

## Pengaruh Waktu Ekstraksi dan Volume Ekstrak Daun Sirih (*Piper betle L.*) pada Fotoreduksi Ion Ag(I) dalam Limbah Fotografi

Nani Apriyani

Dosen Program Studi Teknik Lingkungan Universitas Muhammadiyah Palangkaraya

### ABSTRAK

Ekstrak daun sirih (*Piper betle L.*) telah diketahui mengandung asam organik yang bersifat reduktor dan dapat mengalami oksidasi, yaitu asam askorbat dan fenol. Kandungan ion Ag(I) yang terdapat dalam limbah fotografi dapat dikurangi melalui reaksi reduksi dengan bantuan sinar ultraviolet (UV), atau yang disebut sebagai reaksi fotoreduksi. Reaksi reduksi ion Ag(I) dapat terjadi dengan adanya asam reduktor yang terkandung dalam ekstrak daun sirih. Penelitian ini diawali dengan optimasi waktu, suhu dan massa daun sirih pada proses ekstraksi untuk mendapatkan asam reduktor yang maksimal. Kadar asam reduktor dalam ekstrak air daun sirih ditentukan dengan cara titrasi permanganometri. Proses fotoreduksi dilakukan dengan cara menyinari campuran limbah fotografi radiologi yang mengandung  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  dan ekstrak daun sirih dengan sinar UV. Dalam proses ini telah dipelajari pengaruh perbandingan volume ekstrak daun sirih dengan limbah. Banyaknya ion  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  yang tereduksi dinyatakan dalam persentase berdasarkan selisih antara jumlah ion Ag(I) awal dengan yang tidak tereduksi menggunakan alat *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS). Hasil penelitian menunjukkan bahwa lamanya ekstraksi daun sirih yang optimal adalah waktu 120 menit yang menghasilkan konsentrasi asam reduktor 0,59 mmol/g. Hasil fotoreduksi ion  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  dari limbah yang maksimal sebesar 78,83 % dari konsentrasi awal 3627 mg/L diperoleh dengan volume 50 mL ekstrak daun sirih.

Kata kunci: Ag(I), fotoreduksi, limbah, fotografi, daun sirih

### PENDAHULUAN

Perak atau Ag merupakan logam putih mengkilap yang fotosensitif sehingga sering digunakan sebagai bahan pada proses fotografi. Proses fotografi menggunakan bahan perak masih banyak dijumpai pada laboratorium radiologi di rumah sakit. Proses radiologi menggunakan kristal AgBr yang menghasilkan limbah perak terlarut sebagai perak tiosulfat. Limbah ini cukup berbahaya bagi lingkungan, karena dapat terurai menjadi  $S_2O_3^{2-}$  dan Ag(I) yang bersifat racun, korosif, iritatif dan dapat mengganggu keseimbangan lingkungan perairan. Berdasarkan Peraturan Menteri Energi dan Sumber Daya Mineral RI No. 45 Tahun 2006 tentang baku mutu TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*)

pada limbah dalam penentuan sifat racun, kandungan Ag(I) yang diizinkan sebesar 0,5 mg/L, dan paparan perak yang diizinkan untuk manusia dewasa kurang dari 25-350 µg/hari (Fung et al, 1996). Hal ini menjadikan pengolahan limbah radiologi tersebut sangat penting untuk dilakukan. Perak juga bernilai ekonomi tinggi, sehingga pengolahan limbah perak selain untuk menghilangkan ion Ag(I) sekaligus juga mengambil kembali (*recovery*) logam Ag agar dapat digunakan lagi.

Beberapa metode pengolahan limbah Ag(I) telah dilakukan. Songkroah et al. (2003) melaporkan bahwa pengendapan dan pergantian logam membutuhkan biaya operasi murah namun endapan yang dihasilkan tidak murni. Penggunaan metode ini dapat

menimbulkan masalah baru akibat limbah B3 yang dihasilkan dari adsorben yang telah jenuh. Metode pertukaran ion dan elektrolisis menghasilkan logam perak dengan kemurnian tinggi, namun hanya efektif pada konsentrasi Ag(I) kurang dari 1 mg/L dengan biaya operasi yang mahal.

