

**L. Kurniasari,
I. Riwayat,
Suwardiyono**

Program Studi Teknik
Kimia, Fakultas Teknik
Universitas Wahid Hasyim
Jln. Menoreh Tengah X/22
Sampangan Semarang 50236

Email:
laeli_kurniasari@yahoo.co.id
riway79@yahoo.com

PEKTIN SEBAGAI ALTERNATIF BAHAN BAKU BIOSORBEN LOGAM BERAT

Berbagai kegiatan manusia sangat berpotensi menghasilkan limbah logam berat. Limbah ini bila tidak diolah dengan baik akan menimbulkan pencemaran lingkungan serta meracuni makhluk hidup termasuk manusia. Diantara berbagai alternatif pengolahan limbah yang mengandung logam berat, penggunaan biosorben memiliki beberapa keunggulan, diantaranya biaya yang relatif murah, efisiensi yang tinggi pada larutan encer serta kemudahan proses regenerasinya. Diantara berbagai bahan baku biosorben, pektin merupakan salah satu komponen tumbuhan yang banyak mengandung gugus aktif, yaitu komponen yang berperan penting dalam proses biosorpsi. Pektin banyak terdapat pada daun, kulit dan buah pada berbagai tanaman. Pektin yang dapat diaplikasikan sebagai biosorben logam berat adalah pektin jenis LMP (Low Methoxyl Pectin) yang dapat langsung diambil dari tanaman yang mengandung LMP atau dari HMP (High Methoxyl Pectin) yang mengalami proses demetilasi atau modifikasi. Kinetika proses biosorpsi logam berat dengan biosorben pektin dapat mengikuti model kinetika tingkat dua semu, sedangkan kesetimbangan isothermnya dapat mengikuti model Langmuir atau Freunlich. Beberapa penelitian penggunaan pektin sebagai biosorben logam berat diantaranya adalah penggunaan pektin dari pulpa gula beet dan pektin dari kulit buah durian.

Kata kunci : biosorben, logam berat, pektin

Pendahuluan

Logam berat merupakan salah satu bahan pencemar perairan. Keberadaan logam-logam ini sangat berbahaya, meskipun dalam jumlah yang kecil. Berbagai kegiatan manusia seperti penambangan logam, pelapisan dan pencampuran logam, industri minyak dan pigmen, pembuatan pestisida dan industri penyamakan kulit sangat berpotensi menghasilkan limbah yang mengandung logam berat (Igwe dan Abia 2006; Kaewsarn dkk., 2008). Logam berat merupakan zat yang beracun serta umumnya bersifat karsinogenik. Oleh karena itu pengolahan dan penghilangan logam berat dari perairan sangatlah diperlukan.

Beberapa proses pengambilan logam berat yang telah ada diantaranya adalah pengendapan secara kimia, ion exchange, pemisahan dengan membran, elektrolisa dan ekstraksi dengan solvent (Das dkk., 2008). Akan tetapi, proses-proses ini memiliki beberapa kelemahan, diantaranya adalah produksi lumpur limbah beracun yang tinggi dan dapat menyulitkan proses penanganan serta pembuangannya (Prasad dan Abdullah, 2009). Selain itu, proses-proses diatas umumnya memerlukan biaya tinggi serta kurang efektif bila diaplikasikan pada konsentrasi limbah yang rendah (Ashraf, 2010).

Salah satu alternatif lain dalam pengolahan limbah yang mengandung logam berat adalah penggunaan bahan-bahan biologis sebagai adsorben. Proses ini kemudian disebut sebagai

biosorption. *Biosorption* menunjukkan kemampuan biomass untuk mengikat logam berat dari dalam larutan melalui langkah-langkah metabolisme atau kimia-fisika. Keuntungan penggunaan proses biosorption diantaranya adalah biaya yang relatif murah, efisiensi tinggi pada larutan encer, minimalisasi pembentukan lumpur, serta kemudahan proses regenerasinya (Ashraf, 2010).

Berbagai alternatif bahan-bahan biologis dapat digunakan sebagai bahan baku biosorben. Bahan-bahan ini diantaranya adalah alga, fungi dan bakteri. Namun penggunaan mikroorganisme tersebut memiliki beberapa kendala diantaranya adalah sangat dipengaruhi oleh kontaminan lain serta adanya kebutuhan perawatan seperti pemberian nutrisi tambahan (Torresday dkk., 2004). Hal ini cukup menjadi kendala mengingat di dalam perairan sangat mungkin terdapat berbagai kontaminasi.

