

KINETIKA EKSTRAKSI KARAGINAN *EUCHEUMA COTTONII* MENGUNAKAN AIR SUBKRITIS SEBAGAI PELARUT

Dwi Setyorini¹

¹ Politeknik ATI Makassar

dwi@atim.ac.id¹

ABSTRAK

Komposisi terbesar dari alga *Eucheuma cottonii* adalah karagenan. Karagenan merupakan salah satu ekstraksi kelompok polisakarida dari rumput laut yang dapat digunakan untuk industri makanan, kosmetik dan farmasi sebagai bahan pembuat gel, pengental atau penstabil. *Solvent* yang digunakan untuk ekstraksi adalah air subkritis karena ramah lingkungan, mudah didapatkan dan harganya relatif murah. Untuk mengetahui proses ekstraksi berjalan optimal, maka dibutuhkan perhitungan mengenai kinetika ekstraksi. Perhitungan kinetika ekstraksi dilakukan dengan menggunakan orde 1 dan orde 2 berdasarkan persamaan Lagergren. Ekstraksi dengan menggunakan air subkritis menggunakan variasi suhu yaitu 120°C, 140°C dan 160°C serta tekanan 3 MPa. Ekstraksi dilakukan selama 3 jam dengan pengambilan sampel setiap 30 menit. Untuk menentukan jenis karagenan dilakukan pengujian menggunakan FTIR. Berdasarkan hasil pengujian FTIR, didapatkan bahwa *Eucheuma cottonii* mengandung kappa-karagenan. Model kinetika ekstraksi yang sesuai yaitu orde 2 yang menunjukkan bahwa proses ekstraksi dipengaruhi lebih dari 1 variabel.

Kata kunci: *Eucheuma cottonii*, orde 2, karagenan.

ABSTRACT

The largest composition of the algae *Eucheuma cottonii* is carrageenan. Carrageenan is one of the polysaccharide groups extracted from seaweed that can be used for the food, cosmetic and pharmaceutical industries as a gelling, thickener or stabilizer. The solvent used for extraction is subcritical water because it is environmentally friendly, easy to obtain and the price is relatively cheap. To find out the extraction process runs optimally, it is necessary to calculate the extraction kinetics. Calculation of extraction kinetics is carried out using the first order and second order based on the Lagergren equation. Extraction using subcritical water uses temperature variations of 120°C, 140°C and 160°C and pressures of 3 MPa. Extraction was carried out for 3 hours with sampling every 30 minutes. To determine the type of carrageenan tested using FTIR. Based on the results of the FTIR test, it was found that *Eucheuma cottonii* contains kappa-carrageenan. The appropriate extraction kinetics model is 2nd order which shows that the extraction process is influenced by more than 1 variable

Keywords: *Eucheuma cottonii*, 2nd order, carrageenan.

PENDAHULUAN

Salah satu sumber daya laut yang melimpah dan tersebar luas di perairan Indonesia adalah rumput laut yang memiliki nilai ekonomi tinggi [4]. Rumput laut memiliki berbagai manfaat seperti antioksidan, anti peradangan, anti diabetes, dan anti kanker [14]. Karagenan merupakan senyawa hidrokoloid yang diekstraksi dari rumput laut merah jenis *eucheuma cottonii*. Dalam industri makanan karagenan dimanfaatkan sebagai pengemulsi dan pengatur tekstur pada saos, pudding maupun keju [3].

Karagenan dapat diekstraksi dengan menggunakan maserasi dengan menggunakan KOH, reagen alkalin, KOH dan Ca(OH)₂ [11,12]. Selain menggunakan bahan organik, air subkritis merupakan salah satu alternatif pelarut yang ramah lingkungan dan aman untuk konsumsi [5]. Air subkritis memiliki sifat yang hampir sama dengan pelarut aseton dan methanol yang dapat digunakan untuk mengekstrak senyawa non-polar, seperti senyawa fitokimia dimana salah satunya merupakan

karaginan.

