

2. TINJAUAN PUSTAKA

1.1 Alga Coklat (*Phaeophyta*)

Alga coklat adalah salah satu kelompok alga yang sangat berlimpah keberadaannya di alam. Kelas alga coklat terdiri atas sekitar 400 spesies salah satunya adalah genus *Sargassum*. Spesies *Sargassum* sangat berlimpah di perairan Indonesia. Pemanfaatannya sangat beragam, beberapa spesies *Sargassum* telah dimanfaatkan sebagai makanan manusia, pakan ternak dan obat-obatan, *fertilizer* dan bahan baku industri alginat (Chamidah *et al.*, 2013).

Kandungan alga coklat dipengaruhi oleh spesies, umur, letak geografis, cuaca dan faktor lingkungan. Dibandingkan dengan alga merah dan hijau, alga coklat mengandung antioksidan yang lebih tinggi dan mengandung beberapa senyawa yang tidak ditemukan pada sumber lain. Unsur utama yang terkandung dalam alga coklat antara lain polisakarida, senyawa fenolik, terpenoid, sterol, protein, peptida, asam lemak tak jenuh, vitamin, dan pigmen (Balboa *et al.*, 2012). Komposisi kimia alga coklat dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi kimia alga coklat

Komposisi Kimia	Jumlah (%)
Serat kasar	28,39
Karbohidrat	19,06
Air	11,71
Protein	5,53
Lemak	0,74
Abu	34,54

Sumber: Yunizal (1999).

1.2 *Sargassum Cristaeifolium*

Menurut *World Register of Marine Species* (2015), Klasifikasi *Sargassum*

cristaeifolium, sebagai berikut:

Kingdom	: Chromista
Subkingdom	: Harosa
Infrakingdom	: Heterokonta
Phylum	: Ochrophyta
Subphylum	: Phaeista
Infraphylum	: Limnista
Superclass	: Fucistia
Class	: Phaeophyceae
Order	: Fucales
Family	: Sargassaceae
Genus	: Sargassum
Subgenus	: Sargassum – Sargassum
Species	: <i>Sargassum cristaeifolium</i>



Gambar 1. *Sargassum cristaeifolium*

Sargassum memiliki ciri-ciri sebagai berikut : bentuk talus umumnya selindris, percabangan rimbun mempunyai pepohonan di darat, bangun daun melebar, lonjong atau menyerupai pedang, mempunyai gelembung udara (blender) yang umumnya soliter, panjangnya dapat mencapai tujuh meter dan warna thallus umumnya coklat. Umur tanaman lebih dari satu tahun (perennial), terutama pada bagian pangkal bagian utamanya, sedang sebagian besar thalli dapat rontok atau terlepas secara musiman dalam satu tahun (Kadi dan Atmadja, 1988).

Alga coklat *Sargassum cristaefolium* merupakan marga *Sargassum* termasuk dalam kelas *Phaeophyceae*. Alga jenis ini memiliki warna coklat tua dan melekat pada substrat dengan *holdfast* berbentuk cakram yang kuat. *S. cristaefolium* mempunyai cabang tegak lurus dan licin namun berbentuk silinder di pangkalnya. Algae ini memiliki cabang alternative sebagai tempat pelekatan daun. Daun *S. cristaefolium* berbentuk oval dan memanjang, sedangkan pinggir daun bergerigi jarang, berombak dan ujungnya meruncing agak pipih dengan panjang 1 - 2,5 cm serta memiliki vesicle yang melekat pada batang (Sahoo, 2010).

Menurut Wong dan Lin (2014), serbuk dari ekstrak *Sargassum cristaefolium* mengandung protein kasar sebesar $3,7 \pm 0,1\%$, kandungan lemak kasar sebesar $2,0 \pm 0,7\%$, kandungan serat kasar sebesar $17,8 \pm 0,8\%$ dan kandungan abu sebesar $25,6 \pm 0,6\%$ dengan semua nilai dinyatakan dalam persentase berat.

1.3 Lignoselulosa

Lignoselulosa adalah komponen organik di alam yang berlimpah dan terdiri dari tiga tipe polimer, yaitu selulosa, hemiselulosa dan lignin. Komponen ini merupakan sumber penting untuk menghasilkan produk bermanfaat seperti gula dari proses fermentasi, bahan kimia dan bahan bakar cair. Lignoselulosa bisa diperoleh dari bahan kayu, jerami, rumput-rumputan, limbah pertanian/hutan, limbah industri (kayu, kertas) dan bahan berserat lainnya. Kandungan dari ketiga komponen lignoselulosa bervariasi tergantung dari jenis bahannya. Enzim pendegradasi lignoselulosa adalah selulase yang banyak digunakan dalam berbagai industri seperti industri makanan, farmasi, tekstil, detergen, dan sebagainya (Anindyawati, 2009).

