

EVALUASI PERLAKUAN DENGAN ULTRASONIK PADA PROSES HIDROLISIS LIMBAH PADAT RUMPUT LAUT *EUCHEUMA COTTONII*

Octovianus SR Pasanda¹⁾, Abdul Azis¹⁾, Syamsul Alam¹⁾, Sakius Ruso¹⁾, Namirah Anjani¹⁾, Risna Aulia¹⁾
¹⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Ujung Pandang, Makassar

ABSTRACT

One of the potential marine biota in Indonesian waters is macroalgae or known in the trade as seaweed (seaweed). *Eucheuma cottonii* seaweed is one of caraginoophytes, carrageenan-producing seaweed, which is a polysaccharide compound. Polysaccharide compounds from microalgae can be found on the cell wall in the form of cellulose and diplastide in the form of starch as the main reserve of sugar. To break the cell wall of the polysaccharide matrix so that intracellular compounds such as cellulose are ready to be hydrolyzed into simple sugars, a pretreatment process is needed. The purpose of this research is to study the effect of temperature and time on the ultra sonic pretreatment process on seaweed waste. The highest sugar content was obtained at 3.60% at 50oC and 45 minutes hydrolysis time. Development of research on the effects of ultrasonic pretreatment will produce bioethanol, a product that can be used as a substitute for fuel, with this technology it is expected that the scarcity of fuels that will be faced in the future can be overcome.

Keywords: *Seaweed, hydrolysis, pretreatment, ultrasonic, glucose*

1. PENDAHULUAN

Sebagai negara dengan garis pantai terpanjang, rumput laut menjadi komoditas yang tumbuh subur di daerah pesisir. Belum lagi letak geografis dan iklim di Indonesia juga mendukung pertumbuhan dan budidaya rumput laut sehingga potensi pengembangan industri hilir sangat terbuka. Salah satu jenis rumput laut yang potensi dikembangkan oleh masyarakat adalah *Eucheuma cottonii*. Jenis ini lebih menguntungkan jika dibudidayakan karena teknologi produksinya relatif murah serta penanganan pasca panen relative mudah dan sederhana.

Rumput laut dapat diklasifikasikan kedalam empat kelas, yaitu: Rhodophyceae (merah), Phaeophyceae (coklat), Cyanophyceae (hijau-biru) dan Chlorophyceae (hijau) [1], [2]. Sering kita temukan rumput laut yang rusak dan terhempas ombak ke daratan, bahkan ada yang menempel pada bebatuan atau terhampar disekitar pantai. Hal ini cenderung dibiarkan begitu saja sehingga teronggok membusuk dan pada akhirnya menjadi sampah pantai. Hal lain bahwa, di beberapa daerah sering dijumpai adanya hasil panen yang rusak karena terserang penyakit sehingga bagian-bagian yang rusak ini tidak layak untuk diekspor dan menjadi kurang termanfaatkan, [3]. Sisa hasil panen yang rusak ini dapat dimanfaatkan menjadi salah satu bahan baku pembuatan bioethanol.

Pemanfaatan rumput laut sebagai bahan baku industri (karaginan, agar dan alginat) maupun untuk bahan makanan sudah umum diketahui, Sebuah studi dalam catatan obat kelautan, manfaat rumput laut umumnya merupakan persediaan yang baik untuk protein, karbohidrat, serat, mineral, dan asam lemak tak jenuh ganda, [4], [5], [6]. Umumnya, rumput laut mengandung sejumlah besar karbohidrat sulfat kompleks (polisakarida) berada di dalam dinding sel [7], [8]. Polisakarida adalah polimer karbohidrat kompleks yang terdiri dari lebih dari 2 monosakarida yang dihubungkan bersama menjadi makromolekul yang lebih besar membentuk rantai ikatan glikosidik [9]. Satuan monomer yang biasa ditemukan dalam polisakarida adalah glukosa, fruktosa, manosa dan galaktosa yang merupakan gula sederhana. Sekitar 50-70% karbohidrat rumput laut seringkali dapat dikonversi menjadi gula [10]. Proses biokonversi polisakarida menjadi komponen gula dinamakan sakarifikasi. Glukosa merupakan produk utama dari pemecahan selulosa [11]. Selulosa terdiri dari unit monomer β -D-glukosa dan sejumlah besar gugus hidroksil yang berikatan silang membentuk ikatan hidrogen yang banyak. Ikatan hidrogen ini membangun formasi yang besar dan linier, yang terdiri dari struktur amorf (kurang teratur) dan struktur kristal yang kompak (sangat teratur) sehingga menyebabkan selulosa bersifat kristalin, [12], [13]. Dalam kebanyakan kondisi selulosa dibungkus oleh hemiselulosa dan lignin, [14]. Dibandingkan dengan selulosa, hemiselulosa didasari oleh cincin polisakarida tanpa bentuk kristal [15]. Dan lebih stabil untuk reaksi hidrolisis, [13]. Proses pretreatment pada karbohidrat kompleks diharapkan mampu memecah dinding sel dari matriks polisakarida menjadi monomer gula, [16],

