

Efek Penggunaan Pelarut Berulang pada Proses Pre-Ekstraksi Terhadap Mutu Alginat dari *Sargassum cristaefolium*

Effect of Recycled Solvent in Pre-Extraction Process on The Alginate Quality from Sargassum cristaefolium

Sugiono Sugiono^{1*}, Alfian Nur Abadi², Sulfiatus Zannuba², Alvin Taufiky², dan Matheus Nugroho³

¹ Departemen Agrobisnis Perikanan, Fakultas Pertanian, Universitas Islam Madura, Jl. Pondok Pesantren Miftahul Ulum Bettet, Pamekasan, 69317, Indonesia

² Program Studi Agrobisnis Perikanan, Fakultas Pertanian, Universitas Islam Madura, Jl. Pondok Pesantren Miftahul Ulum Bettet, Pamekasan, 69317, Indonesia

³ Departemen Teknologi Hasil Perikanan, Fakultas Pertanian, Universitas Yudharta, Jl. Yudharta No. 7 Sengonagung Purwosari, Pasuruan 67162, Indonesia

*Korespondensi penulis : yonosugiono78@yahoo.co.id

Diterima: 14 September 2021; Direvisi: 15 Februari 2022; Disetujui: 22 April 2022

ABSTRAK

Pre-ekstraksi alginat dari alga coklat dengan pelarut asam membutuhkan reaktan dan air dalam jumlah banyak, serta menghasilkan mengeluarkan banyak limbah. Penelitian ini bertujuan untuk mengoptimalkan penggunaan pelarut asam dengan melakukan penggunaan pelarut secara berulang dan mengetahui pengaruhnya terhadap mutu alginat, reduksi kebutuhan air dan reaktan, serta reduksi limbah pelarut. Penggunaan kembali pelarut asam pada proses pre-ekstraksi dilakukan dengan variasi penggunaan pelarut ke 0, 1, 2, 3, dan 4. Rancangan acak lengkap dengan tiga kali ulangan digunakan untuk menentukan pengaruh penggunaan pelarut berulang terhadap mutu alginat. Parameter yang diamati meliputi rendemen, viskositas, berat molekul alginat, kebutuhan air dan HCl, serta limbah pelarut asam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan pelarut berulang dapat menghasilkan alginat dengan rerata rendemen 26,7%. Penggunaan pelarut berulang ke 0-2 dapat menghasilkan alginat kualitas sedang dengan viskositas 270,9-360,0 mPa.s dan berat molekul alginat 122,04-175,44 kDa. Pre-ekstraksi makrolaga dengan pelarut berulang ke 0-2 dapat menurunkan kebutuhan air 22,2%, HCl 66,7%, dan limbah pelarut menurun 66,7%. Pre-ekstraksi makroalga dengan pelarut berulang mempunyai potensi efisiensi dan perlu dilakukan penelitian lebih lanjut pada skala yang lebih besar.

Kata Kunci: Alginat, pelarut berulang, pelarut asam, pre-ekstraksi, *Sargassum cristaefolium*

ABSTRACT

Pre-extraction of alginate from brown algae with acidic solvents requires a lot of reactants and water that produce a lot of solvent wastes. This study aimed to optimize the use of acidic solvents by using solvents repeatedly and to determine the effect on alginate quality, water consumption and reactant, and acid solvent waste. Repeated use of solvents on pre-extraction stage was carried out with variations of 0, 1, 2, 3, and 4 times. A Completely Randomized Design (CRD) with three replications was used to determine the effect of repeated use of solvents on the alginate quality. Parameters observed were yield, viscosity, molecular weight of alginate, water consumption, HCl requirement, and the amount of acid solvents waste. The result showed that the repeated use of solvents in the pre-extraction stage produced alginate with an average yield of 26.7%. Repeated use of solvents of 0 to 2 times produced medium quality of alginate with a viscosity of 270.9-360.0 mPa.s and alginate molecular weight of 122.04-175.44 kDa. Pre-extraction of macroalgae by repeated use of solvents can reduce water consumption 22.2%, HCl 66.7%, and waste solvents 66.7%. Pre-extraction of macroalgae by repeated use of acid solvents was potential for efficiency, and further research is needed for a larger scale extraction process.

Keywords: Alginate, recycled solvent, acid solvents, pre-extraction, *Sargassum cristaefolium*

PENDAHULUAN

Pengembangan metode ekstraksi alginat dalam negeri telah banyak dilakukan, namun demikian masih belum mampu mendorong tumbuhnya industri alginat. Hal ini terutama berkaitan dengan belum optimalnya penggunaan pelarut asam sehingga kebutuhan reaktan dan volume air cukup tinggi serta banyak mengeluarkan limbah pelarut (Jung et al., 2013). Penggunaan pelarut asam pada proses ekstraksi alginat dilakukan pada tahap pre-ekstraksi dan pengendapan pada tahap ekstraksi (Andriamanantoanina & Rinaudo, 2010). Pre-ekstraksi makroalga dengan perlakuan asam berfungsi mengkonversi garam alginat menjadi asam alginat sehingga alginat lebih siap diekstrak dengan sodium karbonat. Penelitian sebelumnya telah membuktikan bahwa pre-ekstraksi makroalga dengan pelarut asam dapat meningkatkan rendemen dan viskositas alginat (Hernandez-Carmona et al., 1999; Jayasankar, 1993). Namun demikian dalam pelaksanaannya proses pre-ekstraksi ini membutuhkan air dan pelarut asam yang relatif banyak serta menghasilkan banyak limbah. Pre-ekstraksi makroalga dengan pelarut asam dalam satu kali produksi membutuhkan volume air 40-100 liter/kg makroalga, cairan HCl 0,7 liter/kg dan limbah pelarut asam hasil samping proses 40-100 liter/kg (Gomez et al., 2009; Husni et al., 2012; Rahelivao et al., 2013; Silva et al., 2015). Hal ini menunjukkan bahwa efektivitas penggunaan pelarut asam relatif rendah dan tidak ramah lingkungan.

