3^- dan ion hidronium (H_3O^+). Garam dari asam nitrat disebut sebagai garam nitrat (contohnya seperti kalsium nitrat atau barium nitrat). Dalam temperatur ruangan, asam nitrat berbentuk uap berwarna merah atau kuning.



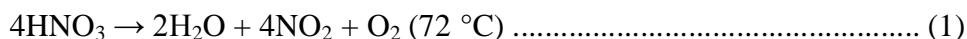
(Sumber: wikipedia.com)

Gambar 6. Rumus Molekul Asam Nitrat

Sifat Fisika Asam Nitrat:

- a. Wujud zat : cairan, jernih - kuning
- b. Bau : tajam
- c. Titik leleh : -42°C
- d. Titik didih : 86°C
- e. pH (20°C) : <1
- f. Densitas (20°C) : $1,51 \text{ g/cm}^3$
- g. Densitas uap relatif : 2, 04
- h. BM : 63,0129 g/mol
- i. Tekanan Uap (20°C) : 56 hPa
- j. Suhu penyalaaan : tidak tersedia
- k. Titik nyala : tidak tersedia
- l. Kelarutan dalam air (20°C) : dapat larut (pembentukan panas)

Asam nitrat murni (100%) merupakan cairan tak berwarna dengan berat jenis 1.522 kg/m^3 . Ia membeku pada suhu -42°C , membentuk kristal-kristal putih, dan mendidih pada 83°C . Ketika mendidih pada suhu kamar, terdapat dekomposisi (penguraian) sebagian dengan pembentukan nitrogen dioksida sesudah reaksi:



yang berarti bahwa asam nitrat anhidrat sebaiknya disimpan di bawah 0 °C untuk menghindari penguraian. Nitrogen dioksida (NO₂) tetap larut dalam asam nitrat yang membuatnya berwarna kuning, atau merah pada suhu yang lebih tinggi. Manakala asam murni cenderung mengeluarkan asap putih ketika terpapar ke udara, asam dengan nitrogen dioksida terlarut mengeluarkan uap berwarna coklat kemerah-merahan, yang membuatnya dijuluki "asam berasap merah" atau "asam nitrat berasap". Asam nitrat berasap juga dirujuk sebagai asam nitrat 16 molar (bentuk paling pekat asam nitrat pada temperatur dan tekanan standar).

Sebagaimana asam pada umumnya, asam nitrat bereaksi dengan alkali, oksida basa, dan karbonat untuk membentuk garam, seperti amonium nitrat, karena memiliki sifat mengoksidasi, asam nitrat pada umumnya tidak menyumbangkan protonnya (yakni, ia tidak membebaskan hidrogen) pada reaksi dengan logam dan garam yang dihasilkan biasanya berada dalam keadaan teroksidasi yang lebih tinggi. Oleh karena itu, perkaratan (korosi) tingkat berat bisa terjadi. Perkaratan bisa dicegah dengan penggunaan logam ataupun aloi anti karat yang tepat.

Asam nitrat memiliki tetapan disosiasi asam (pK_a) 1,4 dalam larutan akuatik, asam nitrat hampir sepenuhnya (93% pada 0.1 mol/L) terionisasi menjadi ion nitrat NO₃ dan proton terhidrasi yang dikenal sebagai ion hidronium, H₃O⁺.



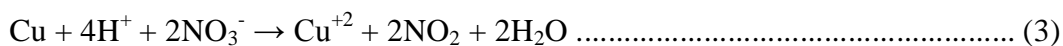
(Andi Kiantoro, 2011)

2.2.2 Sifat-sifat Oksidasi Asam Nitrat

a. Reaksi dengan logam

Sebagai sebuah oksidator yang kuat, asam nitrat bereaksi dengan hebat dengan sebagian besar bahan-bahan organik dan reaksinya dapat bersifat eksplosif. Produk akhirnya bisa bervariasi tergantung pada konsentrasi asam, suhu, serta reduktor. Reaksi dapat terjadi dengan semua logam kecuali deret logam mulia dan aloi tertentu. Karakteristik ini membuat asam nitrat menjadi agen yang umumnya digunakan dalam uji asam. Sebagai kaidah yang umum, reaksi

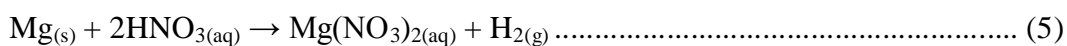
oksidasi utamanya terjadi dengan asam pekat, memfavoritkan pembentukan nitrogen dioksida (NO_2).



