

KAPASITAS ADSORPSI LOGAM TEMBAGA (Cu) MENGGUNAKAN BIOSORBEN PEKTIN DARI KULIT JERUK SIAM

Mardhiyah Nadir^{1,*}, Fitriyana^{2*}, dan Arya Ramadhani^{3*}

^{1,2)} Staf Pengajar, Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Samarinda

³⁾ Mahasiswa Petro Oleo Kimia, Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Samarinda

ABSTRACT

The industry in Indonesia has now grown rapidly to penetrate into various fields, especially the chemical field. Chemical plants produce various wastes, especially waste containing hazardous heavy metals such as copper (Cu). One of the methods used to remove heavy metals is the adsorption method. Pectin is one of the plant components that contains many active groups, which are components that play an important role in the adsorption process. The research conducted aimed to determine adsorption capacity and to determine the adsorption pattern of copper metal (Cu) using pectin from Siamese orange peel as a biosorbent. Pectin was obtained from the extraction of Siamese orange peel using Microwave Assisted Extraction (MAE). Copper solution was adsorbed using a mass pectin of 1 gram with a variable adsorption time variations (60, 90, 120, 150 and 180 minutes). Identification of pectin functional groups at wavelength absorption between 1000cm⁻¹ to 3500 cm⁻¹ using an FT-IR spectrophotometer and obtained the results of the analysis, namely there are hydroxyl, carbonyl, alkyl and ether groups. Cu metal after adsorption was analyzed using AAS. The results showed that the optimum adsorption time for Cu metal adsorption was 120 minutes with an adsorbed metal capacity of 0.2002 mg/g (80.0860%). The adsorption of the metal Cu follows the Langmuir isotherm equation with the value $q_m = 21,3675$ mg/g

Keywords : adsorption, adsorption capacity, metal Cu, pectin

PENDAHULUAN

Industri di Indonesia saat ini telah berkembang dengan pesat hingga merambah ke berbagai bidang terutama bidang kimia. Pabrik-pabrik tersebut menghasilkan berbagai limbah terutama limbah yang mengandung logam berat berbahaya seperti Pb, Cu, Cr, Mn, dan Fe. Logam berat jika melebihi ambang batas dapat berbahaya bagi masyarakat dan lingkungan sekitar terutama sungai. Salah satu logam berat yang berbahaya yaitu tembaga (Cu). Tembaga dalam jaringan darah dapat menghasilkan jenis oksigen bebas reaktif dan merusak protein, lipid dan DNA. Salah satu metode yang digunakan untuk menghilangkan logam berat adalah metode adsorpsi. Adsorpsi merupakan metode yang umum dipakai karena memiliki konsep yang lebih sederhana, tidak menimbulkan efek samping yang beracun, dapat diregenerasi dan ekonomis [1]. Proses adsorpsi dengan alternatif penggunaan bahan-bahan biologis sebagai adsorben dalam pengolahan limbah logam berat disebut sebagai *biosorption*. *Biosorption* menunjukkan kemampuan biomass untuk mengikat logam berat dari dalam larutan melalui langkah-langkah metabolisme atau kimia-fisika [2]. Bahan alami yang dapat digunakan sebagai biosorben mengandung beberapa komponen salah satunya adalah pektin [3]. Pektin merupakan komponen serat yang terdapat pada lamella tengah dan dinding sel primer pada tumbuhan [4]. Pektin terdapat pada dinding sel semua tanaman darat [5]. Pektin berfungsi sebagai bahan pangan bernilai tinggi yang biasanya digunakan sebagai bahan pembentuk gel dan penstabil. Kulit jeruk mengandung senyawa bahan pektin alami yakni sebesar 30,6% dimana terdapat 16,4 % pada albedo dan 14,2% pada flavedo [6].

