

OPTIMIZATION OF SONICATION TEMPERATURE AND TIME FOR THE PRETREATMENT OF SEAWEED AS RAW MATERIAL FOR BIOETHANOL PRODUCTION

Barlian Hasan¹⁾, Abdul Azis¹⁾

¹⁾Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang

ABSTRACT

Seaweed contains various types of chemical compounds that can be converted into bioethanol. The effectiveness of degradation process depends on the pretreatment given to the material. This study aimed to determine the optimal sonication time and temperature for the pretreatment process of seaweed as raw material for bioethanol production. In this study, the pretreatment was carried out by using ultrasonic waves (sonication) to the raw materials soaked in a 2% sulfuric acid solution. Sonication was carried out by varying the sonication time (20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, and 60 minutes), and temperature (30, 40, 50, 60, and 70°C). The optimum conditions of the two variations were determined based on the amount of hemicellulose, cellulose, and lignin. Hemicellulose, cellulose, and lignin levels were analyzed by using reflux and gravimetric methods. The results showed that the optimum time for the pretreatment process of seaweed for bioethanol production using sonication is 35 minutes, while the optimal temperature is 50°C.

Keywords: seaweeds, pretreatment, sonication, time, temperature

I. PENDAHULUAN

Rumput laut mengandung senyawa *koloid* yang disebut *fitokoloid* yakni agar, alginat, dan karaginan [1]. Selain itu rumput laut juga mengandung senyawa polisakarida [2]. Ada tiga jenis polisakarida dari rumput laut baik rumput laut hijau, coklat, dan merah, yakni pati, β -1,3-glukan, dan selulosa yang hadir sebagai glukukan. Karbohidrat dari mikroalga terdapat didinding sel dalam bentuk selulosa dan diplastisida dalam bentuk pati sebagai cadangan utama gula. Senyawa *koloid* yang berasal dari rumput laut merupakan bahan dasar lebih dari 500 jenis produk komersial yang banyak digunakan di berbagai industry [3]. Dengan kandungan seperti itu, maka rumput laut juga berpotensi besar untuk dijadikan sebagai bahan baku pembuatan bioetanol.

Penggunaan rumput laut sebagai bahan baku pembuatan bioetanol harus diawali dengan pemecahan (hidrolisis) terhadap dinding sel rumput laut dari matriks polisakarida agar senyawa intraseluler seperti selulosa siap dihidrolisis lanjut menjadi gula-gula sederhana. Hidrolisis asam merupakan salah satu metode hidrolisis yang telah lama dikembangkan. Di dalam metode hidrolisis asam, biomassa lignoselulosa dipaparkan dengan asam pada suhu dan tekanan tertentu selama waktu tertentu, dan menghasilkan monomer gula dari polimer selulosa dan hemiselulosa. Beberapa asam yang umum digunakan untuk hidrolisis asam antara lain adalah Asam Sulfat (H_2SO_4), Asam Perklorat ($HClO_4$), dan Asam Klorida (HCl). Asam sulfat merupakan asam yang paling banyak diteliti dan dimanfaatkan untuk hidrolisis asam. Hidrolisis asam dapat dikelompokkan menjadi: hidrolisis asam pekat dan hidrolisis asam encer [4]. Untuk tujuan tersebut diperlukan proses *pretreatment* [3].

Penerapan teknologi ultrasonik untuk proses *pretreatment* akan dikaji dalam penelitian ini karena menurut Pasanda, dkk. [2], teknologi ultrasonik memiliki beberapa keunggulan yakni: 1) tidak membutuhkan penambahan bahan kimia dan bahan tambahan lain, 2) Prosesnya cepat dan mudah, tidak memerlukan biaya tinggi, dan 3) 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. Ultrasonik adalah gelombang suara atau getaran yang memiliki frekuensi vibrasi suara sangat tinggi, berada di atas batas kemampuan pendengaran manusia yaitu kira-kira di atas 20 kHz. Berdasarkan rentang gelombang ultrasonik dengan beberapa aplikasinya pada frekuensi yang berbeda, gelombang ultrasonik terbagi menjadi tiga yaitu power ultrasonikasi (20-100 kHz), ultrasonikasi dengan frekuensi tinggi (100 kHz-1 MHz) dan ultrasonik diagnostik (1-500 MHz) [5]. Hanya jenis power ultrasonikasi yang secara energi cukup untuk digunakan untuk praperlakuan biomassa, namun sonikasi dengan intensitas rendah berpotensi untuk meningkatkan konversi gula menjadi etanol pada tahap fermentasi.