Sifat-sifat asam cenderung mendominasi pada asam nitrat encer, diikuti dengan pembentukan nitrogen oksida (NO) yang lebih diutamakan.



Karena asam nitrat merupakan oksidator, hidrogen (H_2) jarang terbentuk. Hanya magnesium (Mg), mangan (Mn), dan kalsium (Ca) yang bereaksi dengan asam nitrat *dingin* dan *encer* yang dapat menghasilkan hidrogen:



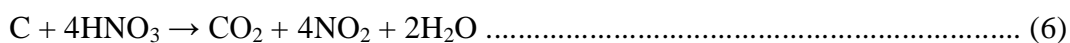
Asam nitrat mampu menyerang dan melarutkan semua logam yang ada pada tabel periodik, kecuali emas dan platina.

b. Pemasifan

Kendati kromium (Cr), besi (Fe), dan aluminium (Al) akan terlarut dalam asam nitrat yang encer, asam pekat akan membentuk sebuah lapisan logam oksida yang melindungi logam dari oksidasi lebih lanjut. Hal ini disebut dengan pemasifan. Konsentrasi pemasifan yang umum berkisar dari 18% sampai 22% berat.

c. Reaksi dengan non-logam

Ketika asam nitrat bereaksi dengan berbagai unsur non-logam, terkecuali silikon serta halogen, biasanya ia akan mengoksidasi non-logam tersebut ke keadaan oksidasi tertinggi dengan asam nitrat menjadi nitrogen dioksida untuk asam pekat dan nitrogen monoksida untuk asam encer.



ataupun



(Desi Andiani, 2009)

2.3 Asam Oksalat

Asam oksalat ada 2 macam yaitu asam oksalat anhidrat dan asam oksalat dihidrat, Asam oksalat anhidrat ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) yang mempunyai berat molekul 90,04 gr/mol dan mempunyai *melting point* 187 °C. Sifat dari asam oksalat anhidrat

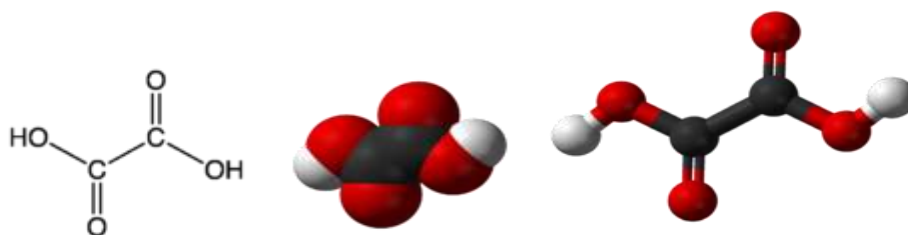
adalah tidak berbau, berwarna putih, dan tidak menyerap air. Asam oksalat dihidrat merupakan jenis asam oksalat yang dijual di pasaran yang mempunyai rumus bangun ($C_2H_4O_2 \cdot 2H_2O$), dengan berat molekul 126,07 gr/mol dan melting point $101,5\text{ }^\circ\text{C}$ dan mengandung 71,42 % asam oksalat anhidrat dan 28,58 % air, bersifat tidak bau dan dapat kehilangan molekul air bila dipanaskan sampai suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Desi Andiani 2009).

Asam oksalat disintesa pertama kali pada tahun 1776 oleh Schleete dengan oksidasi gula dengan asam nitrat. Sintesa secara komersil asam oksalat dilakukan dengan empat macam teknologi diantaranya peleburan alkali dari selulosa, oksidasi asam nitrat terhadap karbohidrat seperti glukosa, zat tepung atau selulosa dengan katalis Vanadium Pentaoksida, fermentasi larutan gula dengan jamur dan sintesa dari Sodium Format.

