

ISOLASI PEKTIN DARI KULIT BUAH KAKAO (*Theobroma cacao* L.) DAN UJI DAYA SERAPNYA TERHADAP LOGAM TEMBAGA (Cu) DAN LOGAM SENGG (Zn)

PECTIN ISOLATION of SKIN FRUIT of COCOA (*Theobroma cacao* L.) and ABSORPTION TEST on METALS COPPER (Cu) and ZINC (Zn)

MAULIDIYAH^{1*)}, HALIMATUSSADIYAH¹⁾, FITRI SUSANTI¹⁾, MUHAMMAD NURDIN¹⁾, ANSHARULLAH²⁾

¹⁾Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Halu Oleo, Kendari

²⁾Jurusan Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Pertanian Universitas Halu Oleo, Kendari

ABSTRACT

Isolation of pectin was carried out from rind cocoa (*Theobroma cacao* L.) and its adsorption capacity to Cu and Zn metals. Isolation method was performed using several steps such as preparation of raw materials, extraction, coagulation, sedimentation, washing, drying, and refinement of pectin. This isolation was performed at pH 2.8 with extraction time of 120 minutes at 95°C. The pectin obtained was analyzed its yield, moisture, ash, metoxile, and galacturonate contents, then continued by FT-IR spectrophotometer and analysis of trick adsorption of Cu and Zn which measured by Atomic Absorption Spectrophotometer. The result showed that the pectin obtained were 5,03 % of metoxile and 47,96 % of galacturonate contents with 0,84 % of yield, 3,55 % of moisture, and 3,60 % of ash contents. IR spectrum showed that pectin has hidroxy and carboxyl functional groups. Adsorption capacity of pectin on Cu and Zn were 90.71 % and 87.55 %, respectively.

Keywords: Adsorption Capacity, Cu and Zn Metals, Pectin, Rind Cacao.

PENDAHULUAN

Pencemaran logam berat dalam lingkungan merupakan suatu proses yang erat hubungannya dengan penggunaan logam oleh manusia. Penggunaan logam berat dalam bentuk garam pada industri merupakan faktor utama dari pencemaran logam berat dalam lingkungan yang dapat membahayakan kesehatan. Dilain pihak logam berat termasuk logam esensial seperti tembaga dan seng yang dibutuhkan oleh tubuh dalam jumlah relatif kecil di dalam beberapa proses metabolisme (Darmono, 1995). Sebaliknya kelebihan logam berat yang terpapar dalam lingkungan dapat menyebabkan keracunan bagi manusia.

Salah satu alternatif dalam mengatasi keracunan logam berat adalah penggunaan bahan-bahan biologis *edible* sebagai bioadsorpsi/adsorben. Biosorpsi menunjukkan kemampuan biomassa untuk mengikat logam berat dari dalam larutan melalui proses metabolisme atau proses kimia-fisika. Komponen yang berperan dalam proses adsorpsi logam berat dengan adsorben bahan-bahan biologis adalah keberadaan gugus aktif yang ada dalam bahan tersebut (Ahalya *et al.*, 2003).

Pektin merupakan polimer dari asam D-galakturonat yang dihubungkan oleh ikatan 1,4 glikosidik dan banyak terdapat pada lamella tengah dinding sel tumbuhan. Struktur komponen pektin banyak mengandung gugus aktif, sehingga pektin dapat digunakan sebagai salah satu sumber biosorben (Wong *et al.*, 2008). Proses biosorpsi logam oleh pektin

^{*)} Alamat korespondensi:
Email : maulidiah@yahoo.co.id

karena adanya gugus-gugus yang memiliki pasangan elektron bebas seperti gugus karboksilat dan hidroksi yang terdapat pada polimer pektin, sehingga kation logam dapat tertarik dan berikatan membentuk kompleks pektin dan logam (Endress, 1991).