METODE PENELITIAN

Prosedur kerja dalam penelitian ini meliputi 4 tahap yaitu persiapan, ekstraksi, pembentukan karagenan dan analisa. Pada tahap awal, *eucheuma cottonii* mula – mula dicuci bersih, kemudian dikeringkan dengan menggunakan oven pada suhu 60°C lalu digiling untuk memperbesar luas permukaan. Alga yang sudah cukup halus diekstraksi dengan menggunakan air subkritis pada suhu 120°C, 140°C dan 160°C serta tekanan 3 MPa. Ekstrak yang didapatkan selanjutnya ditambahkan etanol 90% sebanyak dua kali jumlah filtrat sambil diaduk hingga terbentuk serat karagenan (hidrokoloid). Campuran didiamkan selama 30 menit lalu dipanaskan didalam oven dengan suhu 60°C hingga dihasilkan lembaran karagenan kering. Massa selanjutnya ditimbang dan dihitung yield-nya. Untuk mengidentifikasi gugus fungsional karagenan serta dilakukan analisa identifikasi dengan menggunakan FTIR (Fourrier Transfer Infra Red) dan persamaan lagegren untuk mengetahui kinetika ekstraksi. Persamaan kinetika orde satu menurut Lagergren[9], dapat ditulis dalam bentuk differensial sebagai berikut

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

Dimana k_1 (min^{-1}) adalah konstanta laju ekstraksi untuk orde satu dan t (min) adalah waktu ekstraksi. Selanjutnya persamaan (1) diintegrasikan dengan menggunakan kondisi batas $C_t = 0$ pada $t = 0$ dan $C_t = C_1$ pada $t = t$;

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

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

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

kemudian (dibuat plot antara $\log (C_s - C_t)$ dengan t untuk mendapatkan *slope* dan *intercept* yang nantinya dapat digunakan untuk menentukan nilai konstanta laju reaksi untuk orde satu (k_1) dan nilai kapasitas ekstraksi (C_s). Sedangkan , Persamaan kinetika orde dua untuk laju ekstraksi menurut (Ho et al, 2005) dapat dituliskan sebagai berikut :

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

Dimana k_2 ($\text{L.g}^{-1} \text{min}^{-1}$) 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 $C_t = 0$ pada $t = 0$ dan $C_t = C_t$ 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) adalah hukum laju ekstraksi terintegrasi untu 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 ($\frac{C_t}{t}$) 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 $C_t = t$ ketika t mendekati 0 , dapat didefinisikan sebagai :

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

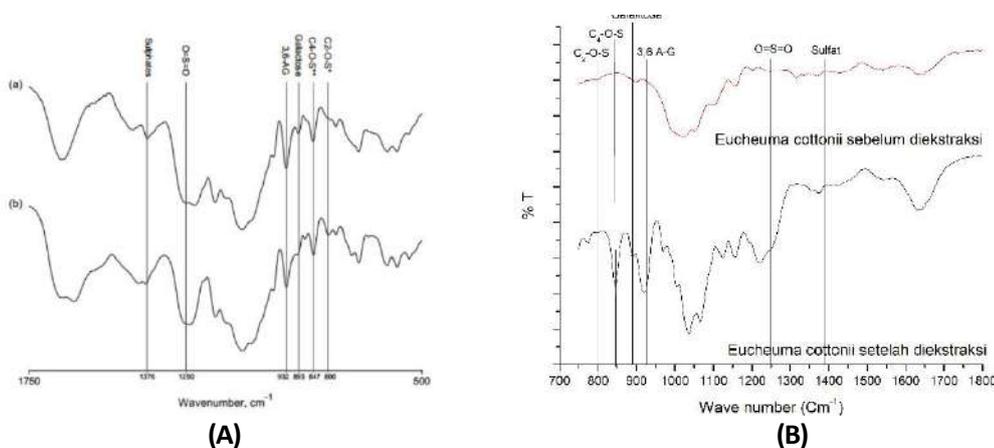
persamaan (8) dapat diubah lagi sehingga akhirnya didapatkan :

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

Laju awal ekstraksi h, kapasitas ekstraksi C_s dan konstanta laju ekstraksi untuk orde dua (k_2) dapat ditentukan secara eksperimental dari slope dan intercept dengan cara membuat plot antara ($\frac{t}{C_t}$) dengan t.