¹⁾Korespondensi penulis: Octovianus SR Pasanda, Telp 081242826202, o.pasanda@yahoo.com

[17], [18], [14]. Pada penelitian ini dipilih metode pretreatment dengan ultrasound karena mampu mengubah struktur pati dengan gelatinasi yaitu dengan memutus ikatan hidrogen sehingga air masuk kedalam granula pati hingga akhirnya granula pati pecah, [18], [14], [19]. Pada penelitian ini akan dilakukan kajian tentang pengaruh pretreatment suhu dan waktu ultrasonik pada rumput laut. Pengembangan teknologi selanjutnya akan dihasilkan bioetanol, [20]. Beberapa keunggulan pada penggunaan teknologi ultrasonik dalam aplikasinya pada berbagai macam pati dan polisakarida adalah, [21]: 1) proses ultrasonik tidak membutuhkan penambahan bahan kimia dan bahan tambahan lain, 2) Prosesnya cepat dan mudah, yang berarti prosesnya tidak memerlukan biaya tinggi, 3) Prosesnya tidak mengakibatkan perubahan yang signifikan pada struktur kimia, partikel, dan senyawa-senyawa bahan yang digunakan. Metode ultrasonik adalah metode yang menggunakan gelombang ultrasonik yaitu gelombang akustik dengan frekuensi lebih besar dari 16-20 kHz, [22]. Dinding sel dari bahan dipecah dengan getaran ultrasonik sehingga kandungan yang ada didalamnya dapat keluar dengan mudah, [23].

2. METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Limbah rumput laut berasal dari Kabupaten Maros dan Kabupaten Takalar, Ultrasonic cleaning bath, Crucher, seperangkat alat refluks, oven, spektrofotometer (UVmini-1240; UV-Vis Spectrophotometers, Shimadzu), Erlenmeyer, timbangan digital, water bath, aquades, larutan H₂SO₄ pekat, kertas saring,

Perlakuan Pretreatment dengan Ultrasonik

Pelaksanaan penelitian dilakukan di Laboratorium Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Ujung Pandang. Mula-mula rumput laut dibersihkan dari kotoran dan pasir. Rumput laut yang sudah bersih direbus dengan aquades lalu dijemur sampai kering dibawah sinar matahari. Setelah kering dilakukan penepungan dengan menggunakan mesin grinding untuk menyeragamkan ukuran bahan.

Sebanyak 3 gram tepung rumput laut dimasukkan dalam gelas kimia 500 ml yang berisi 100 ml aquades di rendam selama 30 menit lalu ditempatkan dalam ultrasonik cleaning bath frekuensi 20 kHz dengan daya 5 kW selama 15 menit pada suhu 30°C. Setelah itu disaring menggunakan pompa vakum, padatnya dikeringkan dalam oven lalu dianalisa hemiselulosa, liqnin, dan selulosa sedangkan cairannya dianalisa kadar glukosanya. Perlakuan yang sama dilakukan untuk masing-masing variasi yakni, perendaman dalam aquades selama 60 dan 90 menit dan, perlakuan dengan ultra sonik selama 30, dan 45 menit pada suhu masing-masing 40, dan 50°C.