Asam oksalat terdistribusi secara luas dalam bentuk garam pottasium dan kalsium yang terdapat pada daun, akar dan rhizoma dari berbagai macam tanaman. Asam oksalat juga terdapat pada air kencing manusia dan hewan dalam bentuk garam kalsium yang merupakan senyawa terbesar dalam ginjal. Kelarutan asam oksalat dalam etanol pada suhu $15,6\text{ }^\circ\text{C}$ dan etil eter pada suhu $25\text{ }^\circ\text{C}$ adalah 23,7 g/100 g solvent dan 1,5 g/100 g solvent. Makanan yang banyak mengandung asam oksalat adalah coklat, kopi, strawbery, kacang dan bayam.

(Sumber: Kirk R.E, Othmer D.F, 1945)

Rumus bangun asam oksalat dapat dilihat pada gambar 5.



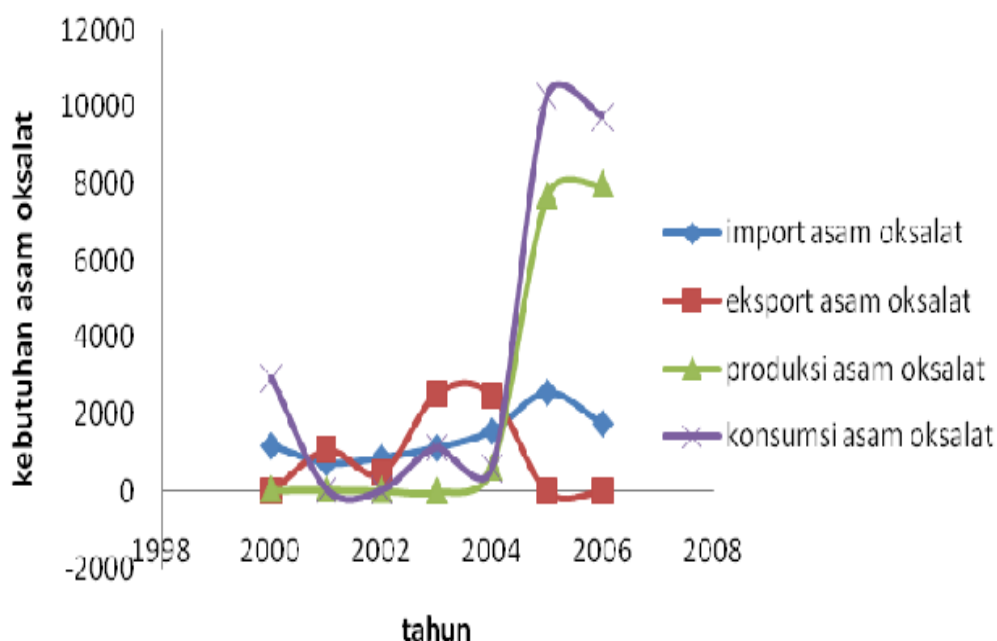
(sumber: www.google.com)

Gambar 7. Rumus bangun asam oksalat

Sumber mutu asam oksalat di Indonesia tercantum dalam Standar Nasional Indonesia SNI 06-0941-1989. Asam oksalat digunakan sebagai bahan *reagensia*

di laboratorium, pada industri kulit dalam proses penyamakan, sebagai bahan pembersih radiator motor, *bleaching agent*, untuk industri lilin, industri tekstil, industri lainnya digunakan untuk membuat seluloid, rayon, bahan warna, tinta, bahan kimia dalam fotografi, pemurnian gliserol, dibidang obat-obatan dapat dipakai sebagai haemostatik dan septik luar (Rumintang, 2008).

Kebutuhan asam oksalat di Indonesia setiap tahun selalu meningkat. Saat ini Indonesia masih mengimpor asam oksalat dari luar negeri untuk memenuhi sebagian kebutuhan asam oksalat dalam negeri. Berikut ini adalah Grafik kebutuhan impor, ekspor, produksi dan konsumsi asam oksalat selama periode tahun 2000 – 2006 berdasarkan data dari BPS.