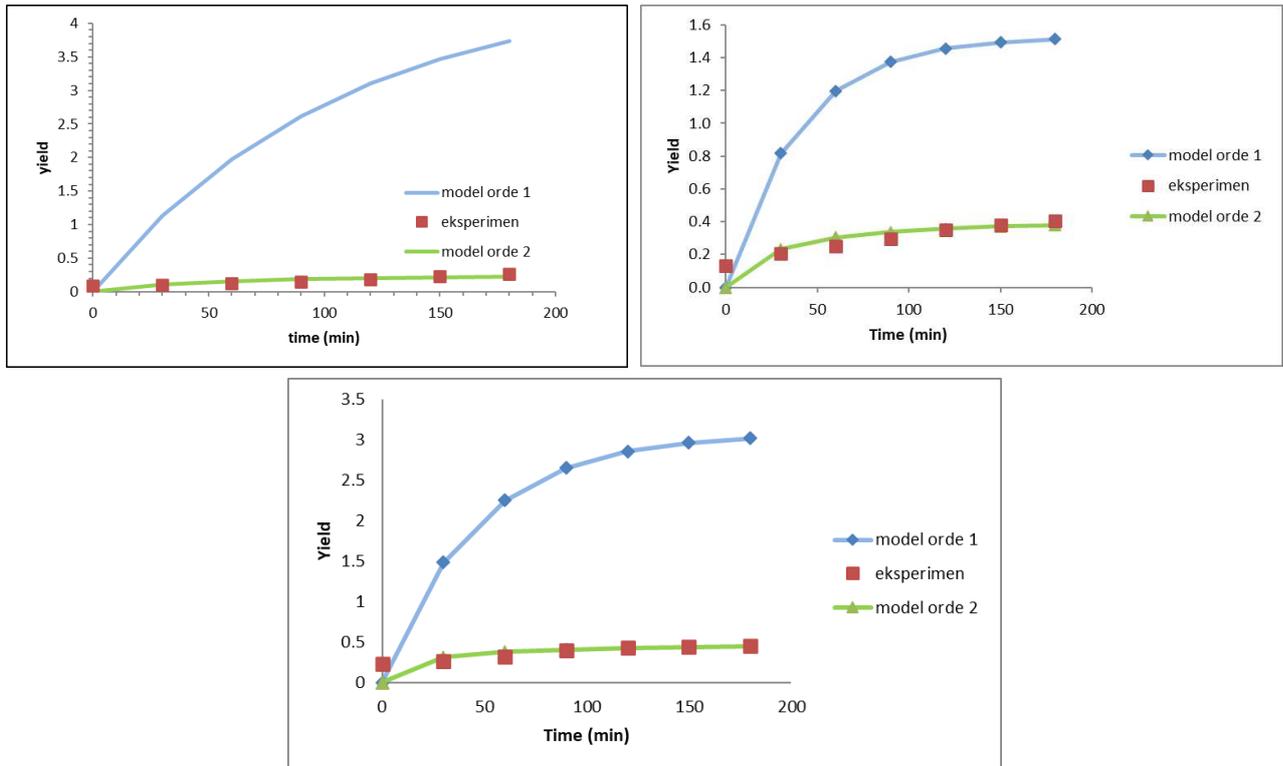
HASIL DAN PEMBAHASAN

Fourier transform infrared (FT-IR), adalah instrumen untuk mengetahui vibrasi molekul pada suatu sampel yang dapat digunakan untuk memprediksi struktur senyawa kimia [15]. Gambar 1 (A) menunjukkan FTIR standar dari Tuvekene et.al[13].



