



## Ekstraksi Selulosa dari Limbah Pengolahan Agar Menggunakan Larutan NaOH sebagai Prekursor Bioetanol

Melinda Dwi Lestari<sup>✉</sup>, Sudarmin, dan Harjono

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang  
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

### Info Artikel

Diterima Mei 2018

Disetujui September 2018

Dipublikasikan November 2018

#### Keywords:

selulosa  
limbah pengolahan agar  
bioetanol

### Abstrak

Kebutuhan bahan bakar di Indonesia lebih tinggi daripada produksinya, sehingga dibutuhkan suatu energi alternatif terbarukan. Energi alternatif terbarukan ini dapat diperoleh dengan cara mengkonversi selulosa menjadi bioetanol. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui konsentrasi NaOH yang optimum saat ekstraksi selulosa dari limbah pengolahan agar yang dapat menghasilkan kadar selulosa tinggi. Penelitian ini dilakukan melalui tahap ekstraksi selulosa, hidrolisis kimiawi, serta fermentasi. Limbah pengolahan agar di ekstraksi selulosanya dengan konsentrasi NaOH (15; 17,5; 20 %). Hasil penelitian menunjukkan bahwa kadar selulosa paling tinggi dari limbah pengolahan agar sebesar 17,62% diperoleh pada kondisi optimum dengan menggunakan konsentrasi NaOH 20%. Kadar glukosa prekursor bioetanol yang diperoleh dari hidrolisis kimiawi sebesar 980 ppm. Hasil analisis distilat dengan etanol standar menggunakan reaksi kalium dikromat, FT-IR, dan GC diperoleh bahwa distilat mengandung senyawa etanol dengan rendemen sebesar 22,2%.

### Abstract

Indonesia has a higher level of fuel requirement than its production, so it needs a renewable alternative energy. This renewable alternative energy can be obtained by converting cellulose into bioethanol. This study aims to determine the concentration of NaOH optimum when the extraction of cellulose from industrial agar processing waste that it can produce high cellulose content. This research was conducted through cellulose extraction stage, chemical hydrolysis, and fermentation. The industrial agar processing waste was extracted with NaOH concentration (15, 17.5, 20%). The results showed that the highest cellulose content of the industrial agar processing waste amount 17.62% was obtained during the optimum condition using NaOH concentration 20%. Glucose levels of bioethanol precursors obtained from chemical hydrolysis amount 980 ppm. The results of distillate analysis with standard ethanol using potassium dichromate, FT-IR, and GC known that distillate contains ethanol compound with rendement amount 22.2%.

© 2018 Universitas Negeri Semarang

<sup>✉</sup> Alamat korespondensi:  
Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229  
E-mail: melindalestari20@yahoo.com

## Pendahuluan

Indonesia memiliki wilayah perairan yang sangat luas bahkan lebih luas dari wilayah daratan. Luasnya wilayah perairan Indonesia menunjukkan bahwa sumber daya alam laut (SKAL) Indonesia lebih beragam dan melimpah daripada sumber daya alam daratan. Salah satu sumber daya alam laut yang melimpah di Indonesia adalah rumput laut dengan mencapai kurang lebih 555 jenis rumput laut (Siregar, 2015).

Rumput laut Indonesia dikenal dengan kualitasnya yang baik dan banyak diminati oleh industri karena mengandung sumber karagenan, agar-agar, dan alginat yang cukup tinggi dan cocok digunakan sebagai bahan baku industri makanan, pelembut, rasa, dan obat-obatan (Sahat, 2013). Rumput laut mengandung karbohidrat dan galaktan yang lebih dominan, sehingga rumput laut banyak digunakan dalam pembuatan karagenan dan agar. Rumput laut juga mengandung selulosa sekitar 20,17% (Sari *et al.*, 2013) yang tidak digunakan atau sebagai limbah dari pembuatan agar. Limbah pengolahan agar pada umumnya mengandung selulosa yang cukup tinggi. Dalam pengolahan bahan berserat, selulosa merupakan polimer utama yang merupakan senyawa dominan.