Salah satu sumber pektin yang banyak terdapat di Indonesia adalah kulit buah kakao. Kulit buah kakao merupakan produk berlimpah dari perkebunan kakao di Indonesia yang merupakan limbah dari buah kakao. Pemanfaatan limbah kulit buah kakao memiliki potensi besar untuk produksi pektin. Pektin juga memiliki manfaat sebagai komponen tambahan penting dalam industri pangan, kosmetika, dan obat-obatan, karena kemampuannya dalam mengubah sifat fungsional produk pangan seperti kekentalan, emulsi, dan gel (Haswell, 1981).

Berdasarkan uraian diatas maka penelitian ini bermaksud untuk mengisolasi pektin dan menentukan daya serap pektin dari kulit buah kakao terhadap logam berat yaitu pada logam tembaga (Cu) dan logam seng (Zn).

METODE PENELITIAN

Lokasi Penelitian. Penelitian ini telah dilaksanakan di Laboratorium Kimia Jurusan Kimia FMIPA Universitas Halu Oleo, Kendari.

Bahan. Bahan yang digunakan terdiri atas: Kulit buah kakao, akuades, HCl pekat, HCl 5%, alkohol 96%, alkohol 70%, indikator phenolphthalein (pp), NaOH 0,05 N, NaHSO₃ 39%, larutan standar tembaga (Cu) 1000 ppm dan larutan standar seng (Zn) 1000 ppm.

Isolasi Pektin. Tahapan yang dilakukan dalam isolasi pektin yakni:

Preparasi Sampel. Kulit buah kakao dibersihkan dari kotoran dengan cara dikupas kulit terluarnya kemudian dicuci. Setelah itu 300 g kulit kakao diblender dengan menambahkan air 1200 mL, ditambahkan larutan NaHSO₃ 39% 10 mL. Hasil yang diperoleh disebut bubur kulit kakao, yang kemudian didiamkan selama 30 menit.

Ekstraksi Pektin. Bubur kulit kakao ditambahkan dengan larutan HCl 5% hingga pH

2,8. Ekstraksi dilakukan dengan cara direfluks selama 120 menit pada 95° C. Campuran yang telah diekstrak disaring untuk memisahkan filtrat. Selanjutnya filtrat dipekatkan dengan pemanasan pada suhu 95° C sehingga volumenya setengah dari volume awalnya. Filtrat ini disebut filtrat pektin.

Pengendapan Pektin. Filtrat yang telah dipekatkan lalu didinginkan kemudian dilakukan pengendapan pektin dengan menambahkan alkohol 96%. Perbandingan filtrat dengan alkohol yang ditambahkan adalah 1:1,5 campuran diaduk kemudian di diamkan selama 12 jam. Endapan pektin yang terbentuk disaring dengan saringan vakum.

Pencucian dan Pengeringan Pektin. Endapan pektin yang diperoleh ditambahkan alkohol 96% kemudian diaduk, selanjutnya dilakukan penyaringan dengan penyaring vakum. Hal ini dilakukan beberapa kali sampai pektin tidak bereaksi dengan asam. Pektin yang tidak bereaksi dengan asam ialah pektin yang tidak berwarna merah bila ditambah dengan indikator phenolphthalein (indikator pp). Pengeringan pektin dilakukan terhadap pektin basah hasil pencucian di dalam oven pada suhu 40°C selama 8 jam, setelah kering kemudian dihaluskan.

Analisis Kandungan Pektin. Analisis kandungan pektin pada kulit kakao meliputi kadar air, analisis kadar abu, analisis kadar metoksil dan kadar galakturonat

Pengujian Daya Serap Pektin terhadap Logam. 0,2 g pektin dimasukkan dalam erlenmeyer 50 mL yang masing-masing berisi 10 mL larutan Cu 10 ppm dan Zn 10 ppm, kemudian diaduk selama 2 jam menggunakan pengaduk magnetik. Lalu larutan tersebut disentrifugasi pada 3000 rpm selama 5 menit, diambil bagian supernatannya dan diukur konsentrasi logam menggunakan spektrofotometer serapan atom (Wong, *et al.*, 2008).