Alternatif bahan biologis lain yang dapat digunakan sebagai bahan baku biosorben adalah limbah produk-produk pertanian. Limbah produk pertanian merupakan limbah organik yang tentunya akan sangat mudah ditemukan dalam jumlah besar. Pemanfaatan dan penggunaan limbah pertanian sebagai bahan baku biosorben selain dapat membantu mengurangi volume limbah juga dapat memberdayakan limbah menjadi suatu produk yang mempunyai nilai jual. Oleh karena itu, potensi limbah pertanian cukup besar untuk

digunakan sebagai bahan baku biosorben logam berat (Kurniasari, 2010). Berbagai limbah pertanian yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku biosorben diantaranya adalah jerami padi, kulit kentang, kulit buah-buahan serta daun dan ranting tanaman-tanaman tertentu.

Komponen yang berperan dalam proses adsorpsi logam berat dengan adsorben bahan-bahan biologis adalah keberadaan gugus aktif yang ada di bahan tersebut. Gugus-gugus itu diantaranya adalah gugus acetamido pada kitin, gugus amino dan posphat pada asam nukleat, gugus amido, amino, sulphhydryl dan karboksil pada protein dan gugus hidroksil pada polisakarida. Gugus-gugus inilah yang akan menarik dan mengikat logam pada biomass (Ahalya dkk., 2003).

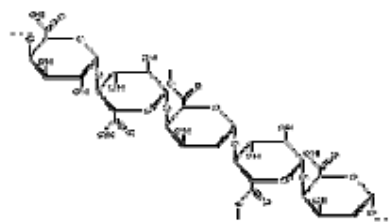
Pektin merupakan salah satu senyawa yang terdapat pada dinding sel tumbuhan daratan. Pektin merupakan polimer dari asam D-galakturonat yang dihubungkan oleh ikatan 1,4 glikosidik dan banyak terdapat pada lamella tengah dinding sel tumbuhan. Selama ini pektin banyak dimanfaatkan dalam industri makanan, farmasi dan kosmetik. Pada industri-industri tersebut pektin digunakan terutama sebagai bahan pembentuk gel.. Namun bila mengingat bahwa struktur komponen pektin juga banyak mengandung gugus aktif, maka pektin juga dapat digunakan sebagai salah satu sumber biosorben (Wong dkk., 2008; Mata dkk., 2009).

Tinjauan Pustaka

Pektin

Pektin merupakan polimer yang mengandung asam galakturonat (minimum 65%). Kelompok asam ini bisa asam bebas atau dikombinasikan sebagai metil ester atau garam. Bahkan di beberapa jenis pektin juga mengandung gugus amida. Gambar 1 menunjukkan gambar struktur pektin.

Pektin juga mengandung komponen non gula, khususnya methanol, asam asetat, asam fenolat dan terkadang gugus amida. Reaksi esterifikasi asam galakturonat dengan methanol atau asam asetat merupakan reaksi yang akan menentukan karakteristik struktur pektin yang dihasilkan. Derajat esterifikasi (degree of esterification / DE) pektin menunjukkan persentase gugus karbonyl yang diesterifikasi dengan methanol. Jika lebih dari 50% gugus karboksil dimetilasi, maka pektin yang dihasilkan tergolong *high methoxyl pectin* (HMP). Sedangkan jika kurang dari 50% yang dimetilasi, maka disebut *low methoxyl pectin* (LMP).



Gambar 1. Struktur pektin

Pektin pertama kali diisolasi tahun 1825 oleh Heneri Bracannot. Kegunaan utamanya adalah sebagai gelling agent dan stabilizer pada berbagai industri pangan (Srivastava dan Malviya, 2011). Selain dibidang pangan, pektin juga banyak digunakan pada bidang farmasi dan kedokteran misalnya sebagai penggumpal pada terapi darah (Madhav dan Pushpalatha, 2002).

Pektin yang umum terdapat pada limbah pertanian adalah pektin jenis HMP. Pektin jenis ini akan membentuk gel pada pH rendah dan dengan adanya padatan terlarut dalam jumlah besar. Gel yang terbentuk akan mudah larut dalam air sehingga praktis pektin jenis HMP tidak bisa digunakan sebagai adsorben logam berat (Mata dkk., 2009). Semakin rendah kadar metoksil pektin maka sifat pembentukan jellinya akan semakin berkurang, sehingga jenis pektin yang dapat digunakan sebagai adsorben adalah LMP. LMP dapat dihasilkan dari HMP dengan proses demetilasi.

