



## KINETIKA EKSTRAKSI HIDROTERMAL SENYAWA FENOLIK GRACILARIA SP

Dwi Setyorini<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Program Studi Teknik Kimia Mineral Politeknik ATI Makassar

Jl. Sunu No. 220, Kota Makassar, 90211

\*dwi@atim.ac.id

Masuk Tanggal :20 Januari, revisi tanggal:28 Februari, diterima untuk diterbitkan tanggal : 8 Juni 2022

### Abstrak

Senyawa fenolik merupakan salah satu komponen fitokimia yang terkandung dalam tumbuhan termasuk alga *Gracilaria sp.* Senyawa fenolik dikenal sebagai antioksidan yang mengandung agen bioaktif penting yang bermanfaat bagi kesehatan manusia seperti mencegah maupun menyembuhkan berbagai penyakit. Salah satu cara untuk mengambil senyawa fenolik yaitu melalui proses ekstraksi dengan menggunakan air subkritis sebagai pelarut karena ramah lingkungan, food grade dan biayanya relative murah. Untuk mengetahui kondisi operasi yang optimal, diperlukan perhitungan kinetika ekstraksi menggunakan persamaan Lagergren untuk mengetahui jumlah faktor minimal yang mempengaruhi hasil ekstraksi senyawa fenolik pada *Gracilaria Sp.* Ekstraksi dilakukan pada 3 variabel suhu yang berbeda yaitu 140°C, 160°C dan 180°C pada tekanan 3 MPa. Kadar senyawa fenolik ekuivalen dengan asam galat. Model kinetika ekstraksi yang sesuai yaitu orde 1, hal ini menunjukkan bahwa proses ekstraksi di pengaruhi oleh 1 variabel.

**Kata Kunci:** Ekstraksi, *Gracilaria Sp.*, Persamaan Lagergren

### Abstract

*Phenolic compounds are one of the phytochemical components contained in plants, including the algae Gracilaria sp. Phenolic compounds are known as antioxidants which contain important bioactive agents that are beneficial for human health such as preventing or curing various diseases. One way to extract phenolic compounds is through an extraction process using subcritical water as a solvent because it is environmentally friendly, food grade and relatively inexpensive. To determine the optimal operating conditions, it is necessary to calculate the extraction kinetics using the Lagergren equation to determine the minimum number of factors that affect the extraction yield of phenolic compounds in Gracilaria Sp. Extraction was carried out at 3 different temperature variables, namely 120, 140 and 160°C at a pressure of 5 MPa. The content of phenolic compounds is equivalent to gallic acid. The appropriate extraction kinetics model is order 2, this shows that the extraction process is influenced by more than 1 variable.*

**Keywords:** Extraction, *Gracilaria Sp.*, Lagergren Equation

## 1. PENDAHULUAN

Dua pertiga wilayah Indonesia berupa laut dengan tingkat pencemaran laut yang relatif kecil dibandingkan dengan lautan yang terdapat di negara lain serta kaya akan hasil buminya, terutama dengan keanekaragaman flora (tumbuhan) dan fauna (hewan). Dimana salah satu sumber daya laut yang melimpah dan tersebar luas di perairan Indonesia adalah rumput laut yang memiliki nilai ekonomi tinggi [5]. Selain kandungan karotenoidnya yang tinggi yaitu mencapai 1776 microgram per 100 gram berat kering, alga *Gracilaria sp* juga mengandung

senyawa fitokimia lain yang bermanfaat. Senyawa fitokimia yang terkandung pada alga mempunyai manfaat untuk kesehatan karena senyawa kimia didalamnya memiliki aktivitas biologis atau zat bioaktif [4].