Analisis FTIR. Pektin kering yang telah dihaluskan dicampur dengan KBr dibuat pellet kemudian dianalisis menggunakan spektrofotometer FTIR. Spektrum yang

dihasilkan diinterpretasi untuk mengetahui gugus fungsi yang terkandung di dalam pektin. Hasil spektrum IR pektin dibandingkan dengan spektrum IR dari pektin standar.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Pektin Kulit Buah Kakao.

Parameter yang dianalisis terhadap pektin yang diperoleh dari hasil ekstraksi kulit buah kakao meliputi rendamen, kadar air, kadar abu, kadar metoksil dan galakturonat. Hasil analisis pektin dari kulit kakao yang dihasilkan dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Analisis Pektin Dari Kulit Kakao

No.	Analisis	Hasil (%)	SNI (%)
1	Rendamen	0,84	-
2	Kadar air	3,55	Maks. 12
3	Kadar abu	3,60	Maks. 10
4	Kadar metoksil	5,03	Maks. 7
5	Kadar galakturonat	47,96	Min. 35

Rendamen. Rendamen pektin diperoleh dari hasil persentase pektin setelah proses pengeringan dari pektin basah. Prinsip ekstraksi pektin adalah perombakan protopektin yang tidak larut menjadi pektin yang dapat larut. Ekstraksi pektin pada penelitian ini dilakukan dengan hidrolisis asam. Ekstraksi pektin biasanya dilakukan pada nilai pH 1,5 – 3,0 dan suhu 60 – 100°C selama 1 – 1,5 jam. Lamanya waktu ekstraksi berpengaruh pada kontak atau difusi antara larutan pengeksrak dengan kulit buah kakao. Semakin sempurna kontak tersebut, akan diperoleh rendamen semakin banyak.

Pada penelitian ini, ekstraksi pektin dilakukan pada pH 2,8 dengan suhu 95° C selama 120 menit, dimana kondisi tersebut berada pada kisaran pH, waktu dan suhu yang terbaik. Berdasarkan hasil yang diperoleh (Tabel 1) menunjukkan bahwa rendamen pektin kulit buah kakao yang dihasilkan adalah sebesar 0,84%. Rendamen yang diperoleh pada penelitian ini dapat dikatakan sangat rendah. Hal ini kemungkinan dipengaruhi oleh tingkat

kematangan kulit buah kakao serta jenis pengendap yang digunakan, dan juga berat kulit kakao yang digunakan merupakan berat basah. Menurut Winarno (1992) tingkat kematangan akan mempengaruhi pektin yang dihasilkan karena komposisi kandungan protopektin, pektin dan asam pektat di dalam buah sangat bervariasi dan tergantung pada derajat kematangan buah, karena selama proses ekstraksi protopektin akan dihidrolisis menghasilkan pektin. Jenis pengendap yang digunakan juga perlu diperhatikan dalam proses ekstraksi pektin, dimana fungsi pengendap ini adalah untuk mengikat air sehingga pektin dengan berat molekul tinggi akan mengendap (Ahmad, 1996). Dengan demikian dapat dikatakan bahwa kulit buah kakao yang digunakan pada penelitian ini termasuk kulit buah yang kandungan pektinnya rendah.

Kadar Air. Penentuan kadar air dalam penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kualitas pektin yang diperoleh. Kadar air merupakan salah satu parameter penting yang menentukan daya tahan produk pangan dan terkait dengan aktifitas mikroorganisme selama penyimpanan. Produk yang mempunyai kadar air yang tinggi lebih mudah rusak karena produk tersebut dapat menjadi media yang kondusif bagi pertumbuhan mikroorganisme. Produk dengan kadar air rendah relatif lebih stabil dalam penyimpanan jangka panjang daripada produk yang berkadar air tinggi. Kadar air pektin dari kulit buah kakao yang diperoleh pada penelitian ini adalah sebesar 3,55 %.

Kadar Abu. Abu merupakan residu atau sisa pembakaran bahan organik yang berupa bahan anorganik. Kadar abu menunjukkan kandungan mineral dari suatu bahan. Komponen mineral yang sering terdapat dalam senyawa organik alami adalah Kalium, Natrium (Na), Magnesium (Mg), Mangan (Mn) dan Besi (Fe).