Kebutuhan bahan bakar bensin (BBM) di Indonesia setiap hari semakin meningkat. Menurut Hardadi (2015), produksi kilang nasional juga masih sangat rendah dibandingkan kebutuhan nasional. Bensin merupakan energi fosil yang tidak dapat diperbarui, sehingga dibutuhkan energi alternatif yang terbarukan dan ramah lingkungan untuk memenuhi kebutuhan minyak masyarakat Indonesia. Konversi selulosa dari limbah produksi agar menjadi bioetanol (biotransformasi) merupakan salah satu solusi energi alternatif terbarukan yang ramah lingkungan untuk memenuhi kebutuhan minyak di Indonesia.

Bioetanol yang diproduksi dari biomassa berlignoselulosa merupakan cara alternatif yang menarik, karena bahan berlignoselulosa tidak bersaing dengan bahan makanan dan juga tidak mahal (Alvira *et al.*, 2010). Sebelum dikonversi menjadi bioetanol, selulosa dari biomassa berlignoselulosa dihidrolisis terlebih dahulu menjadi glukosa.

Pembuatan bioetanol dari selulosa alga merah dan limbah pengolahan agar telah banyak dilakukan, Sari *et al.* (2013) dan Adini *et al.* (2016) telah mengkonversi selulosa dari limbah pengolahan agar menjadi bioetanol, didapatkan bioetanol berturut-turut sebesar 0,47 dan 5,50% sedangkan Septiany (2013) dan Habibah *et al.* (2016) telah mengkonversi selulosa dari alga merah menjadi bioetanol didapatkan bioetanol berturut-turut sebesar 29,6 dan 18%. Sejalan dengan penelitian terdahulu telah mentransformasi selulosa alga merah dan selulosa limbah pengolahan agar menjadi bioetanol, maka dalam penelitian ini difokuskan untuk memanfaatkan limbah pada produksi agar dari alga merah untuk di ekstraksi selulosanya menjadi prekursor bioetanol. Fokus penelitian diarahkan untuk mengoptimalkan proses ekstraksi selulosa dari limbah pengolahan agar yang dikonversi menjadi bioetanol.

## Metode

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah pengayak 100 *mesh*, termometer, *hot plate*, *magnetic stirrer*, *autoclave*, neraca analitik, pH indikator universal, FT-IR *Shimadzu 8201 PC*, Spektrofotometer UV-Vis *Simadzu UV Mini 1240*, dan GC *Agilent 6820*. Bahan yang diperlukan dalam penelitian ini adalah NaOH, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> dengan *grade proanalyst* buatan *Merck*, limbah produksi agar, ragi roti *Saccharomyces cereviceae*, glukosa, reagen DNS (3,5-dinitrosalisilat), urea, NPK, akuades, toluena, etanol, dan kertas saring halus.

Sampel limbah yang diperoleh dilakukan preparasi awal terlebih dulu untuk menghilangkan sisa agar. Limbah pengolahan agar dimasak dalam air mendidih selama 1 jam, kemudian dicuci dengan air panas hingga jernih, dijemur dibawah sinar matahari, digiling, dan diayak dengan pengayak 100 *mesh*. Ekstraksi selulosa dilakukan dengan cara 20 g sampel serbuk kering ditambahkan 80 mL NaOH dengan variasi konsentrasi 15; 17,5; dan 20 (%). Campuran dipanaskan pada suhu 80°C selama 75 menit dan diaduk dengan kecepatan 300 rpm. Sampel dicuci dengan akuades sampai air cucian jernih dan netral (pH 7), kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 105°C sampai kering (4 jam), dan digerus dalam cawan porselin. Sampel ditimbang dan dianalisis kandungan selulosanya.

