

1. PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Jeruk manis (*Citrus sinensis*) merupakan buah yang paling banyak ditanam di dunia. Pohon jeruk ditanam di daerah beriklim tropis dan subtropis. Kulit buah jeruk yang baru dipanen mengandung sekitar 70% air, 6-8% gula dan sedikit asam organik, serta mengandung 30% pektin dalam bentuk kering. Permintaan pektin di Indonesia semakin meningkat seiring dengan berkembangnya industri pangan. Pektin adalah zat alami yang ditemukan di sebagian besar makanan. Pektin dalam jaringan tanaman ada dalam bentuk protopektin yang tidak larut dalam air. Oleh karena itu, protopektin dihidrolisis menjadi pektin yang larut dalam air dengan pelarut asam selama ekstraksi pektin. HCl adalah pelarut kuat yang menghidrolisis protopektin dan merupakan pelarut yang baik untuk banyak reaksi (Sayah *et al*, 2016).

Sifat fisik pektin yang paling penting adalah dapat membentuk gel dengan adanya asam dan gula. Sifat pektin yang diekstrak harus sama dengan pektin komersial, harus memenuhi standar mutu Asosiasi Produsen Pektin Internasional (IPPA) dan Kodeksifikasi Pangan. Faktor-faktor yang mempengaruhi proses ekstraksi adalah perlakuan awal bahan baku sebelum ekstraksi, ukuran partikel, jenis pelarut, waktu, suhu dan proses pemisahan pelarut. Dalam mengekstraksi pektin dari suatu bahan baku, ada beberapa faktor yang sangat berpengaruh yaitu keasaman (pH), suhu dan lama ekstraksi (Chua *et al*, 2018).

Berdasarkan penelitian literatur yang dilakukan, banyak penelitian yang telah dilakukan mengenai pektin. Ekstraksi pektin dari kulit jeruk dipilih karena sumber bahan melimpah. Kulit jeruk merupakan limbah dari buah jeruk memiliki

potensi besar dalam pembuatan pektin, Pektin merupakan senyawa polisakarida dengan berat molekul tinggi. Pektin digunakan sebagai bahan pembentuk gel dan pengental dalam produksi jelly, selai jeruk, makanan rendah kalori dan dalam bidang farmasi untuk mengobati diare. (Lumbantoruan, *et all*, 2014).

Pada penelitian ini dilakukan daur ulang alkohol dimaksudkan untuk bisa tetap memanfaatkan alkohol sisa dari penyaringan endapan pektin, pemurnian alkohol menggunakan adsorben ini bertujuan agar alkohol bisa digunakan kembali dalam pembuatan pektin dan mendapatkan kualitas pektin yang baik.

1.2. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh jenis dan jumlah adsorben pada daur ulang alkohol terhadap mutu kualitas pektin dari kulit buah jeruk.

1.3. Kegunaan Penelitian

1. Untuk memperoleh data sebagai bahan penulisan skripsi.
2. Sebagai bahan informasi pada ekstraksi kulit buah jeruk manis.

1.4. Hipotesa

1. Diduga ada pengaruh jenis adsorben yang berbeda terhadap kualitas pektin yang dihasilkan.
2. Diduga ada pengaruh jumlah adsorben yang berbeda terhadap kualitas pektin yang dihasilkan.
3. Diduga adanya interaksi antara jenis adsorben dan jumlah adsorben terhadap kualitas pektin yang dihasilkan.

2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Jeruk Manis (*Citrus Sinensis*).

Jeruk manis (*Citrus sinensis*) merupakan buah yang paling banyak ditanam di dunia. Pohon jeruk ditanam di daerah beriklim tropis dan subtropis. Pohon jeruk berasal dari Indonesia, buah jeruk dapat dikonsumsi sebagai buah segar maupun buah olahan. Limbah jeruk yang berupa kulit, ampas, dan biji. Limbah buah jeruk dari pabrik jus buah di Indonesia belum dimanfaatkan secara optimal. Selain bisa membuat permen dari kulit jeruk, masyarakat juga bisa mengekstrak pektin. Jeruk memiliki kandungan pektin yang cukup tinggi, sekitar 30% (Sayah *et all*, 2016).