Alginat dalam perdagangan viskositasnya berkisar 50-5000 cps, kemurnian 91-100%, dan bahan tak larut <2% (Sinurat & Murdinah, 2007). Berdasarkan viskositasnya alginat dibagi menjadi tiga kategori yaitu viskositas rendah, viskositas sedang, dan viskositas tinggi. Pengembangan metode ekstraksi alginat yang telah dilakukan hingga saat ini mampu menghasilkan alginat dengan viskositas sedang, yaitu di atas 300 cps pada konsentrasi 1% (Kasahara, 2021; Subaryono & Apriani, 2010). Namun demikian penggunaan pelarut asam yang dilakukan pada proses pre-ekstraksi makroalga tidak berdasarkan perspektif pengulangan residu atau penggunaan pelarut secara berulang. Penggunaan pelarut asam (0,2 M HCl) secara berulang pada pre-ekstraksi makroalga *Macrocystis pyrifera* hingga tiga kali pengulangan menghasilkan alginat dengan viskositas 640 cps, kebutuhan air berkurang 25%, dan cairan HCl berkurang 56,26% (Tisnado et al., 1992). Namun

demikian rasio makroalga terhadap pelarut yang digunakan masih relatif tinggi, yaitu rasio 1:40 (b/v). Hernandez-Carmona et al. (1999) melakukan pre-ekstraksi makroalga *M. pyrifera* dengan pelarut asam pH 4 dengan rasio pelarut 1:10 (b/v) dapat menghasilkan alginat dengan viskositas 624 cps. Sellimi et al. (2015) melakukan pre-ekstraksi makroalga *Cystoseira barbata* dengan pelarut asam pH 2 rasio 1:20 (b/v) didapatkan alginat dengan viskositas 283 ml/g. Pre-ekstraksi makroalga *Sargassum cristaefolium* dengan pelarut asam pH 3 rasio 1:20 (b/v) didapatkan alginat dengan viskositas 448,8 ml/g (Sugiono & Ferdiansyah, 2020). Namun demikian pre-ekstraksi perlakuan asam ini tidak berdasarkan perspektif penggunaan kembali residu pelarut asam secara berulang sehingga tidak dapat mengoptimalkan penggunaan pelarut.

Penggunaan pelarut asam secara berulang dapat meningkatkan efektivitas penggunaan pelarut, mereduksi kebutuhan air dan reaktan, dan meminimalkan limbah. Hal ini dapat meningkatkan kelayakan teknis dan ekonomis produksi alginat, sehingga diharapkan dapat menumbuhkan industri alginat. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penggunaan kembali residu pelarut asam pada tahap pre-ekstraksi terhadap mutu alginat dari makroalga coklat *Sargassum cristaefolium*, kebutuhan air, larutan HCl, dan limbah pelarut asam hasil samping proses.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Sampel makroalga coklat yang digunakan pada penelitian ini adalah *Sargassum cristaefolium* dari Pulau Poteran Sumenep. Makroalga coklat segar dicuci dengan air tawar hingga bersih, kemudian dikeringkan dengan dijemur pada sinar matahari hingga kering dan dibawa ke laboratorium. Bahan kimia yang digunakan meliputi Na_2CO_3 , HCl, formaldehid, aquades, dan etanol teknis 96%.

Metode

Preparasi sampel

Makroalga coklat kering dipotong-potong dengan ukuran 1 cm, kemudian digiling dengan gilingan kopi dan diayak dengan ayakan 60 mesh. Bubuk makroalga coklat direndam dalam larutan formaldehid 0,1% dengan rasio 1:20 (b/v) selama 24 jam dengan pengadukan, dicuci hingga bersih dan dikeringkan hingga kadar air bahan 16,7% (Reyes-Tisnado et al., 2005).

Pre-ekstraksi

Penelitian ini dilakukan secara eksperimental menggunakan rancangan acak lengkap (RAL) dengan perlakuan pengulangan residu 0-4 kali dan tiga kali ulangan. Bubuk makroalga coklat kering ditimbang 10 gram dimasukkan dalam larutan HCl 1% dengan rasio 1:20 (b/v) diaduk dengan stirer pada kecepatan 800 rpm selama 60 menit (Subaryono & Apriani, 2010). Makroalga coklat dan pelarut asam dipisahkan dengan cara disaring dan dipress. Residu pelarut asam digunakan kembali pada proses pre-ekstraksi hingga 4 kali.

Ekstraksi alginat

Makroalga coklat hasil pre-ekstraksi ditambahkan larutan Na₂CO₃ 2,5% rasio 1:20 (b/v), kemudian diekstrak dengan pemanasan pada *waterbath* pada suhu 70°C selama 2 jam. Kemudian ekstrak ditambahkan aquades rasio 1:20 (b/v) dari berat makroalga awal untuk memudahkan penyaringan. Filtrat alginat disaring dengan kain saring ukuran 150 mesh dan disentrifugasi pada kecepatan 5000 rpm (radius rotor 13 cm) selama 10 menit. Filtrat diambil dan ditambahkan NaOCl 4% dari volume filtrat, diaduk hingga homogen dan dibiarkan selama 45 menit. Filtrat ditambahkan etanol 96% rasio 1:2 (v/v) dibiarkan 2 jam dan disaring. Alginat dicuci dua kali dengan etanol 70% dan 96% kemudian disaring dan dipress. Alginat dikeringkan pada suhu 50°C selama 24 jam, kemudian digiling dan diayak dengan ayakan 60 mesh (Rahelivao et al., 2013). Parameter yang diamati meliputi rendemen, viskositas, berat molekul, reduksi kebutuhan air, larutan HCl, dan limbah pelarut.