Kadar abu berpengaruh pada tingkat kemurnian pektin. Semakin tinggi tingkat kemurnian pektin, kadar abu dalam pektin

semakin rendah. Perlakuan dengan asam mengakibatkan terhidrolisisnya pektin dari ikatan kalsium dan magnesiumnya. Jadi apabila asam yang digunakan mempunyai pH tinggi maka kadar abunya tinggi.

Pada hidrolisis dengan asam, ion-ion akan lepas dari substansi pektin. Semakin lama perlakuan dengan asam, ion-ion ini akan lebih banyak dilepaskan sehingga kadar abu semakin tinggi. Tingginya suhu dan lamanya ekstraksi mengakibatkan kadar abu pektin semakin tinggi. Hal ini terjadi karena adanya reaksi hidrolisis protopektin. Hidrolisis protopektin menyebabkan bertambahnya kandungan kalsium dan magnesium. Kalsium dan magnesium merupakan mineral sebagai komponen abu. Dengan demikian semakin banyaknya mineral berupa kalsium dan magnesium akan semakin banyak kadar abu pektin tersebut.

Hasil penelitian menunjukkan kadar abu pektin yang diperoleh berkisar antara 3,60% (Tabel 1), yang sesuai dengan standar mutu kadar abu pektin yang ditetapkan IPPA (*International Pectin Producers Association*), yaitu maksimum 10% sedangkan menurut *Food Chemical Codex*, kadar abu pektin yang diijinkan kurang dari 1%.

Kadar Metoksil. Kadar metoksil didefinisikan sebagai jumlah metanol yang terdapat di dalam pektin (Wachida dan Yunianta, 2008). Kadar metoksil pektin memiliki peranan penting dalam menentukan sifat fungsional larutan pektin dan dapat mempengaruhi struktur dan tekstur dari gel pektin. Berdasarkan kandungan metoksilnya pektin dibedakan menjadi 2 jenis, yaitu pektin dengan kandungan metoksil tinggi (*High Methoxyl Pectin*) dan pektin dengan kandungan metoksil rendah (*Low Methoxyl Pectin*). Pektin disebut bermetoksil tinggi jika memiliki nilai kadar metoksil sama dengan 7% atau lebih. Jika kadar metoksil kurang dari 7% maka pektin disebut bermetoksil rendah (Goycoolea dan Adriana, 2003).

Pada penelitian ini diperoleh rerata kadar metoksil pektin sebesar 5,03%. Hal ini menunjukkan bahwa pektin yang diperoleh pada penelitian ini termasuk dalam pektin bermetoksil rendah. Rendahnya kadar metoksil

diduga disebabkan oleh adanya peningkatan senyawa non pektat pada dinding sel yang ikut terlarut selama proses ekstraksi.

Kadar metoksil rendah yang diperoleh pada penelitian ini lebih menguntungkan karena pektin bermetoksil rendah dapat langsung diproduksi tanpa melalui proses demetilasi. Kadar metoksil dari pektin juga berhubungan dengan kemampuannya membentuk gel. Ekstraksi yang terlalu lama akan menghasilkan pektin yang tidak jernih, jeli yang diperoleh akan keruh dan kekuatan jeli berkurang (Handayani, 1987).

Kadar Asam Galakturonat. Herbstreith dan Fox (2005) menyatakan bahwa pektin tersusun atas molekul asam galakturonat yang berikatan dengan ikatan $-(1-4)$ -glikosida sehingga membentuk asam poligalakturonat. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah pektin yang terdapat pada pektin digambarkan oleh kadar asam galakturonat. Semakin tinggi kadar asam galakturonat maka semakin tinggi tingkat kemurnian pektin. Kadar asam galakturonat pektin kulit buah kakao yang diperoleh pada penelitian ini berkisar 47,96%. Rendahnya kadar asam galakturonat pada penelitian dapat disebabkan karena adanya senyawa nonuronat yang ikut terekstrak ke dalam pektin.