Gambar 1. Gambar FTIR standar (A) dan gambar FTIR *Eucheuma cottonii* (B) setelah melewati proses ekstraksi

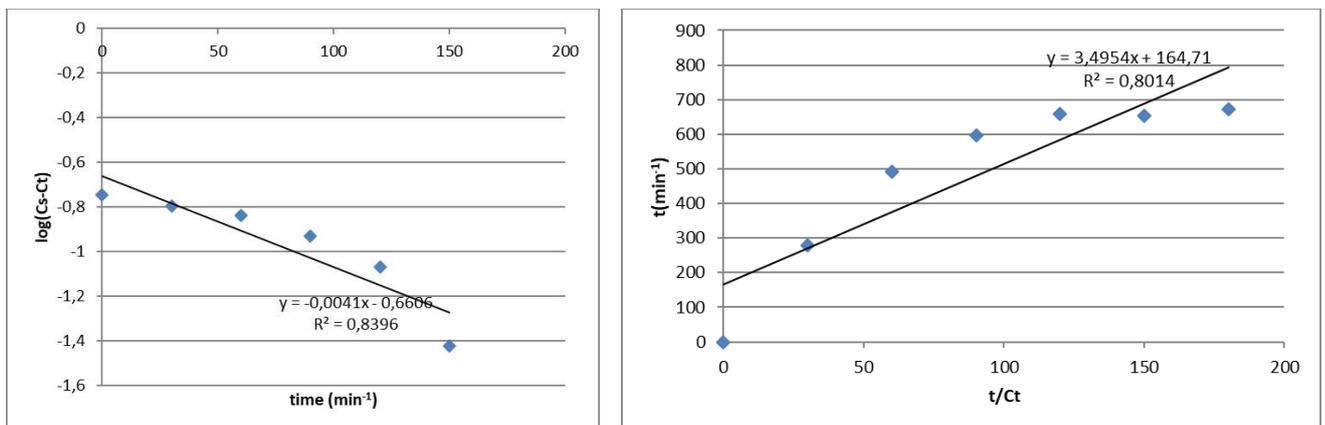
Dari spektrum produk karagenan yang telah didapatkan dari ekstraksi, diketahui bahwa dari uji identifikasi menggunakan FTIR, produk karagenan telah memenuhi spesifikasi karagenan standar karena gugus-gugus fungsi yang terdapat pada spektrum sampel yang dihasilkan identik dengan spektrum standar jenis karagenan. Dalam spektrum FTIR dari senyawa karagenan yang terdapat pada gambar diatas terlihat adanya ester sulfat pada range 1210-1260 cm^{-1} , ikatan glikosida pada range 1010-1080 cm^{-1} , 3,6-anhidro-D-galaktosa pada range 928-933 cm^{-1} , dan D-galaktosa-4-sulfat pada range 840-850 cm^{-1} . Dapat dilihat bahwa standar karagenan dan partikel memiliki gugus fungsi yang sama. Hasil spektrum yang diperoleh menunjukkan bahwa jenis karagenan yang terkandung dalam *eucheuma cottonii* merupakan kappa- karagenan[1].



Gambar 2. Kinetika Ekstraksi *Eucheuma Cottonii* pada tekanan 3 Mpa dan Suhu 120°C ,140°C dan 160°C

Berdasarkan gambar 2, 3 dan 4 dapat diketahui bahwa suhu dan tekanan mempengaruhi yield dari ekstrak karaginan. Peningkatan suhu akan mengakibatkan menurunnya viskositas zat terlarut, tegangan permukaan serta konstanta dielektrik sehingga jumlah yield yang dihasilkan meningkat [10]. Suhu yang digunakan harus dibawah suhu degradasinya, supaya kandungan yang diinginkan tidak rusak. Suhu degradasi *Eucheuma cottonii* yaitu 211oC [6]. Waktu ekstraksi juga merupakan salah satu faktor yang perlu diperhatikan. Secara umum dengan semakin lama waktu ekstraksi, maka *yield* yang diperoleh juga akan semakin besar. Akan tetapi dengan semakin lamanya waktu ekstraksi, maka peningkatan *yield* yang diperoleh menjadi semakin kecil.