Gelombang ultrasonik pada perkembangannya dapat digunakan untuk menghasilkan gelembung dengan tujuan untuk menghasilkan berbagai efek yang salah satunya untuk mempercepat reaksi kimia. Gelembung tersebut tercipta ketika diterapkan pada sebuah objek (cairan homogen) sebagai akibat efek dari gelombang

¹ Korespondensi penulis: Barlian Hasan, Telp.081342373829, barlian_hasan59@yahoo.co.id

akustik yang menghasilkan kavitasi atau yang lebih dikenal dengan kavitasi akustik [6]. Fenomena kavitasi akustik menyebabkan kenaikan suhu dan tekanan lokal dalam cairan [7]. Ultrasonikasi pada cairan dipengaruhi oleh beberapa parameter seperti frekuensi, tekanan, suhu, viskositas, dan konsentrasi suatu sampel [7]. Ultrasonikasi merupakan teknologi yang telah banyak digunakan di bidang kimia khususnya kimia karbohidrat. Efek dari ultrasonik pada pati berbeda-beda bergantung pada konsentrasi pati, karakteristik dari gas yang terlarut, viskositas, suhu reaksi, dan ukuran molekul pati. Sejumlah penelitian menunjukkan bahwa ketika konsentrasi pati meningkat, maka efisiensi ultrasonik menurun [8]. Ultrasonikasi menghasilkan fragmen-fragmen molekul dan telah diteliti bahwa gelombang ultrasonik memotong pada rantai tengah polimer. Ultrasonikasi mampu mendegradasi makropolimer seperti pati dan mampu mendegradasi molekul yang lebih besar. Berdasarkan rujukan tersebut, maka dilakukan penelitian untuk mendegradasi makropolimer lignoselulosa pada rumput laut melalui proses sonikasi (ultrasonikasi) menggunakan alat sonikator, yang mana alat tersebut dapat diatur waktu dan suhunya.

2. METODE PENELITIAN

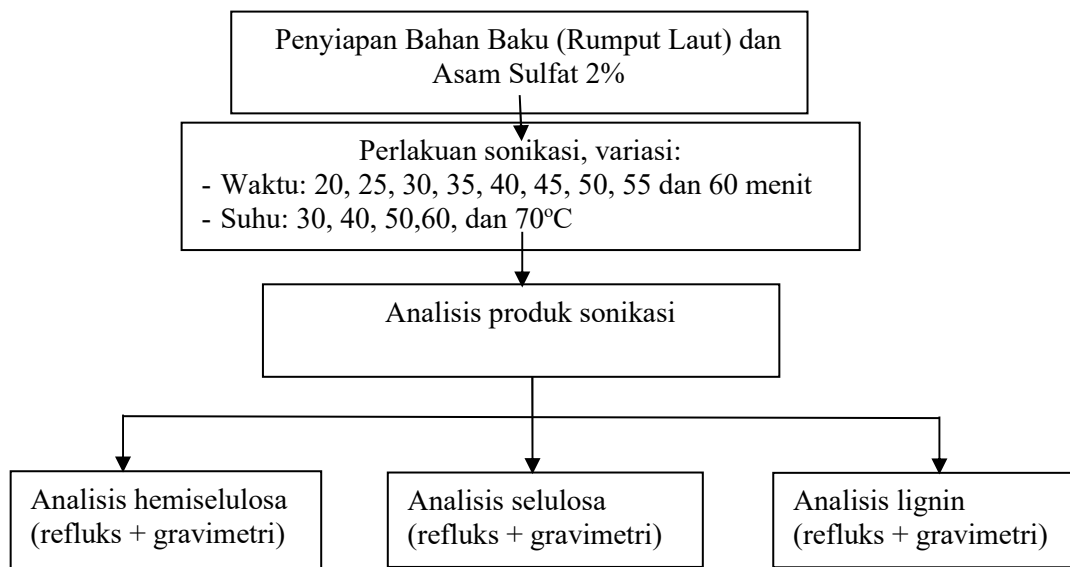
Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi bahan baku alami dan bahan kimia sebagai bahan baku pembuatan bioetanol. Sedangkan untuk proses *pretreatment* adalah aquadest dan H₂SO₄. Bahan baku alami yang digunakan adalah rumput laut jenis *Eucheuma cottonii*. Bahan kimia yang digunakan antara lain Asam sulfat 2%, NaOH (natrium hidroksida), dan Garam Rochelle (kalium natrium tartrat).