(Sumber: BPS, Balai Pusat Statistik)

Gambar 8. Perbandingan kebutuhan import, ekspor, produksi dan konsumsi asam oksalat

Dari Gambar 8, dapat diketahui import asam oksalat di Indonesia semakin tinggi setiap tahunnya. Hal ini disebabkan karena penggunaan asam oksalat dalam kebutuhan industri dalam negeri sangat besar dan beraneka ragam, misalnya dalam industri tekstil, asam oksalat digunakan untuk mewarnai wool, menetralkan kelebihan alkali pada pencucian dan sebagai pemucat warna. Pada industri logam, asam oksalat dipakai sebagai bahan pelapis yang melindungi

logam dari korosif dan pembersih untuk radiator otomotif, metal dan peralatan, sedangkan dalam pabrik polimer, asam oksalat dipakai sebagai inisiator. Import asam oksalat yang sangat tinggi juga disebabkan karena produksi asam oksalat yang sangat rendah dan tidak dapat memenuhi kebutuhan dalam negeri sehingga Indonesia banyak mengimport asam oksalat dari beberapa negara misalnya Amerika Serikat, Jepang, Hongkong, Taiwan, China, Australia dan Itali, sedangkan pada tahun 2006 import asam oksalat tidak terlalu tinggi dibanding tahun-tahun sebelumnya karena di beberapa daerah di Indonesia telah berdiri beberapa industri kecil untuk memproduksi asam oksalat dalam jumlah yang tidak terlalu besar, sehingga hasil produksinya hanya digunakan di dalam negeri dan tidak mengekspornya, karena hasil produksinya belum cukup untuk memenuhi kebutuhan dalam negeri. Kapasitas produksi merupakan jumlah produk yang dihasilkan dalam waktu satu tahun. Berikut tabel kebutuhan asam oksalat:

Tabel 4. Data Impor Asam Oksalat di Indonesia

Tahun	Kebutuhan Asam Oksalat (ton/tahun)
2000	1191,647
2001	740,026
2002	880,329
2003	1140,093
2004	1573,582
2005	2578,510
2006	1770,963
2007	1655,439
Pekembangan Rata-rata	1441,323

(Sumber: Data BPS, Balai Pusat Statistik)

2.3.1 Sifat-sifat umum Asam Oksalat

Asam oksalat adalah asam dikarboksilat yang hanya terdiri dari dua atom C pada masing-masing molekul, sehingga dua gugus karboksilat berada berdampingan. Letak gugus karboksilat yang berdekatan mengakibatkan asam oksalat mempunyai konstanta disosiasi yang lebih besar daripada asam-asam organik lain. Besarnya konstanta disosiasi ($K_1 = 6,24 \cdot 10^{-2}$ dan $K_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$). Keadaan yang demikian dapat dikatakan asam oksalat lebih kuat daripada senyawa homolognya dengan rantai atom karbon lebih panjang. Namun demikian

dalam medium asam kuat ($\text{pH} < 2$) proporsi asam oksalat yang terionisasi menurun.

Asam oksalat dalam keadaan murni berupa senyawa kristal, larut dalam air (8% pada 10°C) dan larut dalam alkohol. Asam oksalat membentuk garam netral dengan logam alkali (NaK), yang larut dalam air (5-25%), sementara itu dengan logam dari alkali tanah, termasuk Mg atau dengan logam berat, mempunyai kelarutan yang sangat kecil dalam air. Jadi kalsium oksalat secara praktis tidak larut dalam air. Berdasarkan sifat tersebut asam oksalat digunakan untuk menentukan jumlah kalsium. Asam oksalat ini terionisasi dalam media asam kuat.