Alga banyak mengandung selulosa dan hemiselulosa. Selulosa merupakan polimer glukosa yang membentuk rantai linier dan dihubungkan oleh ikatan β -1,4 glikosidik. Struktur yang linier menyebabkan selulosa bersifat kristalin dan tidak mudah larut. Selulosa tidak mudah didegradasi secara kimia maupun mekanis. Umumnya, selulosa berasosiasi dengan polisakarida lain seperti lignin dan hemiselulosa membentuk kerangka utama dinding sel tumbuhan. Selulosa yang berasosiasi dengan lignin sering disebut dengan lignoselulosa (Hidayat, 2013).

Senyawa lignoselulosa terdiri atas tiga komponen utama, yaitu selulosa, hemiselulosa, dan lignin yang merupakan bahan utama penyusun dinding sel tumbuhan. Konversi bahan lignoselulosa menjadi etanol pada dasarnya terdiri atas tiga tahap, yaitu perlakuan pendahuluan, hidrolisis, dan fermentasi. Untuk memperoleh *fuel-grade ethanol* dilakukan pemurnian yang terdiri atas distilasi dan dehidrasi. (Hermiati *et al.*, 2010).

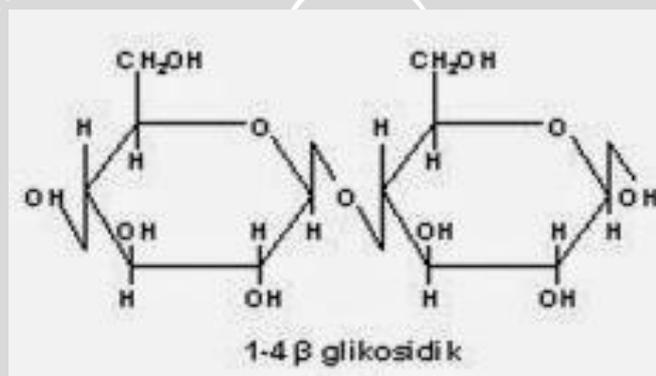
1.3.1 Selulosa

Selulosa merupakan polimer linier glukosa dengan struktur rantai yang seragam. Unit-unit glukosa terikat dengan ikatan glikosidik $-\beta - (1,4)$. Dua unit glukosa yang berdekatan bersatu dengan mengeliminasi satu molekul air di antara gugus hidroksil pada karbon 1 dan karbon 4. Kedudukan $-\beta$ dari gugus $-\text{OH}$ pada C_1 membutuhkan pemutaran unit glukosa berikutnya melalui sumbu $\text{C}_1\text{-C}_4$ cincin piranosa. Unit terkecil dari rantai selulosa adalah unit selobiosa dengan panjang 1,03 nm dan terdiri atas dua unit glukosa (Hermiati *et al.*, 2010).

Alga Coklat mengandung banyak polisakarida khususnya selulosa (Hidayat, 2013). Selulosa adalah salah satu komponen utama dari lignoselulosa yang terdiri dari unit monomer D-glukosa yang terikat pada ikatan 1,4-glikosidik. Selulosa cenderung membentuk mikrofibril melalui ikatan inter dan intra

molekuler sehingga memberikan struktur yang larut. Mikrofilibril selulosa terdiri dari 2 tipe, yaitu kristalin dan amorf (Anindyawati, 2009).

Sifat fisik selulosa adalah zat yang padat, kuat, berwarna putih, dan tidak larut dalam alkohol dan eter. Hidrolisis sempurna selulosa akan menghasilkan monomer selulosa yaitu glukosa, sedangkan hidrolisis tidak sempurna akan menghasilkan disakarida dari selulosa yaitu selobiosa (Fan *et al.*, 1982). Selulosa dapat dihidrolisis menjadi glukosa dengan menggunakan media air dan dibantu dengan katalis asam atau enzim. Selanjutnya glukosa yang dihasilkan dapat difermentasi menjadi etanol (Wiratmaja *et al.*, 2011). Struktur molekul Selulosa dapat dilihat pada Gambar 3.



