

BAB 2

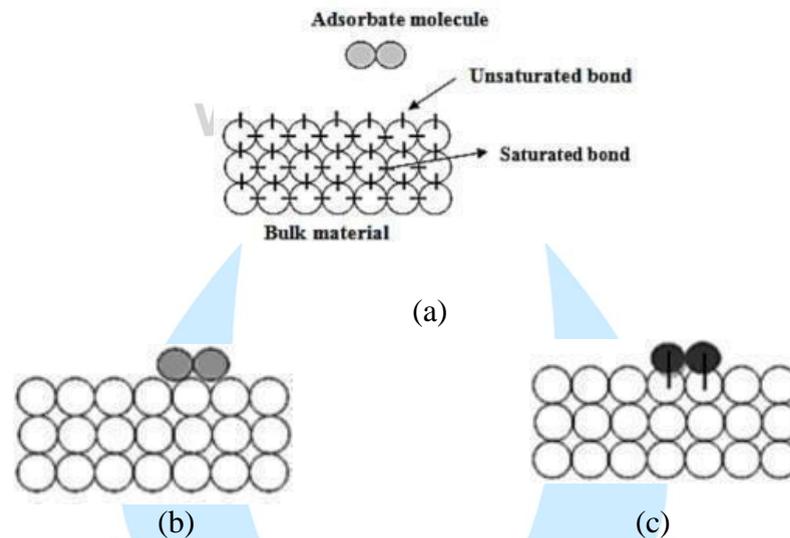
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Mekanisme Adsorpsi Pb^{2+}

Adsorpsi secara umum didefinisikan sebagai akumulasi sejumlah molekul, ion atau atom yang terjadi pada batas antara dua fasa. Adsorpsi merupakan akumulasi atau pemusatan substansi adsorbat pada adsorben dan dalam hal ini dapat terjadi pada antar muka dua fasa. Fasa yang menyerap disebut adsorben dan fasa yang terserap disebut adsorbat.

Menurut Martell dan Hancock (1996) adsorpsi dapat terjadi melalui beberapa mekanisme seperti mekanisme pemerangkapan, pembentukan ikatan hidrogen, mekanisme pertukaran ion. Mekanisme pertukaran ion merupakan mekanisme yg digunakan dalam adsorpsi logam berat dengan pektin.

Ada dua cara molekul menempel pada permukaan adsorben yakni *physisorption* atau adsorpsi fisika dan *chemisorption* atau adsorpsi kimia. Proses adsorpsi Pb^{2+} dengan pektin merupakan proses *chemisorption*. Proses adsorpsi kimia akan meningkat dengan meningkatnya luas permukaan karena molekul yang teradsorpsi dihubungkan ke permukaan oleh ikatan valensi. Biasanya, bahan yang diadsorpsi secara kimia membentuk lapisan di atas permukaan, dengan hanya satu molekul yang terkompensasi, yaitu biasanya akan menempati lokasi adsorpsi tertentu pada permukaan. Pada gambar 2.1 dapat dilihat mekanisme adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia.



Gambar 2.1 Mekanisme Adsorpsi

(a) Mekanisme adsorpsi awal, (b) Adsorpsi fisika, (c) Adsorpsi Kimia

(Sumber : Botahala, 2019)

Faktor – faktor yang mempengaruhi adsorpsi menurut (Webb, 2013) yaitu :

1. Luas permukaan adsorben

Proses adsorpsi tergantung pada banyaknya tumbukan yang terjadi antara partikel – partikel adsorbat dan adsorben. Tumbukan efektif antara partikel itu akan meningkat dengan meningkatnya luas permukaan. Jadi, semakin luas permukaan adsorben maka adsorpsi akan semakin besar. Luas permukaan yang lebih besar menyiratkan kapasitas adsorpsi yang lebih besar, misalnya karbon dan karbon aktif.

2. Ukuran partikel adsorben

Ukuran partikel yang lebih kecil mengurangi difusi internal dan pembatasan perpindahan massa untuk menembus adsorbat di dalam adsorben (yaitu, kesetimbangan lebih mudah dicapai dan kemampuan penyerapan hampir penuh dapat dicapai). Ukuran partikel yang lebih kecil memberikan tingka adsorpsi yang lebih tinggi. Dengan kata lain, semakin kecil ukuran partikel yang diadsorpsi maka proses adsorpsinya akan berlangsung lebih cepat.