Asam oksalat merupakan senyawa organik bervalensi dua dan mengandung dua gugus karboksilat. Asam ini merupakan senyawa organik yang keras dan bersifat toksin. Adapun sifat-sifat yang khas dari asam oksalat adalah :

- a. Larut dalam air panas maupun air dingin serta larut dalam alkohol.
- b. Dapat membentuk kristal dengan mengikat dua molekul air dan bila dipanaskan sedikit diatas 100°C airnya menguap.
- c. Keasamannya lebih kuat dari asam metanoat ataupun asam cuka.
- d. Garam-garam alkali oksalat semuanya mudah larut dalam air kecuali kalsium oksalat hanya dapat larut dalam asam kuat.
- e. Mudah dioksidasi oleh KMnO_4 dalam suasana $60-70^\circ\text{C}$

(Sumber: Oktarisky, 2008)

Tabel 5. Sifat-sifat Asam Oksalat Dihidrat ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Keterangan	Unit	Nilai
Rumus Molekul	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Berat Molekul	gr/mol	126,07
Density	gr/ml	1,653
Titik Leleh	$^\circ\text{C}$	101-102
Solubility		
Air	20°C	10 gr/100ml
	100°C	120 gr/100ml
Alkohol	15°C	24 gr/100ml

(Sumber: Wilasita, dkk)

2.4 Proses Pembuatan Asam Oksalat

Pengolahan bahan buangan hasil perkebunan menjadi asam oksalat ada beberapa macam cara, antara lain proses peleburan dengan basa kuat dan proses oksidasi dengan asam nitrat (Desi Andiani, 2009).

1. Proses Peleburan dengan Basa Kuat

Proses peleburan dengan basa kuat menggunakan larutan soda api, kalsium hidroksida atau campuran antara soda api dan kalsium hidroksida. Bahan-bahan yang diolah dengan proses ini adalah zat-zat yang mengandung selulosa. Suhu peleburan yaitu 240°C dan 285°C. Pada pemasakan akan terbentuk garam oksalat dan karbonat. Pemisahan kedua garam ini dapat dilakukan dengan jalan menambahkan kalsium hidroksida dan kalsium klorida, maka akan terbentuk endapan kalsium oksalat, sesuai dengan reaksi :



Selanjutnya endapan yang diperoleh dilarutkan dengan asam sulfat sehingga didapat endapan kalsium sulfat dengan larutan asam oksalat, berdasarkan reaksi berikut ini :

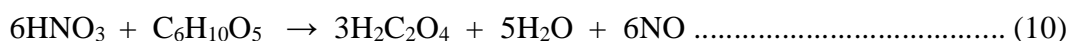


2. Proses Oksidasi dengan Asam Nitrat (HNO_3)

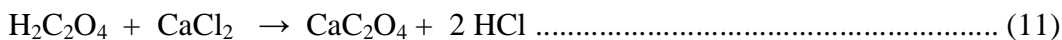
Oksidasi adalah jenis reaksi kimia yang melibatkan pengikatan oksigen, pelepasan hydrogen, atau pelepasan elektron.

Cara ini ditemukan oleh Scheele pada tahun 1776. Karbohidrat yang dapat digunakan pada proses ini antara lain: gula, glukosa, fruktosa, maizena, pati gandum, pati kentang, tapioka, molasses, dan lain-lain. Oksidasi karbohidrat dengan asam nitrat pekat menghasilkan asam oksalat dengan kemurnian yang cukup tinggi.

Proses oksidasi bahan buangan dari pabrik pengolahan hasil perkebunan dengan asam nitrat dipelajari Bailey dengan temperatur berkisar antara 70°C-75°C. Proses oksidasi dari selulosa yang terkandung di dalam bahan buangan tersebut dengan asam nitrat akan menghasilkan asam oksalat H_2O dan gas NO . Sesuai dengan reaksi berikut ini :



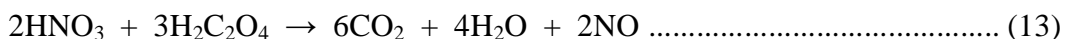
Adanya ion oksalat, dapat ditunjukkan dengan reaksi sebagai berikut :



Hasil reaksi tersebut akan menghasilkan endapan berwarna putih yang menunjukkan adanya Ca-oksalat . Selanjutnya endapan yang diperoleh dilarutkan dengan asam sulfat sehingga didapat endapan kalsium sulfat dengan larutan asam oksalat, berdasarkan reaksi ini :



Asam oksalat yang dihasilkan akan mengalami reaksi oksidasi lanjut untuk menghasilkan gas CO_2 , gas H_2O . Reaksi ini diharapkan dapat terjadi seminimal mungkin karena asam oksalat yang dihasilkan akan semakin kecil.