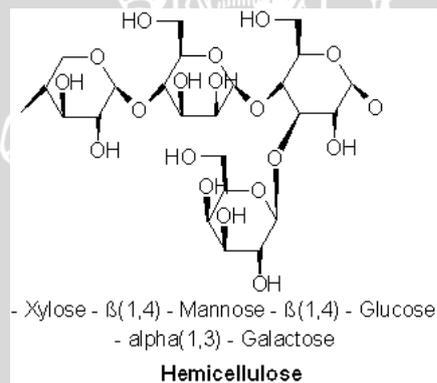
Gambar 2. Struktur Molekul Selulosa

1.3.2 Hemiselulosa

Hemiselulosa merupakan istilah bagi polisakarida yang larut dalam alkali. Hemiselulosa sangat dekat asosiasinya dengan selulosa dalam dinding sel tanaman (Howard *et al.*, 2003). Lima gula netral, yaitu glukosa, mannanosa, dan galaktosa (heksosan), serta xilosa dan arabinosa (pentosan) merupakan konstituen utama hemiselulosa (Fengel dan Wegener, 1984). Menurut Hermiati (2010), bahwa berbeda dari selulosa yang merupakan homopolisakarida dengan monomer glukosa dan derajat polimerisasi yang tinggi (10.000 – 14.000 unit), rantai utama hemiselulosa dapat terdiri atas satu jenis monomer (homopolimer),

seperti xilan, atau terdiri atas dua jenis atau lebih monomer (heteropolimer), seperti glukomannan. Rantai molekul hemiselulosa pun lebih pendek daripada selulosa.

Alga coklat mengandung banyak polisakarida khususnya selulosa dan hemiselulosa (Hidayat, 2013). Hemiselulosa merupakan salah satu penyusun dinding sel tumbuhan selain selulosa dan lignin, yang terdiri dari kumpulan beberapa unit gula atau disebut heteropolisakarida, dan dikelompokkan berdasarkan residu gula utama sebagai penyusunnya seperti xylan, mannan, galactan dan glucan. Hemiselulosa terikat dengan polisakarida, protein dan lignin dan lebih mudah larut dibandingkan dengan selulosa (Anindyawati, 2009). Struktur molekul hemiselulosa dapat dilihat pada Gambar 4.

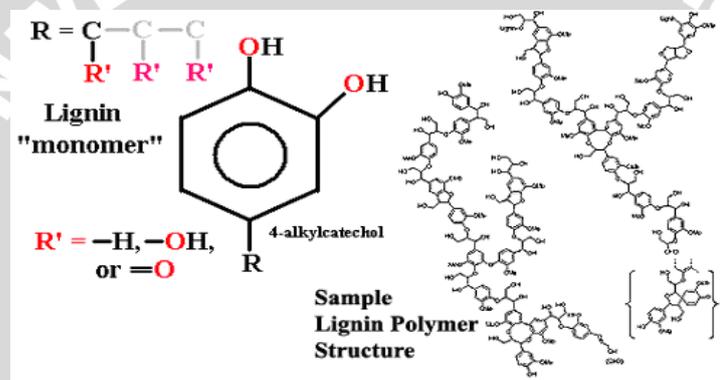


Gambar 3. Struktur Molekul Hemiselulosa

1.3.3 Lignin

Lignin adalah bagian utama dari dinding sel tanaman yang merupakan polimer terbanyak setelah selulosa. Lignin merupakan polimer aromatik berasosiasi dengan polisakarida pada dinding sel sekunder tanaman dan terdapat sekitar 20 – 40 %. Komponen lignin pada sel tanaman (monomer guasil dan siringil) berpengaruh terhadap pelepasan dan hidrolisis polisakarida (Osvaldo *et al.*, 2012).

Alga coklat banyak mengandung selulosa dan hemiselulosa. Selulosa berasosiasi dengan polisakarida lain seperti lignin dan hemiselulosa membentuk kerangka utama dinding sel tumbuhan (Hidayat, 2013). Lignin merupakan zat organik polimer yang banyak dan yang penting dalam dunia tumbuhan. Lignin tersusun atas jaringan polimer fenolik yang berfungsi merekatkan serat selulosa dan hemiselulosa sehingga menjadi sangat kuat. (Sun dan Cheng, 2002). Anindyawati (2009), menambahkan bahwa komponen lignin pada sel tanaman (monomer guasil dan siringil) berpengaruh terhadap pelepasan dan hidrolisis polisakarida. Struktur Molekul Lignin dapat dilihat pada Gambar 5.