3. Waktu kontak dan waktu tinggal

Waktu kontak adalah waktu yang digunakan untuk mencapai keadaan setimbang pada proses serapan logam oleh adsorben berkisar antara beberapa menit hingga beberapa jam. Hal ini juga memberikan

informasi mengenai waktu minimum yang diperlukan untuk adsorpsi yang cukup besar untuk dilakukan, dan juga mekanisme kontrol difusi yang mungkin terjadi antara adsorbat.

4. Kelarutan adsorben/ logam berat dalam air limbah/ air

Ion logam yang sedikit larut dalam air akan lebih mudah dikeluarkan dari air dari pada zat dengan kelarutan tinggi. Selain itu, zat non-polar akan lebih mudah dikeluarkan daripada zat non-polar akan lebih mudah dikeluarkan daripada zat polar karena yang terakhir memiliki afinitas yang lebih besar untuk di adsorpsi.

5. Afinitas zat terlarut untuk adsorben

Jika permukaan adsorben sedikit polar, zat non-polar akan lebih mudah dijemput oleh adsorben daripada yang polar.

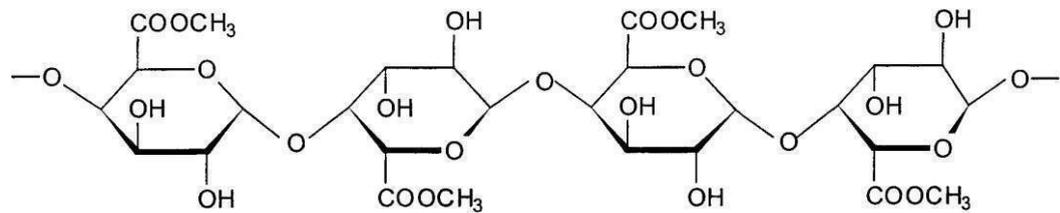
(Botohala, 2019).

2.2 Karakteristik Pektin sebagai Adsorben

2.2.1 Struktur Pektin

Dalam metode adsorpsi, adsorben yang biasa digunakan relatif mahal sehingga diperlukan adsorben yang lebih murah dan ramah lingkungan, misalnya adsorben yang berasal dari limbah. Adsorben yang diperoleh dari bahan baku limbah, selain mengurangi beban limbah padat di lingkungan sekitar juga dapat menekan harga jual dari adsorben tersebut (Ulfa, dkk., 2017). Salah satu sumber adsorben yang potensial yaitu limbah kulit jeruk. Limbah kulit jeruk mengandung pektin yang dapat dimanfaatkan sebagai adsorben logam berat.

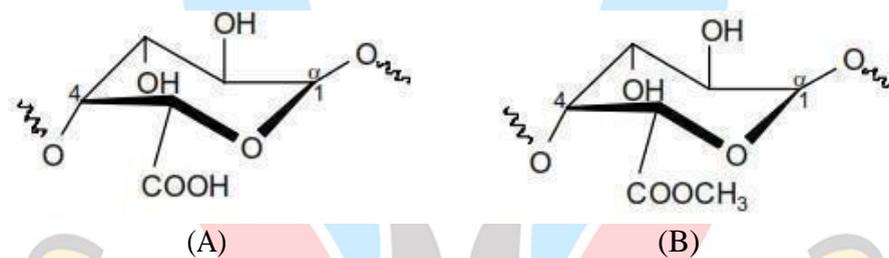
Pektin merupakan polimer karbohidrat yang banyak diperoleh dari sumber alam dan merupakan bahan pembentuk dinding sel pada tumbuhan. Pektin merupakan bagian utama dari sitrus dan mempunyai kemampuan membentuk gel yang baik. Rumus kimia pektin adalah poli α - (1-4) asam galakturonik, dengan variasi derajat metilasi residu asam karboksilat. Tingkat esterifikasi residu asam galakturonat pektin adalah parameter yang mempengaruhi kelarutan dan sifat pembentuk gel pada pektin (Liu *et al.*, 2007). Struktur kimia pektin dapat dilihat pada gambar 2.1 sebagai berikut.



