

2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Alga Coklat (*Phaeophyceae*)

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, fertiliser dan bahan baku industri alginat (Chamidah *et al.*, 2013).

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

Tabel 1. Komposisi kimia rumput laut coklat

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

Sumber: Yusrizal (2004).

2.2 Turbinaria sp.

Klasifikasi ilmiah dari *Turbinaria* sp. adalah sebagai berikut

(Dawes, 1981; Tjitrosoepomo, 2001; 2005) :

Devisi	: Thallophyta
Class	: Phaeophyceae
Ordo	: Fucales
Famili	: Sargassaceae
Genus	: <i>Turbinaria</i>
Spesies	: <i>Turbinaria ornate</i> (Turner) J. Agardh



Gambar 1. *Turbinaria* sp.

Turbinaria sp. yang ditemukan di Indonesia ada 3 spesies, yaitu *T. ornata*, *T. decurrens* dan *T. conoides* (Atmadja *et al.*, 1996). Ciri-ciri umum dari *Turbinaria* sp. ini adalah pada umumnya warna thallus adalah coklat, tubuhnya seperti pohon atau semak, bentuk thallus utama umumnya silindris, bentuk daun seperti terompet, kecubung atau corong dengan pinggir bergerigi, mempunyai gelembung udara (*bladder*) yang terletak pada filoid. *Turbinaria* sp. sering membentuk suatu komunitas alga (Aslan, 1991; Tjitrosoepomo, 2005). *Turbinaria* sp. tersebar hampir di seluruh perairan tropis termasuk Indonesia, pada daerah karang dengan pasang surut rendah dan area subtidal (Aslan, 1991; Atmadja *et al.*, 1996).

Secara tradisional, *Turbinaria* sp. telah dikonsumsi sebagai sayuran yang nilai ekonomisnya masih sangat rendah. *Turbinaria* sp. biasanya dieksport ke Filipina untuk diolah menjadi beraneka produk seperti sup, salad dan obat

gondok. *Turbinaria sp.* mempunyai kandungan alginat dan iodine (Aslan, 1991; Tjitrosoepomo, 2005). Pemanfaatan alginat pada *Turbinaria sp.* dilakukan dengan cara pengekstrakan seperti halnya pada *Sargassum sp.*

2.3 Lignoselulosa

Lignoselulosa adalah komponen organik di alam yang melimpah dan terdiri dari tiga tipe polimer, yaitu selulosa, hemiselulosa, dan lignin. 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. Teknologi yang mengkonversi biomasa/lignoselulosa menjadi bioetanol merupakan teknologi yang mempunyai nilai ekonomi tinggi karena dapat memanfaatkan bahan limbah sebagai bahan baku (Anindyawati, 2009).

Bahan lignoselulosa merupakan biomassa yang berasal dari tanaman dengan komponen utama lignin, selulosa, dan hemiselulosa (Fujita dan Harada, 1991). Ketersediaannya yang cukup melimpah, terutama sebagai limbah pertanian, perkebunan, dan kehutanan, menjadikan bahan ini berpotensi sebagai salah satu sumber energi melalui proses konversi, baik proses fisika, kimia maupun biologis. Lignoselulosa mengandung tiga komponen penyusun utama, yaitu selulosa (30-50% berat), hemiselulosa (15-35% berat), dan lignin (13-30% berat) (Wiratmaja *et al.*, 2011).

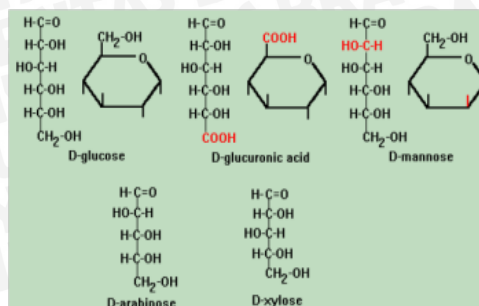
Senyawa lignoselulosa terdiri atas tiga komponen utama, yaitu selulosa, hemiselulosa, dan lignin yang merupakan bahan utama penyusun dinding sel tumbuhan. Konversi bahan lignoselulosa menjadi etanol pada dasarnya terdiri atas tiga tahap, yaitu perlakuan pendahuluan, sakarifikasi, dan fermentasi. Untuk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

2.3.1 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*, *mannosa*, 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.