Salah satu jenis senyawa fitokimia yang terdapat pada alga *Gracilaria sp* mampu menangkal radikal bebas dan menjaga Kesehatan manusia yang berupa senyawa fenolik. Senyawa fenolik memiliki struktur kimia umum yang terdiri dari cincin aromatik dengan satu atau lebih substituen hidroksil yang dapat dibagi menjadi beberapa kelas, dan kelompok utama senyawa fenolik

meliputi flavonoid, asam fenolik, tanin, stilben, dan lignan [6,12]. Secara umum, polifenol merupakan Senyawa fenolik alami yang membentuk senyawa eter, ester, atau glikosida, seperti, tokoferol, flavonoid, tanin, lignin serta asam organik polifungsional.

## 2. PROSEDUR PERCOBAAN

Prosedur penelitian ini terdiri 3 tahap antara persiapan, ekstraksi, serta analisa. Pada tahap awal, *gracilaria* sp dicuci bersih terlebih dahulu. Selanjutnya mengeringkan alga pada suhu 60°C dengan menggunakan oven. Untuk memperbesar luas permukaan, alga kering dihaluskan dengan menggunakan blender. Alga selanjutnya masuk ke dalam proses ekstraksi . dimana variabel suhunya yaitu 140°C, 160°C dan 180°C serta tekanan 3 MPa. *Solvent* yang digunakan dalam proses ekstraksi yaitu air subkritis dengan laju alir 1ml/menit. Proses ekstraksi berlangsung selama 90 menit dengan pengambilan sampel setiap 30 menit untuk dianalisa kandungan senyawa fenoliknya

### 2.1 Analisa kandungan total phenolic compound

Kandungan total phenolic compound dalam ekstrak dapat ditentukan dengan cara sebagai berikut: Mula-mula menambahkan aquades sebanyak 2ml ke dalam ekstrak sebanyak 1 mL. Selanjutnya menambahkan 1 mL reagen Folin Ciocalteu ke dalam larutan tersebut sambil dilakukan pengadukan. Kemudian larutan didiamkan selama 5 menit. Selanjutnya menambahkan larutan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 7% sebanyak 1 ml. Larutan campuran tersebut kemudian diinkubasi selama 30 menit. Proses inkubasi dilakukan pada suhu kamar dan ruangan gelap untuk menghindari larutan teroksidasi. Lalu mengukur absorbansi sampel pada panjang gelombang 750 nm. Absorbansi yang terbaca merupakan nilai x yang selanjutnya dimasukkan ke dalam persamaan garis. Persamaan garis diperoleh dari pembuatan kurva standar asam galat pada konsentrasi 0-200 mg/L. Asam galat dipilih sebagai larutan standar karena merupakan senyawa fenolik turunan asam hidroksibenzoat yang sederhana dan bersifat stabil [10]. Dengan demikian diperoleh kandungan total fenol (nilai y) sampel yang dinyatakan sebagai mg ekuivalen asam galat/g sampel ekstrak [2].

### 2.2 Kinetika ekstraksi

Untuk mengetahui kondisi operasi yang optimal dalam proses ekstraksi *gracilaria* sp, maka diperlukan perhitungan kinetika ekstraksi dengan menggunakan persamaan lageregren. Sehingga dapat diketahui jumlah variabel minimum yang akan mempengaruhi proses berjalannya ekstraksi.

Persamaan kinetika orde satu menurut Lagergre[1], dapat ditulis dalam bentuk differensial sebagai berikut

$$\frac{dC_t}{dt} = k_1 (C_s - C_t) \quad (1)$$

Dimana t (min) adalah waktu ekstraksi, sedangkan k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>) adalah konstanta laju ekstraksi untuk orde satu.

Selanjutnya persamaan (1) diintegrasikan dengan menggunakan kondisi batas C<sub>t</sub> = 1 pada t = 0 dan C<sub>t</sub> = C<sub>1</sub> pada t = t;

$$\ln \left( \frac{C_s}{C_s - C_t} \right) = k_1 t \quad (2)$$

Persamaan (2) yang telah diperoleh, dapat diubah menjadi bentuk linier sebagai berikut :

$$\log (C_s - C_t) = \log(C_s) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

Selanjutnya (membuat plot antara log (C<sub>s</sub> - C<sub>t</sub>) dengan t untuk mendapatkan nilai slope dan intercept yang nantinya dapat digunakan untuk menentukan nilai konstanta laju reaksi untuk orde satu (k<sub>1</sub>) dan nilai kapasitas ekstraksi (C<sub>s</sub>).