Analisa kadar lignin, hemiselulosa, dan selulosa

Berikut ini adalah metode untuk mengukur kandungan lignin, selulosa dan hemiselulosa berdasarkan metode [24]. Satu g sampel kering (berat a) ditambahkan 150 mL H₂O atau alkohol-benzene dan direfluk pada suhu 100°C dengan water bath selama 1 jam. Hasilnya disaring, residu dicuci dengan air panas 300 mL. Residu kemudian dikeringkan dengan oven sampai beratnya konstan dan kemudian ditimbang (berat b). Residu ditambah 150 mL H₂SO₄ 1 N, kemudian direfluks dengan water bath selama 1 jam pada suhu 100°C. Hasilnya disaring dan dicuci sampai netral (300 mL) dan residunya dikeringkan hingga beratnya konstan. Berat ditimbang (berat c). Residu kering ditambahkan 100 mL H₂SO₄ 72% dan direndam pada suhu kamar selama 4 jam. Ditambahkan 150 mL H₂SO₄ 1 N dan direfluk pada suhu 100°C dengan water bath selama 1 jam pada pendingin balik. Residu disaring dan dicuci dengan H₂O sampai netral (400 mL). Residu kemudian dipanaskan dengan oven dengan suhu 105°C sampai beratnya konstant dan ditimbang (berat d). Selanjutnya residu diabukan dan ditimbang (berat e). Perhitungan kadar selulosa dan kadar lignin menggunakan rumus berikut ini:

$$\text{Kadar hemiselulosa} = (b - c)/a \times 100\%$$

$$\text{Kadar selulosa} = (c-d)/a \times 100\%$$

$$\text{Kadar lignin} = (d-e)/a \times 100\%$$

Keterangan :

- Berat kering awal sampel kering rumput laut
- Berat kering residu sampel direfluk dengan air panas
- Berat residu sampel setelah direfluk dengan 1 N H₂SO₄

- d. Berat residu sampel setelah diperlakukan dengan 72% H₂SO₄
 e. Abu dari residu sampel

Analisa kadar glukosa

Metode DNS (Dinitrosalicylic acid) dilakukan dalam analisis kadar glukosa, sampel hasil perlakuan ultra sonic dibuat dalam suasana alkali agar gula pereduksi dapat mereduksi 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS). Sejumlah 1 ml sampel dimasukkan ke dalam tabung reaksi yang bersih lalu ditambahkan 3 ml reagen DNS. Tabung dididihkan selama 5 menit agar terjadi reaksi antara glukosa dalam sampel dengan DNS. Setelah itu tabung didinginkan hingga mencapai suhu ruang, selanjutnya absorbansi sampel diukur pada panjang gelombang 575 nm dengan spektrofotometer (UVmini-1240; UV-Vis Spectrophotometers, Shimadzu).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan untuk melihat pengaruh variasi suhu dan waktu perlakuan ultra sonic dengan memanfaatkan gelombang ultra sonic pada frekuensi 20 kHz. Menurut [25], getaran ultra sonic yang dibangkitkan akan merambat dalam media cair dan akan menimbulkan gelembung kecil dalam cairan. Gelembung ini akan terus terjadi dan intensitasnya meningkat dan akhirnya akan mengganggu jaringan rumput laut. Efek inilah yang membuat senyawa ekstrak dalam bahan mudah terlepas, dan meningkatkan transfer massa, [26]. Sebelum perlakuan dengan ultrasonik terlebih dahulu rumput laut direbus pada suhu 90°C. Tujuan dari perebusan ini adalah agar garam-garam mineral yang terdapat pada permukaan rumput laut bisa larut dalam air panas. Salah satunya adalah garam natrium yang terdapat dalam jumlah yang melimpah di laut. Adapun hasil yang diperoleh melalui iradiasi gelombang mikro seperti terlihat pada table 1.