Selulosa yang memiliki kadar paling tinggi dihidrolisis secara kimiawi, yaitu 3,5 g selulosa ditambah dengan 35 mL HCl 30%. Campuran ini dimasukkan dalam labu leher tiga dilengkapi pendingin balik dengan suhu 100°C selama waktu 3 jam dan campuran disaring. Filtrat hasil hidrolisis diukur kadar glukosanya dengan reagen DNS. Fermentasi dilakukan dengan cara, 10 mL substrat ditambahkan 0,14 g urea dan 0,017 g NPK kemudian dipasteurisasi selama 15 menit kemudian didinginkan. Campuran tersebut ditambahkan 5 g ragi roti *Saccharomyces cereviceae* dan diinkubasi dengan cara menutup rapat erlenmeyer pada suhu kamar selama 168 jam. Hasil fermentasi dimasukkan ke dalam labu alas bulat dan didestilasi dengan suhu 80°C. Destilat yang diperoleh dianalisis dengan reaksi kalium dikromat, FT-IR, dan GC.

## Hasil dan Pembahasan

Hasil perlakuan awal limbah pengolahan agar menunjukkan bahwa warna air hasil perebusan dan penyaringan menjadi jernih. Perubahan warna air ini disebabkan karena terpisahnya pengotor-pengotor (seperti debu, kerikil) pada waktu perebusan dan pencucian. Selain itu, juga terpisahnya sisa agar yang masih berada didalam limbah padat. Limbah padat ini dikeringkan dan dihaluskan karena untuk menyamakan ukuran dan meningkatkan luas permukaan bidang penyerapan pada saat proses ekstraksi selulosa. Selain itu menurut Melisa *et al.* (2014) semakin kecil ukuran sampel maka semakin banyak yang dapat terekstrak dan semakin tinggi selulosa yang diperoleh.

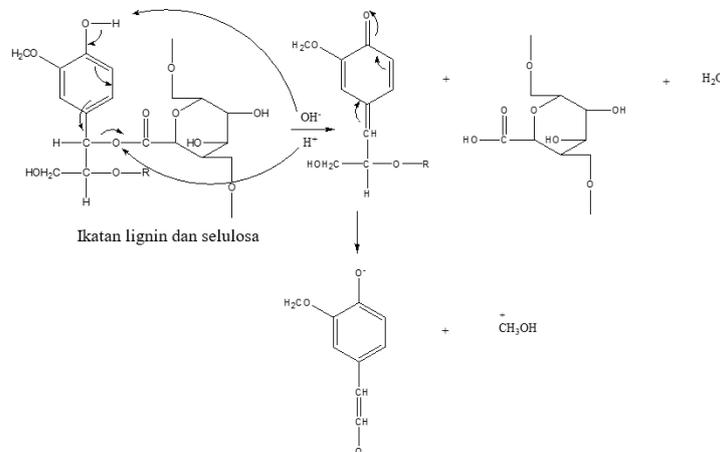
Selulosa dalam limbah pengolahan agar masih terikat kuat dengan lignin dan hemiselulosa sehingga harus di ekstraksi terlebih dahulu selulosanya. Berdasarkan hasil refluks limbah pengolahan agar dengan variasi konsentrasi NaOH, diperoleh warna larutan menjadi coklat tua, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Ekstraksi selulosa dari limbah pengolahan agar

Gambar 1 menunjukkan bahwa larutan hasil ekstraksi selulosa dari limbah pengolahan agar berwarna coklat tua. Sesuai dengan penelitian Oktavianus *et al.* (2013) dan Safari *et al.* (2013) bahwa larutan NaOH dapat menyerang dan merusak struktur lignin sehingga lignin yang terlarut dalam larutan mengubah warna larutan menjadi hitam yang disebut lindi hitam (*black liquor*).