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).

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 hanya 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 (Wiratmaja *et al.*, 2011). Struktur molekul hemiselulosa dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur Molekul Hemiselulosa

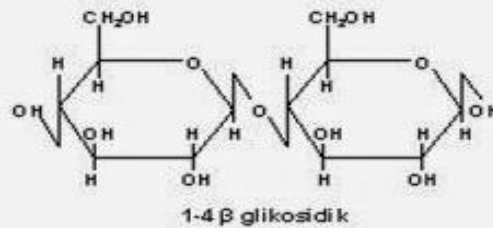
Sumber : Googleimage, 2015

2.3.2 Selulosa

Selulosa merupakan polimer linier glukosa dengan struktur rantai yang seragam. Unit-unit glukosa terikat dengan ikatan glikosidik $-\beta - (1 \rightarrow 4)$. 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 $-OH$ pada C_1 membutuhkan pemutaran unit glukosa berikutnya melalui sumbu C_1-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).

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. Mikrofibril selulosa terdiri dari 2 tipe, yaitu kristalin dan amorf (Anindyawati, 2009).

Selulosa merupakan substansi organik yang paling melimpah di alam. Selulosa tidak larut di dalam air dan tidak dapat dicerna oleh tubuh manusia. Selulosa mendominasi karbohidrat yang berasal dari tumbuh-tumbuhan hampir mencapai 50% karena selulosa merupakan bagian yang terpenting dari dinding sel tumbuh-tumbuhan. Selulosa ditemukan dalam tanaman yang dikenal sebagai mikrofibril dengan diameter 2 - 20 nm dan panjang 100 - 40000 nm (Wiratmaja *et al.*, 2011). Struktur molekul Selulosa dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur Molekul Selulosa

Sumber : Googleimage, 2015

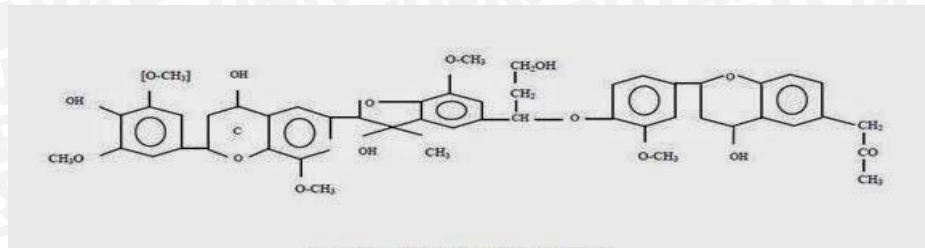
2.3.3 Lignin

Lignin atau zat kayu adalah salah satu zat komponen penyusun tumbuhan. Komposisi bahan penyusun ini berbeda-beda bergantung jenisnya. 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).

Lignin adalah bagian utama dari dinding sel tanaman yang merupakan polimer terbanyak setelah selulosa. Lignin yang 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 (Anindyawati, 2009).

Lignin merupakan polimer non karbohidrat yang bersifat tidak larut dalam air. Lignin merupakan senyawa turunan alkohol kompleks yang menyebabkan dinding sel tanaman menjadi keras. Lignin merupakan heteropolimer yang sebagian besar monomernya p-hidroksifenilpropana dan semua lignin mengandung koniferil alkohol. Lignin tidak larut dalam air dan

sebagian besar pelarut organik (Putra *et al.*, 2011). Struktur Molekul Lignin dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur Molekul Lignin