Pemisahan pektin dari jaringan tanaman dapat dilakukan dengan cara ekstraksi. Pektin dapat larut dalam beberapa macam pelarut seperti air, beberapa senyawa organik, senyawa alkalis, dan asam. Dalam ekstraksi pektin terjadi perubahan senyawa pektin yang disebabkan oleh proses hidrolisis protopektin. Proses tersebut menyebabkan protopektin berubah menjadi pektinat (pektin) dengan adanya pemanasan dalam asam pada suhu dan lama ekstraksi tertentu. Apabila proses hidrolisis dilanjutkan senyawa pektin akan berubah menjadi asam pektat [7].

Logam berat adalah logam yang memiliki massa atom yang lebih besar dari pada unsur lain di dalam tabel periodik dan memiliki kepadatan lebih dari 5 g/cm³. Logam berat keberadaannya dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh organisme hidup, tetapi dalam jumlah yang berlebihan dapat menimbulkan efek racun bagi tubuh, contohnya besi (Fe), seng (Zn), tembaga (Cu), mangan (Mn), dan lain-lain [8]. Tembaga dengan nama kimia cuprum dilambangkan dengan Cu, berbentuk kristal dengan warna kemerahan dan di alam dapat ditemukan dalam bentuk logam bebas, akan tetapi lebih banyak ditemukan dalam bentuk persenyawaan atau sebagai senyawa padat dalam bentuk mineral. Logam tembaga dan beberapa bentuk persenyawaannya seperti

* Korespondensi Penulis: Mardhiyah Nadir, email mardhiyahnadir28@gmail.com

CuO, CuCO₃, Cu(OH)₂, dan Cu(CN)₂ tidak dapat larut dalam air dingin atau air panas, tetapi dapat dilarutkan dalam asam [9].

Handayani dkk mengadsorpsi ion logam chrom (VI) dengan zeolit pada variasi konsentrasi larutan logam chrom (5 ppm, 10 ppm, 15 ppm dan 20 ppm). Konsentrasi optimum logam chrom 20 ppm yang teradsorpsi oleh zeolit sebesar 7,71 mg/g, proses adsorpsi memenuhi persamaan isoterm adsorpsi *Langmuir* dan *Freundlich* [10]. Solika menggunakan kulit jeruk siam sebagai biosorben logam timbal (Pb) pada variasi waktu adsorpsi (60, 90, 120, 150 dan 180 menit) dan pH buffer (3,4,5, 6 dan 7), kondisi optimum proses adsorpsi yaitu pada waktu 60 menit dengan presentase 99,18% dan pH 4,0 dengan persentase 97,48% [11]. Tahir, dkk menggunakan pektin dari albedo buah jeruk pamel. sebagai biosorben untuk mengadsorpsi timbal (Pb), kadmium (Cd) dan tembaga (Cu). Proses adsorpsi pada variasi konsentrasi logam (5 ppm, 10 ppm dan 15 ppm) dengan hasil terbaik untuk Pb 15 ppm (95,76 %), Cd 15 ppm (60%) dan Cu 5 ppm (72,12%) [12]. Adhiksana, dkk mengeskraksi pektin dari kulit jeruk siam pada variasi waktu (5, 10, 15 dan 20 menit) dengan hasil terbaik pada waktu 20 menit dengan rendemen pektin sebesar 9,25% dan kadar metoksil yaitu 3,0% [13].

Pada penelitian ini dilakukan adsorpsi logam Cu menggunakan biosorben pektin dari kulit jeruk siam.. Tujuan penelitian ini dengan menggunakan biosorben pektin dari kulit jeruk siam hasil ekstraksi menggunakan *Microwave Assisted Extraction* (MAE) pada variasi waktu adsorpsi (60, 90, 120, 150 dan 180 menit) dapat diketahui waktu optimum, kapasitas adsorpsi dan model persamaan isotermal adsorpsi logam Cu.