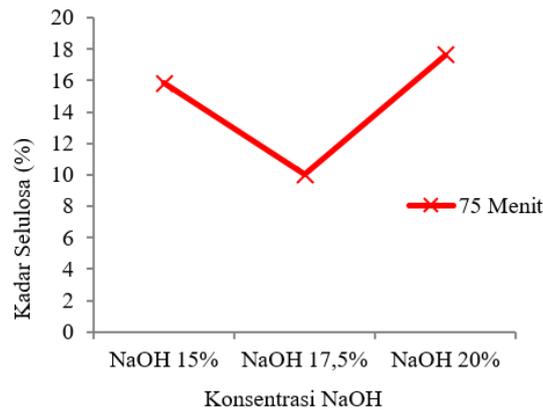
Filtrat hasil penetralan pada setiap residu menjadi tidak berwarna dan jernih karena sisa larutan NaOH, garam fenolat dan hemiselulosa yang masih tertinggal di residu ikut terbawa saat pencucian. warna residu dari hasil ekstraksi selulosa limbah pengolahan agar hampir sama yaitu berwarna coklat muda dan berbeda dengan warna sampel awal yaitu coklat tua. Perubahan warna ini sesuai dengan penelitian Habibah *et al.* (2017), bahwa proses ekstraksi selulosa menyebabkan perubahan warna dari abu-abu menjadi hijau muda kecoklatan. Menurut Coniwanti *et al.* (2015), rusaknya senyawa lignin oleh NaOH menyebabkan peningkatan kadar selulosa dan dapat dilihat melalui pengamatan visual terhadap perubahan warna dan struktur yang lebih lunak. Hal ini menunjukkan bahwa komponen lignin dan hemiselulosa yang terikat dengan selulosa pada masing-masing residu berkurang. Dari hasil ekstraksi selulosa dengan berbagai variasi NaOH, diperoleh kondisi optimum ekstraksi selulosa dari limbah pengolahan agar menggunakan NaOH dengan konsentrasi 20%. Hal ini disebabkan karena dalam penelitian ini hanya mengukur kadar selulosa total, dimana selulosa total terdiri atas alfa selulosa, beta selulosa, dan gama selulosa. Sehingga kadar selulosa tertinggi pada konsentrasi NaOH 20%, bukan kondisi optimum untuk mendapatkan kadar alfa selulosa yang tinggi namun untuk mendapatkan kadar selulosa yang tinggi. Mekanisme pemutusan ikatan antara lignin dan selulosa menggunakan NaOH disajikan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Mekanisme pemutusan ikatan antara lignin dan selulosa oleh nukleofil OH

Degradasi lignin diawali oleh penyerangan atom H yang terikat pada gugus OH fenolik oleh ion hidroksida (OH<sup>-</sup>) dari NaOH. Atom H pada bagian tersebut bersifat asam karena terikat pada atom O yang memiliki keelektronegatifan besar. Atom O yang lebih elektronegatif akan menarik elektron pada atom H, sehingga atom H akan bermuatan parsial positif dan mudah lepas menjadi ion H<sup>+</sup>. Keasaman juga dipengaruhi oleh efek resonansi dari gugus alkil pada posisi para, sehingga atom H pada gugus fenolik akan bersifat lebih asam.

Gambar 2 juga menunjukkan bahwa ion hidroksida (OH<sup>-</sup>) dari NaOH juga akan memutus ikatan-ikatan dari struktur dasar lignin sedangkan ion natrium (Na<sup>+</sup>) akan berikatan dengan lignin membentuk natrium fenolat. Garam fenolat ini bersifat mudah larut dalam akuades (Safari *et al.*, 2013). Gugus hidroksil fenolat lignin berada dalam keadaan terionisasi membentuk garamnya dan bersifat polar sehingga garam fenolat mudah larut dalam air (Ariani & Idiawati, 2011).