Pengamatan rendemen alginat dihitung berdasarkan perbandingan antara berat alginat hasil ekstrak dengan berat awal makroalga coklat (Torres et al., 2007). Penentuan viskositas alginat diukur pada konsentrasi 1% (b/v) dalam aquades bebas ion pada suhu kamar (25°C) dengan *rotary viscometer* dan dinyatakan dalam millipascal detik (mPa.s). Penentuan berat molekul alginat berdasarkan hubungan antara viskositas intrinsik dengan berat molekul alginat menggunakan persamaan Mark-Houwink dengan prosedur: 1, mengukur viskositas intrinsik alginat dengan *viscometer capillary Ubbelohde* (Canon, USA) dengan diameter kapiler 0,56 mm pada suhu 25°C (Chee et al., 2011). Larutan alginat dibuat dengan melarutkan 30 mg alginat dalam 10 ml aquabides distirer selama 3 jam pada suhu ruangan (25°C), kemudian dibuat seri konsentrasi alginat 0,05-0,3 g/

$$\text{Viskositas relatif, } \eta = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

$$\text{Viskositas spesifik, } \eta_{sp} = \eta - 1 \quad (2)$$

$$\text{Viskositas reduksi, } \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_r}{c} \quad (3)$$

$$\text{Viskositas intrinsik, } [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (4)$$

dL. Waktu alir larutan t, diukur relatif terhadap waktu alir pelarut, t₀. Viskositas intrinsik ditentukan dengan ekstrapolasi dari η_{sp}/c hingga konsentrasi nol (zero).

$$[\eta] = kM_w^a \quad (5)$$

2, menentukan berat molekul alginat dari hasil pengukuran viskositas intrinsik dengan persamaan Mark-Houwink, yaitu:

Dimana [η] adalah viskositas intrinsik dalam dL/g, M_w = berat molekul dalam kDa. Clementi et al. (1998) membuat hubungan empiris antara viskositas intrinsik [η] dan berat molekul (M_w) alginat dimana k= 0,023 dL/g dan a= 0,984. Pengamatan persentase penurunan kebutuhan air, pelarut, dan limbah pelarut hasil samping proses pre-ekstraksi dilakukan dengan metode Tisnado et al. (1992). Penentuan dilakukan dengan mengukur volume air, HCl, dan limbah pelarut dari proses pre-ekstraksi dari masing-masing perlakuan pengulangan residu (1-4)

$$\text{Reduksi (\%)} = \frac{\text{Volume tanpa pengulangan} - \text{Volume pengulangan}}{\text{Volume tanpa pengulangan}} \times 100 \quad (6)$$

dan mengukur volume air, HCl, limbah pelarut asam tanpa pengulangan (1-4 kali tahap pre-ekstraksi), kemudian dimasukkan dalam persamaan berikut:

HASIL DAN PEMBAHASAN

Rendemen Alginat

Penelitian penggunaan residu pelarut asam berulang tahap pre-ekstraksi pada proses ekstraksi alginat didapatkan rendemen alginat yang relatif menurun dengan semakin tingginya level pengulangan residu pelarut asam dari pengulangan ke 0-4. Rendemen alginat *S. cristaefolium* berkisar antara 25,07% hingga 27,5%. Rendemen alginat tertinggi diperoleh pada perlakuan pengulangan pelarut asam ke-0 atau tanpa pengulangan tetapi tidak berbeda nyata dengan pengulangan pelarut ke-1 dan ke-2, adapun rendemen alginat terendah terdapat pada pengulangan pelarut asam ke-4.

Rendemen alginat hasil pre-ekstraksi makroalga dengan pengulangan residu ke satu hingga ke empat pada penelitian ini relatif lebih tinggi dari hasil penelitian Sellimi et al. (2015), namun lebih rendah dari yang dilaporkan Fertah et al. (2014) dan Lorbeer et al. (2015).

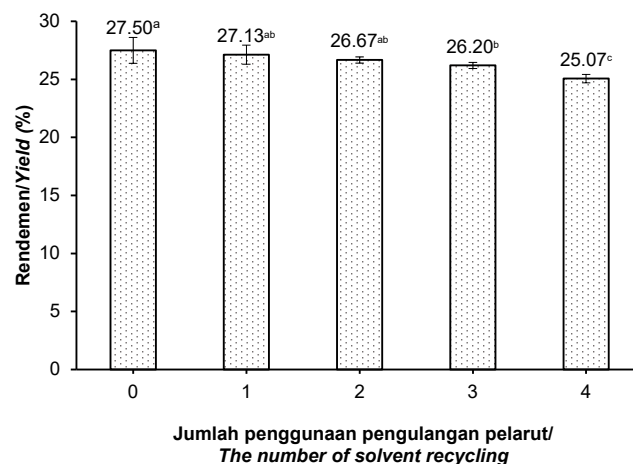
Alginat hasil ekstrak dengan perlakuan pre-ekstraksi makroalga menggunakan pengulangan residu ke-1 hingga ke-4 didapatkan rendemen alginat 25,07-27,13% sedangkan rendemen alginat dengan perlakuan pre-ekstraksi tanpa pengulangan residu yaitu 27,5%. Hasil analisis ragam ($\alpha=0,05$) menunjukkan bahwa tidak ada perbedaan yang nyata rendemen alginat antara perlakuan pre-ekstraksi tanpa pengulangan dengan pengulangan residu ke-1 dan ke-2, namun berbeda nyata pada pengulangan residu ke-3 hingga ke-4 (Gambar 1). Tisnado et al. (1992) melaporkan bahwa rendemen alginat yang dihasilkan pabrik industri berfluktuasi sekitar 25% (R.G. Schwieger, komunikasi personal), kondisi ini mengindikasikan bahwa rendemen alginat hasil dari pengulangan pelarut ini dapat diterima.