Pada proses oksidasi dengan asam nitrat ini variabel yang berpengaruh adalah konsentrasi dari asam nitrat dan waktu pemanasan. Semakin tinggi konsentrasi asam nitrat maka semakin besar % yield asam oksalat yang dihasilkan. Dari penelitian sebelumnya konsentrasi asam nitrat yang optimum adlah pada konsentrasi 60%, sedangkan waktu pemanasan pada proses oksidasi semakin lama waktu pemanasan maka % yield akan semakin tinggi, akan tetapi jika waktu pemanasan terlalu lama % yield juga akan terus menurun. Waktu pemanasan yang optimum adalah 90 menit sedangkan pada waktu 120 menit % yield akan kembali menurun (Desi Andiani 2009).

2.5 Kegunaan Asam Oksalat

Asam oksalat merupakan salah satu bahan baku yang dibutuhkan pada industri, yang mempunyai kegunaan lain sebagai berikut:

1. *Metal Treatment*

Asam oksalat digunakan pada industri logam untuk menghilangkan kotoran-kotoran yang menempel pada permukaan logam yang akan di cat. Hal ini dilakukan karena kotoran tersebut dapat menimbulkan korosi pada permukaan logam setelah proses pengecatan selesai dilakukan.

2. Oxalate Coatings

Pelapisan oksalat telah digunakan secara umum, karena asam oksalat dapat digunakan untuk melapisi logam *stainless steel*, *nickel alloy*, kromium dan titanium.

3. Anodizing

Proses pengembangan asam oksalat dikembangkan di Jepang dan dikenal lebih jauh di Jerman. Pelapisan asam oksalat menghasilkan tebal lebih dari 60 μm dapat diperoleh tanpa menggunakan teknik khusus. Pelapisannya bersifat keras, abrasi dan tahan terhadap korosi dan cukup atraktif warnanya sehingga tidak diperlukan pewarnaan. Tetapi bagaimanapun juga proses asam oksalat lebih mahal apabila dengan dibandingkan dengan proses asam sulfat.

4. Metal Cleaning

Asam oksalat adalah senyawa pembersih yang digunakan untuk *automotive radiator*, *boiler*, dan kontaminan radioaktif untuk plant reaktor pada proses pembakaran. Dalam membersihkan logam besi dan non besi asam oksalat menghasilkan kontrol pH sebagai indikator yang baik. Banyak industri yang mengaplikasikan cara ini berdasarkan sifatnya dan keasamannya.

5. Textiles

Asam oksalat banyak digunakan untuk membersihkan tenun dan zat warna. Dalam pencucian, asam oksalat digunakan sebagai zat asam, kunci penetralan alkali dan melarutkan besi pada pewarnaan tenun pada suhu pencucian, selain itu juga asam oksalat juga digunakan untuk membunuh bakteri yang ada didalam kain.

6. Dyeing

Asam oksalat dan garamnya juga digunakan untuk pewarnaan wool. Asam oksalat sebagai agen pengatur mordan kromium florida. Mordan yang terdiri dari 4% kromium florida dan 2% berat asam oksalat. Wool di didihkan dalam waktu 1 jam. Kromic oksida pada wool diangkat dari pewarnaan. Ammonium oksalat juga digunakan sebagai pencetakan Vigoreus pada wool, dan juga terdiri dari mordan (zat kimia) pewarna (Kirk R.E, Othmer D.F, 1945).