Persamaan Isoterm Adsorption *Freundlich*

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \dots \dots \dots (1)$$

Dimana q_e adalah konsentrasi adsorbat yang terserap per gram adsorben (mg/g), K_F adalah konstanta isoterm *Freundlich* dan C_e adalah konsentrasi adsorbat larutan (mg/L). Bila dibuat grafik log q_e terhadap log C_e akan diperoleh persamaan linear dengan intersep log k dan kemiringan 1/n, sehingga nilai k dan n dapat dihitung [10].

Persamaan Isoterm Adsorption *Langmuir*

Langmuir menurunkan teori isoterm adsorpsi dengan menggunakan model sederhana berupa padatan yang mengadsorpsi gas pada permukaannya. Dengan persamaan sebagai berikut :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e \dots \dots \dots (2)$$

C_e adalah konsentrasi adsorbat larutan (mg/L), q_e adalah konsentrasi adsorbat yang terserap per gram adsorben (mg/g), q_m adalah kapasitas adsorpsi lapisan tunggal (mg/g), dan K_L adalah konstanta isoterm *Langmuir*. Grafik dibuat dengan plot C_e/q_e terhadap C_e akan diperoleh persamaan linear dengan intersep 1/q_m dan kemiringan (1/q_mK_L), sehingga nilai q_m dan K_L dapat dihitung, dari besar kecilnya nilai q_m dan K_L menunjukkan daya adsorpsi [10].

METODOLOGI

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Riset dan Kimia Instrumentasi Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Samarinda. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: Seperangkat alat AAS, microwave daya 600 watt dan peralatan gelas. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain : kulit jeruk siam, HCl 0,25 %, padatan tembaga (CuSO₄) , HNO₃ 65 %, C₂H₅OH 96 %, NaOH 0,25 dan 0,1 N, larutan Cu standar, indikator PP, aquades dan kertas saring

Kulit jeruk siam ditimbang 20 gram ditambahkan larutan HCl 0,2 N sebanyak 600 mL kemudian diekstraksi dalam microwave pada daya 300 Watt selama 20 menit. Sampel hasil ekstraksi disaring, filtrat ditambahkan ethanol 96% (rasio filtrat etahanol 1:1. b/v) Proses pengendapan filtrat selama 12 jam. Endapan yang terbentuk disaring, kemudian dicuci dengan ethanol 96% hingga residu yang dihasilkan tidak lagi bersifat asam (pH 7). Endapan yang berupa pektin dikeringkan dalam oven pada suhu 40°C hingga berat konstan.

Pektin ditimbang sebanyak 1 gram dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 ml kemudian ditambahkan larutan Cu dengan konsentrasi 5 mg/L sebanyak 25 mL. Larutan diaduk menggunakan *shaker* kecepatan 130 rpm dengan variasi waktu adsorpsi (60, 90 , 120, 150 dan 180 menit). Larutan disaring menggunakan corong, residu dan filtrat dipisahkan. Filtrat diuji dengan mengukur absorbansinya menggunakan AAS. (gambar 1)



Gambar 1. Proses Pengendapan Larutan Cu

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisa Spektrum FTIR Pektin

FTIR merupakan metode spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi fourier untuk analisis hasil spektrumnya. Metode spektroskopi yang digunakan adalah metode absorpsi, yaitu metode spektroskopi yang didasarkan atas perbedaan penyerapan radiasi inframerah [14]. Analisa pektin menggunakan FT-IR bertujuan untuk mengidentifikasi gugus fungsi pektin kulit jeruk siam berdasarkan serapan bilangan gelombang yang diperoleh lalu dibandingkan dengan serapan gelombang pektin komersial atau pektin standar. Karakteristik pektin yaitu kadar metoksil 1,30 % sudah memenuhi standar IPPA. Pektin yang diperoleh bermetoksil rendah, semakin rendah kadar metoksil pektin sifat pembentukan jelynya akan semakin berkurang, sehingga dapat dijadikan adsorben logam berat. Spektrum dengan masing-masing serapan pada tiap rentang panjang gelombang dapat dilihat pada Tabel 1. Hasil analisa FT-IR menunjukkan bahwa panjang gelombang pektin standar dan pektin hasil penelitian masih berada dalam batas yang telah dipersyaratkan. Nilai dari serapan pada panjang gelombang tersebut menunjukkan bahwa pektin yang dihasilkan pada penelitian ini memiliki gugus fungsi penyusun pektin sesuai dengan standar sehingga dapat dikatakan bahwa pektin yang dihasilkan merupakan senyawa pektin.