Sedangkan persamaan kinetika orde dua untuk laju ekstraksi dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\frac{dC_t}{dt} = k_2 (C_s - C_t)^2 \quad (4)$$

Dimana k<sub>2</sub> (L.g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) adalah konstanta laju ekstraksi untuk orde dua . Dengan melakukan pengelompokan variable pada persamaan (4) didapatkan :

$$\frac{dC_t}{(C_s - C_t)^2} = k_2 dt \quad (5)$$

Selanjutnya persamaan (8) dapat diperoleh dengan cara mengintegrasikan persamaan (5) menggunakan kondisi batas C<sub>t</sub> = 0 pada t = 0 dan C<sub>t</sub> = C<sub>t</sub> pada t = t dan dengan malakukan penataan ulang sebagai berikut:

$$\frac{1}{(C_s - C_t)} - \frac{1}{C_s} = k_2 dt \quad (6)$$

$$C_t = C_s - \frac{C_s}{1 + C_s k_2 t} \quad (7)$$

$$C_t = \frac{C_s^2 k_2 t}{1 + C_s k_2 t} \quad (8)$$

Persamaan (8) merupakan hukum laju ekstraksi terintegrasi untuk orde dua dan dapat diubah lagi menjadi bentuk liner sebagai berikut :

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{k_2 C_s^2} + \frac{t}{C_s} \quad (9)$$

Laju ekstraksi (C<sub>t</sub>/t) dapat diperoleh dari persamaan (10) sebagai berikut :

$$\frac{C_t}{t} = \frac{1}{\left( \frac{1}{k_2 C_s^2} \right) + \left( \frac{t}{C_s} \right)} \quad (10)$$

Dan laju awal ekstraksi h , dengan Ct = t ketika t mendekati 0 , dapat didefinisikan sebagai :

$$h = k_2 C_s^2 \quad (11)$$

persamaan (8) dapat diubah lagi sehingga akhirnya didapatkan :

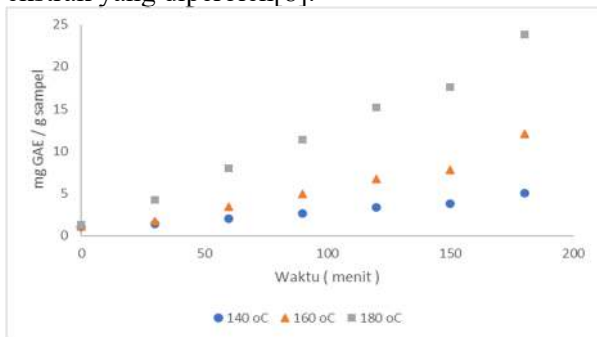
$$\frac{t}{C_t} = \frac{t}{C_s} + \frac{1}{h} \quad (12)$$

Laju awal ekstraksi h, kapasitas ekstraksi C<sub>s</sub> dan konstanta laju ekstraksi untuk orde dua (k<sub>2</sub>) dapat

ditentukan secara eksperimental dari slope dan intercept dengan cara membuat plot antara  $(t/C_t)$  dengan  $t$

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Kandungan senyawa fenolik total pada gracilaria sp dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis setelah dicampurkan dengan reagen Folin-Ciocalteu. Reaksi antara senyawa fenolik dengan reagen Folin-Ciocalteu akan membentuk senyawa berwarna biru dengan intensitas warna sesuai dengan kandungan senyawa fenolik yang ada. Kandungan senyawa fenolik pada ekstrak bergantung dengan polaritas pelarut yang digunakan ketika ekstraksi. Senyawa fenolik memiliki kelarutan tinggi dalam pelarut polar sehingga menghasilkan konsentrasi tinggi pada ekstrak yang diperoleh [8].