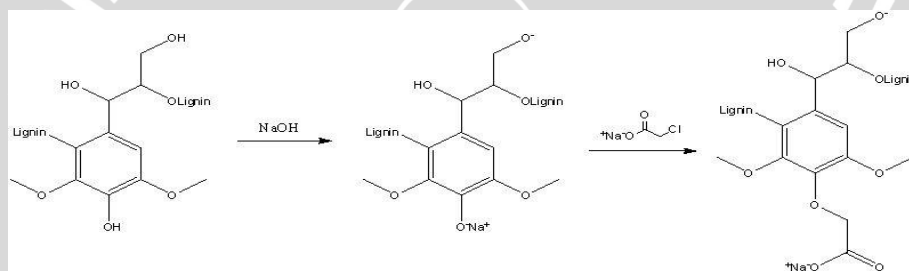
Sumber : Googleimage, 2015

2.4 Delignifikasi dengan Menggunakan NaOH

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* merupakan tahapan yang banyak memakan biaya dan berpengaruh besar terhadap biaya keseluruhan proses. *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).

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).

Menurut Ariestaningtyas (1991), selulosa dapat dikonversi menjadi produk-produk bernilai ekonomi, termasuk bioetanol melalui proses hidrolisis secara asam atau basa. Namun, lignin harus dihilangkan terlebih dahulu melalui proses delignifikasi. Adanya lignin dalam bahan berselulosa ini akan menghambat aktifitas enzim yang terdapat didalam ragi dalam proses pengkonversian gula sederhana menjadi etanol. Sehingga 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.



Gambar 5. Proses Pemutusan Ikatan Lignin dengan NaOH

Sumber : Googleimage, 2015

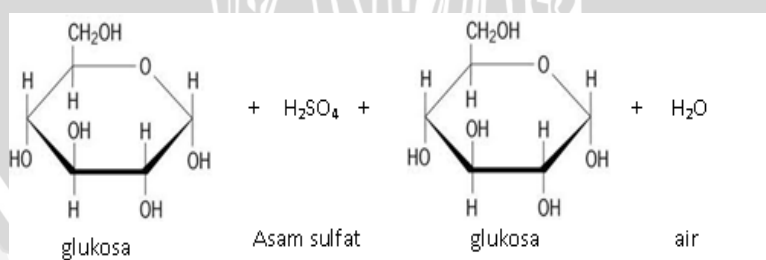
2.5 Hidrolisis dengan Menggunakan H_2SO_4

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 enzimatik. 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 $160^\circ C$) adalah yang paling banyak digunakan dalam

dunia industri, karena dapat menghidrolisa sebagian besar gula dari hemiselulosa sebesar 75-90% (Ramdja *et al.*, 2010).

Hidrolisis bisa diartikan sebagai reaksi yang berhubungan dengan air. Reaksi hidrolisis merupakan reaksi pemutusan ikatan sebuah molekul air. Contoh reaksi hidrolisis adalah reaksi inversi gula, pemutusan ikatan glikosidik pada polisakrida dan pemecahan protein menjadi asam amino penyusunnya. Monosakarida saling berikatan dengan ikatan glikosidik membentuk polisakarida. Polisakarida ini dapat dipecah melalui proses hidrolisis. Hidrolisis dapat dilakukan dengan dua cara yaitu kimia dan enzimatik (Ashariyani, 2009).

Hidrolisis dilakukan untuk mengkonversi polisakarida menjadi gula sederhana. Hidrolisis yang dilakukan pada rumput laut jenis *C. racemosa* merupakan hidrolisis asam, yaitu hidrolisis secara kimiawi yang menggunakan katalis berupa asam, karena bahan asam lebih mudah didapat dan biaya lebih murah. Asam sulfat (H_2SO_4) dan asam klorida (HCl) merupakan asam yang paling sering digunakan dalam proses hidrolisis, namun penggunaan asam sulfat lebih umum dan lebih menguntungkan daripada penggunaan asam klorida karena pembentukan gula pereduksinya yang lebih tinggi pada konsentrasi dan waktu yang sama (Hidayat, 2013).