Tabel 1. Kadar Hemiselulosa, Selulosa, Lignin, dan Glukosa

Perlakuan dengan ultrasonik		Kadar (%)			
Waktu (menit)	Suhu (oC)	Hemiselulosa	Selulosa	Lignin	Glukosa
Kontrol (tanpa perlakuan)		4,72	9,48	1,89	-
15	30	5,02	11,15	2,07	2,75
	40	5,43	11,18	3,34	3,47
	50	5,95	11,26	3,48	2,78
30	30	6,06	11,44	4,66	2,62
	40	6,28	11,86	4,71	2,67
	50	6,39	12,34	4,74	3,37
45	30	6,49	11,45	4,78	2,77
	40	6,09	11,68	4,80	3,30
	50	6,11	11,21	4,92	3,60

Hasil Analisa Glukosa

Perlakuan dengan suhu dan waktu dilakukan pada penelitian ini melalui iradiasi gelombang mikro. Hasil yang diperoleh mampu mengekstrak polisakarida dari rumput laut dan melepaskan gula, seperti terlihat pada table 1. di atas. Terlihat bahwa kenaikan suhu dan waktu perlakuan dengan ultrasonik tidak diimbangi dengan kenaikan glukosa secara signifikan, rata-rata kadar gula sebesar 3,04%. Hal ini diperkuat oleh [27], bahwa pretreatment dengan ultrasonik adalah proses fisis, tidak merubah sifat fisis biomassa sehingga tidak terlalu berpengaruh terhadap perubahan suhu.

Hasil Analisa Hemiselulosa

Kandungan hemiselulosa yang terlepas dari lembaran serat selulosa pada perlakuan diatas tidak terlihat secara signifikan perubahannya hanya dengan perlakuan hidrolisis dengan air melalui iradiasi gelombang mikro, kandungan hemiselulosa yang diperoleh sekitar 5,98%. Sebagian hemiselulosa masih berikatan kuat dengan lignin membentuk lignohemiselulosa. Menurut [28] hemiselulosa dapat terhidrolisis dengan baik dalam pelarut asam pada suhu 121°C. Hal yang kurang lebih sama dikemukakan oleh [29] sejumlah asam seperti HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ dan HNO₃ dapat digunakan untuk menghidrolisis hemiselulosa pada kisaran suhu 110 – 140°C. Pada rentang suhu ini selulosa masih dalam bentuk kristal. Hemiselulosa memiliki kemampuan yang kuat dalam mengikat molekul air selama perebusan. Molekul air yang terikat dengan hemiselulosa akan menghalangi afinitas asam, sehingga hemiselulosa tidak terhidrolisis selama proses

perebusan, [28].

Hasil Analisis Lignin

Berdasarkan hasil uji sampel tanpa perlakuan (kontrol) kadar lignin diketahui sebesar 1,89%. Setelah perlakuan hidrolisis dalam air pada suhu dan waktu yang berbeda melalui iradiasi gelombang mikro didapatkan hasil lignin 4,8%. Kandungan lignin setiap perlakuan suhu dan waktu melalui iradiasi gelombang mikro cenderung semakin naik. Hal ini menunjukkan bahwa, proses pemanasan akan mengakibatkan pemutusan ikatan lignin dengan selulosa. Pemutusan ikatan lignin diawali oleh penyerangan atom H yang terikat pada gugus OH fenolik oleh ion hidrokksida (OH) dari air. Atom H pada bagian tersebut bersifat asam karena terikat pada atom O yang memiliki keelektronegatifan besar. Atom O yang lebih elektronegatif akan menarik elektron pada atom H, sehingga atom H akan bermuatan parsial positif dan mudah lepas menjadi ion H⁺, [30].

Hasil Analisis Selulosa

Selulosa terdiri dari dua bentuk yaitu amorf dan kristal, [31]. Hanya bagian amorf saja yang larut jika dihidrolisis dengan air sedangkan bagian kristal tetap utuh. Hal ini menyebabkan hampir tidak ada perubahan jumlah yang berarti untuk kadar selulosa pada perlakuan melalui iradiasi gelombang mikro. Hal lain bahwa dalam kebanyakan kondisi selulosa dibungkus oleh hemiselulosa dan lignin, [14]. Proses hidrolisis awalnya merontokan hemiselulosa terlebih dahulu. proses hidrolisis yang sama bekerja untuk memutuskan ikatan lignin, sehingga selulosa yang ada pada bagian dalam dan terbungkus kuat oleh hemiselulosa dan lignin tidak mudah terdegradasi oleh perlakuan hidrolisis dengan air. Kalaupun mengalami hidrolisis waktunya hanya singkat.