Metode pengolahan limbah Ag(I) yang sederhana, relatif murah dan aman, serta dilaporkan cukup efektif adalah metode fotoreduksi. Dalam metode ini terjadi reaksi reduksi yang dirangsang oleh sinar UV maupun visibel. Metode ini dilakukan dengan penyinaran sinar UV pada limbah sehingga terjadi fotolisis air yang menghasilkan spesies aktif berupa elektron dan radikal OH (Burrows dkk. 1989). Radikal OH akan berfungsi sebagai oksidator dan elektron akan menginisiasi terjadinya reaksi reduksi. Namun reaksi reduksi berlangsung tidak efektif bila jumlah elektron yang diperlukan relatif sedikit. Usaha meningkatkan efektivitas fotoreduksi seringkali dilakukan dengan penggunaan fotokatalis seperti TiO<sub>2</sub>, namun limbah yang dihasilkan dari TiO<sub>2</sub> yang sudah jenuh memunculkan masalah baru. Metode yang sedang dikembangkan saat ini adalah metode fotoreduksi dengan penambahan asam organik sebagai reduktor untuk mempercepat terjadinya reaksi. Selain asam organik dari laboratorium, dapat digunakan asam organik yang terkandung dalam tumbuhan, seperti bayam (Martina, 2009) dan daun kubis (Nosita, 2009), serta asam askorbat dari jeruk nipis (Ekawati, 2010).

Daun sirih merupakan tanaman yang memiliki aktivitas antioksidan karena mengandung senyawa yang dapat mengalami oksidasi dan mengikat radikal bebas. Menurut Andarwulan dan Nuri (2000), kandungan fenol dalam daun sirih yang semakin banyak akan meningkatkan aktivitas antioksidan. Hal ini mengindikasikan bila fenol dapat bertindak sebagai reduktor. Penggunaan daun sirih sebagai pereduksi ion Pd dan Pt telah dilakukan oleh Punuri (2012). Namun penggunaannya untuk meningkatkan reduksi ion Ag(I) belum banyak dilaporkan. Dalam penelitian ini dilakukan kajian tentang pemanfaatan asam dalam daun sirih untuk fotoreduksi ion Ag(I) dari limbah fotografi.

## METODE PENELITIAN

### Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan adalah limbah fotografi di bagian radiologi BP4, daun sirih kering, indikator pp, akuabides dan bahan-bahan kimia meliputi larutan NaCl, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O, metilen biru, NaOH, KMnO<sub>4</sub>.

Alat yang digunakan adalah peralatan gelas laboratorium, neraca analitik Mettler AE 100, *freezer dryer*, reaktor yang dilengkapi lampu UV tipe *black light blue* (BLB) 40 watt 220 volt dengan panjang gelombang 340-490 nm dan alat *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) merk Perkin Elmer tipe 3110.

### Prosedur Kerja

#### *Identifikasi ion Ag(I) dalam limbah*

Untuk uji kualitatif ion Ag(I), masing-masing diisi 3 mL larutan standar AgNO<sub>3</sub> 10 mmol/L, 3 mL larutan standar [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> 75 mg/L dan 3 mL larutan limbah ditambahkan 1 mL larutan NaCl 0,1 mol/L dan diamati perubahan warna yang terjadi pada larutan. Hal yang sama juga dilakukan menggunakan larutan K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> sebagai pereaksi. Konsentrasi ion Ag(I) dalam limbah ditentukan menggunakan alat AAS pada limbah yang sudah diencerkan 1000x. Kurva standar dibuat dari larutan standar Ag 0,5 sampai 5 ppm.