Komponen-komponen yang ada pada jeruk tersusun atas tiga bagian yaitu sebagai berikut :

1. Epicarp, epicarp terdiri dari zat pewarna kulit yang disebut flavedo. Flavedo mengandung karoten yang memberi warna berbeda pada buah jeruk. Kelenjar sebaceous yang ada di flavedo menentukan struktur kulit jeruk.
2. Mesocarp, mesocarp atau albedo terletak di bawah epicarp. Biasanya memiliki lapisan tebal, putih, dan kenyal. Albedo tersusun atas sel parenkim yang kaya akan pektin dan hemiselulosa. Gabungan albedo dan flavedo disebut perikardium, yang biasa disebut kulit.
3. Endocarp, endocarp merupakan bagian buah yang dapat dimakan. Bagian ini terdiri dari segmen-segmen. Biasanya buah jeruk memiliki 9 hingga 13 ruas. Di dalam setiap segmen terdapat kantung jus. Kantung sari buah memiliki membran yang relatif kokoh dan banyak dinding sel yang tipis (Marcel Dekker, 1986).



Gambar 2.1. Buah Jeruk Manis (*Citrus sinensis*)

Gambar 2.1. Jeruk Manis (*Citrus Sinensis*)

Menurut (Surbakti, *dkk* ,2019) klasifikasi lengkap jeruk manis adalah sebagai berikut :

Kingdom	: plantae
Divisi	: Spermatophyta
Kelas	: Dicotyledonae
Ordo	: Rutales
Famili	: Rutaceae
Genus	: Citrus
Spesies	: (<i>Citrus sinensis</i> L)

Tabel 2.1. Kandungan kimia dari jeruk manis

No	Komposisi	Jumlah
1	Alkaloid (g)	0,55
2	Saponin (g)	1,60
3	Tannin (g)	0,54
4	Oksalat (g)	0,04
5	Phenol (g)	0,07
6	Pektin (%)	30
7	Karbohidrat (g)	25
8	Lemak (g)	1,65
9	Protein (g)	3,00
10	Vitamin A (g)	04,10
11	Vitamin B1 (g)	0,11
12	Vitamin B2 (g)	0,08
13	Vitamin B3 (g)	0,87
14	Vitamin B5 (g)	0,48
15	Vitamin B9 (g)	026,67

Sumber : (Zahra *et all*, 2017)

2.2. Adsorben

Adsorben adalah zat padat yang dapat menyerap komponen tertentu dari fase cair. Adsorben biasanya menggunakan bahan yang berpori, sehingga proses adsorpsi berlangsung di dalam pori atau pada titik tertentu di dalam partikel. Pada umumnya pori-pori adsorben biasanya sangat kecil, sehingga permukaan dalam menjadi lebih besar dari permukaan luar. Pemisahan disebabkan oleh perbedaan berat molekul atau perbedaan polaritas, menyebabkan beberapa molekul menempel pada permukaan lebih rapat daripada yang lain (Saragih, 2008). Berdasarkan sifatnya adsorben dibedakan menjadi dua yaitu :

1. Adsorben polar.

Adsorben polar disebut juga hidrofilik. Jenis adsorben yang termasuk kedalam kelompok ini adalah silika gel, alumina aktif, dan zeolit.

2. Adsorben non polar.

Adsorben non polar disebut juga hidrofobik. Jenis adsorben yang termasuk kedalam kelompok ini adalah polimer adsorben dan karbon aktif.

2.3. Zeolit

Zeolit pertama kali ditemukan di Swedia pada tahun 1756 oleh Axel Frederick Constedt. Istilah zeolit berasal dari kata “zein” (bahasa Yunani) yang berarti membuih dan “lithos” yang berarti batu. Nama ini sesuai dengan sifat zeolit yang akan membuih apabila dipanaskan dengan suhu 100°C (Sugiyanto, 2003).

Sifat-sifat zeolit meliputi sebagai berikut (Tarmizi, 1993) :

1. Dehidrasi

Sifat dehidrasi pada zeolit akan mempengaruhi sifat adsorpsinya. Zeolit dapat melepaskan molekul air dari rongga permukaan menyebabkan medan listrik mengembang di rongga utama dan akan berinteraksi secara efektif dengan molekul yang teradsorpsi.