2.6 Bahan Makanan yang Mengandung Asam Oksalat

Asam oksalat dapat ditemukan dalam bentuk bebas ataupun dalam bentuk garam. Bentuk yang lebih banyak ditemukan adalah bentuk garam. Kedua bentuk asam oksalat tersebut terdapat baik dalam bahan nabati maupun hewani. Jumlah asam oksalat dalam tanaman lebih besar daripada hewan. Diantara tanaman yang digunakan untuk nutrisi manusia dan hewan, atau tanaman yang ditemukan dalam makanan hewan; yang paling banyak mengandung oksalat adalah spesies *Spinacia*, *Beta*, *Atriplex*, *Rheum*, *Rumex*, *Portulaca*, *Tetragonia*, *Amarantus*, *Musa parasisiaca*. Daun teh, daun kelembak dan kakao juga mengandung oksalat cukup banyak. Demikian juga beberapa spesies mushrooms dan jamur (*Aspergillus niger*, *Baletus sulfurous*, *Mucor*, *Sclerotinia* dan sebagainya.) menghasilkan asam oksalat dalam jumlah banyak (lebih dari 4-5 gram untuk setiap 100 gram berat kering), baik dalam bentuk penanaman terisolasi dan dalam bahan makanan atau makanan ternak dimana jamur tersebut tumbuh.

Distribusi asam oksalat pada bagian-bagian tanaman tidak merata. Bagian daun umumnya lebih banyak mengandung asam oksalat dibandingkan dengan tangkai, sedangkan dalam *Poligonaceae*, kandungan asam oksalat pada petiole hamper dua kali lebih besar daripada tangkai. Umumnya daun muda mengandung asam oksalat lebih sedikit dibandingkan dengan daun tua. Misalnya pada daun *Chenopodiaceae*, proporsi asam oksalat dapat bertambah dua kali lipat selama proses penuaan (Andi Kiantoro, 2011).

Jenis makanan yang mengandung senyawa asam oksalat:

1. Sayuran: sayuran berdaun hijau seperti bayam, peterseli, seledri. Bawang perai, okra, kacang buncis labu siam dan kentang.
2. Kacang: kacang hijau, kacang buncis, kacang tanah, kacang mete, kedelai dan almon.
3. Buah-buahan: *Blueberry*, *blackberries*, stroberi dan *raspberry*, kiwi dan anggur.
4. Minuman teh.

Bahan makanan yang mengandung oksalat dapat diklasifikasikan menjadi tiga kelompok, yaitu:

- a. Produk-produk dimana miliequivalen asam oksalat yang terkandung jumlahnya 2-7 kali lebih besar daripada kalsium, seperti bayam, orach, daun beet dan akar beet, sorrel, sorrel kebun, kelembak dan bubuk kakao. Bahan makanan ini tidak hanya menyebabkan kalsium yang terkandung di dalamnya tak dapat dimanfaatkan tetapi dengan besarnya asam oksalat yang terkandung dapat mengendapkan kalsium yang ditambahkan dari produk-produk lain, atau jika tidak ada kalsium yang ditambahkan, dapat berpengaruh toksis.
- b. Pada produk-produk seperti kentang, amaranth, gooseberries, dan currants, asam oksalat dan kalsium terdapat dalam jumlah yang hampir setara ($1\pm 0,2$), dengan demikian diantara keduanya saling menetralkan/menghapuskan, olah karena itu tidak memberikan kalsium yang tersedia bagi tubuh. Tetapi mereka tidak merngganggu penggunaan kalsium yang diberikan oleh produk lain dan oleh karena itu tidak menimbulkan pengaruh anti mineralisasi seperti pada produk kelompok pertama.
- c. Bahan makanan yang meskipun mengandung asam oksalat dalam jumlah yang cukup banyak, tapi karena pada bahan tersebut kaya akan kalsium, maka bahan makanan tersebut merupakan sumber kalsium. Yang termasuk dalam kelompok ini adalah selada, *dandelion*, *cress*, kobis, bunga kol (terutama brokoli), kacang hijau, dan terutama *green peas*, *koherabbi*, *block raddish*, *green turnip*, dan dalam jumlah sedikit pada semua sayuran dan buah-buahan.
(Sumber: Andi Kiantoro, 2011)