Tabel 1 Hasil Identifikasi FT-IR Pektin Kulit Jeruk Siam

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		Interpretasi gugus Fungsi
Pektin Kulit Jeruk Siam	Pektin standar [15]	
3353.80	2400-3400	Hidroksil
1730.23	1650-1850	Karbonil
2923.35	2800-3200	Alkil
1145.16	1100-1200	Eter

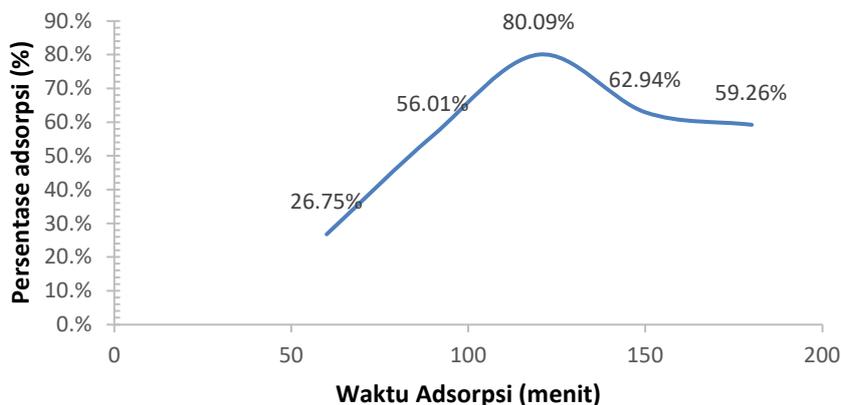
Tabel 2 Data Adsorpsi Logam Cu dengan Pektin Kulit Jeruk Siam Variasi Waktu Adsorpsi

t (min)	C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	C teradsorpsi (mg/L)	Persentase Adsorpsi (%)	q _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	Log q _e (mg/g)	Log C _e (mg/L)
60	5	3,6626	1,3374	26,748	0,0669	54,7474	-1,1746	0,5638
90	5	2,1993	2,8007	56,014	0,1400	15,7092	-0,8539	0,3423
120	5	0,9957	4,0043	80,086	0,2002	4,9735	-0,6985	-1,8715x10 ⁻³
150	5	1,8529	3,1471	62,942	0,1573	11,7794	-0,8033	0,2678
180	5	2,0372	2,9628	59,256	0,1481	13,7556	-0,8294	0,3090

Pengaruh waktu Adsorpsi Terhadap Persentase Adsorpsi Logam Cu

Waktu kontak biosorben dapat mempengaruhi kondisi optimum dalam menyerap logam berat. Pengaruh waktu kontak menjadi salah satu parameter penting untuk memperoleh keadaan optimum biosorben dalam mengadsorpsi agar diperoleh daya serap maksimum [3]. Pada percobaan ini dilakukan variasi waktu adsorpsi yang berbeda yaitu 60, 90, 120, 150 dan 180 menit. Data variasi waktu adsorpsi digunakan dalam menentukan kapasitas adsorpsi logam Cu oleh pektin kulit jeruk siam. Waktu optimum adsorpsi logam Cu pada waktu adsorpsi 120 menit dengan persentase 80,09% , hal ini dikarenakan pada waktu tersebut kemampuan maksimum pektin untuk menyerap logam Cu (Gambar 2). Setiap bahan mempunyai daya jerap maksimum pada