Willats *et al.* (2006) menyatakan bahwa selain asam D-galakturonat sebagai komponen utama, pektin juga memiliki D-galaktosa, L-arabinosa, dan L-rhamnosa dalam jumlah yang bervariasi. Komposisi kimia pektin sangat bervariasi tergantung pada sumber dan kondisi yang dipakai dalam isolasinya.

Pengujian Daya Serap Pektin Terhadap Logam Cu dan Zn. Pengujian daya serap pektin dilakukan untuk mengetahui kemampuan pektin yang diperoleh dalam menyerap logam Cu dan Zn. Kemampuan tersebut dilihat berdasarkan besarnya pengurangan kadar logam setelah dicampurkan dengan pektin. Pada proses ini, dilakukan pengadukan dan sentrifugasi pada larutan campuran antara pektin dengan masing-masing logam. Pada proses pengadukan dan sentrifugasi ini diestimasikan bahwa pektin akan mengikat logam, sehingga setelah dilakukan pengadukan

dan sentrifugasi, kadar logam akan berkurang. Banyaknya kadar logam yang terserap pada pektin adalah selisih dari kadar logam yang bersisa dengan kadar logam awal.

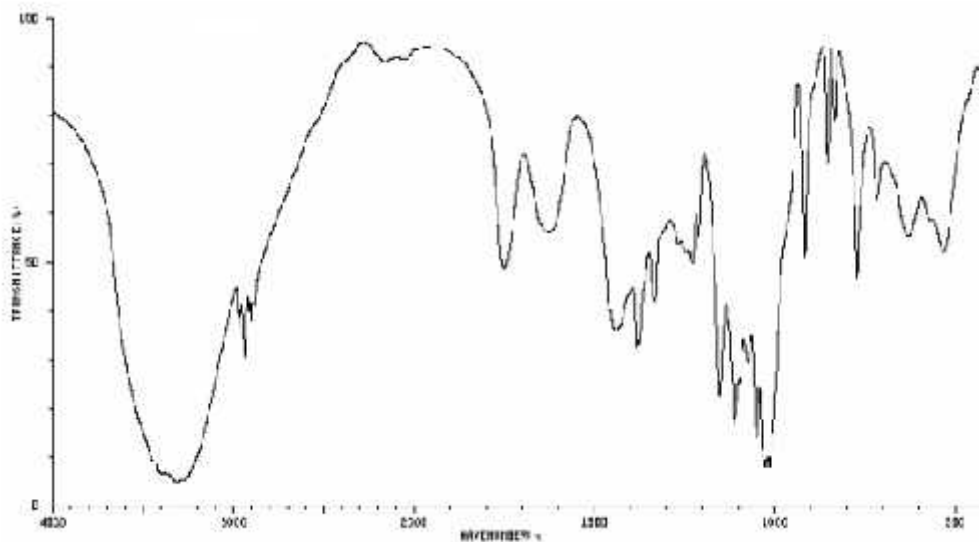
Kemampuan pektin untuk menyerap logam sangat dipengaruhi oleh lamanya waktu penyerapan, banyaknya pektin yang digunakan dan jenis dari logam yang akan diserap. Dari hasil analisis menggunakan SSA terlihat bahwa jenis logam Cu lebih mudah terserap dibandingkan dengan jenis logam Zn. Dari hasil tersebut terlihat bahwa kadar logam Cu dan Zn awal adalah masing-masing sebesar 10 ppm. Setelah dilakukan sentrifugasi dan pengadukan, konsentrasi masing-masing logam menjadi 0,93 ppm dan 1,24 ppm. Jika dipresentasikan, maka logam Cu terserap sebanyak 90,71% dan logam Zn terserap sebanyak 87,55%. Hal ini disebabkan karena jari-jari atom Cu lebih kecil daripada Zn, dimana jari-jari atom Cu adalah 1,28 Å dan jari-jari atom Zn sebesar 1,34 Å. Daya serap pektin lebih besar pada logam yang memiliki jari-jari ion lebih kecil, semakin besar jari-jari atomnya maka semakin kecil harga energi ionisasinya sehingga semakin mudah suatu unsur untuk melepaskan elektron. Jika

suatu unsur mudah melepaskan elektron maka kekuatan ikatan logamnya semakin kuat.