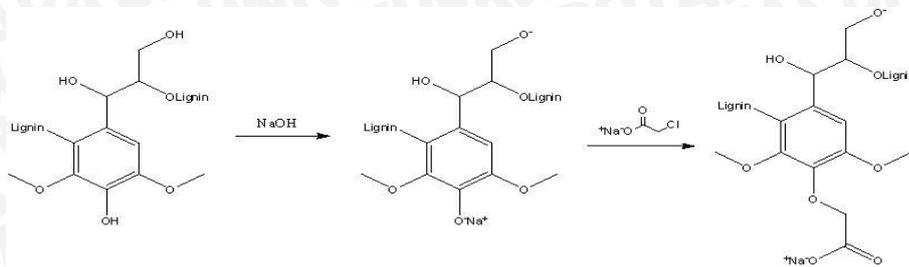


Gambar 4. Struktur Molekul Lignin

1.4 Delignifikasi

Metode perlakuan kimia yang umum menggunakan asam lemah dan larutan basa untuk proses delignifikasi. Delignifikasi atau *pretreatment* biomassa lignoselulosa harus dilakukan untuk mendapatkan hasil yang tinggi untuk pengembangan teknologi biokonversi dalam skala *pretreatment*. *Pretreatment* dapat meningkatkan hasil gula yang diperoleh. Gula yang diperoleh tanpa *pretreatment* kurang dari 20 %, sedangkan dengan *pretreatment* dapat meningkat menjadi 90 %. Tujuan dari delignifikasi adalah untuk membuka struktur lignoselulosa agar selulosa menjadi lebih mudah diakses oleh enzim

yang memecah polimer polisakarida menjadi monomer gula (Ramdja *et al.*, 2010).



Gambar 5. Pemutusan Ikatan Lignin Dengan NaOH

Lignoselulosa perlu diberi perlakuan delignifikasi untuk mengurangi atau menghilangkan hambatan-hambatan tersebut. Perlakuan pendahuluan pada lignoselulosa dapat dilakukan secara fisikawi, kimiawi, dan biologis. Perlakuan pendahuluan secara kimiawi yang dapat dilakukan adalah perlakuan dengan pemberian asam, alkali, dan reagen pelarut selulosa (Gunam *e al.*, 2011).

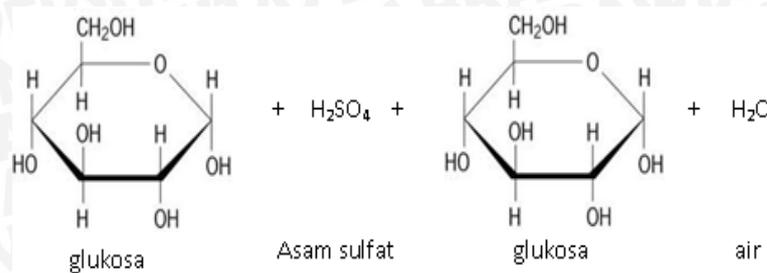
Adanya lignin dalam bahan berselulosa akan menghambat aktifitas enzim yang terdapat didalam ragi dalam proses pengkonversian gula sederhana menjadi etanol. Hal ini untuk meningkatkan proses hidrolisis, maka perlu dilakukan proses delignifikasi untuk mendegradasi lignin dari struktur selulosa dengan menggunakan bantuan senyawa katalis, salah satu caranya adalah dengan menggunakan katalis kimia berupa senyawa NaOH (Ariestaningtyas, 1991). Menurut Putri *et al.*, (2010), Penggunaan NaOH encer dapat meningkatkan luas permukaan internal bahan dengan pembesaran permukaan. Pembesaran permukaan menyebabkan terjadinya penurunan derajat polimerisasi, pemisahan ikatan struktur lignin pada rumput laut.

1.5 Hidrolisis

Hidrolisis merupakan reaksi kimia yang memecah molekul menjadi dua bagian dengan penambahan molekul air (H_2O), dengan tujuan untuk mengkonversi polisakarida menjadi monomer-monomer sederhana. Satu bagian dari molekul memiliki ion hidrogen (H^+) dan bagian lain memiliki ion hidroksil (OH^-). Umumnya hidrolisis ini terjadi saat garam dari asam lemah atau basa lemah (atau keduanya) terlarut di dalam air (Osvaldo *et al.*, 2012).