#### *Ekstraksi asam reduktor dalam daun sirih*

Untuk identifikasi asam reduktor, 5 mL larutan sampel ditambahkan 2 tetes metilen biru kemudian dipanaskan pada suhu 40 °C selama beberapa menit. Ekstraksi asam reduktor dalam daun sirih dilakukan dengan melarutkan 9 g daun sirih kering ke dalam 100 mL akuabides pada suhu 80 °C dengan waktu yang bervariasi yaitu 15, 45, 90, 120 dan 150 menit. Hasil ekstraksi ini disaring menggunakan kertas saring sehingga diperoleh ekstrak air daun sirih.

Penentuan konsentrasi asam reduktor yang terdapat dalam ekstrak air daun sirih dilakukan dengan metode titrasi permanganometri sebanyak 3 kali. Lima ml ekstrak daun sirih yang telah ditambahkan 2 ml larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M dititrasi dengan larutan KMnO<sub>4</sub> 0,01 M yang telah distandarisasi dengan larutan H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### Proses fotoreduksi ion Ag(I)

Proses fotoreduksi dilakukan dengan sistem batch dalam reaktor yang dilengkapi lampu UV dan plat pengaduk magnet. Penelitian ini mempelajari pengaruh volume larutan ekstrak daun sirih, waktu penyinaran dan volume gas N<sub>2</sub> terhadap efektivitas fotoreduksi ion Ag(I). Untuk mempelajari pengaruh volume larutan ekstrak daun sirih, masing-masing 20 ml larutan limbah ditambahkan 10, 20, 30, 40, 50 dan 60 mL larutan ekstrak daun sirih dalam labu Erlenmeyer. Kemudian labu Erlenmeyer ditutup rapat dengan plastik transparan dan dimasukkan ke dalam reaktor untuk dilakukan penyinaran dan pengadukan selama 24 jam. Konsentrasi ion Ag(I) ditentukan menggunakan alat AAS. Kurva standar dibuat dari larutan standar Ag 0,5 sampai 5 ppm. Persentase ion Ag(I) yang direduksi dihitung berdasarkan rumus berikut.

$$\% \text{ Ag(I) tereduksi} = \frac{\text{Ag(I)tereduksi}}{\text{Ag(I)awal}} \times 100\%$$

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Identifikasi Ion Ag(I) dalam Limbah

Uji kualitatif keberadaan ion Ag(I) dalam limbah dilakukan untuk mengetahui jenis ion Ag(I) dalam limbah sebagai ion Ag<sup>+</sup> atau kompleks [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>. Penambahan larutan NaCl ke dalam larutan standar AgNO<sub>3</sub> membentuk endapan putih, ke dalam larutan standar [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> membentuk larutan berwarna kuning dan ke dalam larutan limbah membentuk larutan berwarna kuning. Kesamaan warna larutan standar [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> dan larutan limbah menunjukkan bahwa ion Ag(I) dalam limbah sebagai ion kompleks [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>. Uji kualitatif menggunakan larutan K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> menunjukkan pada larutan standar AgNO<sub>3</sub> menghasilkan endapan merah bata, namun endapan ini tidak terbentuk pada larutan standar [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> dan limbah. Dari kedua hasil uji kualitatif ini dapat dipastikan bahwa ion Ag(I) dalam limbah adalah sebagai kompleks [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>.

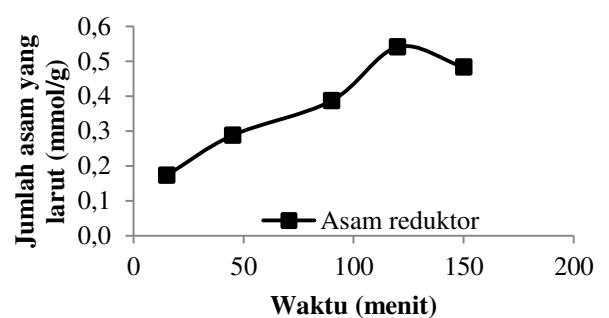
Pengukuran konsentrasi ion Ag(I) pada larutan limbah menggunakan AAS memberikan absorbansi sebesar 0,271. Berdasarkan hasil perhitungan, diperoleh konsentrasi ion Ag(I) dalam limbah adalah 3627 mg/L.