Rendemen alginat menurun cepat pada pengulangan residu pelarut asam ke-3 dan ke-4. Kondisi ini karena menurunnya konsentrasi larutan asam klorida 1% dengan semakin tingginya level pengulangan residu. Hal ini terlihat dari meningkatnya derajat keasaman larutan dari pH 2,1 hingga pH 5,7 pada pengulangan residu ke 1-4 (Gambar 2). Kondisi ini menyebabkan konversi garam-garam alginat menjadi asam alginat dalam jaringan makroalga cenderung menurun dengan semakin tingginya level pengulangan, sehingga ekstraktabilitas alginat menurun. Hernandez-Carmona et al. (1999) menyatakan pre-ekstraksi makroalga dengan pelarut asam dapat

mengkonversi garam-garam alginat menjadi asam-asam alginat (Ca/H) yang lebih siap untuk diekstrak, dengan kecepatan konversi ion Ca/H logaritma proporsional dengan konsentrasi HCl (Myklestad, 1968). Konversi ion Ca/H meningkat pada pH yang rendah dan bertambahnya lama waktu pre-ekstraksi makroalga dengan perlakuan asam (Arvizu et al., 2007). Proses pertukaran ion Ca/H terjadi melalui mekanisme difusi pada lapis tipis yang mengelilingi partikel makroalga (Tisnado et al., 1992). Sugiono et al. (2018) melaporkan pre-ekstraksi makroalga dengan pelarut asam (HCl) dengan derajat keasaman tinggi (pH 1) menunjukkan proses konversi (ion Ca/H) garam-garam alginat menjadi asam alginat semakin tinggi, alginat lebih siap diekstrak dengan larutan sodium karbonat dan ekstraktabilitasnya tinggi. Hal ini terbukti dengan semakin tingginya rendemen alginat yang dihasilkan pada perlakuan pre-ekstraksi makroalga dengan pelarut asam pH 2,0 dibandingkan dengan perlakuan pre-ekstraksi pelarut asam pH 5,7.

Viskositas Alginat dan pH Larutan

Viskositas alginat merupakan parameter yang sangat penting dalam proses produksi alginat, karena viskositas menentukan sifat fungsional dan potensi aplikasi, grade alginat, dan harga alginat. Tinggi rendahnya viskositas alginat dipengaruhi oleh sifat fisika-kimia alginat, diantaranya adalah panjang pendeknya rantai polimer, kemurnian alginat, komponen tak larut, rasio komponen manuronat dan guluronat (M/G), dan distribusi blok guluronat dan manuronat dalam rantai polimer alginat (Gomez et al., 2009). Alginat dengan rasio M/G rendah lebih kecil dari 1 menunjukkan komponen guluronat lebih tinggi dari manuronat yang memiliki sifat lebih kaku



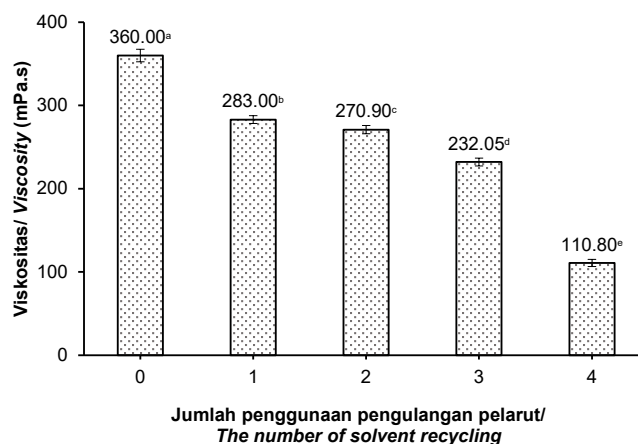
Gambar 1. Pengaruh jumlah penggunaan pengulangan pelarut terhadap rendemen alginat
Figure 1. Effect of the number of solvent recycling on alginate yield

dan rapuh, sedangkan alginat dengan rasio M/G tinggi lebih besar dari 1 bersifat lebih elastis dan membentuk larutan yang encer (Sugiono et al., 2019; Bertagnolli et al., 2014). Metode ekstraksi yang dapat menghasilkan alginat dengan nilai viskositas yang tinggi maka proses tersebut semakin baik dan efektif.

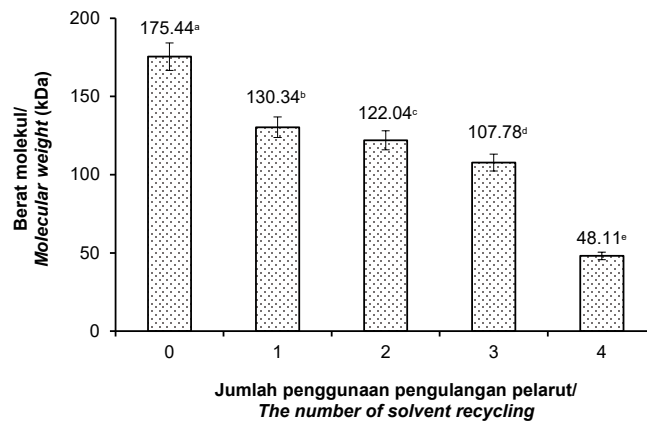
Hasil pengamatan penggunaan residu pelarut asam berulang tahap pre-ekstraksi pada proses ekstraksi alginat didapatkan viskositas alginat relatif menurun dengan semakin tingginya level pengulangan dari pengulangan pelarut asam ke 0-4. Viskositas alginat *S. cristaefolium* hasil penelitian ini berkisar antara 110,8 mPa.s hingga 360,0 mPa.s. Viskositas alginat tertinggi terjadi pada perlakuan pengulangan pelarut asam ke-0 atau tanpa pengulangan dan viskositas alginat terendah terjadi pada pengulangan pelarut asam ke-4. Viskositas alginat hasil pengulangan pelarut asam ke 0-4 pada penelitian ini relatif lebih rendah dari yang dilaporkan Gomez et al. (2009), Fenoradosoa et al. (2010) dan Rahelivao et al. (2013), tetapi lebih tinggi dari hasil penelitian yang dilaporkan Husni et al. (2012), Fertah et al. (2014), dan Sellimi et al. (2015).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa pre-ekstraksi makroalga dengan perlakuan pelarut asam (1%) yang dilakukan pengulangan (ke 0-4) dalam waktu 60 menit memberikan pengaruh nyata terhadap menurunnya viskositas alginat dengan kurva berbentuk linier. Viskositas alginat *S. cristaefolium* menurun cepat pada pre-ekstraksi dengan pengulangan residu pelarut asam yang ke-3 dan ke-4 (Gambar 2). Hal ini dapat dijelaskan dengan fenomena berikut, pertama pre-ekstraksi makroalga dengan pelarut HCl (1%) pada pengulangan residu ke 1-2 dan tanpa