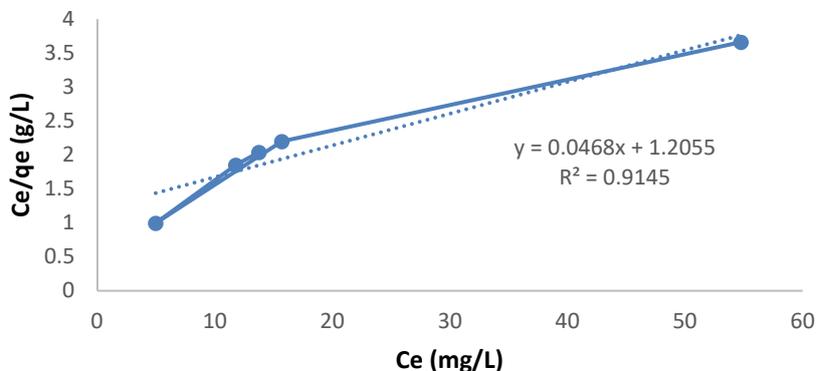
waktu optimumnya seiring dengan berjalannya waktu dan menurun ketika telah mencapai titik jenuh [16]. Pada waktu 60 menit daya jerap terhadap logam Cu telah terjadi dengan dengan persentase 26,75% hal ini terjadi karena adsorben telah berikatan dengan logam Cu dapat dikatakan adsorpsi berjalan dengan efektif pada 60 menit. Penurunan persentase penjerapan terjadi oleh adanya proses desorpsi yang disebabkan larutan asam nitrat pada isolasi logam Cu yang mana larutan asam tersebut membuat gugus karboksil, karbonil, atau hidroksil pada adsorben menjadi terprotonasi dan tidak menarik ion logam yang bermuatan positif seiring bertambahnya waktu adsorpsi. Desorpsi dapat terjadi apabila proses adsorpsi yang terjadi sudah maksimal, permukaan adsorben jenuh atau tidak mampu lagi menyerap adsorbat dan terjadi kesetimbangan [17]. Kapasitas adsorpsi pektin kulit jeruk siam dalam menyerap logam Cu sebesar 0,2002 mg/g. Hal ini membuktikan bahwa ekstrak pektin kulit jeruk siam mampu menyerap logam Cu karena adanya gugus aktif karboksilat dan hidroksil pada pektin yang mampu mengikat logam Cu.



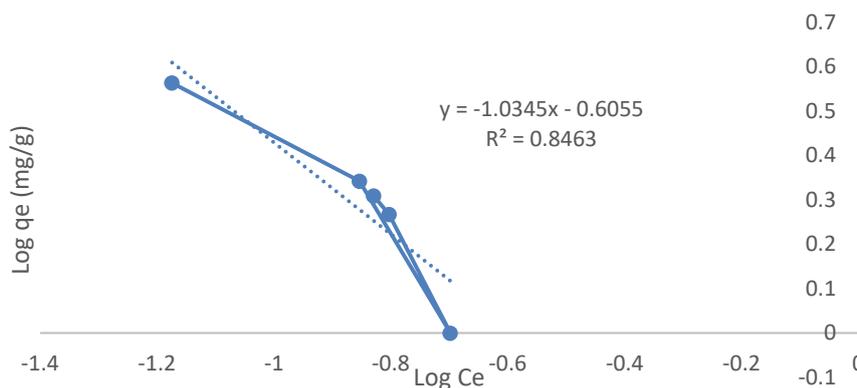
Gambar 2 Pengaruh Waktu Adsorpsi Terhadap Persentase Adsorpsi