Demetilasi adalah proses penurunan kadar metoksil pektin. Proses ini dilakukan untuk mendapatkan LMP dari bahan HMP. *Low methoxyl pectin* sendiri banyak digunakan sebagai gelling agent pada produksi selai rendah gula. Selain itu LMP juga berpotensi untuk digunakan sebagai senyawa anti kanker (Hartati dan Kurniasari, 2011), dan bila dilihat dari adanya gugus aktif, maka LMP juga berpotensi sebagai biosorben logam-logam berat. Bila dilihat dari bahan yang digunakan, ada empat metode proses demetilasi. Keempat metode itu adalah demetilasi dengan asam, basa, enzim dan menggunakan ammonia dalam alkohol.

Biosorpsi Logam Berat dengan Pektin

Proses biosorpsi logam berat dengan adsorben hayati merupakan proses yang kompleks dan mekanismenya bisa bervariasi tergantung bahan baku adsorbennya (Ahalya dkk., 2003). Bila didasarkan pada metabolisme sel, maka mekanismenya dapat dibagi menjadi adsorpsi yang tergantung pada metabolisme sel dan yang tidak tergantung pada metabolisme sel. Bila bahan baku

biosorpsi adalah dari limbah pertanian, maka mekanisme yang mungkin adalah yang tidak tergantung pada metabolisme sel. Mekanisme biosorpsi pada bahan-bahan ini umumnya didasarkan pada interaksi kimia fisika antara ion logam dengan gugus fungsional yang ada pada permukaan sel. Interaksi tersebut dapat berupa interaksi elektrostatis, ion exchange maupun pembentukan kompleks chelat (Ahalya dkk, 2003; Kaewsarn dkk, 2008). Sementara proses biosorpsi sendiri dapat dibagi dalam dua proses utama yaitu adsorpsi ion pada permukaan sel serta bioakumulasi sel adsorben (Ashraf dkk, 2010).

Kinetika Biosorpsi

Kinetika proses biosorpsi dapat mengikuti model *pseudo first order*/persamaan reaksi tingkat satu semu atau *pseudo second order*/persamaan reaksi tingkat dua semu (Saikaew dkk, 2009; Mata dkk, 2009)

Persamaan *pseudo second order* dalam bentuk liniernya dapat dituliskan :

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \dots \quad (1)$$

Dimana q_2 adalah kapasitas logam teradsorp maksimal (mmol/g pektin) dan k_2 adalah konstanta laju reaksi tingkat dua semu. Nilai q_2 dan k_2 dapat diperoleh dari kurva t/q_1 vs t .

Sedangkan persamaan *pseudo first order* dapat dituliskan dengan persamaan :

$$\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = -k_1 t \quad (2)$$

Dimana q_t adalah gram solute teradsorp/gr biosorben pada waktu tertentu, q_e adalah gram solute teradsorp/gr biosorben pada kesetimbangan dan k_1 adalah konstanta kecepatan reaksi.

Kesetimbangan Biosorpsi Isotherm

Adsorpsi dan desorpsi merupakan proses kesetimbangan. Dan seperti proses kesetimbangan yang lain, maka distribusi sorbat di dalam fluida dan padatan dipengaruhi oleh sistem termodinamika. Data kesetimbangan umumnya disajikan dalam bentuk isotherm, yaitu diagram yang menunjukkan perubahan kesetimbangan antara konsentrasi yang terjerap dengan konsentrasi di fase fluida atau tekanan parsial pada suhu tertentu. Ada beberapa model kesetimbangan isotherm adsorpsi, dan kesetimbangan biosorpsi logam berat juga dapat mengikuti salah satu dari model yang ada.

Ahalya dkk. (2003), Mata dkk. (2009) menyebutkan bahwa kesetimbangan isotherm

biosorpsi pektin dapat mengikuti model Langmuir. Model ini dalam bentuk linier dituliskan dengan persamaan :

$$\frac{q_e}{q_e} = \frac{q_e}{q_{max}} + \frac{1}{b q_{max}} C_e \quad (3)$$

dimana q_e adalah kapasitas logam teradsorp pada kesetimbangan (mmol/g pektin), q_{max} adalah kapasitas adsorpsi maksimal (mmol logam/g pektin), C_e adalah konsentrasi logam berat pada kesetimbangan dan b adalah konstanta kesetimbangan (1/mmol logam). Parameter-parameter adsorpsi ini dapat dihitung dari kurva C_e/q_e vs C_e . Harga konstanta kesetimbangan ini menunjukkan afinitas antara biomass dengan logam berat. Semakin besar harga konstanta kesetimbangan maka semakin besar pula afinitas adsorben terhadap logam berat. Model kesetimbangan Langmuir mengasumsikan bahwa permukaan adsorben terdiri dari situs aktif dimana adsorbat hanya teradsorpsi pada situs aktif dan tidak terjadi interaksi antar adsorbat (Eliya, 2009).