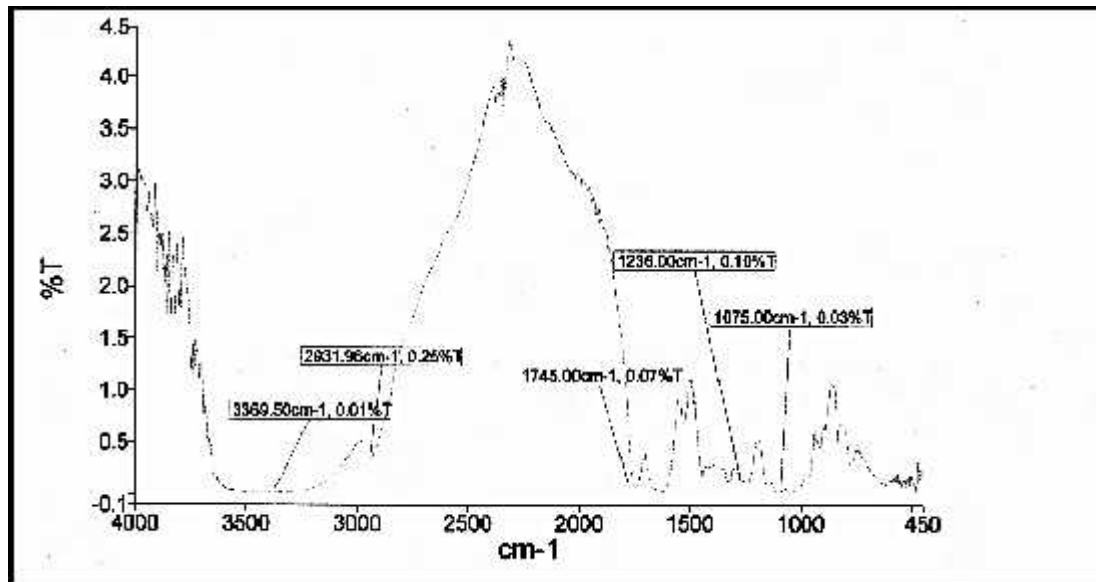
Adanya perbedaan daya penyerapan yang lebih besar pada logam Cu dibandingkan dengan logam Zn bila ditinjau dari kekuatan asam, dalam teori HSAB (*Hard Soft Acid Based*) oleh Pearson, logam Cu dan Zn digolongkan ke dalam asam antara (*Borderliner*) artinya dia akan mampu berinteraksi dengan baik terhadap basa kuat seperti OH⁻, RNH₂, R-OH namun logam Cu masih memiliki sifat asam yang lebih besar dibandingkan dengan logam Zn (Sinaga, 2009).

Penelitian tentang penggunaan pektin sebagai biosorben logam berat dilakukan oleh Wong *et al.* (2008) dengan menggunakan jenis pektin yang berbeda untuk menghilangkan ion logam berat, dimana persentase ion logam Cu dan Zn pada jenis pektin citrus yaitu masing-masing sebesar 80,01% dan 41,56%. Sedangkan pada jenis pektin kulit durian persentase ion logam Cu dan Zn masing-masing sebesar 54,94% dan 8,46% (Wong *et al.*, 2008).

Analisis Spektrum FTIR Pektin. Hasil spektrum FTIR pektin standar dan pektin kulit kakao dapat dilihat pada Gambar 1 dan 2.



Gambar 1. Spektrum IR Pektin Standar



Gambar 2. Hasil Spektrum IR Pektin kulit kakao

Suatu ikatan dalam sebuah molekul yang menyerap radiasi inframerah akan mengalami vibrasi. Besarnya absorpsi dalam suatu tipe ikatan tertentu bergantung pada jenis vibrasi dari ikatan tersebut. Oleh karena itu, tipe ikatan yang berbeda menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang karakteristik yang berlainan.