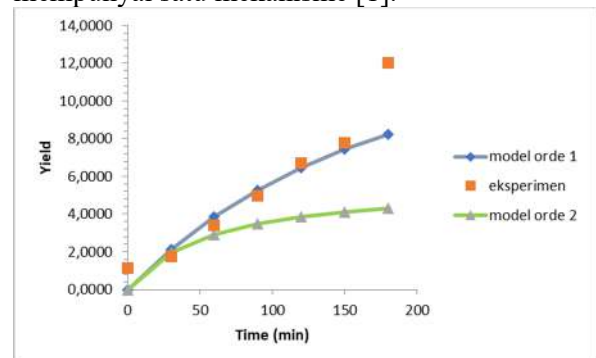
**Gambar 1.** Pengaruh suhu terhadap ekstrak senyawa fenolik pada Gracilaria Sp

Berdasarkan Gambar 1, dapat diketahui bahwa perubahan suhu mempengaruhi hasil ekstrak senyawa fenolik pada alga Gracilaria sp. Kenaikan suhu menyebabkan peningkatan solubilitas ekstrak, peningkatan solubilitas ini menyebabkan penurunan polaritas dari air sehingga mendekati polaritas pelarut organik seperti etanol dan methanol [9]. Selain itu, peningkatan suhu menyebabkan viskositas zat terlarut, tegangan permukaan dan konstanta dielektrik menurun, sehingga kandungan senyawa fenolik dalam ekstrak meningkat [7]. Untuk menghindari rusaknya kandungan ekstrak yang diinginkan, maka suhu ekstraksi senyawa fenolik harus dibawah suhu degradasinya.

Waktu ekstraksi juga mempengaruhi hasil ekstrak. Dimana, Semakin lama waktu ekstraksi, maka yield yang diperoleh juga akan semakin besar. Namun, seiring dengan berjalannya waktu, semakin lama waktu ekstraksi, peningkatan yield yang terjadi semakin kecil. Oleh karena itu, perlu diperhitungkan efisiensi yang diperoleh antara lama waktu ekstraksi dengan jumlah ekstrak yang didapatkan.

Gambar 2 menunjukkan bahwa model kinetika ekstraksi pada proses ekstraksi senyawa fenolik

pada alga Gracilaria Sp dengan menggunakan air subkritis, hasilnya mendekati model orde 1 dimana nilai  $R^2$  dari setiap parameter nilainya mendekati satu. Hal ini merepresentasikan secara baik proses ekstraksi senyawa fenolik hanya mempunyai satu mekanisme [1].



**Gambar 2.** Kinetika ekstraksi senyawa fenolik gracilaria sp pada suhu 160°C dan tekanan 3 MPa

Kinetika ekstraksi gracilaria sp orde 1 menunjukkan bahwa tekanan tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap yield senyawa fenolik yang dihasilkan. Hal ini merupakan akibat dari polaritas air yang tidak dipengaruhi oleh tekanan. Misalkan pada suhu 100°C, peningkatan tekanan dari 10 MPa menjadi 20 MPa hanya meningkatkan konstanta dielektrik dari 55,9 menjadi 56,2 [11].

**Tabel 1.** Konstanta laju model kinetika ekstraksi Gracilaria Sp orde 1 dan orde 2 pada tekanan 3 MPa

Suhu (°C)	Model kinetika			
	orde 1		orde2	
140	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,008	$k_2(\text{mL/g.min})$	0,003
	$C_s(\text{mg/ml})$	4,502	$C_s(\text{mg/ml})$	5,650
	$R^2$	0,964	$R^2$	0,702
160	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,006	$k_2(\text{mL/g.min})$	0,003
	$C_s(\text{mg/ml})$	11,976	$C_s(\text{mg/ml})$	5,602
	$R^2$	0,969	$R^2$	0,321
180	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,009	$k_2(\text{mL/g.min})$	0,000
	$C_s(\text{mg/ml})$	24,774	$C_s(\text{mg/ml})$	26,261
	$R^2$	0,976	$R^2$	0,453

Berdasarkan tabel 1 dapat diketahui bahwa konstanta laju reaksi meningkat seiring dengan peningkatan suhu yang digunakan. Hal ini menunjukkan adanya keterkaitan antara suhu dengan konstanta laju reaksi, dimana meningkatnya suhu akan meningkatkan pergerakan molekul. Sehingga proses ekstraksi berjalan lebih cepat.