Model kesetimbangan biosorpsi logam berat dapat pula mengikuti model Freunlich (Ahalya dkk, 2003; Kaewsarn dkk, 2008; Kalyani dkk, 2010) dimana model freunlich mengikuti persamaan :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \dots \quad (4)$$

dimana q_e adalah kapasitas kesetimbangan biosorbent (mg/g biosorbent), q_{max} adalah kapasitas maksimum biosorbent (mg/ g biosorbent), C_e adalah konsentrasi kesetimbangan (mg/ltr larutan), K_F dan n adalah konstanta Freunlich yang diperoleh dari percobaan.

Penggunaan Pektin sebagai Biosorben

Beberapa penelitian telah dilakukan terkait penggunaan pektin sebagai biosorben logam berat. Diantaranya adalah penggunaan pektin dan pektin termodifikasi dari kulit durian untuk biosorpsi logam Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) dan Ni(II) (Wong dkk, 2008). Proses biosorpsi juga dibandingkan dengan menggunakan pektin dari citrus dan pektin dari citrus yang dimodifikasi. Dari hasil penelitian Wong, dkk (2008) diperoleh bahwa proses modifikasi pektin menyebabkan peningkatan ikatan ion logam dengan gugus karboxyl pektin. Modifikasi pektin menyebabkan penurunan derajat esterifikasi sehingga dapat meningkatkan aktivitas penjerapan karena semakin rendah DE pektin maka gugus aktif pektin semakin

banyak. Selain pada logam Pb(II), efektivitas tertinggi biosorpsi logam berat pada penelitian Wong dkk adalah dengan menggunakan pektin citrus termodifikasi, diikuti dengan pektin durian termodifikasi, pektin citrus dan yang terakhir adalah pektin kulit durian. Tabel 1 menunjukkan persentase penghilangan logam berat dengan berbagai jenis pektin pada penelitian Wong, dkk (2008).

Tabel 1. Persentase Penghilangan Ion Logam Berat dengan Jenis Pektin yang Berbeda pada Penelitian Wong dkk (2008)

| Jenis pektin | Ion Logam | | | | |
|-----------------------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|
| | Cd(II) | Cu(II) | Zn(II) | Pb(II) | Ni(II) |
| Pektin citrus | 38,43 | 80,01 | 41,56 | 67,06 | 52,43 |
| Pektin citrus termodifikasi | 93,96 | 98,40 | 94,41 | 97,89 | 92,72 |
| Pektin kulit durian | 10,52 | 54,94 | 8,46 | 38,57 | 26,12 |
| Pektin kulit durian termodifikasi | 40,04 | 81,24 | 42,5 | 57,86 | 53,58 |

Penelitian lain tentang penggunaan pektin sebagai biosorben logam berat dilakukan oleh Mata dkk (2009) dengan menggunakan pektin dari pulpa gula-beet. Pektin digunakan untuk biosorpsi logam Cu(II), Cd(II) dan Pb(II) dalam larutan. Pektin yang diperoleh dari penelitian ini merupakan pektin dengan DE tinggi, sehingga untuk dapat diaplikasikan sebagai biosorben, pektin perlu didemetilasi dan kemudian dibuat menjadi bentuk gel. Pektin didemetilasi dengan amonia serta ditambahkan kalsium untuk pembentukan gel.

Dari hasil penelitian Mata dkk (2009) diperoleh hasil bahwa laju biosorpsi logam berat dengan pektin mengikuti susunan ; Cu>Pb>Cd. Kinetika proses biosorpsi sesuai dengan model order dua semu. Sedangkan persamaan kesetimbangan sesuai dengan model Langmuir, dengan konstanta Langmuir mengikuti susunan Pb>Cu>Cd. Mekanisme biosorpsi terutama disebabkan oleh pertukaran ion dan pembentukan kompleks antara ion logam dengan ion kalsium yang terikat pada gugus karboksil gel pektin. Selama proses biosorpsi, ion logam berat akan menggantikan kalsium pada gel. Ion logam kemudian dapat dipisahkan secara sempurna dari gel dengan menggunakan HNO₃.