**Gambar 3.** Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap kadar selulosa

Berdasarkan Gambar 3 dapat diketahui hubungan antara konsentrasi NaOH dengan kadar selulosa, dimana kadar selulosa pada konsentrasi NaOH 15% cenderung tinggi. Kadar selulosa pada konsentrasi NaOH 17,5% mengalami penurunan, sedangkan kadar selulosa pada konsentrasi NaOH 20% mengalami kenaikan lagi. Dari hasil penelitian ini diperoleh informasi bahwa kadar selulosa pada konsentrasi NaOH 17,5% mengalami penurunan. Kadar selulosa yang rendah pada konsentrasi NaOH 17,5% hasil penelitian menunjukkan kesesuaian dengan teori, dimana secara teori  $\alpha$ -selulosa tidak larut dalam konsentrasi NaOH 17,5% sedangkan  $\beta$  dan  $\gamma$ -selulosa larut. Kadar selulosa yang rendah ini kemungkinan disebabkan karena  $\beta$  dan  $\gamma$  selulosa larut dalam larutan NaOH 17,5%, sehingga yang tersisa dalam residu hanya  $\alpha$ -selulosa.

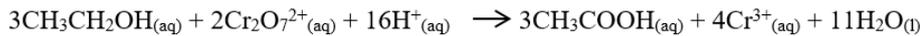
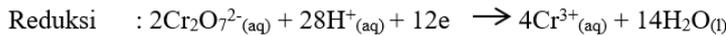
Penurunan kadar selulosa dapat disebabkan oleh kelarutan hemiselulosa ke dalam larutan NaOH menjadi berkurang, karena sebagian besar air sudah digunakan NaOH untuk melarut maka air dalam larutan menjadi kecil. Penurunan hemiselulosa ini menyebabkan peningkatan kandungan selulosa dan lignin yang berada dalam satu ikatan lignoselulosa. Dalam proses ekstraksi senyawa lignin belum terdegradasi, hanya terjadi pelunakan saja, sehingga hemiselulosa yang semula terikat oleh lignin menjadi terbebas dan sebagian besar dapat larut ke dalam larutan NaOH. Sedangkan lignin karena hanya melunak maka sebagian kecil saja yang larut dalam NaOH atau bahkan tidak ada yang larut (Widodo *et al.*, 2013).

Selain itu, kadar selulosa yang menurun disebabkan karena adanya struktur selulosa yang teratur terbuka dan molekul selulosa terdispersi secara bebas dalam solven (NaOH). Dengan struktur selulosa yang terdispersi secara bebas dalam solven, selulosa diduga akan ikut hanyut terbawa oleh solven ketika proses penyaringan (Siregar *et al.*, 2014).

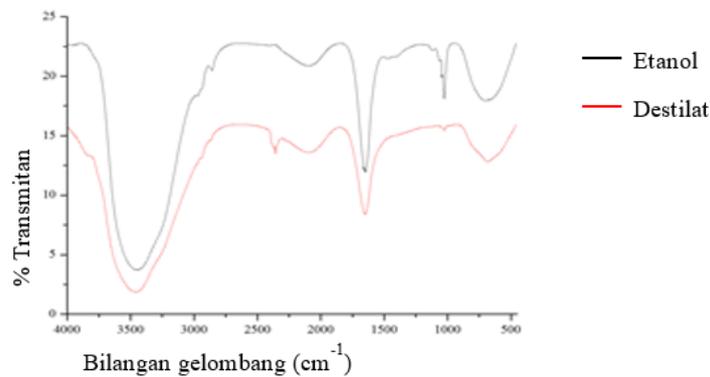
Selulosa yang diperoleh selanjutnya dihidrolisis dengan menggunakan asam HCl. Sampel selulosa yang digunakan adalah hasil ekstraksi pada kondisi optimum. Filtrat hasil hidrolisis asam mengandung glukosa dengan kadar 980 ppm. Selulosa dapat dihidrolisis menjadi glukosa dengan bantuan katalisis asam melalui 3 tahap. Mekanisme reaksi tahap pertama yang terjadi adalah proton (dari katalis asam HCl) berinteraksi dengan oksigen pada ikatan glikosida yang menghubungkan dua unit glukosa dan membentuk asam konjugat. Keberadaan asam konjugasi menyebabkan konformasi tidak stabil sehingga terjadi pemutusan ikatan C-O, ini merupakan mekanisme reaksi tahap kedua. Pemecahan secara lambat ikatan C-O menghasilkan intermediet kation karbonium siklik. Selanjutnya mekanisme reaksi pada tahap tiga mengalami adisi cepat, maka terbentuklah gula bebas dan proton. Proton yang terbentuk akan berinteraksi kembali secara cepat dengan ikatan glikosida oksigen pada dua unit glukosa yang lain. Proses tersebut terjadi secara kontinyu hingga molekul selulosa terhidrolisis menjadi glukosa (Hermanta, 2010).