Pada umumnya hidrolisis bahan lignoselulosa dapat digunakan dengan dua cara, yaitu: hidrolisis asam dan hidrolisis enzimatis. Hambatan proses hidrolisis selulosa baik secara asam maupun enzimatis adalah adanya struktur kristalin dan lignin yang berfungsi sebagai pelindung selulosa. Masalah tersebut dapat diatasi dengan pemberian perlakuan pendahuluan terhadap bahan yang akan dihidrolisis. Salah satu metode perlakuan pendahuluan adalah secara kimia (Gunam *et al.*, 2010).

Gula sederhana yang diperoleh dari hasil hidrolisis rumput laut menggunakan asam, dikonversi menjadi bioetanol melalui proses fermentasi (Hidayat, 2013). Hidrolisis meliputi proses pemecahan polisakarida di dalam biomassa lignoselulosa yaitu selulosa dan hemiselulosa menjadi monomer gula penyusunnya. Hidrolisis sempurna selulosa menghasilkan glukosa, sedangkan hemiselulosa menghasilkan beberapa monomer gula pentose (C_5) dan heksosa (C_6). Hidrolisis dapat dilakukan secara kimia (asam) atau enzimatis. Hidrolisa dengan katalis asam dapat menggunakan asam sulfat, hidroklorik, dan asam nitrat dalam konsentrasi yang lemah. Dari semua katalis ini, asam sulfat lemah (0,5 – 1,5 %, suhu di atas 160 °C) adalah yang paling banyak digunakan dalam dunia industri, karena dapat menghidrolisa sebagian besar gula dari hemiselulosa sebesar 75-90 % (Ramdja *et al.*, 2010).



Gambar 6. Proses Hidrolisis Glukosa

Proses hidrolisis selulosa menggunakan asam encer dilakukan pada suhu dan tekanan tinggi dalam waktu yang singkat, beberapa detik sampai beberapa menit, sehingga memungkinkan untuk dilakukan secara kontinu. Proses hidrolisis selulosa menggunakan asam pekat dilakukan pada suhu yang relatif rendah dan tekanan yang diperlukan untuk memompa bahan dari satu alat ke alat lain (Demirbas 2005). Waktu reaksi hidrolisis biasanya lebih lama dibanding waktu reaksi menggunakan asam encer. Selanjutnya digunakan asam sulfat pekat yang diikuti pengenceran menggunakan air untuk melarutkan dan menghidrolisis substrat menjadi gula (Hermiati *et al.*, 2010).

1.6 Pelarut Pada Proses Delignifikasi dan Hidrolisis

Pelarut merupakan salah satu faktor yang sangat menentukan dalam proses ekstraksi. Pemilihan pelarut didasarkan pada kemampuan dan kelarutannya dalam mengekstrak senyawa yang diinginkan (Guenther, 1987). Pelarut yang baik untuk digunakan dalam proses ekstraksi adalah pelarut yang mempunyai daya melarutkan yang tinggi terhadap senyawa yang diekstraksi. Daya melarutkan tersebut berhubungan dengan polaritas pelarut dan polaritas senyawa yang diekstraksi (Vogel, 1987). Beberapa sifat pelarut yang ideal antara lain memiliki selektifitas yang tinggi terhadap senyawa yang diekstraksi, memiliki perbedaan titik didih dan densitas yang cukup besar, bersifat inert, tidak beracun, memiliki viskositas yang kecil, tidak bersifat korosif, tidak mudah terbakar, tidak

bersifat reaktif terhadap senyawa yang diekstraksi, murah dan mudah didapat (Yasita dan Rachmawati, 2013).

1.6.1 Natrium Hidroksida (NaOH) Pada Proses Delignifikasi

Delignifikasi dilakukan dengan larutan NaOH, karena larutan ini dapat menyerang dan merusak struktur lignin, bagian kristalin dan amorf, memisahkan sebagian lignin dan hemiselulosa serta menyebabkan pengembangan struktur selulosa (Gunam *et al.*, 2010). Lignin dapat dihilangkan atau dikurangi salah satunya dengan perlakuan alkali menggunakan NaOH. Lignin dalam larutan NaOH akan membentuk garam fenolat yang larut dalam air. Apabila Garam fenolat tersebut terbentuk maka ikatan antara selulosa dengan lignin akan lepas sehingga diperoleh selulosa dalam keadaan bebas lignin.