pengulangan residu menyebabkan dinding sel makroalga mengembang dan porous sehingga alginat molekul besar mudah terekstrak. Kedua, derajat keasaman larutan HCl (1%) relatif menurun dengan semakin tingginya level pengulangan residu ke 0-4 sebagai akibat proses konversi ion Ca/H. Derajat keasaman (pH) larutan HCl menurun secara cepat pada pengulangan residu ketiga (pH 5,0) dan keempat (pH 5,7) (Gambar 3), sehingga tidak efektif menghilangkan senyawa pereduksi fukoidan, laminaran, dan polifenol. Secara visual kondisi pelarut asam tampak semakin keruh dan gelap pada pengulangan residu ketiga dan keempat. Tisnado et al. (1992) melaporkan bahwa pre-ekstraksi makroalga dengan perlakuan pengulangan residu pelarut asam maka konsentrasi pelarut asam menurun dengan bertambahnya level pengulangan. Reduksi senyawa fenol dan ekstraktabilitas fukoidan dan laminaran bersifat logaritma sesuai konsentrasi pelarut asam (Mykleasted, 1986; Lorbeer et al., 2014). Smidsrod et al. (1963) menjelaskan bahwa keberadaan senyawa pereduksi dalam makroalga menyebabkan terjadinya auto-oksidasi yang memutus rantai polimer alginat menjadi bagian oligosakarida jenuh, sehingga viskositas alginat menjadi rendah. Ketiga diduga terjadi depolimerisasi molekul alginat akibat hidrolisis dikatalisis proton yang menyebabkan terjadinya degradasi berlebih pada blok guluronat sehingga rasio M/G semakin besar >1. Tingkat degradasi oligoguluronat lebih cepat dari oligomanuronat dengan semakin meningkat pH (Smidsrod et al. 1969). Sifat reologi larutan alginat sangat dipengaruhi oleh rasio M/G, alginat dengan rasio M/G lebih dari 1 bersifat lebih fleksibel dengan viskositas relatif rendah, sedangkan alginat dengan rasio M/G kurang dari 1 lebih bersifat kaku dengan viskositas lebih tinggi (Torres et al. 2007; Sugiono et al. 2019). Jayasankar (1993) dan



Gambar 2. Pengaruh jumlah penggunaan pengulangan pelarut terhadap viskositas alginat
 Figure 2. Effect of the number of recycling solvent on alginate viscosity



Gambar 3. Pengaruh jumlah penggunaan pengulangan pelarut terhadap pH larutan
 Figure 3. Effect of the number of solvent recycling on solution pH

Lorbeer et al. (2015) melaporkan bahwa viskositas alginat dari makroalga coklat dengan pre-ekstraksi menggunakan pelarut asam konsentrasi tinggi (pH 3,5) lebih tinggi dibandingkan dengan perlakuan pH mendekati netral (pH 5) dan tanpa perlakuan asam. Sugiono et al. (2018) juga melaporkan pre-ekstraksi makroalga dengan pelarut asam pH 1-5 didapatkan alginat dengan viskositas yang semakin rendah dengan meningkatnya pH pelarut (pH 5).

Perlakuan pre-ekstraksi makroalga dengan pengulangan residu pelarut asam ke 0-2 pada penelitian ini dapat menghasilkan alginat dengan viskositas 270,9 mPa.s hingga 360,0 mPa.s atau rerata viskositas 307 mPa.s. Kualitas alginat hasil dari perlakuan pengulangan residu pelarut ke 0-2 masuk dalam kategori alginat viskositas sedang (McHugh, 2008). Standar viskositas alginat dalam perdagangan pada konsentrasi 1% yaitu viskositas rendah 100-200 cps, viskositas sedang 300-400 cps, dan viskositas tinggi 500-600 cps (Kasahara, 2021). Hal ini mengindikasikan bahwa ekstraksi alginat melalui operasi pengulangan residu pada tahap pre-ekstraksi efektif secara mutu dan efisien hingga pengulangan residu pelarut kedua.

Berat Molekul Alginat

Berat molekul alginat merupakan parameter kualitas yang berkaitan dengan panjang pendeknya polimer penyusun alginat dan berkorelasi positif dengan nilai viskositas alginat. Bertambah besarnya berat molekul alginat yang dihasilkan menunjukkan kualitas alginat meningkat dan metode ekstraksi lebih efektif. Penggunaan kembali pelarut asam pada proses pre-ekstraksi makroalga didapatkan alginat dengan berat molekul yang cenderung menurun dengan semakin tingginya level pengulangan residu pelarut dengan berat

molekul alginat berkisar antara 48,11 kDa dan 175,44 kDa (Gambar 4). Penurunan berat molekul alginat ini berkaitan dengan menurunnya derajat keasaman pelarut dengan semakin tingginya level pengulangan residu, yaitu pH 2,1 pada pengulangan ke-1 dan pH 5,7 pada pengulangan ke-4. Hasil penelitian ini sesuai yang dilaporkan Lorbeer et al. (2015) dan Sugiono & Ferdiansyah (2020) bahwa pre-ekstraksi makroalga dengan pelarut asam konsentrasi rendah (pH 5) didapatkan alginat dengan berat molekul yang lebih rendah dibandingkan dengan berat molekul alginat hasil pre-ekstraksi dengan pelarut asam konsentrasi yang lebih tinggi (pH 2,5-3).