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat refluks, alat ultrasonik, gelas ukur, labu takar, pipet ukur, cawan petri, gelas kimia, erlenmeyer asah, oven listrik, pompa vakum, *crusher*, kertas saring, dan timbangan analitik.

Prosedur Penelitian



Gambar 1 Diagram Alir Prosedur Penelitian

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian yakni rumput laut ganggang merah jenis *Eucheuma cottonii* dari Galesong Utara Kabupaten Takalar, Bahan tersebut diberi perlakuan awal (*pretreatment*) dengan metode sonikasi yaitu perlakuan dengan pemberian gelombang ultrasonik yang divariasikan waktu dan suhunya kemudian dianalisis kadar lignoselulosa (hemiselulosa, selulosa, dan lignin). Bahan lignoselulosa merupakan biomassa yang berasal dari tanaman dengan komponen utama selulosa, hemiselulosa, dan lignin [9]. Selulosa dalam bahan berlignoselulosa berikatan dengan komponen lain yaitu lignin dan hemiselulosa untuk membentuk suatu lignoselulosa. Bahan berlignoselulosa yang memiliki kadar selulosa yang tinggi serta kadar hemiselulosa dan lignin yang rendah merupakan salah satu bahan yang berpotensi

sebagai bahan baku pembuatan bioetanol. Analisis komponen lignoselulosa dalam rumput laut dapat dilakukan dengan metode *Chesson* [3]. Urutan analisis komponen lignoselulosa dengan metode *Chesson* adalah penentuan kadar hemiselulosa, selulosa, dan lignin.

Pengaruh waktu sonikasi terhadap kadar lignoselulosa

Pretreatment atau delignifikasi rumput laut yang merupakan perlakuan awal sebelum digunakan sebagai bahan baku pembuatan bioetanol melalui proses sonikasi dilakukan dengan sembilan macam variasi waktu yakni 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, dan 60 menit). Efektifitas proses sonikasi ditentukan dengan analisis lignoselulosa. Analisis kadar lignoselulosa (hemiselulosa, selulosa, dan lignin) dilakukan dengan metode refluks yang dilanjutkan dengan gravimetri. Hasil analisis kadar lignoselulosa dari rumput laut yang telah diberi perlakuan awal sonikasi dengan variasi waktu dan suhu disajikan dalam Tabel 1.

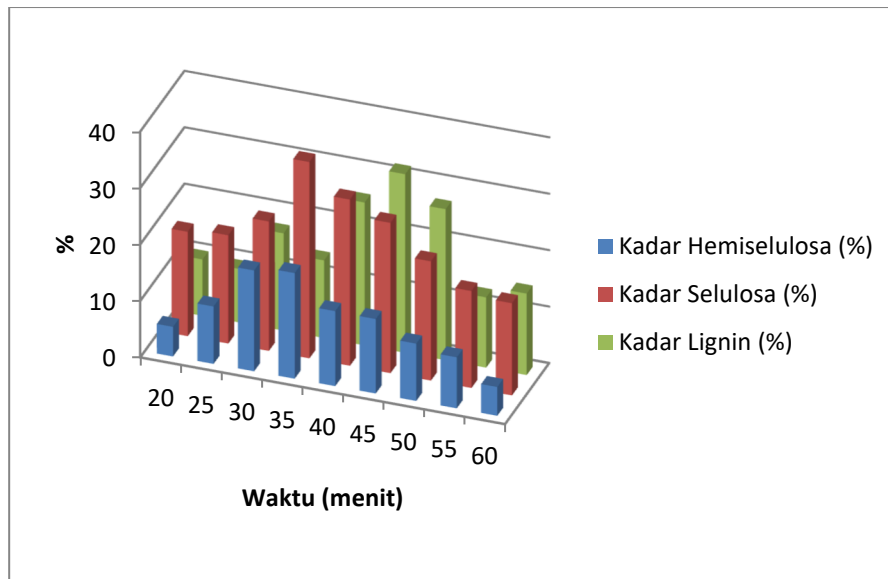
Tabel 1 Kadar lignoselulosa rumput laut setelah sonikasi variasi waktu