Sumber : IPPA, 2002

Gambar 2.2 Strktur Kimia Pektin

Struktur dari asam galakturonat dengan berbagai macam kondisi dapat dilihat pada Gambar 2.2.



Gambar 2.3 Struktur asam galakturonat yang menyusun blok dari HGA.

Gambar 2.3 A menunjukkan asam galakturonat yang tidak mengalami esterifikasi oleh metil. Hal ini dapat dilihat pada atom C ke lima yang memiliki gugus karboksil ($-\text{COOH}$) sedangkan pada Gambar 2.2 B, asam galakturonat mengalami metil esterifikasi. Jenis pektin yang dapat digunakan sebagai adsorben logam berat merupakan pektin yang memiliki banyak gugus karboksil.

2.2.2 Jenis Pektin

Faktor penting yang mempengaruhi sifat-sifat dari pektin adalah derajat metil-esterifikasi (DM). Derajat metil-esterifikasi merupakan persentase jumlah residu asam D-galakturonat yang gugus karboksilnya teresterifikasi dengan etanol. Nilai derajat metil-esterifikasi pektin diperoleh dari nilai kadar metoksil dan kadar asam galakturonat. Persentase dari kelompok karboksil teresterifikasi oleh methanol dinamakan derajat esterifikasi (Damodaran *et al.*, 2008). Derajat esterifikasi LMP yang dihasilkan dari proses demetilasi dapat dihitung menggunakan metode titrasi.

Derajat Esterifikasi didefinisikan sebagai rasio dari gugus asam galakturonat yang teresterifikasi oleh metil terhadap total asam galakturonat dalam sejumlah sampel pektin. Jumlah dan distribusi dari gugus metil ester ini memiliki peranan penting terhadap kelarutan, sifat pengental, kemampuan membentuk gel, dan

kondisi yang dibutuhkan untuk pembentukan gel (Stephen, 2006). Berdasarkan derajat esterifikasi, pektin terbagi menjadi dua jenis yaitu *High Methoxyl Pectin* (HMP) dengan derajat esterifikasi sebesar $>50\%$ dan *Low Methoxyl Pectin* (LMP) dengan derajat esterifikasi sebesar $<50\%$. Kualitas mutu pektin berdasarkan IPPA (2002) dapat dilihat pada Tabel 2.1 sebagai berikut.

Tabel 2.1 Standar Mutu Pektin

Faktor Mutu	Kadar
Kadar Air	Maks. 12%
Kadar abu	Maks. 10%
Berat ekuivalen	600 – 800 mg
Kandungan metoksi	
- Pektin MetoksiTinggi	$> 7,12\%$
- Pektin metoksi rendah	2,5 – 7,12%
Kadar asam galakturonat	
- Pektin ester tinggi	Min. 50%
- Pektin ester rendah	Maks 50%
Kekuatan gel	Min. 150 <i>grade</i>
Bilangan asetil	0,15 – 0,45%

(Sumber : *International Pectin Producers Association*, 2002)

Pektin yang dijual dipasaran merupakan jenis HMP. Sehingga untuk menggunakan perktin sebagai adsorben diperlukan modifikasi struktur pektin terlebih dahulu.

2.3 Modifikasi Pektin

Pektin yang berasal dari limbah kulit jeruk merupakan jenis HMP dan harus diproses terlebih dahulu menjadi LMP sebelum digunakan menjadi adsorben. Pektin bermetoksil tinggi 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 *et al.*, 2009). Semakin rendah kadar metoksil pektin maka sifat pembentukan jellinya akan semakin berkurang, sehingga jenis pektin yang dapat digunakan sebagai adsorben adalah LMP. Pektin bermetoksil rendah dapat membentuk gel dengan adanya kation polivalen (Cruess, 1958). Metode yang digunakan untuk membuat LMP yaitu menggunakan metode demetilasi.