Hasil pengamatan penggunaan residu pelarut asam berulang pada tahap pre-ekstraksi makroalga dengan perlakuan pelarut asam (1%) yang dilakukan pengulangan (ke 0-4) dalam waktu 60 menit berpengaruh nyata terhadap menurunnya berat molekul alginat. Berat molekul alginat *S. cristaefolium* tertinggi pada perlakuan pre-ekstraksi makroalga dengan perlakuan penggunaan pelarut tanpa pengulangan, menurun pada pengulangan pelarut ke 1-2, dan menurun cepat pada pengulangan residu ke-3 dan ke-4. Hal ini dapat dijelaskan dengan beberapa fenomena. Pertama, tingginya berat molekul alginat pada pengulangan residu ke 0-2 berkaitan dengan meningkatnya ekstraktabilitas alginat molekul besar, sedangkan pada pengulangan residu pelarut ke-3 dan ke-4 konversi ion Ca/H berlangsung lambat sehingga alginat molekul besar relatif tidak terekstrak. Lorbeer et al. (2015) menjelaskan bahwa pre-ekstraksi makroalga dengan pelarut asam konsentrasi rendah atau mendekati pH netral menyebabkan proses konversi ion Ca/H tidak komprehensif, molekul-molekul yang lebih besar

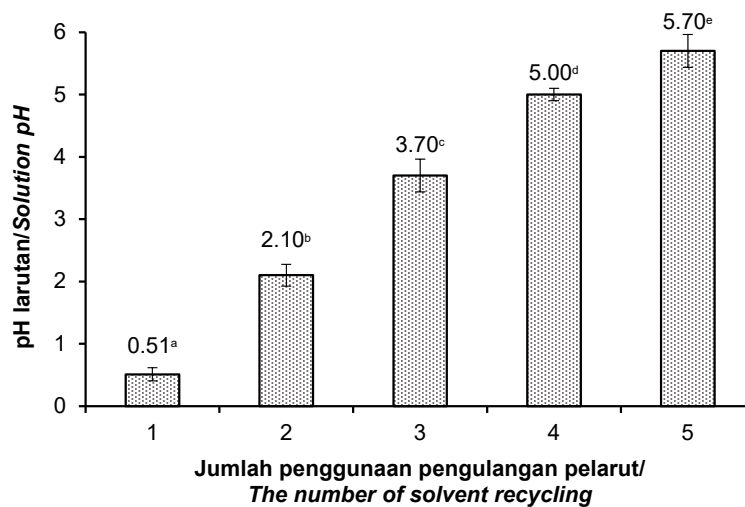
akan mempertahankan sejumlah besar ion kalsium dan magnesium, dengan demikian tetap relatif lebih sulit diekstrak dibandingkan molekul yang lebih kecil. Kedua, rendahnya berat molekul alginat pada pengulangan pelarut ketiga dan keempat diduga karena terjadinya degradasi rantai polimer alginat melalui mekanisme depolimerisasi oksidatif yang disebabkan oleh auto-oksidasi senyawa pereduksi (senyawa fenol) dalam makroalga yang membebaskan radikal bebas hidrogen peroksida sehingga memutus rantai polimer alginat. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan Smidsrod et al. (1963) bahwa pre-ekstraksi makroalga dengan pelarut asam dengan derajat keasaman mendekati netral tidak efektif mereduksi komponen fenol. Wedlock and Fasihuddin (1990) menjelaskan bahwa keberadaan senyawa fenol yang banyak dalam makroalga berperan dalam mempercepat degradasi rantai polimer alginat selama proses ekstraksi dengan pelarut alkali. Ketiga, Rendahnya berat molekul alginat pada pengulangan residu ketiga dan keempat diduga terjadi degradasi rantai polimer alginat akibat reaksi β -eliminasi dan hidrolisis yang dikatalisis proton. Depolimerisasi blok alginat pada kondisi mendekati netral terjadi hidrolisis dikatalis proton memutus rantai glycuronan menjadi bagian-bagian oligosakarida, dan reaksi β -eliminasi pada pada ikatan 4-O-glikosida membentuk fragmen oligosakarida-deoksiheksopiranuronat (Smidsrod et al., 1969).

Kebutuhan Pelarut dan Air

Parameter kebutuhan air dan pelarut dalam proses ekstraksi alginat merupakan parameter yang

sangat penting berkaitan dengan biaya, kemudahan teknis proses, dan limbah yang dihasilkan sebagai hasil samping kegiatan produksi. Semakin rendah kebutuhan air dan pelarut yang digunakan dalam proses produksi maka biaya semakin rendah, teknis proses lproduksi ebih mudah dan limbah pelarut sedikit sehingga lebih ramah lingkungan. Upaya perbaikan proses dilakukan dengan melakukan penggunaan pelarut asam berulang pada tahap pre-ekstraksi untuk mereduksi kebutuhan air dan pelarut asam serta meminimalkan limbah. Hal ini diharapkan dapat meningkatkan kelayakan teknis dan ekonomis industri alginat.

Hasil pengamatan menunjukkan bahwa penggunaan residu pelarut asam berulang pada proses ekstraksi alginat dapat menurunkan kebutuhan air dan cairan HCl, penggunaan pelarut asam lebih optimal dibandingkan dengan proses normal tanpa pengulangan residu pelarut. Semakin tinggi level pengulangan residu (ke 0-4) maka kebutuhan air semakin rendah, efisiensi penggunaan pelarut semakin optimal (Tabel 1). Hasil penelitian ini sesuai dengan yang dilaporkan Tisnado et al. (1992) bahwa ekstraksi alginat melalui operasi pengulangan residu pelarut asam pada tahap pre-ekstraksi dapat menurunkan kebutuhan air dan cairan HCl, penggunaan pelarut lebih maksimal. Ekstraksi alginat dengan pengulangan residu dari ke 0-2 dapat menurunkan konsumsi air sebesar 22,0% dan larutan HCl sebesar (66,7%). Sedangkan pada pengulangan residu pelarut asam ke 3-4 kebutuhan air menurun 25,0% hingga 26,7% dan kebutuhan HCl menurun 75% hingga 80%. Semakin tinggi level resirkulasi residu dari ke 0-4 maka persentase



Gambar 4. Pengaruh jumlah penggunaan pengulangan pelarut terhadap berat molekul alginat
 Figure 4. Effect of the number of solvent recycling on alginate molecular weight

Tabel 1. Pengaruh penggunaan pengulangan pelarut terhadap penurunan konsumsi air, HCl dan limbah pelarut

Table 1. Effect of the number of solvent recycling on reduction of water consumption, acid consumption, and waste of acid solvents

No	Pengulangan/ Repeatation	Reduksi/Reduction (%)		
		Konsumsi HCl/ Acid Consumption	Konsumsi Air/ Water Consumption	Limbah Pelarut/ Waste of Liquids
1	0	00.00	00.00	00.00
2	1	50.00	16.70	50.00
3	2	66.70	22.20	66.70
4	3	75.00	25.00	75.00
5	4	80.00	26.70	80.00

penurunan kebutuhan air dan cairan HCl semakin tinggi. Kondisi ini menunjukkan bahwa ekstraksi alginat melalui operasi pengulangan residu efektif secara mutu hingga pengulangan residu pelarut kedua, kebutuhan air menurun 22,2% dan kebutuhan cairan HCl berkurang 66,7%.