### Ekstraksi Asam Reduktor dari Daun Sirih Uji kualitatif keberadaan asam reduktor dalam daun sirih

Uji kualitatif dilakukan untuk memastikan bahwa ekstrak sir daun sirih mengandung asam reduktor, yaitu asam askorbat dan fenol. Larutan standar asam askorbat dan ekstrak daun sirih yang ditambah dengan larutan metilen biru berubah warna menjadi warna biru muda. Hilang atau memudarnya warna biru tua dari larutan metilen biru dikarenakan terbentuknya leukometilen biru. Identifikasi keberadaan fenol dalam daun sirih dilakukan menggunakan pereaksi FeCl<sub>3</sub>. Larutan standar asam galat mewakili keberadaan fenol dan ekstrak daun sirih yang ditambahkan larutan FeCl<sub>3</sub> membentuk larutan yang berwarna hijau kehitaman. Uji kualitatif pada larutan hasil ekstraksi daun sirih dengan larutan metilen biru dan larutan FeCl<sub>3</sub> memberikan hasil yang positif. Dengan demikian dapat dipastikan bahwa larutan ekstrak daun sirih mengandung fenol dan asam askorbat.

### Optimasi waktu ekstraksi daun sirih

Untuk mendapatkan waktu yang menghasilkan hasil ekstraksi yang maksimal, telah dilakukan optimasi waktu. Pengaruh waktu ekstraksi terhadap jumlah asam yang larut dari daun sirih dapat dilihat pada Gambar 1. berikut.



Gambar 1. Pengaruh waktu ekstraksi terhadap jumlah asam reduktor yang larut dari daun sirih

Hasil ekstraksi dengan variasi waktu yang ditampilkan pada Gambar IV.7 menunjukkan bahwa konsentrasi kandungan asam reduktor mengalami kenaikan pada waktu ekstraksi 10 sampai 120 menit dan mengalami penurunan pada waktu 150 menit. Semakin lama waktu ekstraksi, maka semakin

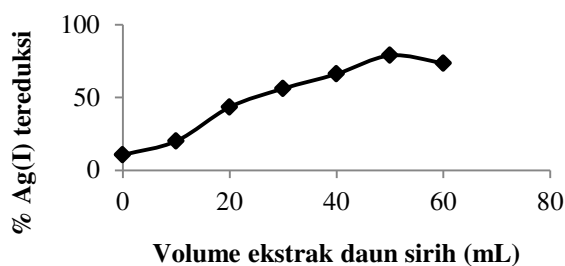
banyak kontak yang terjadi antara air dengan asam reduktor sehingga proses ekstraksi asam reduktor mengalami peningkatan. Namun semakin banyaknya asam reduktor yang terlarut akan menghalangi kontak air dengan asam-asam yang belum terlarut.

### Proses Fotoreduksi Ion Ag(I)

Proses fotoreduksi ion Ag(I) dilakukan dengan menyinari larutan limbah yang telah ditambahkan ekstrak daun sirih dengan lampu UV dalam reaktor dan disertai pengadukan. Lampu UV berfungsi sebagai sumber energi foton yang menyebabkan terjadinya reaksi fotolisis air sehingga menghasilkan elektron untuk reduksi ion Ag(I). Pada proses ini, pengadukan dilakukan menggunakan pengaduk magnet agar larutan dapat tercampur secara homogen. Pada penelitian ini telah dipelajari pengaruh volume ekstrak daun sirih, lamanya waktu penyinaran dan pengaliran gas N<sub>2</sub> terhadap efektivitas fotoreduksi ion Ag(I).