Natrium hidroksida (NaOH) merupakan basa kuat yang menerima proton dari Na^+ . Basa ini mengandung unsur dari golongan alkali, yakni Natrium (Na^+). Ciri lain dari golongan alkali adalah reduktor kuat dan mampu mereduksi asam, mudah larut dalam air, merupakan penghantar arus listrik yang baik dan panas, urutan kereaktifannya meningkat seiring dengan bertambahnya berta atom. NaOH biasanya digunakan sebagai pelarut disebabkan kegunaan dan efektifitasnya sangat banyak antara lain untuk menetralkan asam. NaOH dihasilkan dari elektrolisis larutan NaCl dan merupakan basa kuat (Fauzan, 2001). NaOH sangat Reaktif dalam bereaksi dengan lautan asam, eksep yang melebihi keperluan netralisasi akan bereaksi dengan material fosfatida. Natrium hidroksida (NaOH) merupakan basa kuat yang menerima proton dari Na^+ . Basa ini mengandung unsur dari golongan alkali, yakni Natrium (Na^+). Ciri lain dari golongan alkali adalah reduktor kuat dan mampu mereduksi asam, mudah larut dalam air, merupakan penghantar arus listrik yang baik dan panas, urutan kereaktifannya meningkat seiring dengan bertambahnya berta atom (Linggih, 1988).

Larutan NaOH dapat meningkatkan pengembangan dan menurunkan derajat kristalinitas selulosa pada tingkat tertentu, sebab NaOH dapat memutuskan ikatan hidrogen terutama ikatan inter-molekul selulosa. Putusnya ikatan hidrogen terutama ikatan inter-molekul selulosa menyebabkan air yang diserap lebih banyak sehingga NRA meningkat. Nilai retensi air yang tinggi menunjukkan bahwa penyerapan air lebih banyak (Gunam *et al.*, 2011).

Natrium hidroksida (NaOH), juga dikenal sebagai soda kaustik atau sodium hidroksida, adalah sejenis basa logam kaustik. Natrium Hidroksida terbentuk dari oksida basa Natrium Oksida dilarutkan dalam air. Natrium hidroksida membentuk larutan alkalin yang kuat ketika dilarutkan ke dalam air. Fungsi umum penggunaan dalam proses pembuatan kertas NaOH ada pada proses pendegradasian lignin (Wiratmaja *et al.*, 2011).

1.6.2 Asam Sulfat (H₂SO₄) Pada Proses Hidrolisis

Asam sulfat (H₂SO₄) merupakan cairan atau larutan yang bersifat korosif, tidak berwarna, tidak berbau, sangat reaktif dan mampu melarutkan berbagai logam. Bahan kimia ini dapat larut dengan air, mempunyai titik lebur 10,31° C dan titik didih pada 336,85° C tergantung kepekatan serta pada temperatur 300° C atau lebih terdekomposisi menghasilkan sulfur trioksida (Putra *et al.*, 2011).

Menurut Gumilar *et al.* (2010), Asam sulfat memiliki daya ionisasi asam lebih kuat sehingga asam sulfat lebih mudah dan lebih banyak bereaksi dengan zat-zat di dalam kulit. Banyaknya asam sulfat yang berikatan dengan zat di dalam kulit akhirnya akan memudahkan terikatnya krom dengan kolagen kulit sehingga kulit dapat tersemak secara penuh (fulltan). Kelemahan penggunaan asam sulfat adalah dapat menyebabkan bagian luar kulit (nerf) menjadi kasar.

Menurut Oktavianus *et al.* (2013), Hidrolisis dalam suasana asam menghasilkan pemecahan ikatan glikosida dan berlangsung dalam tiga tahap. Tahap pertama proton yang berkelakuan sebagai katalisator asam berinteraksi

cepat dengan oksigen glikosida yang menghubungkan dua unit gula (I), yang akan membentuk asam konjugat (II). Langkah ini akan diikuti dengan pemecahan yang lambat dari ikatan C-O, dalam kebanyakan hal menghasilkan zat antara kation karbonium siklis (III). Protonasi dapat juga terjadi pada oksigen cincin (II'), menghasilkan pembukaan cincin dan kation karbonium non siklis (III'). Mekanisme reaksi total hidrolisis selulosa secara asam ditampilkan dibawah ini :