2.6.1 Pengaruh Asam Oksalat terhadap tubuh manusia

Asam oksalat ditemukan pada beberapa sayuran dan buah-uahan dalam jumlah rendah. Asam oksalat juga mengganggu absorpsi kalsium oleh pembentukan senyawa kalsium yang tidak larut. Pada sel tumbuhan biasanya oksalat ditemukan dalam bentuk kristal garam oksalat (kalsium oksalat) yang terdapat dalam sel vakuola dan dibentuk dari ion kalsium (Ca^{2+}) dengan asam oksalat. Pada umumnya asam oksalat mudah larut dalam air kecuali garam-garam oksalat dari logam alkali tanah (Mg, Ca, Be dan lain-lain). Garam oksalat ini akan

larut jika direaksikan dengan asam asetat (CH_3COOH), asam klorida (HCl) dan asam sulfat (H_2SO_4).

Kadar ion oksalat yang tinggi tidak baik untuk kesehatan, bahkan dapat menimbulkan gangguan kesehatan yang serius seperti terjadinya ketidakseimbangan ion terutama pada pengikatan kalsium (Ca) oleh ion oksalat dalam tubuh dan gangguan ginjal seperti pengendapan kalsium oksalat di dalam ginjal yang dikenal dengan sebutan batu ginjal (Yuliani Aisyah, 2007).

Asam Oksalat merupakan jenis asam organik yang ditemukan dalam setiap tanaman, hewan dan manusia. Tubuh manusia juga memiliki kecenderungan untuk mengubah beberapa zat kimia lainnya menjadi asam oksalat.

Salah satu pengaruh asam oksalat bagi tubuh yaitu penyakit batu ginjal. Asam oksalat dalam tubuh manusia membentuk senyawa yang tak larut dan tidak dapat diserap tubuh. Senyawa ini menumpuk dan membentuk butiran kristal yang tajam dalam saluran kemih dan butiran kristal ini apabila menumpuk terus-menerus maka akan terbentuk batu di ginjal maupun di saluran kemih.

Asam oksalat bersama-sama dengan kalsium dalam tubuh manusia membentuk senyawa yang tak larut dan tak dapat diserap tubuh, hal ini tak hanya mencegah penggunaan kalsium yang juga terdapat dalam produk-produk yang mengandung oksalat, tetapi menurunkan CDU dari kalsium yang diberikan oleh bahan pangan lain. Hal tersebut menekan mineralisasi kerangka dan mengurangi penambahan berat badan.

Asam oksalat dan garamnya yang larut air dapat membahayakan, karena senyawa tersebut bersifat toksis. Pada dosis 4-5 gram asam oksalat atau kalium oksalat dapat menyebabkan kematian pada orang dewasa, tetapi biasanya jumlah yang menyebabkan pengaruh fatal adalah antara 10 dan 15 gram. Gejala pada pencernaan (pyrosis, abdominal kram, dan muntah-muntah) dengan cepat diikuti kegagalan peredaran darah dan pecahnya pembuluh darah inilah yang dapat menyebabkan kematian (Desi Andiani, 2009).

Kadar asam oksalat dalam tubuh harus dikurangi karena pengaruh distropik oleh oksalat tergantung pada ratio molar antara asam oksalat dan kalsium, hal itu dapat dicegah melalui cara, yaitu:

1. Menghilangkan oksalat dengan membatasi konsumsi bahan makanan yang banyak mengandung oksalat yang larut, yaitu dengan menghindari makan dalam jumlah besar atau juga menghindari makan dalam jumlah kecil tetapi berulang-ulang. Mengkombinasikan beberapa makanan yang banyak mengandung oksalat perlu juga dihindari.
2. Dengan cara menaikkan *supply* kalsium yang akan dapat menetralkan pengaruh dari oksalat.
3. Memasak bahan makanan yang mengandung asam oksalat hingga mendidih dan membuang airnya sehingga dapat memperkecil proporsi asam oksalat dalam bahan makanan (Benny, 2009).