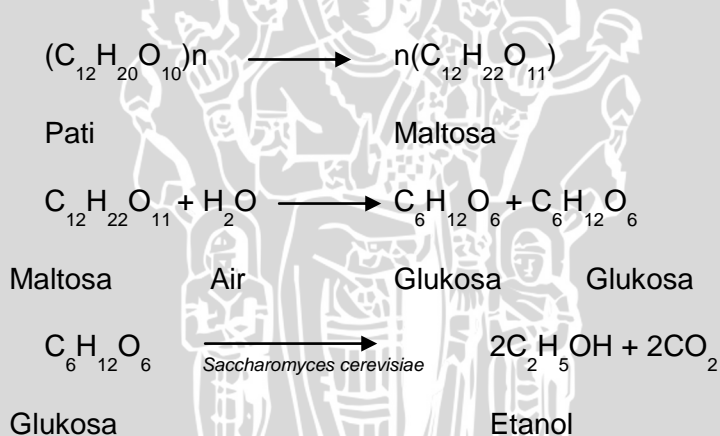
Gambar 6. Proses Hidrolisis Glukosa

Sumber : Googleimage, 2015

2.6 Fermentasi

Fermentasi dimaksudkan untuk mengubah gula pereduksi menjadi etanol. Pada awal proses terjadi penguraian glukosa yang ditandai dengan menurunnya kadar gula pereduksi sehingga besarnya total gula pereduksi yang hilang menjadi indikator besarnya kadar etanol yang diperoleh. Dalam tahap ini akan ditentukan waktu optimal (1-4 hari) untuk menghasilkan kadar etanol kasar tertinggi (Sari *et al.*, 2013).

Menurut Ramdja (2010), fermentasi adalah proses produksi energi di dalam sel dalam keadaan anaerobik (tanpa oksigen). Fermentasi alkohol adalah proses penguraian karbohidrat menjadi etanol dan CO₂ yang dihasilkan oleh aktifitas suatu jenis mikroba yang disebut kamir dalam keadaan anaerob. Reaksi yang terjadi di fermentor adalah :



Gambar 7. Proses Fermentasi

2.7 Bioetanol

Kebutuhan dan konsumsi energi terus meningkat dari tahun ke tahun, sementara sumber daya alam yang dapat menghasilkan energi makin terkuras karena sebagian besar sumber energi saat ini berasal dari sumber daya alam yang tidak terbarukan, seperti minyak, gas, dan batu bara. Bioetanol mempunyai karakteristik yang lebih baik dibandingkan dengan bensin karena dapat

meningkatkan efisiensi pembakaran dan mengurangi emisi gas rumah kaca. Bahan lignoselulosa tersedia cukup melimpah dan tidak digunakan sebagai bahan pangan sehingga penggunaannya sebagai sumber energi tidak mengganggu pasokan bahan pangan. Di samping itu, etanol juga merupakan bahan kimia yang banyak fungsinya dalam kehidupan sehari-hari (Hermiati *et al.*, 2010).

Bioetanol berasal dari dua kata yaitu "bio" dan "etanol" yang berarti sejenis alkohol yang merupakan bahan kimia yang terbuat dari bahan baku tanaman yang mengandung pati, misalnya ubi kayu, ubi jalar, jagung dan sagu. Etanol merupakan senyawa alkohol yang mempunyai dua atom karbon (C_2H_5OH). Rumus kimia umumnya adalah $C_nH_{2n}+iOH$. Karena merupakan senyawa alkohol, etanol memiliki beberapa sifat yaitu larutan yang tidak berwarna (jernih), berfase cair pada temperatur kamar, mudah menguap, serta mudah terbakar (Wiratmaja *et al.*, 2011).

2.8 Pelarut

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 Rachamawati, 2013).

2.8.1 Natrium Hidroksida(NaOH)

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, ekse yang melebihi keperluan netralisasi akan bereaksi dengan material fospatida. 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).

2.8.2 Asam Sulfat (H₂SO₄)

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 tersamak secara penuh (*fulltan*). Kelemahan penggunaan asam sulfat adalah dapat menyebabkan bagian luar kulit (*nerf*) menjadi kasar.