Variasi Waktu Sonikasi (menit)	Kadar Lignoselulosa		
	Hemiselulosa (%)	Selulosa (%)	Lignin (%)
20	5,24	18,48	9,98
25	10,15	19,18	9,49
30	17,84	22,94	10,23
35	18,69	34,79	10,74
40	13,27	29,44	25,32
45	13,18	26,62	31,65
50	10,14	21,11	26,76
55	9,03	17,17	12,44
60	5,08	16,32	14,42
Sebelum sonikasi	7,71	18,83	9,36

Tabel 1 di atas menunjukkan bahwa perbedaan waktu pretreatment dengan perlakuan sonikasi berpengaruh terhadap kandungan selulosa, hemiselulosa, dan lignin yang dihasilkan dari rumput laut. Untuk lebih jelasnya, maka hasil penelitian yang disajikan dalam tabel 1 tersebut diubah menjadi bentuk grafik yang disajikan pada Gambar 1.

Hasil penelitian pada Gambar 1 di atas menunjukkan bahwa perlakuan gelombang ultrasonik yang dilakukan dengan variasi waktu sonikasi terbukti dapat mengonversi komponen lignoselulosa menjadi hemiselulosa, selulosa, dan lignin dalam rumput laut. Kadar selulosa dan hemiselulosa dalam rumput laut menghasilkan pola perubahan yang sama, yakni pada awalnya mengalami peningkatan dan mencapai angka tertinggi pada perlakuan sonikasi dengan waktu 35 menit, dan setelah itu kadar selulosa dan hemiselulosa terus mengalami penurunan dan mencapai nilai kadar terendah pada sonikasi 60 menit. Sedangkan perubahan kadar lignin rumput laut tidak menunjukkan pola yang teratur dimana kadar lignin tertinggi dicapai pada sonikasi selama 45 menit dan terendah pada sonikasi 25 menit.

Selulosa merupakan komponen utama penyusun sel tanaman, dan termasuk dalam polisakarida yang dapat dihidrolisis menjadi gula untuk selanjutnya difermentasi menjadi bioetanol. Begitupula dengan hemiselulosa. Jadi makin tinggi kadar selulosa dan hemiselulosa yang dimilikinya makin baik rumput laut itu untuk dijadikan bahan baku pembuatan bioetanol. Perlakuan sonikasi selama 35 menit terbukti meningkatkan kadar selulosa sebesar 84,76% (dari 18,83% menjadi 34,79%) dan hemiselulosa meningkat 142,41% (dari 7,71% menjadi 18,69).



Gambar 1 Hubungan waktu sonikasi dengan kadar hemiselulosa, selulosa, dan lignin

Lignin merupakan komponen yang perlu dihilangkan karena lignin dapat menghambat akses selulosa dan hemiselulosa. Kristalisasi selulosa dan pengerasan fibril selulosa oleh lignin membentuk suatu senyawa lignoselulosa yang keras sehingga tidak dapat dihidrolisis kecuali lignin yang ada pada substrat dilarutkan atau dihilangkan terlebih dahulu.

Kadar lignin yang tinggi dapat menghambat penetrasi asam sebelum hidrolisis berlangsung dan menghambat pertumbuhan mikroba dalam proses fermentasi sehingga diperlukan suatu metode perlakuan delignifikasi atau pengurangan lignin dalam bahan berlignoselulosa sebagai upaya peningkatan potensi akses selulosa. Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses sonikasi terbukti menyebabkan kerusakan pada struktur lignin yang mengikat selulosa dan hemiselulosa sehingga kadar selulosa dan hemiselulosa yang terlarut makin besar. Selain proses sonikasi, terdapat beberapa perlakuan delignifikasi baik secara fisis, kimia, maupun biologis. Salah satu di antaranya adalah perlakuan hidrotermal dengan pemanasan sampai 121°C pada tekanan 1 atmosfer selama 30 menit, sebagaimana yang telah dilakukan oleh Agustini dan Lisna terhadap serbuk kayu sengon dengan penurunan kadar lignin sekitar 35,1% [10].