Kesimpulan

Dari pembahasan diatas maka dapat disimpulkan bahwa penggunaan pektin sebagai alternatif bahan baku adsorben logam berat

mempunyai potensi yang cukup baik. Terlebih lagi alternatif bahan-bahan limbah yang mengandung pektin cukup banyak, sehingga penyediaan bahan baku tidak menjadi kendala. Hanya saja, pektin yang terdapat pada limbah organik umumnya adalah jenis HMP sehingga untuk dapat diaplikasikan sebagai logam berat, pektin harus didemetilasi atau dimodifikasi terlebih dahulu.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahalya, N., Ramachandra, T.V., Kanamadi, RD., 2003, Biosorption of Heavy Metal, Research Journal Of Chemical And Environment Vol. 7(4), 71-79
- Ashraf, MA., Maah, MJ., Yusoff, I., 2010, Study of Banana peel (*Musa sapientum*) as a Cationic Biosorben, American-Eurasian J. Agric & Environ. Sci 8(1): 7-17
- Das, N., Karthika, P., Vimala, R., Vinodhini, V., 2008, Use of Natural Products as Biosorbent of Heavy Metals: An Overview, Natural Product Radiance, Vol. 7(2), 133-138.
- Eliya, NK., 2009, Adsorpsi Logam Berat, Oseana Volume XXXIV, Nomor 4, 1-7
- Hartati, I., dan Kurniasari, L., 2011, Enzymatic Extraction of Low Methoxyl Pectin as a Potential Anti Cancer Agent From Green Cincau (*Premna oblongifolia* Merr), Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi 2 Universitas Wahid Hasyim Semarang Tahun 2011, B.33-B.38
- Igwe, J.C and Abia, A.A., 2006, A Bioseparation Process for Removing Heavy Metals from Waste Water Using Biosorbents, African Journal of Biotechnology Vol.5(12), 1167-1179
- Kaewsarn, P., Saikaew, W., Wongcharee, S., 2008, Dried Biosorbent Derived from Banana Peel: A Potential Biosorbent for Removal of Cadmium from Aqueous Solution, The 18th Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference
- Kalyani, G., Rao, H.J., Kumar, T.A., Mariadas, K., Vijetha, P., Kumar, Y.P., Kumaraswamy, K., Pallavi, P., Sumalatha, B., 2010, Biosorption of Lead from Aqueous Solutions Using Egg Shell Powder as Biosorbent: Equilibrium Modelling, International Journal of Biotechnology and Biochemistry Vol. 6 No.6, 911-920.
- Kurniasari, L., 2010, "Pemanfaatan Mikroorganisme dan Limbah pertanian Sebagai Bahan Baku Biosorben Logam Berat" Majalah Ilmiah Fakultas Teknik Universitas

- Wahid Hasyim Semarang, MOMENTUM, ISSN 0216 7395, Volume 6 Nomor 2, 5-8
- Madhav, A and Pusphalatha, P.B., 2002, Characterization of Pectin Extracted from Different Fruit Wastes, *Journal of Tropical Agriculture* 40, 53-55.
- Mata, YN., Blazquez, ML., Ballester, A., Gonzalez, F., Munoz, JA., 2009, Sugar-beet Pulp Pectin Gels as Biosorbent for Heavy Metals: Preparation and Determination of Biosorption and Desorption Characteristics, *Chemical Engineering Journal* 150, 289-301.
- Prasad, AGD., Abdullah, MA., 2009, Biosorption of Fe(II) from Aqueous Solution Using Tamarind Bark and Potato Peel Waste: Equilibrium and Kinetic Studies, *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation* 4(3): 273-282.
- Saikaew, W., Kaewsarn, P., Saikaew, W., 2009, Pomelo Peel: Agricultural Waste for Biosorption of Cadmium Ions from Aqueous Solutions, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 56, 287-291
- Srivastava, P and Malviya, R., 2011, Sources of Pectin, Extraction and Its Applications in Pharmaceutical Industry-An Overview, *Indian Journal of Natural Products and Resources* Vol. 2(1), 10-18.
- Torresday, J.L.G., Rosa, G., Videira, J.R.P., 2004, Use of Phytofiltration Technologies in The Removal of Heavy Metals: A review, *Pure Appl. Chem.* Vol. 76, No. 4, 801-813.
- Wong, W.W., Abbas F.M.A., Liong, M.T., Azhar, M.E., 2008, Modification of Durian Rind Pectin for Improving Biosorbent Ability, *International Food Research Journal* 15(3), 363-365