4. KESIMPULAN

Hasil yang diperoleh pada perlakuan suhu dan waktu melalui iradiasi gelombang mikro: mampu mengekstrak polisakarida dari rumput laut dan melepaskan gula. Kadar gula tertinggi diperoleh sebesar 3,60% pada suhu 50°C dan waktu hidrolisis 45 menit

5. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Aganotovic-Kustrin S, Morton. 2013. Cosmeceuticals derived from bioactive substances. *Oceanography*. 1: 2
- [2] Thomas VN, Kim S. 2013. Beneficial effects of marine algal compounds in cosmeceuticals. *Marine Drugs*. 11(3):146- 164.
- [3] Octovianus SR Pasanda, Abdul Azis, 2015, "Degradasi lignoselulosa dari limbah rumput laut melalui perlakuan LHW", *Prosiding Seminar Nasional Teknologi Industri III*: 162-165
- [4] Norziah, M.H. and Y. Ching Ch, 2002. Nutritional composition of edible seaweeds *Gracilaria changgi*. protein, carbohydrate and lipid in green and brown *Food Chemistry*, 68: 69-76
- [5] Sanchez-Machado, D.I., J. Lopez-Hernandez and P. Paseiro-Losada, 2002. High-performance liquid chromatographic determination of α -tocopherol in macroalgae. *Journal of Chromatography*, 976: 277-284.
- [6] Wong, K.H. and P.C.K. Cheung, 2000. Nutritional evaluation of some subtropical red and green seaweeds. Part I-proximate composition, amino acid profiles and some physico-chemical properties. *Food Chemistry*, 71: 475-482.
- [7] Ludmylla Cunha, and Ana Grenha, 2016,. "Sulfated Seaweed Polysaccharides as Multifunctional Materials in Drug Delivery Applications". *Mar. Drugs* 2016, 14, 42 1 of 41
- [8] Paula X. Arata, Josefina Alberghina, Viviana Confalonieri, Maria I. Errea, José M. Estevez,*, and Marina Ciancia, 2017." Sulfated Polysaccharides in the Freshwater Green Macroalga *Cladophora surera* Not Linked to Salinity Adaptation". *Front Plant Sci*. 2017; 8:
- [9] Jeremy M. Berg, John L. Tymoczko, Gregory J. Gatto Jr., Lubert Stryer, "Biochemistry", eighth edition (W. H. Freeman), 2015
- [10] Kostas, E.T.; White, D.; Du, C.; Cook, D.J. Selection of yeast strains for bioethanol production from UK seaweeds. *J. Appl. Phycol*. 2015, 1427–1441. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
- [11] Octovianus SR Pasanda, Abdul Azis, Zulmanwardi, Sakius Ruso, 2018. "Pemanfaatan Limbah Alginat Menjadi Gula Reduksi Melalui Hidrolisis Menggunakan Enzim Selulase", *Prosiding Seminar Hasil Penelitian, (Snp2m) 2018 (Pp.4-9)*