Persamaan Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi merupakan hasil percobaan adsorpsi statis dimana adsorben dan adsorbat dikontakkan selama waktu tertentu sehingga mencapai kesetimbangan [18]. Proses adsorpsi logam Cu oleh pektin kulit jeruk siam dapat dijelaskan dengan dua persamaan isotherm yaitu adsorpsi isotherm *Freundlich* dan *Langmuir* yang digunakan untuk menjelaskan proses adsorpsi pada permukaan zat padat [12]. Teori isotherm *Langmuir* mengasumsikan terjadinya lapisan monolayer adsorbat pada permukaan adsorben yang homogen dan adsorpsi terjadi hanya pada sisi aktif yang homogen tersebut. Pada isotherm adsorpsi *Freundlich* mengasumsikan bahwa permukaan adsorben bersifat heterogen [19]. Gambar 3 menunjukkan linearisasi persamaan isotherm adsorpsi *Langmuir* dan Gambar 4 menunjukkan linearisasi persamaan isotherm adsorpsi *Freundlich*.



Gambar 3 Grafik Linierisasi Isoterm *Langmuir*



Gambar 4 Grafik Linierisasi Isoterm Freundlich

Teori *Langmuir* didasarkan pada prinsip kinetika dimana laju adsorpsi sama dengan laju desorpsinya jika kesetimbangan telah tercapai [20]. Untuk logam Cu menunjukkan bahwa adsorpsi yang lebih sesuai oleh pektin kulit jeruk siam adalah isotermal *Langmuir* dibandingkan dengan isotermal *Freundlich*. Hasil persamaan isotermal *Langmuir* nilai K_L didapat 0,0388 L/mg dan nilai q_m sebesar 21,3675 (mg/g). Penentuan daya adsorpsi logam Cu dihitung dengan menggunakan persamaan adsorpsi *Langmuir* karena dilakukan terhadap lapisan tunggal zat yang teradsorpsi dari ion logam Cu pada setiap permukaan pektin dalam satuan mg ion logam Cu yang teradsorpsi per gram pektin. Pada penelitian ini konsentrasi awal logam Cu sebesar 5 mg/L sehingga daya jerap yang didapatkan untuk pektin kulit jeruk siam (q_e) pada waktu optimum sebesar 0,2002 mg/g perbedaan ini terjadi karena kecilnya konsentrasi logam Cu.

KESIMPULAN

Kondisi optimum adsorpsi logam Cu menggunakan biosorben pektin kulit jeruk siam pada waktu 120 menit dengan kapasitas adsorpsi sebesar 0,2002 mg/g dan persentase 80,0860%. Selain itu, pola isoterm adsorpsi yang terjadi pada logam Cu dengan biosorben pektin dari kulit jeruk siam mengikuti persamaan isotherm *Langmuir* dengan nilai q_m sebesar 21,3675 mg/g yang menunjukkan daya maksimum adsorben (mg) dalam menyerap adsorbat (g).

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Fatmi, D., & Putra, B. H. (2018). Studi efektifitas limbah kulit pisang (*Musa acuminata*) sebagai biosorben logam berat seng (Zn). *Menara ilmu*, 12(9).
- [2] Kurniasari, L., I, Riwayat., & Suwardiyono (2012, April). Pektin Sebagai Alternatif Bahan Baku Biosorben Logam Berat. *Momentum pp. 1 – 5*
- [3] Puspita, E., Ali, M. I. A., & Rhusmana, S. M. L. (2018). Pemanfaatan Pektin dari Daun Cincau Hijau (*Premna oblongifolia merr*) sebagai Biosorben Logam Fe. *In Prosiding Industrial Research Workshop and National Seminar (Vol. 9, pp. 83-88)*.
- [4] Sirotek, K., Slovakova, L., Kopečný, J., & Marounek, M. (2004). Fermentation of pectin and glucose, and activity of pectin-degrading enzymes in the rabbit caecal bacterium *Bacteroides*. *Letters in Applied Microbiology*, 38(4), 327-332.
- [5] Willats, W. G. T., Knox, J. P. and Mikkelsen, J. D. (2006) 'Pectin: New insights into an old polymer are starting to gel', *Trends in Food Science and Technology*, 17(3), pp. 97–104. doi: 10.1016/j.tifs.2005.10.008.
- [6] Tuhuloula, A., Budiarti, L. and Fitriana, E. N. (2013) 'Karakterisasi Pektin Dengan Memanfaatkan Limbah Kulit Pisang Menggunakan Metode Ekstraksi', *Konversi*, 2(1), p. 21. doi: 10.20527/k.v2i1.123.
- [7] Muhidin, D. (1995). Mengenal Jelly secara Pembuatannya. *Litbang Hortikultura. Pasar Minggu. Jakarta*.
- [8] Mawardi, R. A (2022). *Pengaruh Waktu Adsorpsi Logam Mangan(Mn) Menggunakan Biosorben Pektin dari Kulit Pisang Kepok*. Politeknik Negeri Samarinda.
- [9] Andaka, G. (2008). Penurunan kadar tembaga pada limbah cair industri kerajinan perak dengan presipitasi menggunakan natrium hidroksida. *Jurnal Teknologi*, 1(2), 127-134.