Limbah Pelarut Asam

Perlakuan penggunaan pelarut asam berulang pada proses ekstraksi alginat dapat menurunkan limbah pelarut asam sebagai hasil samping proses. Hasil penelitian ini sesuai dengan yang dilaporkan Tisnado et al. (1992) bahwa penggunaan pelarut asam berulang (tahap ekstraksi) pada proses ekstraksi alginat dapat menurunkan volume limbah pelarut. Limbah pelarut asam hasil samping proses ekstraksi alginat dengan pengulangan residu ke-0 hingga ke-4 (5 kali proses) menghasilkan limbah setara 200 ml, sedangkan limbah pelarut asam untuk 5 kali proses ekstraksi tanpa pengulangan menghasilkan limbah setara 1000 ml. Bertambahnya level pengulangan residu (ke 0-4) maka persentase reduksi atau penurunan limbah pelarut asam lebih besar dibandingkan dengan tanpa pengulangan, hal ini karena jumlah pelarut asam yang digunakan tetap dan produk alginat yang dihasilkan semakin banyak dengan meningkatnya level pengulangan. Limbah pelarut asam sebagai hasil samping proses pada pengulangan residu ke-1 hingga ke-4 dapat berkurang dari 50% hingga 80% dibandingkan tanpa pengulangan. Ekstraksi alginat melalui pengulangan residu pada tahap pre-ekstraksi dapat mereduksi kebutuhan air dan pelarut serta mengurangi limbah sebagai hasil samping proses. Hal ini menunjukkan bahwa ekstraksi alginat dengan metode penggunaan pelarut berulang lebih efektif secara mutu dan efisien hingga pengulangan residu

ke-2, limbah pelarut asam berkurang hingga 66,7% sehingga lebih ramah lingkungan dibandingkan tanpa pengulangan.

KESIMPULAN

Pre-ekstraksi makroalga coklat dengan pengulangan residu pelarut asam dapat dilakukan secara efektif dan efisien sampai pengulangan residu pelarut kedua dengan nilai rendemen alginat 26,7-27,5%. Alginat yang dihasilkan mempunyai kualitas sedang dengan viskositas 270,9-360,0 mPa.s. Pre-ekstraksi makroalga hingga pengulangan residu kedua efektif menurunkan kebutuhan air 22,2%, larutan HCl 66,7%, dan limbah pelarut menurun 66,7% dibandingkan dengan proses tanpa pengulangan. Hasil penelitian ini mempunyai potensi efisiensi dan perlu dilakukan penelitian lebih lanjut pada skala yang lebih besar.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Kemdikbudristekdikti yang telah membiayai penelitian ini melalui dana Hibah Program Kreativitas Mahasiswa (PKM-R) Tahun 2021.

DAFTAR PUSTAKA

- Andriamanantoanina, H., & Rinaudo, M. (2010). Characterization of the alginates from five madagascar brown algae. *Carbohydrate Polymers*, 82(3), 555–560. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.05.002>
- Arvizu, D. L., Rodríguez, Y. E., Hernández, G., & Murillo, J. I. (2007). Chemical constituents of *Eisenia arborea* Areschoug from Baja California Sur, México. *Investigaciones Marinas*, 35(2), 63–69.