Pada proses biotransformasi selulosa menjadi bioetanol ini selanjutnya dibuktikan melalui proses fermentasi, dimana proses fermentasi ini akan mengkonversi filtrat hasil hidrolisis yang mengandung glukosa menjadi etanol. Filtrat hasil fermentasi yang diperoleh memiliki bau seperti etanol tetapi samar, ketika di olehkan ke tangan dingin, dan saat ditetaskan dikertas cepat menghilang.

Destilat hasil fermentasi mengalami perubahan dari warna kuning menjadi warna biru muda. Analisis reaksi ini juga diujikan pada etanol standar dan mengalami perubahan warna dari kuning menjadi biru muda. Warna larutan hasil uji kalium dikromat antara sampel destilat hasil fermentasi dengan etanol standar sama, hal ini menunjukkan bahwa secara analisis kualitatif destilat hasil fermentasi mengandung etanol. Reaksi yang terjadi sebagai berikut:

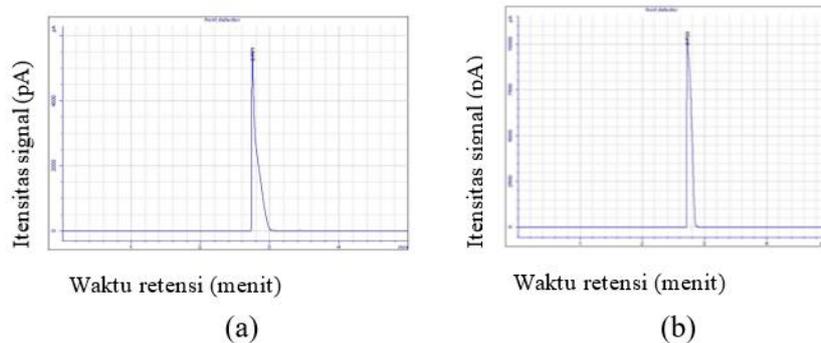


Destilat hasil fermentasi dianalisis dengan FT-IR ditunjukkan pada Gambar 4.



**Gambar 4.** Spektrum FT-IR bioetanol limbah pengolahan agar dan etanol standar

Hasil interpretasi spektrum IR dari sampel limbah pengolahan agar yang dihidrolisis dengan katalis asam dan dilanjut fermentasi, menunjukkan adanya serapan gugus -OH pada bilangan gelombang 3446,10  $\text{cm}^{-1}$ , pada bilangan gelombang 2091,03  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya serapan gugus -CH alifatik, pada bilangan gelombang 1639,41  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya serapan gugus -CH<sub>2</sub>, dan pada bilangan gelombang 1016,13  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya serapan gugus -CO. Hasil interpretasi IR menunjukkan bahwa sampel selulosa limbah pengolahan agar dapat menghasilkan bioetanol. Kromatogram GC destilat hasil fermentasi ditunjukkan pada Gambar 5.