2. Adsorpsi

Dalam kondisi normal, rongga pada kristal zeolit diisi dengan molekul air bebas yang mengelilingi kation. Ketika mineral zeolit dipanaskan pada suhu antara 300°C dan 400°C, air akan keluar sehingga zeolit dapat berperan sebagai penyerap gas atau cairan. Selain kemampuannya dalam menyerap gas atau cairan, zeolit juga mempunyai kemampuan dalam memisahkan molekul dan polaritasnya, walaupun dapat dilewati 2 molekul atau lebih, hanya satu molekul yang dapat melewatinya. Hal ini disebabkan oleh beberapa faktor selektivitas mineral zeolit tidak terdapat pada adsorben padat lainnya.

3. Penukar Ion

Ion-ion dalam rongga atau struktur elektrolit sangat membantu dalam menjaga netralitas zeolit. Ion-ion tersebut dapat bergerak bebas sehingga pertukaran ion yang terjadi bergantung pada ukuran, muatan dan jenis zeolit.

4. Katalis

Sifat paling khas dari zeolit yang secara praktis akan menentukan sifat luar biasa dari mineral ini adalah adanya rongga-rongga yang akan membentuk saluran-saluran pada strukturnya. Jika zeolit digunakan dalam proses absorpsi atau katalisis, akan terjadi difusi molekul pada ruang bebas antar kristal. Zeolit merupakan katalis yang baik karena memiliki pori-pori besar dengan luas permukaan maksimal.

5. Penyaring atau pemisah

Meskipun terdapat banyak media berpori yang dapat berfungsi sebagai filter atau alat pemisah campuran uap atau cairan, namun distribusi diameter pori media tersebut tidak seefektif filter molekuler zeolit. Kemampuan memisahkan suatu campuran bergantung pada perbedaan ukurannya, bentuk dan polaritas molekul yang disaring. Misalnya pori-pori silinder zeolit A dapat memisahkan parafin dari campuran hidrokarbon. Zeolit dapat memisahkan molekul gas atau zat lain dari suatu campuran karena mempunyai ruang hampa yang cukup besar dengan diameter bervariasi antara 2A hingga 8A, tergantung jenis zeolit.

Jenis-jenis Zeolit :

1. Zeolit Alam

Mineral zeolitik telah dikenal para ahli mineralogi sejak tahun 1756 warga negara Swedia bernama F.A.F Constedt. Di alam, zeolit banyak ditemukan pada

pori-pori batuan vulkanik dan batuan sedimen, termasuk endapan piroklastik halus. Lebih dari 40 jenis diketahui. Dari mineral zeolit yang terdapat di alam, hanya 20 yang terdapat pada batuan sedimen, khususnya sedimen piroklastik.

2. Zeolit Sintetis

Karena sifat unik zeolit dengan susunan dan komposisi atom yang bervariasi, para peneliti mencoba membuat zeolit sintetis dengan sifat khusus sesuai kebutuhannya. Dari upaya ini, berbagai jenis zeolit sintetis antara lain:

- a. Zeolit kadar Si rendah (kaya Al)
- b. Zeolit Si sedang
- c. Zeolit Si tinggi
- d. Zeolit Si

Zeolit sintetis berbeda dengan zeolit alam. Pada zeolit alam yang terjerap secara perlahan akan dilepaskan kembali sedangkan pada zeolit sintetis air yang sudah terjerap akan terikat kuat. Zeolit yang digunakan untuk pemurnian alkohol ini adalah jenis zeolit sintetis 3A yang merupakan adsorbent sintetis tidak beracun yang mempunyai kemampuan menyerap air sebesar 0,206 gr uap air/ gr adsorben (Kurniasari, 2010) dan mempunyai ruang kosong pada pori 47% lebih banyak dibandingkan zeolit alam sehingga mempunyai kemampuan menyerap air yang lebih baik (Agusniar dan Setiyani, 2011).

2.4. Silika gel

Silika gel adalah silika amorf yang tersusun dari SiO_4 tetrahedral. Susunannya tidak teratur. Rumus kimia umum silika gel adalah $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ukuran pori silika gel berkisar antara 3 hingga 4°A sehingga mampu menyerap molekul air dengan diameter $2,75^\circ\text{A}$ (Silviana dan Purbasari, 2008).