Demetilasi adalah proses penurunan kadar metoksil pektin. Proses ini dilakukan untuk mendapatkan LMP dari bahan HMP. *Low methoxyl pectin* sendiri

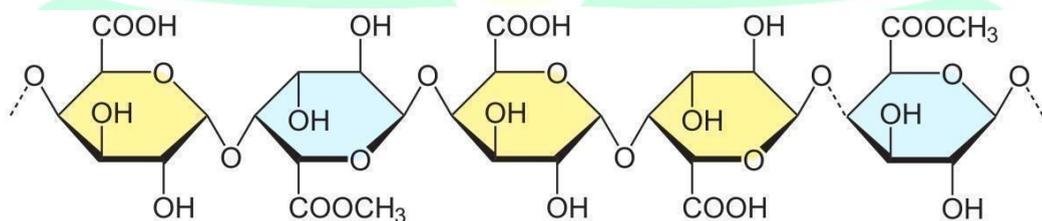
banyak digunakan sebagai *gelling agent* pada produksi selai rendah gula. Selain itu LMP juga berpotensi untuk digunakan sebagai senyawa anti kanker (Hartati dan Kurniasari, 2011), dan bila dilihat dari adanya gugus aktif, maka LMP juga berpotensi sebagai biosorben logam-logam berat (Suwordiyono *et al.*, 2012).

2.4 *Guar gum sebagai Additive Hybrid Pectin*

Secara umum *hybrid* merupakan penggabungan dari kedua unsur dengan menghasilkan tujuan yang sama. *Hybrid pectin* sebagai adsorbent memiliki komposisi antara pektin yang telah di demetilasi dan *guar gum*. *Guar gum* atau yang biasa disebut dengan galaktomanan merupakan polimer yang terdiri dari dua monosakarida yakni manosa dan galaktosa. Rasio antara manosa dan galaktosa dalam *guar gum* adalah 2 : 1. Struktur *guar gum* terdiri dari dua unit D-manosa yang menghubungkan $\beta 1 \rightarrow 4$ sebagai *backbone* dari polimer dengan unit D-galaktosa terkait $\alpha 1 \rightarrow 6$ ke setiap unit manosa kedua. *Guar gum* dapat membentuk larutan viskositas tinggi pada konsentrasi rendah (Zeece, 2020). Penggunaan *guar gum* biasanya yakni sebagai zat pengental karena memiliki kemampuan mengikat. Jakobik *et al.*, 2017 mengungkapkan bahwa pektin biosorbent dengan penambahan *guar gum* tidak terdapat perubahan signifikan dalam kapasitas penyerapan logam. Sehingga penambahan *guar gum* bertujuan agar *beads* yang dihasilkan tidak mudah hancur saat pengadukan pada proses adsorpsi.

2.5 Mekanisme Adsorpsi Pb^{2+} dalam Air

Jenis pektin yang digunakan sebagai adsorben untuk Pb^{2+} yakni berupa LMP. Karena LMP memiliki nilai derajat metoksil yang rendah dan memiliki jumlah asam galakturonat yang terdemetoksilasi menyebabkan rantai pektin lebih sensitif untuk mengikat ion Pb^{2+} (Evenbratt, 2005). Struktur LMP dapat dilihat pada Gambar 2.3.



Sumber : IPPA, 2002

Gambar 2.4 Struktur *Low Methoxyl Pectin*

Mekanisme interaksi antara logam berat dan molekul pektin membentuk

suatu ikatan spesifik antara sisi aktif karboksil dari asam galakturonat yang ada pada struktur pektin dengan logam berat. Namun, ada juga beberapa kemungkinan mekanisme lainnya seperti suatu mekanisme bahwa ikatan untuk logam berat dapat dikaitkan dengan pembentukan pektat. Pektat dibentuk oleh ion logam yang berikatan dengan pektin melalui gugus karboksilat GalA dan/atau gugus hidroksil dari matriks polisakarida. Pembentukan *pectate* ini dapat terjadi karena adanya pertukaran ion (Veisov, 1999)

Pada struktur LMP memiliki gugus karboksil lebih banyak dibandingkan metil esternya. Mekanisme yang terjadi yakni Pb^{2+} akan terikat dengan COO^- dan gugus fungsi lainnya seperti OH^- (Wang *et al.*, 2018).