- [10] Handayani, M., & Sulistiyono, E. (2009, June). Uji persamaan langmuir dan freundlich pada penyerapan limbah chrom (VI) oleh zeolit. In *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi Nuklir PTNBR–BATAN* (pp. 130-136).
- [11] Solika, N., Napitupulu, M., & Gonggo, S. T. (2018). Bioadsorpsi Pb (Ii) Menggunakan Kulit Jeruk Siam (*Citrus Reticulata*). *J. Akad. Kim*, 6(3), 160.
- [12] Tahir, M., Safitri, I., & Suhaenah, A. (2019). Analisis pektin albedo buah jeruk pamelos sebagai adsorben logam berat timbal (Pb), kadmium (Cd) dan tembaga (Cu). *Jurnal Farmasi Galenika (Galenika Journal of Pharmacy)(e-Journal)*, 5(2), 158-165.
- [13] Adhiksana, A., Nadir, M., & Salasiah, S. (2020, November). Pengaruh Waktu Ekstraksi Pektin Dari Kulit Jeruk Siam Menggunakan Gelombang Mikro. In *Seminar Nasional Hasil Penelitian & Pengabdian Kepada Masyarakat (SNP2M)* (pp. 34-38).
- [14] Anam, C., Firdausi, K. S., & Sirojudin, S. (2007). Analisis gugus fungsi pada sampel uji, bensin dan spiritus menggunakan metode spektroskopi FTIR. *Berkala Fisika*, 10(1), 79-85.
- [15] Ismail Nsm, Ramli N, Hani Nm, Meon Z. Extraction And Characterization of Pectin From Dragon Fruit (*Hylocereus Polyrhizus*) Using Various Extraction Conditions. *Sains Malaysiana*. 2012; 41(1): 41–45
- [16] Schiewer, S., & Patil, S. B. (2008). Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics. *Bioresource Technology*, 99(6), 1896-1903.
- [17] Sinaga, R. S., Purwonugroho, D., & Darjito, D. (2015). *Adsorpsi Seng (ii) Oleh Biomassa Azolla Microphylla Diesterifikasi Dengan Asam Sitrat: Kajian Desorpsi Menggunakan Larutan Hcl* (Doctoral dissertation, Brawijaya
- [18] Poursacidesfahani, A., Andres-Garcia, E., de Lange, M., Torres-Knoop, A., Rigutto, M., Nair, N., Vlugt, T. J. (2019). Prediction of adsorption isotherms from breakthrough curves. *Microporous and Mesoporous Materials*, 277, 237-244
- [19] Zulfikar, M. A., Afrianingsih, I., Bahri, A., Nasir, M., Alni, A., & Setiyanto, H. (2018, May). Removal of humic acid from aqueous solution using dual PMMA/PVDF composite nanofiber: kinetics study. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1013, No. 1, p. 012202). IOP Publishing
- [20] Astuti, W. (2018). *Adsorpsi Menggunakan Material Berbasis Lignoselulosa*. Semarang: UNNES PRESS.