### Pengaruh volume ekstrak daun sirih

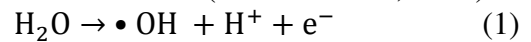
Pengaruh volume ekstrak daun sirih terhadap efektivitas fotoreduksi ion Ag(I) diketahui dengan melakukan fotoreduksi ion Ag(I) yang terkandung dalam 20 mL limbah fotografi dengan menambahkan ekstrak daun sirih dengan volume yang bervariasi. Hasil fotoreduksi ion Ag(I) dengan penambahan ekstrak daun sirih ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh volume ekstrak daun sirih terhadap fotoreduksi ion Ag(I)

Dari Gambar 2 dapat diketahui bahwa tanpa penambahan ekstrak daun sirih, ion Ag(I) dalam limbah dapat mengalami reduksi yang sangat kecil. Reaksi reduksi ini terjadi karena adanya elektron yang dihasilkan dari reaksi fotolisis air. Reaksi fotolisis air dapat terjadi karena adanya paparan sinar UV yang

mengakibatkan terurainya H<sub>2</sub>O, menurut persamaan 1 berikut (Hoffman dkk., 1998).

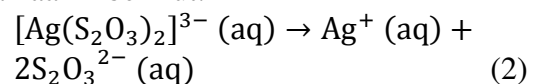


Hasil fotoreduksi ion Ag(I) yang kecil ini disebabkan ion Ag(I) yang terkandung dalam limbah berupa senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  yang memang sulit tereduksi, yang ditandai oleh harga potensial reduksi standar ( $E^\circ$ ) yang kecil yaitu +0,017 volt. Selain bereaksi dengan senyawa kompleks  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  yang menghasilkan logam Ag dan senyawa  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , elektron hasil fotolisis air juga dapat bergabung kembali dengan radikal OH sehingga ketersediaan elektron berkurang.

Penambahan ekstrak daun sirih memberikan fotoreduksi ion Ag(I) yang lebih besar daripada tanpa ekstrak daun sirih. Hal ini dikarenakan adanya asam reduktor dalam larutan yang menjaga ketersediaan elektron dengan cara mencegah penggabungan kembali radikal OH dengan elektron hasil fotolisis air, serta mengalami oksidasi sambil melepaskan elektron sehingga dapat meningkatkan jumlah elektron.

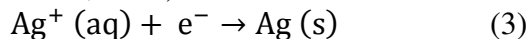
Asam askorbat yang terkandung dalam ekstrak air daun sirih memiliki nilai potensial reduksi sebesar +0,30 volt merupakan reduktor kuat dan mudah mengalami oksidasi. Struktur enediol yang terkonjugasi dengan gugus karbonil dalam cincin lakton pada asam askorbat merupakan sumber elektron yang mampu melepaskan ion H<sup>+</sup>. Senyawa fenol yang juga terkandung dalam ekstrak daun sirih teroksidasi dengan mengalami pelepasan ion H<sup>+</sup> yang selalu disertai dengan pelepasan elektron. Akumulasi elektron yang terbentuk dari hasil fotolisis air dan ekstrak daun sirih dapat menambah jumlah elektron yang tersedia untuk bereaksi dengan ion Ag(I) membentuk logam Ag. Hal ini menjelaskan terjadinya peningkatan reduksi oleh adanya larutan dari daun sirih.

Konstanta ketidakstabilan ( $K_{\text{inst}}$ ) ion kompleks  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  sebesar  $1 \times 10^{-18}$  memungkinkan terjadinya ionisasi membentuk Ag<sup>+</sup> dan  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  menurut persamaan 2 berikut.