2.6 Efek pH terhadap Kemampuan Penjerapan *Beads*

pH larutan merupakan faktor penting yang mempengaruhi kinerja adsorben berbasis pektin terhadap adsorpsi logam berat. Pada nilai pH rendah ($pH < 4$), kemampuan adsorpsi pektin terhadap Pb^{2+} menurun (Khotimchenko, 2008). Hal ini dikarenakan pada saat pH rendah ion H^+ lebih banyak dan dapat menyebabkan gugus karboksil terprotonasi sehingga menghalangi proses adsorpsi Pb^{2+} . Kemampuan adsorpsi akan meningkat seiring dengan kenaikan pH. Namun kemampuan adsorpsi juga akan berkurang apabila pH meningkat terus – menerus biasanya saat $pH > 6$ (Schiewer, 2008). Pada pH tinggi biasa ($pH > 8$) ion logam dapat membentuk *hydro-complexes*. Contohnya Zn^{2+} akan menjadi $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$ pada pH 12 akan susah teradsorpsi di dalam larutan karena memiliki ukuran yang besar dan sulit berinteraksi dengan sisi aktif karboksil pada pektin sehingga menyebabkan kemampuan adsorpsi menjadi rendah (Khotimchenko *et al.*, 2008).

2.7 Penelitian Terdahulu

Ada beberapa penelitian terdahulu yang menjadi referensi dalam penelitian ini, diantaranya adalah metode demetilasi pektin dan metode pembuatan *hybrid* adsorben. Referensi mengenai metode demetilasi dapat dilihat pada Tabel 2.2. Adapun metode pembuatan *hybrid* adsorben dapat dilihat pada Tabel 2.3 sebagai berikut.

Tabel 2.2 Penelitian Terdahulu Mengenai demetilasi pektin

No	Metode Demetilasi	Hasil	Referensi
1	Basa	Modifikasi pektin menjadi <i>Low Methoxyl Pectin</i> menggunakan metode demetilasi alkali dengan pH sebesar 10 menghasilkan derajat esterifikasi sebesar 46,75%	Sarandi <i>et al.</i> , 2015
2	Asam	Modifikasi pektin menjadi Low Methoxyl Pectin menggunakan metode demetilasi alkali dengan pH dengan <i>range</i> 1-2 menghasilkan derajat esterifikasi dengan range 28%-46%.	Yapo <i>et al.</i> , 2014
3	<i>Ammonia in alcohol</i>	Proses demetilasi pektin menggunakan NH ₄ OH dalam alkohol berhasil menurunkan derajat esterifikasi dari pektin yang awalnya 63,3% menjadi 24,3% dengan lama waktu demetilasi selama 160 min.	El-Nawawi <i>et al.</i> , 1995
4	<i>Acid in alcohol</i>	Proses demetilasi asam dalam alkohol menggunakan HCl dan H ₂ SO ₄ menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi asam pada saat suhu rendah memberikan efek depolimerisasi yang rendah dibandingkan dengan keadaan sebaliknya.	El-Nawawi <i>et al.</i> , 1995
5	Enzim	Proses demetilasi menggunakan enzim hanya menghilangkan gugus metil pada rantai Homogalacturonan pada pektin.	Limberg <i>et al.</i> , 1999

Tabel 2.3 Penelitian Terdahulu Mengenai *Hybrid Pectin*

No	Jenis Aditif	Hasil	Referensi
1	<i>Guar gum</i>	<i>Low Methoxyl Pectin</i> dengan penambahan zat aditif berupa <i>guar gum</i> dengan perbandingan masa pektin dan <i>guar gum</i> yakni 1:1 menghasilkan karakteristik <i>beads</i> yang cukup baik.	Jakobik-Kolon <i>et al.</i> , 2016
2	Agar-agar	<i>Low Methoxyl Pectin</i> dengan penambahan zat aditif berupa agar-agar menghasilkan karakteristik yang cukup baik namun mengurangi kemampuan adsorpsi terhadap logam berat.	Jakobik-Kolon <i>et al.</i> , 2017