Ukuran molekul etanol adalah 4,4^oA. Etanol kemudian keluar dari silika gel (Al-Asheh, 2004). Silika gel dapat menyerap kelembapan dari udara hingga 40% dari beratnya. Porositas silika gel adalah 38-48%, dan bila jenuh dengan air, silika gel dapat diregenerasi (dikeringkan) dengan pemanasan hingga 150°C, sedangkan luas permukaan silika gel berkisar antara 600 hingga 800 m²/g (Perry, 2008).

Silika gel merupakan salah satu adsorben yang paling umum digunakan selama proses adsorpsi. Hal ini karena silika mudah diproduksi dan sifat permukaannya (struktur pori geometris dan kimia permukaan) dapat dengan mudah diubah. Silika gel banyak digunakan karena mempunyai banyak keunggulan terutama sifat inert, hidrofilik dan biaya sintesis yang relatif rendah. Selain itu, bahan ini memiliki stabilitas termal dan mekanik yang cukup tinggi serta relatif tidak mengembang dalam pelarut organik dibandingkan pada padatan polimer organik (Sulastris *dkk*, 2010).

2.5. Adsorpsi

Adsorpsi merupakan suatu proses dimana zat-zat terlarut dalam larutan terakumulasi pada permukaan bahan penyerap, kemudian bahan tersebut diserap dan terakumulasi disana. Keduanya sering terjadi bersamaan dalam proses yang disebut penyerapan. Adsorpsi mencakup apa yang disebut adsorben dan adsorbat. Adsorben adalah zat yang mempunyai kemampuan menyerap, dan adsorbat adalah zat yang diserap (Giyatmi *dkk*, 2008).

Proses adsorpsi dapat terjadi ketika molekul padat atau gas atau cair bersentuhan dengan molekul adsorbat, dalam hal ini gaya kohesif atau hidrostatis dan gaya ikatan hidrogen terjadi didalam molekul dari seluruh bahan. Gaya yang tidak seimbang menyebabkan perubahan konsentrasi molekul pada antarmuka

padat-cair. Molekul cairan yang menyerap tetapi tidak menumpuk atau melekat pada permukaan adsorben disebut adsorptive, sedangkan yang menumpuk atau menempel disebut adsorbat (Ginting,2008). Proses adsorpsi menunjukkan dimana molekul meninggalkan larutan dan menempel pada permukaan adsorben karena reaksi kimia dan fisika. Proses adsorpsi tergantung pada sifat padatan adsorben, sifat antar molekul yang teradsorpsi, konsentrasi, suhu dan banyak lagi (Khairunisa, 2008).

2.6. Jenis Adsorpsi

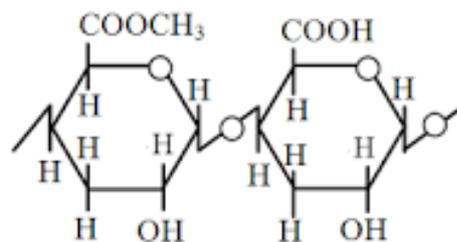
Berdasarkan kekuatan interaksinya, adsorpsi dibedakan menjadi dua, yaitu adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia.

- a. Adsorpsi fisik terjadi ketika gaya antarmolekul lebih besar daripada gaya tarik menarik antarmolekul atau gaya tarik menarik yang relatif lemah antara adsorbat dan permukaan yang menyerap. Gaya ini disebut gaya Van der Waals, sehingga adsorbat dapat berpindah dari satu bagian permukaan ke bagian adsorpsi yang lain. Gaya antarmolekul adalah gaya tarik menarik antara molekul cairan dengan permukaan padat, sedangkan gaya antarmolekul adalah gaya tarik menarik antara molekul cairan itu sendiri (Sudirjo, 2005).
- b. Adsorpsi kimia dihasilkan dari pertukaran atau penggunaan bersama elektron antara molekul adsorbat dan permukaan adsorpsi, sehingga terjadi reaksi kimia. Ikatan yang berbentuk antara adsorbat dan adsorben adalah ikatan kimia, dan ikatan tersebut lebih kuat dari adsorpsi fisika (Bansal,2005).