Berdasarkan gambar 2 menunjukkan model kinetika ekstraksi pada proses ekstraksi karaginan dengan menggunakan air subkritis, hasilnya mendekati model orde 2 dengan nilai R^2 dari setiap parameter nilainya mendekati satu. Hal ini menunjukkan bahwa ekstraksi karaginan dipengaruhi lebih dari 1 faktor. Selain itu, nilai koefisien determinasi (R^2) yang lebih rendah dibandingkan pada model kinetika orde dua. Hal ini dikarenakan bahwa model kinetika orde satu hanya dapat merepresentasikan secara baik proses yang hanya mempunyai satu mekanisme [2].



Gambar 3. Kinetika Ekstraksi *Eucheuma Cottonii* pada tekanan 3 Mpa dan Suhu 120°C pemodelan kinetika orde 1 dan orde 2

Hasil ini telah sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan Kubutova,dkk [7]. Proses ekstraksi dengan menggunakan air subkritis sebagai pelarut dengan laju alir 1 sampai 2 ml/menit sebagian dikendalikan oleh kinetika desorpsi. Karena gaya pendorong desorpsi dari matriks ke dalam fluida adalah gradien konsentrasi dari tanah ke fluida ekstraksi dan kemudian mempengaruhi laju kinetik ekstraksi membuat dua daerah dalam kurva laju kinetik yaitu “daerah cepat” (k_1) dan “daerah lambat” (k_2). Kurva ini sesuai dengan model kinetika orde dua [8]. Konstanta laju ekstraksi permodelan orde 1 dan orde 2 dapat dilihat pada table 1.

Tabel 1. Konstanta laju model kinetika ekstraksi orde 1 dan orde 2

Bahan	Tekanan (Mpa)	Suhu (oC)	Model kinetika			
			orde 1		orde2	
Eucheuma cottonii	3	120	$k_1(\text{min}^{-1})$	0.0094	$k_2(\text{mL/g.min})$	0.0742
			$C_s(\text{mg/ml})$	4.5772	$C_s(\text{mg/ml})$	0.2861
			R ²	0.8396	R ²	0.8014
	140	140	$k_1(\text{min}^{-1})$	0.01612	$k_2(\text{mL/g.min})$	0.0886
			$C_s(\text{mg/ml})$	2.9888	$C_s(\text{mg/ml})$	0.4352
			R ²	0.9387	R ²	0.9444
	160	160	$k_1(\text{min}^{-1})$	0.021879	$k_2(\text{mL/g.min})$	0.123971
			$C_s(\text{mg/ml})$	3.08035	$C_s(\text{mg/ml})$	0.484262
			R ²	0.9453	R ²	0.9766