Pengaruh suhu sonikasi terhadap kadar hemiselulosa, selulosa, dan lignin

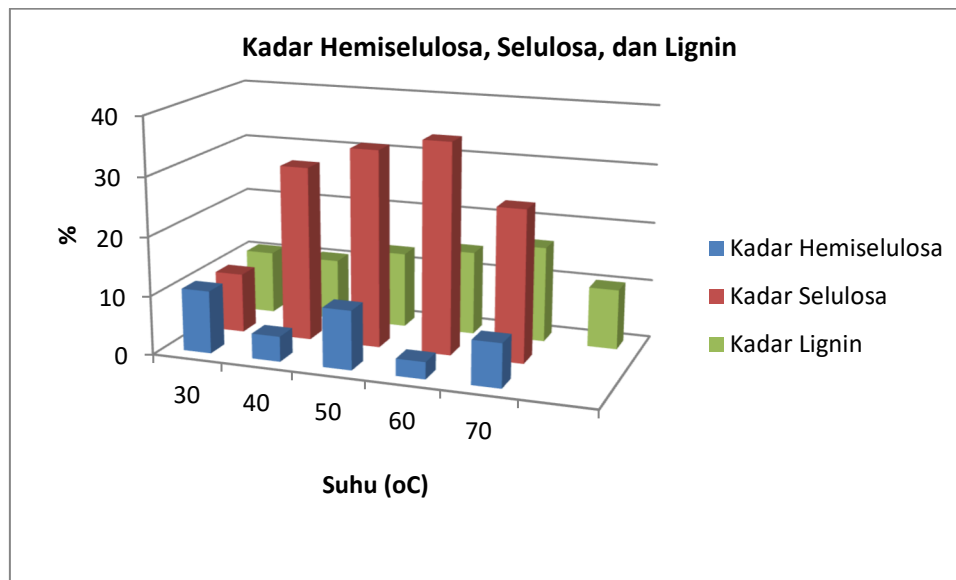
Setelah pretreatment atau delignifikasi rumput laut dengan variasi waktu sonikasi, dilakukan pula pretreatment dengan variasi suhu sonikasi. Hasil analisis kadar lignoselulosa dari rumput laut yang telah diberi perlakuan awal sonikasi dengan variasi suhu disajikan dalam Tabel 2.

Tabel 2 Kadar lignoselulosa rumput laut setelah sonikasi variasi suhu

Variasi Suhu Sonikasi (°C)	Kadar Lignoselulosa		
	Hemisulphate (%)	Selulosa (%)	Lignin (%)
30	10,65	10,17	10,77
40	4,26	34,37	10,51
50	10	33,61	12,91
60	2,88	35,85	14,3
70	7,43	25,81	16,3

Tabel di atas menunjukkan bahwa variasi suhu sonikasi berpengaruh terhadap kadar lignoselulosa dalam rumput laut, baik kadar selulosa maupun kadar hemiselulosa dan lignin. Suhu sonikasi 60°C memperlihatkan

kadar selulosa tertinggi (35,8%), tetapi kadar hemiselulosa paling rendah (2,88%), sedangkan kadar lignin sangat tinggi (14,3%). Pada Suhu sonikasi 50°C memperlihatkan kadar selulosa sangat tinggi (33,61%), tetapi kadar hemiselulosa sangat tinggi (10%), sedangkan kadar lignin yang lebih rendah (12,91%). Jadi suhu 50°C dapat dianggap sebagai suhu optimum untuk perlakuan awal sonikasi rumput laut sebelum digunakan sebagai bahan baku pembuatan bioetanol. Untuk jelasnya data tersebut disajikan dalam Gambar 2 berikut.



Gambar 2 Hubungan suhu sonikasi dengan kadar hemiselulosa, selulosa, dan lignin

Tujuan utama dari pretreatment rumput laut dengan metode apapun, tidak terkecuali metode sonikasi, adalah menguraikan komponen lignoselulosa menjadi hemiselulosa, selulosa, dan lignin. Delignifikasi adalah suatu proses mengubah struktur kimia biomassa berlignoselulosa dengan tujuan mendegradasi lignin secara selektif sehingga menguraikan ikatan kimianya baik secara ikatan kovalen, ikatan hidrogen maupun ikatan van der Waals, dengan komponen kimia lain pada bahan berlignoselulosa (selulosa dan hemiselulosa), dan diusahakan komponen lain tersebut tetap utuh. Proses delignifikasi bisa dilakukan secara panas (*thermal*), kimia dan biologis [10].