### 4. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang sudah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa kadar senyawa fenolik

dalam ekstrak meningkat seiring dengan peningkatan suhu yang digunakan. Sedangkan kinetika ekstraksi senyawa fenolik *Gracilaria Sp* adalah orde 1, dimana nilai  $R^2$  mendekati 1. Hal ini menunjukkan terdapat 1 variabel yang berpengaruh dalam proses ekstraksi.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Covelo, E.F., Andrade, M.L., dan Vega, F.A. "Heavy Metal Adsorption by Humic Umbrisols: Selectivity Sequences and Competitive Sorption Kinetics", *Journal of Colloid Interface Science*, (2004) Vol. 280, No. 1, 1–8.
- [2] F.Y Djapiala., L.A., Montolalu., F. Mentang. Kandungan Total fenol Dalam Rumput Laut *Caulerpa racemosa* Yang Berpotensi Sebagai Antioksidan. *Media teknologi hasil perikanan*. [Vol 1, No 2 \(2013\)](#)
- [3] Lagergren, Ho, and Yuh-Shan., 2004, Citation Review Of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions. *Scientometrics*, Vol. 59, p. 171–177
- [4] Lantah, P. L. Montololu L. A. D. Y, dan Reo R. A. Kandungan Fitokimia Dan Aktivitas Antioksidan Ekstrak Metanol Rumput Laut *Kappaphycus Alvarezii*. *Jurnal Media Teknologi Hasil Perikanan*. 2017. Vol. 5. No. 3.
- [5] M. Fikri, S. Rejeki, and L. L. Widowati, "Produksi dan Kualitas Rumput Laut (*Eucheuma cottonii*) Dengan Kedalaman Berbeda Di Perairan Bulu Kabupaten Jepara," *Journal of Aquaculture Management and Technology*, vol. 4, no. 2, pp. 67-74, Apr. 2015.
- [6] M.H. Alu'datt, T. Rababah, M.N. Alhamad, M.A. Al-Mahasneh, A. Almajwal, S. Gammoh, K. Ereifej, A. Johargy, I. Alli, *Food Chem.* 218 (2017) 99–106.
- [7] Min-Jung K., Chan-ick C., Sang-woo C. and Myung-soo C., 2011, Subcritical Water Extraction of Flavonol Quercetin from Onion Skin, *Journal of Food Engineering*, p. 327-333.
- [8] Mohsen SM, Ammar ASM. Total phenolic contents and antioxidant activity of corn tassel extracts. *Food Chem.* 2009 Feb; 112(3):595–8
- [9] Rangriwong, et. al. *Subcritical Water Extraction of Polyphenolic Compounds from Terminalia chebula Fruits*. Thailand. Chiang Mai J. Sci. (2007). 35(1):103-108.
- [10] Sari AK, Ayuhecaria N. Penetapan Kadar Fenolik Total dan Flavonoid Total Ekstrak Beras Hitam (*Oryza Sativa L*) Dari Kalimantan Selatan. *J Ilm Ibnu Sina*. 2017; 2(2):327–35.
- [11] Wahyudiono, Machmudah, S. & Goto, M., Utilization of Sub and Supercritical Water Reactions in Resource Recovery of Biomass Wastes, *Engineering Journal*, 17(1), pp. 1-9, 2013.
- [12] X. Cong-Cong, W. Bing, P. Yi-Qiong, T. Jian-Sheng, Z. Tong, *Chin. J. Nat. Med.* 15 (2017) 0721–0731