Berdasarkan Tabel 1 dapat diketahui bahwa konstanta laju reaksi berbeda-beda untuk masing-masing suhu. Hal ini menunjukkan adanya keterkaitan antara suhu dengan konstanta laju reaksi. Konstanta laju reaksi meningkat sering dengan meningkatnya suhu ekstraksi yang diberikan. Hal ini karena peningkatan suhu akan mempercepat pergerakan molekul. Sehingga proses ekstraksi akan berjalan lebih cepat.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa *Eucheuma cottonii* mengandung karaginan. Kandungan karaginan yang ada pada *Eucheuma cottonii* berjenis kappa karaginan. Yied karaginan meningkat dengan seiring meningkatnya suhu yang diberikan. Model kinetika ekstraksi yang sesuai untuk mengaksi kaginan dari *Eucheuma cottonii* adalah yaitu orde 2, dimana nilai R^2 nya hampir mendekati 1. Hal ini menunjukkan bahwa proses ekstraksi di pengaruhi lebih dari 1 variabel.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] A.Catalin Mot, R.Silaghi-Dumitrescu, C.Sarbu, Rapid and Effective Evaluation of ThenAntioxidant Capacity of Propolis Extracts using DPPH Bleaching Kinetic Profiles, FT-IR and UV–vis Spectroscopic Data, Journal of food composition and analysis 24 (2011) 516-522
- [2] Covelo, E.F., Andrade, M.L., dan Vega, F.A. (2004), “Heavy Metal Adsorption byHumic Umbrisols: Selectivity Sequences and Competitive Sorption Kinetics”, Journal of Colloid Interface Science, Vol. 280, No. 1, hal. 1–8.
- [3] Diharmi A, Fardiaz D, Andarwulan N and Heruwati E S.2011.Characteristic of carrageenan *Eucheuma cottonii* collected from the coast of Tanjung Medang Village and Jaga Island, Riau. IOP Publishing Series: Earth and Environmental Science 404 (2020) 012049
- [4] Fikri, M., Rejeki, S., & Widowati, L. L. (2015). Produksi Dan Kualitas Runput Laut (*Eucheuma cottonii*) Dengan Kedalaman Berbeda Di Perairan Bulu Kabupaten Jepara. Journal Of Aquaculture Management and Technology, 4(2): 67-74.
- [5] J.Wiboonsirikul, S.Adachi, Extraction of Functional Substances from Agricultural Products or By-Products by Subcritical Water Treatment, Food Science Tecnology Research14 (2008) 319-328
- [6] Jumaidin R., Sapuan S.M., Jawaid M., Ishak R.M., and Sahari J., 2017, Characteristics of *Eucheuma Cottonii* Waste From East Malaysia Physical, Thermal and Chemical Composition, European Journal of Phycology, Vol. 52.
- [7] Kubatova A., Lagadec A. J. M., Miller, and Hawthorne S. B., 2001, Selective Extraction of Oxygentes from Savory and Peppermint Using Subcritical Water, Flavour and Fragrance Journal 16, p. 64-75.

- [8] Kubatova A., Jansen B., Vaudoisot J. F., Hawthorne S. B., 2002, Thermodynamic and Kinetic Models for The Extraction Essential Oil from Savory and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil with Hot (Subcritical) Water and Supercritical CO₂, *Journal of Chromatography A*, Vol. 975, p. 175-188
- [9] Lagergren, Ho, and Yuh-Shan., 2004, Citation Review Of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions. *Scientometrics*, Vol. 59, p. 171–177.
- [10] 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.
- [11] Mustapha,S., Chandar.,Abidin ZZ.,Saghravani., Harun,MY. 2011. Production of semi- refined carrageenan from *Euchemum cottonii*. *Journal of Scientific & Industrial Research* . Vol. 70, October 2011, pp. 865-870
- [12] Nasution, Reni Silvia,dkk.2019.Pengaruh Karaginan dari Rumput Laut Merah (*Euchemum cottonii*) Asal Provinsi Aceh sebagai Edible Coating terhadap Ketahanan Buah.*Al-Kimia*, 7-2-2019, 100-112
- [13] R.Tuvikene, K.Truus, M.Vaher, T.Kailas, G.Martin,P.Kersen, Extraction and Qualification of Hybrid Carragenans from The Biomass of Red Algae *Fucellaria Lumbricalis* and *Coccotylus Truncatus*, *Estonian, Acad.Sci.Chem* 55(1) (2006) 40-53
- [14] Sanger, G., Widjanark, SB., Kusnadi, J., Berhimpon, S. 2013. Antioxidant Activity of Methanol Extract of Sea Weeds Obtained from North Sulawesi. *Food Science and Quality Management*. Vol. 9
- [15] Sulistyani,M.,Huda,N.2018.Perbandingan Metode Transmisi dan Reflektansi pada Pengukuran Polistirena Menggunakan Instrumentasi Spektroskopi Fourier Transform Infrared. *Indo J Chem.Sci*