Komponen selulosa adalah komponen yang diperlukan dari rumput laut sebagai bahan baku pembuatan bioetanol karena selulosa dapat dihidrolisis menjadi molekul-molekul lebih kecil yakni glukosa untuk selanjutnya difermentasi oleh mikroorganisme menjadi bioetanol. Secara global, perubahan struktur selulosa disebabkan oleh rusaknya kavitas yang terjadi selama gelombang ultrasonik dialirkan. Aliran ultrasonik (gelombang suara frekuensi tinggi) menyebabkan secara seri *compression* dan *rarefaction* gelombang di dalam substrat yang berarti mempertinggi konversi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kadar selulosa tertinggi sebesar 35,85% pada sonikasi dengan suhu 60°C, kadar hemiselulosa terendah sebesar 2,88% juga dicapai pada suhu 60°C, sedangkan kadar lignin dalam rumput laut pada sonikasi suhu 60°C adalah sebesar 14,3%. Pada Suhu sonikasi 50°C memperlihatkan kadar selulosa sangat tinggi (33,61%), kadar hemiselulosa juga sangat tinggi (10%), sedangkan kadar lignin lebih rendah (12,91%). Jadi suhu 50°C dapat dinilai sebagai suhu optimum untuk perlakuan awal sonikasi rumput laut sebelum digunakan sebagai bahan baku pembuatan bioetanol. Hal ini membuktikan bahwa lignin merupakan polimer non karbohidrat dalam rumput laut yang sangat kuat dan sangat resisten terhadap degradasi baik secara biologi, enzimatik, maupun kimia. Lignin tersusun dari tiga jenis senyawa fenilpropanoid yaitu alkohol kumaril, alkohol koniferil dan alkohol sinapil. Ketiganya tersusun secara random membentuk polimer lignin yang amorfus (tidak beraturan). Ketidakteraturan struktur lignin ini menyebabkan proses degradasi menjadi sangat kompleks.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan analisis kadar glukosa, selulosa, hemiselulosa dan lignin, menunjukkan bahwa waktu yang optimum untuk proses *pretreatment* rumput laut menjadi bahan baku pembuatan bioetanol adalah 35 menit, sedangkan suhu optimum adalah 50°C.

5. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Herawati, Heny. "Potensi Hidrokoloid Sebagai Bahan Tambahan pada Produk Pangan dan Nonpangan Bermutu". *Jurnal Litbang Pertanian*. Vol 37 No.1, 2018.
- [2] Pasanda, Octovianus SR., dkk.. "Evaluasi Perlakuan dengan Ultrasonik pada Proses Hidrolisis Limbah Padah Rumput Laut *Eucheuma cottonii*". *Prosiding Seminar Nasional Penelitian dan Pengabdian pada Masyarakat*. Politeknik Negeri Ujung Pandang. Makassar, 2019
- [3] Pasanda, Octovianus SR., dan Abdul Azis. "The Extraction of Brown Algae (*Sargassum sp*) Through Calcium Path to Produce Sodium Alginate". *JBAT 7(1)*. pp 64-69, 2018.
- [4] Taherzadeh, M. J. and Karimi, K. "Acid-Based Hydrolysis Processes for Ethanol from Lignocelulosic Materials"; *A Review*. *Bioresources* 2(3). pp. 476, 2007.
- [5] Pilli, S., P. Bhunia, S. Yan, R.J. LeBlanc, R.D.Tyogi, R.Y.Surampalli. "Ultrasonic Pretreatment of Sludge": *A Review*. *Ultrason. Sonochem.* 18, pp. 1-18, 2011.
- [6] Ariyandi, N., Sudaryanto, K. Mujamilah, dan Ari. H. "Pembuatan Nanosfer Berbasis Biodegradable Polilaktat (PLA) dengan Metode Sonofikasi". *JUSAMI*. 8 (2), hlm. 182-186, 2007
- [7] Wardiyati, S. "Pemanfaatan Ultrasonik dalam Bidang Kimia di dalam: Penguasaan IPTEK Bahan Untuk Meningkatkan Kualitas Produk Nasional". *Prosiding Pertemuan Ilmiah IPTEK Bahan*. Serpong. 7 September 2004. P31B Batan. hlm 419-424, 2004.
- [8] Montalbo-lomboy, M.T. "Ultrasonic Pretreatment for Enhanced Saccharification and Fermentation of Ethanol Production from Corn." (Graduate Theses and Dissertations). *Paper 1113*. pp. 6-42, 2008.
- [9] Isono, Y., T. Kumagai, and T. Watanabe. "Ultrasonic Degradation of Waxy Rice Starch". *Biosci. Biotech. Biochem.* 58, pp. 1799-1802, 1994.
- [10] Agustini, Luciasih dan Lisna Efiyanti. "Pengaruh Perlakuan Delignifikasi Terhadap Hidrolisis Selulosa dan Produksi Etanol dari Limbah Berlignoselulosa". *Jurnal Penelitian Hasil Hutan*. Vol.33 No.1.pp 69-80. 2015.