2.7. Pektin

Pektin adalah zat alami yang ditemukan di sebagian besar makanan. Selain berperan sebagai komponen struktural dalam perkembangan jaringan dan sebagai komponen utama lapisan tengah tanaman, pektin juga berperan sebagai perekat dan menjaga kestabilan jaringan dan sel. Pektin merupakan senyawa polisakarida dengan berat molekul tinggi. Pektin digunakan sebagai bahan pembentuk gel dan pengental dalam produksi jelly, selai jeruk, makanan rendah kalori dan dalam bidang farmasi untuk mengobati diare (A.Tuhuloula,L, 2013).

Kelarutan pektin bervariasi tergantung pada kandungan metoksilnya. Pektin bermetoksi tinggi larut dalam air dingin, pektin bermetoksil rendah larut dalam larutan basa atau oksalat. Pektin tidak larut dalam aseton dan alkohol. Kandungan pektin pada tanaman berbeda-beda tergantung sumber dan metode ekstraksi yang digunakan (B. Hastuti, 2016). Struktur kimia pada pektin dapat dilihat pada Gambar 2.2. (Sufy. Q, 2015).



Gambar 2.2 Struktur Kimia Pektin

Berikut adalah standar mutu pektin dan spesifikasi pektin, berdasarkan standar mutu International Pectin Producers Assosiation (2003).

Tabel 2.2. Standar Mutu Pektin

Faktor Mutu	Kandungan
Kadar air	Maks 12%
Kadar abu	Maks 10%
Berat ekivalen	600-800 mg
Kandungan Metoksil :	
• Pektin metoksil tinggi	>7,2%
• Pektin metoksil rendah	2,5-7,12%
Kadar asam galakturonat	Min 65%
Derajat esterifikasi untuk :	
• Pektin ester tinggi	Min 50%
• Pektin ester rendah	Maks 50%
Kekuatan gel	Min 150 grade
Bilangan asetil	0,15-0,45%

Sumber : IPPA (2003)

Seperti halnya ekstraksi lainnya, ekstraksi pektin dari buah dipengaruhi oleh faktor-faktor yang dapat mempengaruhi ekstraksi. Faktor-faktor tersebut adalah sebagai berikut :

a. Pelarut

Pelarut yang digunakan dalam ekstraksi harus memiliki sifat-sifat berikut:

- Dapat memberikan kemurnian terlarut tinggi (selektivitas tinggi).
- Dapat didaur ulang.
- Stabil tetapi inert.
- Viskositas rendah, tekanan uap, dan titik beku membuatnya mudah digunakan dan aman disimpan.
- Tidak beracun dan tidak mudah terbakar.
- Tidak berbahaya dari sudut pandang ekonomi tetap memberikan hasil yang baik.

Larutan ekstraksi yang dapat digunakan untuk mengekstraksi pektin dari buah antara lain air, alkohol, larutan asam, polifosfat. Alkohol yang biasa digunakan adalah etanol 96% sedangkan larutan asam yang biasa digunakan adalah

HCL, H₂SO₄ dan CH₃COOH. Larutan asam lainnya yang dapat digunakan adalah asam sitrat, asam laktat dan asam tartarat (Fellows, 2002). Selain itu juga bisa digunakan larutan gliserol dan sukrosa . Namun penggunaan larutan ini sangat jarang dan tidak digunakan secara komersial dalam pembuatan pektin.

b. pH

Kontrol pH dalam ekstraksi pektin ini memainkan peran penting karena dapat mempengaruhi hasil pektin. Kisaran pH untuk ekstraksi pektin bervariasi tergantung pada bahan yang di ekstraksi. Misalnya, ekstraksi pektin dari kulit lemon dilakukan pada pH 1,5-3,0 (Winarno, F.G, 1997) dan ekstraksi pektin pulp apel bervariasi antara 1,2-3,0 (Geankoplis, 1997). Dari kondisi tersebut terlihat bahwa ekstraksi pektin biasanya dilakukan pada pH 1-3.