- [12] Qiang Zhang, Jia-Qi Huang, Meng-Qiang Zhao, Wei-Zhong Qian, Yao Wang, Fei Wei., 2008. "Radial growth of vertically aligned carbon nanotube arrays from ethylene on ceramic spheres. *CARBON* 46 (2008) 1152 – 1158
- [13] Abdellatif Boukir, Somia Fellak, Pierre Doumenq, " Structural characterization of *Argania spinosa* Moroccan wooden artifacts during natural degradation progress using infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-Ray diffraction (XRD)". *Heliyon* 5 (2019)
- [14] Chen, H 2014, Chemical composition and structure of natural lignocellulose, *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*, Springer Link, p:25-71
- [15] Peng, Y., Liu, R., Cao, J., 2015. Characterization of surface chemistry and crystallization behavior of polypropylene composites reinforced with wood flour, cellulose, and lignin during accelerated weathering. *Appl. Surf. Sci.* 332, 253–259.
- [16] Kuakpetoon, D., Wang, Y.J., 2007. Internal structure and physicochemical properties of corn starches as revealed by chemical surface gelatinization. *Carbohydr. Res.* 342(15), 2253-2263.
- [17] Chen C.Y., Zhao X.Q., Yen H.W., Ho S.H., Cheng C.L., Lee, D.J., F.W. Bai, F.W. Chang, J.S., 2013. Microalgae-based carbohydrates for biofuel production. *Biochem Eng J.* 78, 1-10.
- [18] Ho, S.H., Huang, S.W., Chen, C.Y., Hasunuma, T., Kondo, A., Chang, J.S., 2013. Bioethanol production using carbohydrate-rich microalgae biomass as feedstock. *Bioresour. Technol.* 135, 191-198
- [19] Zhao, G., Chen, X., Wang, L., Zhou, S., Feng, H., Chen, W.N., Lau, R., 2013. Ultrasound assisted extraction of carbohydrates from microalgae as feedstock for yeast fermentation. *Bioresour. Technol.* 128, 337-344
- [20] Octovianus SR Pasanda, Abdul Azis, 2018. "The Extraction of Brown Algae (*Sargassum* sp) Through Calcium Path to Produce Sodium Alginate". *JBAT*, (7) (1) (2018) 64 - 69
- [21] Lida, Y., Tuziuti T., Yasui K., Towata A., and Kozuka T.2002. "Control of Viscosity in Starch and Polysaccharide Solution with Ultrasound After Gelatinization". *Journal of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*.Nagoya, Japan.
- [22] Suslick, K. S. 1988. *Ultrasounds: Its Chemical, Physical and Biological Effects*. VHC Publishers, New York
- [23] Smith, P.S. 1982. *Starch Derivatives and Their Use in Foods*. In : Lineback, D.R. dan Paschall, G.E. 1982. *Food Carbohydrates*. (eds) avi Publishing Company. Inc. Westport. Connecticut
- [24] Datta, R., 1981. Acidogenic Fermentation of Lignocellulose-Acid Yield and Conversion of Components. *Biotechnology and Bioengineering* 23 (9), 2167–70
- [25] Mason, T. J. (1990). "Introduction, Chemistry with Ultrasound." Edited by T.J Mason", Elsevier Applied Science. London.
- [26] Keil, F. J. 2007. Modeling of Process Intensification. In Alupului, A., Ioan Calinescu, and Vasile Lavric. 2009. *Ultrasonic Vs. Microwave Extraction Intensification of Active Principles From Medicinal Plants*. AIDIC Conference Series, Vol. 9 2009 page 1-8.
- [27] Farlina Hapsari, Imam Prasetyo, dan Wiratni Budhijanto, "Evaluasi Efek Pre-treatment Ultrasonik Pada Proses Hidrolisis Enzimatis Ampas Tahu". *Jurnal Rekayasa Proses*, Volume 9, No.2, 2015, hal. 65-70)
- [28] Nurjanah,, Agoes Mardiono Jacob,, Taufik Hidayat, dan Rudy Chrystiawan. "Perubahan Komponen Serat Rumput Laut *Caulerpa* Sp. (Dari Tual, Maluku Akibat Proses Perebusan)". *Jurnal Ilmu dan Teknologi Kelautan Tropis* Vol. 10 No. 1, Hlm. 35-48, April 2018
- [29] T.Tsoutsos, 2010; *Bioalcohol Production, Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass*, Woodhead Publishing Series in Energy, 2010, Pages 340-362)
- [30] Melinda Dwi Lestari, Sudarmin, dan Harjono. "Ekstraksi Selulosa dari Limbah Pengolahan Agar Menggunakan Larutan NaOH sebagai Prekursor Bioetanol". *Indonesian Journal of Chemical Science*, 7 (3) (2018).
- [31] Mc. Donald, P. R. A. Edwards and J.F.D. Green Kalgh. 1986. *Animal Nutrition*. Third Edition. London.

6. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi selaku penyandang dana, dan kepada seluruh staf Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang serta adik-adik mahasiswa atas bantuannya dilaboratorium.