- Bertagnolli, C., Paula, A., Espindola, D. M., Jaiana, S., Tasic, L., & Gurgel, M. (2014). Sargassum filipendula alginate from Brazil: Seasonal influence and characteristics. *Carbohydrate Polymers*, 111, 619–623. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.024>
- Chee, S., Wong, P., & Wong, C. (2011). Extraction and characterisation of alginate from brown seaweeds (*Fucales*, *Phaeophyceae*) collected from Port Dickson, Peninsular Malaysia. *Journal of Applied Phycology*, 191–196. <https://doi.org/10.1007/s10811-010-9533-7>
- Clementi, F., Mancin, M., & Moresih, M. (1998). Rheology of Alginate From *Azotobacter vinelandii* in Aqueous Dispersions. *Journal of Food Engineering*, 8774(98). [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/s0260-8774\(98\)00042-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/s0260-8774(98)00042-9)
- Fenoradoso, T. A., Ali, G., Delattre, C., Laroche, C., Petit, E., Wadouachi, A., & Michaud, P. (2010). Extraction and characterization of an alginate from the brown seaweed *Sargassum turbinarioides* Grunow. *Journal of Applied Phycology*, 22(2), 131–137. <https://doi.org/10.1007/s10811-009-9432-y>
- Fertah, M., Belfkira, A., Dahmane, E. M., Moha, T. & Brouillette, F. (2014). Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(3), 1878-1888. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.003>
- Gomez, C. G., Pérez, M. V., Lozano, J. E., Rinaudo, M., & Villar, M. A. (2009). International Journal of Biological Macromolecules Influence of the extraction – purification conditions on final properties of alginates obtained from brown algae (*Macrocystis pyrifera*). *International Journal of Biological Macromolecules*, 44, 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2009.02.005>
- Hernandez-Carmona, G., McHugh, D. J., Arvizu-Higuera, D. L., & Rodriguez-Montesinos, Y. E. (1999). Pilot plant scale extraction of alginate from *Macrocystis pyrifera*. 1. Effect of pre-extraction treatments on yield and quality of alginate. *Journal of Applied Phycology*, 5, 507–513. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1008004311876>
- Husni, A., Subaryono, Pranoto, Y., Tazwir, & Ustadi. (2012). Pengembangan metode ekstraksi alginat dari rumput laut sargassum sp. Sebagai bahan pengental. *Agritech*, 32(1), 1–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.22146/agritech.9649>
- Jayasankar, R. (1993). On the yield and quality of sodium alginate from sargassum wightii (greville) by pre-treatment with chemicals. *Seaweed Res. Utilin*, 16, 63–66.
- Jung, K. A., Lim, S. R., Kim, Y., & Park, J. M. (2013). Potentials of macroalgae as feedstocks for biorefinery. *Bioresource Technology*, 135, 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.025>
- Kasahara, F. (2021). Sodium alginate: Standard high purity industrial grade. Kimica Cooperation. Tokyo, Japan. www.kimica-algin.com. [20 Februari 2022]
- Lorbeer, A. J., Lahnstein, J., Bulone, V., Nguyen, T., & Zhang, W. (2015). Multiple-response optimization of the acidic treatment of the brown alga *Ecklonia radiata* for the sequential extraction of fucoidan and alginate. *Bioresource Technology*, 197, 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.103>
- McHugh, D.J. (2008). Production, properties and uses of alginates. Dalam: FAO Corporate Document Repository. Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds. 45 p. <http://www.fao.org/docrep/006/y4765e08.htm>. [20 Februari 2022]
- Myklestad. (1968). Ion-exchange properties of brown algae for particles from *ascophyllum nodosum* 11."rate mechanism for calcium-hydrogen ion exchange. *Journal of Applied Chemistry*, 18, 222–227.
- Rahelivao, M. P., Andriamanantoanina, H., Heyraud, A., & Rinaudo, M. (2013). Structure and properties of three alginates from madagascar seacoast algae. *Food Hydrocolloids*, 32(1), 143–146. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.12.005>
- Reyes-Tisnado, R., Hernández-Carmona, G., Montesinos, Y. E. R., Higuera, D. L. A., & Gutiérrez, F. L. (2005). Food grade alginates extracted from the giant kelp *Macrocystis pyrifera* at pilot-plant scale. *Revista de Investigaciones Marinas*, 26(3), 185–192.
- Sellimi, S., Younes, I., Ben, H., Maalej, H., Montero, V., Rinaudo, M., Dahia, M., Mechichi, T., Hajji, M., & Nasri, M. (2015). International Journal of Biological Macromolecules Structural , physicochemical and antioxidant properties of sodium alginate isolated from a Tunisian brown seaweed. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 1358–1367. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.10.016>
- Silva M, Gomes F, Oliveira F, Morais S, Delerue-matos C. (2015). Microwave-Assisted Alginate Extraction from Portuguese *Saccorhiza polyschides* – Influence of Acid Pretreatment. *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 9(1):30–3.
- Sinurat, E. dan Murdinah, 2007. Aplikasi alginat sebagai pengental pada pencapan batik. *Jurnal Pasca Panen dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan*, 2(1), 1-8
- Smidsrod O, Larsen B, Painter T, Haug A, 1969. The role of intramolecular autocatalysis in the acid hydrolysis of polysaccharides containing 1.4-linked hexuronic acid. *Acta Chemica Scandinavica*, 23:1573-1580
- Smidsrod, O., Haug, A., & Larsen, B. (1963). Degradation of alginate in the presence of reducing compounds. *Acta Chemica Scandinavica*, 17(10), 2628–2637. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.17-2628>
- Subaryono, & Apriani, S. N. K. (2010). Pengaruh dekantasi filtrat pada proses ekstraksi alginat dari sargassum sp. Terhadap mutu produk yang dihasilkan. *Jurnal Pascapanen Dan Bioteknologi Kelautan Dan Perikanan*, 5(2), 165–173. <https://doi.org/https://doi.org/10.15578/jpbkp.v5i2.420>
- Sugiono, S., & Ferdiansyah, D. (2020). Biorefinery for sequential extraction of fucoidan and alginate from brown alga *Sargassum cristaefolium*. *Carpathian*

- Journal of Food Science and Technology*, 12(2), 88–99. <https://doi.org/https://doi.org/10.34302/crpjfst/2020.12.2.9>
- Sugiono, S., Masruri, M., Estiasih, T., & Bambang, S. (2018). Multiple-response optimization of the acidic pre-treatment of the brown alga *Sargassum cristaefolium* for the alginate extraction using twin screw extruder. *Bioscience Research*, 15(2), 683–693. [https://www.isisn.org/BR15\(2\)2018/683-693-15\(2\)2018BR18-139.pdf](https://www.isisn.org/BR15(2)2018/683-693-15(2)2018BR18-139.pdf)
- Sugiono, S., Masruri, M., Estiasih, T., & Widjanarko, S. B. (2019). Optimization of extrusion-assisted extraction parameters and characterization of alginate from brown algae (*Sargassum cristaefolium*). *Journal of Food Science and Technology*, 56(8), 3687–3696. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s13197-019-03829-z>
- Tisnado, R. R., Hernandez-Carmona, G., & Valenzuela, R. H. (1992). Reducing the Consumption of Fresh Water in The Process of Alginate Extraction Using *Macrocystis pyrifera* (Phaeophyta, Laminariales), by Recirculating The Residual Liquids from the Pre-Extraction and Precipitation. *Ciencias Marinas*, 18(3), 105–124.
- Torres MR, Saosa APA, Filho EATS, Melo DF, Feitosa JPA, Paula RCMD, Lima MGS, 2007. Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil. *Carbohydrate Research*, 342:2067-2074
- Wedlock, D. J., & Fasihuddin, B. A. (1990). Effect of formaldehyde pre-treatment on the intrinsic viscosity of alginate from various brown seaweeds. *Food Hydrocolloids*, 4(1), 41–47. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(09\)80326-3](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(09)80326-3)