c. Suhu

Pada saat yang sama, kelarutan meningkat. Tingkatkan suhu untuk menghasilkan kecepatan ekstraksi tinggi juga koefisien difusi meningkat tinggi dengan meningkatnya suhu, yang meningkatkan laju ekstraksi. Untuk menghindari kerusakan material, batas suhu ditentukan. Pada umumnya suhu ekstraksi pektin adalah 60-90°C. Penggunaan suhu yang terlalu tinggi juga dapat menyebabkan degradasi pektin (Treybal, 1981).

d. Pengaruh pengadukan

Pencampuran dalam ekstraksi itu penting karena meningkatkan transfer zat terlarut dari permukaan partikel (padatan) ke pelarut cair. Mekanisme yang terjadi pada proses disolusi adalah sebagai berikut : pelarut berdifusi ke dalam padatan, sehingga zat terlarut larut dalam pelarut. Kemudian zat terlarut dalam pelarut menyebar ke permukaan partikel, akhirnya zat terlarut berpindah ke dalam larutan.

Juga, pencampuran suspensi partikel halus mencegah padatan dari pengendapan, dan penggunaan yang lebih efektif adalah untuk meningkatkan area kontak.

e. Waktu ekstraksi

Semakin lama waktu yang dibutuhkan rendemen yang diperoleh untuk ekstraksi pelarut lebih tinggi. Namun, penambahan waktu ekstraksi tidak sebanding dengan rendemen yang dicapai. Oleh karena itu ekstraksi dilakukan pada waktu yang optimal. Ekstraksi dilakukan asalkan pelarut yang digunakan tidak jenuh. Pelarut penuh tidak dapat lagi menghilangkannya atau kinerja ekstraksinya buruk karena gaya penggerak menjadi semakin kecil. Ini meningkatkan waktu ekstraksi dan hasil yang dihasilkan tidak lagi meningkat cukup (Treybal, 1981).

2.8. Alkohol

Alkohol adalah istilah yang digunakan untuk etanol, terutama karena etanol dapat dibuat dari berbagai bahan pertanian. Secara umum bahan-bahan tersebut dapat dibedakan menjadi tiga kelompok, yaitu yang mengandung turunan gula sebagai kelompok pertama, antara lain molase, gula tebu, gula bit, dan sari buah. Kelompok kedua adalah bahan bertepung seperti sereal, kentang, dan tepung tapioka. Kelompok ketiga meliputi bahan yang mengandung selulosa seperti kayu dan beberapa limbah pertanian (Gumbira S., 1987).

Pasalnya, etanol yang digunakan sebagai bahan dasar minuman bukan metanol atau golongan alkohol lainnya. Hal serupa juga terjadi pada alkohol yang digunakan dalam dunia farmasi. Alkohol yang dimaksud adalah etanol, sebenarnya alkohol dalam kimia memiliki arti yang lebih luas. Etanol sering disebut etil alkohol atau sekadar alkohol karena tidak beracun. Bahan ini banyak digunakan sebagai pelarut dalam dunia farmasi dan industri makanan dan minuman termasuk pada

pembuatan pektin, alkohol digunakan sebagai bahan pengendap dalam pembentukan gel pektin. Etanol tidak berwarna, tidak berasa tetapi mempunyai bau yang khas. Zat ini bisa menyebabkan keracunan jika diminum. Rumus molekul etanol adalah C_2H_5OH atau rumus empiris C_2H_6O . Etanol dan alkohol membentuk larutan azeotrop. Oleh karena itu, pemurnian etanol yang mengandung air dengan distilasi konvensional hanya dapat menghasilkan etanol dengan kemurnian 96%. Etanol murni (mutlak) pertama kali diproduksi pada tahun 179 M oleh Johan Tobias Lowitz dengan menyaring alkohol sulingan melalui arang. Lavoisier menjelaskan bahwa etanol adalah senyawa yang terdiri dari karbon, hidrogen, dan oksigen. Pada tahun 1808, Saussure menentukan rumus kimia etanol. Lima puluh tahun kemudian (Couper, 1858) menerbitkan rumus bangun etanol. Dengan demikian etanol adalah salah satu senyawa kimia yang pertama kali ditemukan rumus bangunnya (Muslimin, 1996).