Elektron-elektron yang tersedia dalam larutan dapat bereaksi langsung dengan ion kompleks  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  dan ion Ag<sup>+</sup> hasil ionisasi ion kompleks  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ . Ion Ag<sup>+</sup>

memiliki nilai potensial reduksi standar yang lebih besar daripada ion kompleks  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ , yaitu sebesar 0,80 volt sehingga lebih mudah mengalami reduksi menjadi Ag. Persamaan reaksi yang terjadi dituliskan pada persamaan 3 (Day dan Underwood, 2002).



Semakin banyak volume ekstrak daun sirih yang digunakan semakin besar jumlah mol asam reduktor menghasilkan peningkatan persentase ion Ag(I) yang tereduksi. Hal ini dikarenakan semakin banyaknya jumlah elektron yang tersedia seiring dengan peningkatan volume ekstrak daun sirih.

Volume ekstrak daun sirih yang memberikan hasil fotoreduksi yang maksimal adalah sebesar 50 mL. Hasil fotoreduksi menurun pada penambahan 60 mL ekstrak daun sirih, hal ini dimungkinkan karena keberadaan elektron yang terlalu banyak sehingga selain mereduksi ion Ag(I), sebagian elektron bereaksi dengan  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  membentuk  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ion  $\text{SO}_4^{2-}$  dapat bereaksi dengan ion Ag(I) membentuk  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  sehingga terjadi pembentukan  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  berupa endapan yang menghalangi sinar UV. Selain itu, penurunan persentase Ag(I) yang tereduksi juga dapat disebabkan Ag yang terbentuk sudah banyak sehingga menghalangi masuknya sinar ke dalam larutan. Hal ini mengakibatkan terjadinya penurunan efektivitas fotoreduksi.

## KESIMPULAN

Ekstraksi asam reduktor dari daun sirih dalam air berlangsung maksimal dengan waktu ekstraksi 120 menit, yang menghasilkan asam reduktor 0,59 mmol/g. Hasil fotoreduksi ion Ag(I) dari limbah cair radiologi yang maksimal yaitu 78,83% diperoleh dengan penambahan 50 mL ekstrak daun sirih.

## DAFTAR PUSTAKA

- Andarwulan dan Nuri, 2000, Phenolic Synthesis in Selected Root Cultures and Seeds. *Tesis*, Food Science Study Program, Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Burrows, H. D., Ernestova, L., Kemp, T. J., Skurlatov, Y. I., Purmal, A. P., and Yarmekov, A. N., 1998, Kinetic and Mechanism of Photodegradation of Chlorophenols, *J.Sci & Tech, Lett*, 23, 145-207.
- Day, R. A., dan Underwood, A. L., 2002, *Analisis Kimia Kuantitatif* (diterjemahkan oleh Sofyan, I., dan Simamarta, K.), Edisi Keenam, Erlangga, Jakarta.
- Ekawati, D., 2010, Pengaruh Penambahan Asam Askorbat dari Jeruk Peres terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Ag(I), *Skripsi*, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Fung, M. C., Bowen, D. L., 1996, Silver Products for Medical Indications: Risk-Benefit Assessment, Review, *Clinical Toxicology*, 1, 119-126.
- Hoffman, M. R., Martin, S. T., and Bahnemann, D. W., 1995, Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, 69-96.
- Martina, L. 2009, Kajian Pengaruh Asam Oksalat dari Bayam pada Penghilangan Ion Ag(I) melalui Metode Fotoreduksi, *Skripsi*, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Nosita, 2009, Pengaruh Asam Oksalat dari Sayur Kubis pada Fotoreduksi Ion Ag(I), *Tesis*, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Punuri, J. B., Sharma, P., Sibyala, S., Tamuli, R., Bora, U., 2012, Piper betle-mediated green synthesis of biocompatible gold nanoparticles, *International Nano Letters*, 2, 18.
- Songkroah, C., Nakbanpote, C., and Thiravetyan, P., 2003, Recovery of Silver-Thiosulphate Complexes with Chitin, *Process Biochem*, 39, 1553-1559.