Gugus fungsi antara pektin standar dan pektin kulit kakao tidak ada perbedaan yang signifikan keduanya memiliki berbagai macam gugus fungsi yang sama. Dari spektrum IR kulit kakao (Gambar 2) memperlihatkan daerah serapan berbagai macam gugus fungsi. Pada pita serapan $3369,50 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan intensitas puncak serapan yang sangat kuat dan lebar, hal ini mengindikasikan adanya serapan O-H regangan. Pita serapan $2931,96 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan serapan C-H regangan. Pita serapan 1745 cm^{-1} menunjukkan serapan C=O regangan yang diduga berasal dari gugus karboksil asam karboksilat yang didukung oleh pita serapan O-H yang sangat lebar akibat adanya ikatan hidrogen dengan dimernya. Serapan di 1236 cm^{-1} menunjukkan serapan C-O-C dan 1075 cm^{-1} merupakan serapan C-O-C simetrik (pada ikatan glikosida). Data ini mendukung bahwa pektin yang diisolasi mempunyai struktur seperti pada Gambar 2.

SIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, diperoleh kesimpulan sebagai berikut :

1. Analisis kandungan pektin hasil isolasi dari kulit buah kakao yaitu rendamen 0,84% , kadar air 3,55%, kadar abu 3,6%, kadar metoksil 5,035%, dan kadar galakturonat 47,96 %.
2. Uji daya serap pektin dari kulit kakao terhadap logam tembaga (Cu) dan seng (Zn) dengan konsentrasi larutan logam berat 10 ppm dan berat pektin 0,2 gram menghasilkan daya serap pada logam Cu yaitu 90,71% dan pada logam Zn yaitu 87,55% .

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didanai dari Penelitian MP3EI Ditlitabmas Dikti Kemdikbud R.I.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahalya N, Ramachandra TV, Kanamadi RD. 2003, Biosorption of heavy metal. *Research Journal Of Chemical And Environment* 7(4), 71-79.
- Akhmad H. 1996. *Kimia Larutan*. Citra Aditya Bakti. Bandung.
- Darmono. 1995. *Logam Dalam Sistem Biologi Makhluk Hidup*. UI Press. Jakarta. Hal. 9-25.

- Endress HU. 1988. Nonfood Use of Pectin. Hebstreith and Fox Kg Pectin-Fabrik. Neuenburg. Jerman. Hal 257.
- Goycoolea FM, Adriana C. 2003. Pectins from *Opuntia* Spp. A Short Review. J.PACD. 17-29.
- Handayani AM. 1987. Ekstraksi pektin dari kulit buah jeruk besar (*Citrus grandis* Osbeck). [Skripsi] FATETA-IPB, Bogor.
- Haswell SJ. 1991. Atomic Absorption Spectrometry Theory, Design, and Application. New York: Elsevier Science Publishing Company Inc.
- Herbstreith K, Fox G. 2005. Pectin.
- Sinaga, Sarli. 2009. Studi pemanfaatan silika gel tersalut kitosan untuk menurunkan kadar logam besi dan seng dalam larutan kopi [Tesis]. Sekolah Pascasarjana Universitas Sumatera Utara, Medan.
- Wachida, Yunianta. 2008. Ekstraksi pektin dari kulit jeruk manis (*Citrus sinensis* Osbeck) (Kajian tingkat kematangan dan jenis pengendap) [Skripsi]. Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Fakultas Teknologi Pertanian Universitas Brawijaya.
- Willats J, William GT, Paul K, Jorn DM. 2006. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. Journal of Trends in Food Science & Technology 97-104.
- Winarno FG. 1995. *Enzim Pangan*. P.T. Gramedia. Jakarta.
- Wong WW, Phuah ET, Al-Kharkhi A, Liong MT, Nadiyah, Rosma WA, Easa AM. 2008. Biosorbent Ingredients from Durian Rind Waste. School of Industrial Technology. University Sains Malaysia. Penang.