**Gambar 5.** Kromatogram GC bioetanol (a) limbah pengolahan agar dan (b) etanol standar

Berdasarkan hasil kromatogram pada Gambar 5 menunjukkan bahwa hasil fermentasi glukosa dari hidrolisis asam selulosa limbah pengolahan agar menunjukkan 1 komponen dominan. Senyawa dominan yang muncul untuk destilat hasil fermentasi pada waktu retensi 2,791 menit. Waktu retensi dari destilat tersebut menunjukkan bahwa senyawa dominan yang muncul adalah etanol, karena waktu retensinya hampir sama dengan waktu retensi pada kromatogram etanol standar yaitu 2,729 menit. Berdasarkan analisis menggunakan GC hasil biotransformasi selulosa dari limbah pengolahan agar menghasilkan bioetanol.

## Simpulan

Kondisi optimum saat ekstraksi selulosa dari limbah pengolahan agar pada konsentrasi NaOH 20%. Kondisi optimum saat ekstraksi selulosa dari limbah pengolahan agar menghasilkan selulosa dengan kadar 17,62%. Kadar glukosa filtrat hasil hidrolisis sebesar 980 ppm. Filtrat hasil fermentasi mengandung etanol yang dibuktikan dengan hasil analisis reaksi kalium dikromat, FT-IR, dan GC.

## Daftar Pustaka

- Adini, S., E. Kusdiyantini, & A. Budiharjo. 2015. Produksi Bioetanol dari Rumput Laut dan Limbah Agar *Gracilaria sp.* dengan Metode Sakarifikasi yang Berbeda. *BIOMA*, 16(2): 65-75
- Alvira, P., E.T.M. Ballesteros, & M.J. Negro. 2010. Pretreatment Technologies for an Efficient Bioethanol Production Process Based on Enzymatic Hydrolysis. *Bioresource Technology*, 101: 4851-4861
- Habibah, F., S.B.W. Kusuma, & N. Wijayati. 2016. Produksi Substrat Fermentasi Bioetanol dari Alga Merah *Gracilaria verrucosa*. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 5(1): 36-41
- Hardadi, R. 2015. *Kondisi Pasokan dan Permintaan BBM di Indonesia dan Upaya Pertamina dalam Pemenuhan Kebutuhan BBM Nasional*. Presentasi Direktur Pengolahan. 23 Januari: 4-6
- Hermanta. 2010. Optimasi Hidrolisis dan Fermentasi Malai maupun Tangkai Sorgum (*Sorgum Bicolor*) Mandau untuk Menghasilkan Pemanis Xilitol. *Tesis*. Depok: FMIPA Universitas Indonesia
- Lathifa, L. 2017. Pemanfaatan Biomassa Lignoselulosa Kulit Kacang Tanah (*Arachis hypogaea L.*) untuk Produkasi Bioetanol melalui Hidrolisis Asam. *Skripsi*. Semarang: FMIPA Universitas Negeri Semarang
- Oktavianus, F., R.M. Sigiuro, & M.D. Bustan. 2013. Pembuatan Bioetanol dari Batang Jarak Menggunakan Metode Hidrolisa dengan Katalis Asam Sulfat. *Jurnal Teknik Kimia*, 19(2): 27-32
- Safari, S., N. Idiawati, & T.A. Zaharah. 2013. Efektivitas Campuran Enzim *Selulase* dari *Aspergillus niger* dan *Trichoderma reesei* dalam Menghidrolisis Substrat Sabut Kelapa. *JKK*, 2(1): 46-51
- Sahat, H.J. 2013. *Rumput Laut Indonesia*. Warta Ekspor. Edisi September: 2-3
- Sari, R.N., Sugiyono, & L. Assadad. 2013. Optimasi Waktu Proses Hidrolisis dan Fermentasi dalam Produksi Bioetanol dari Limbah Pengolahan Agar (*Gracilaria sp.*) Industri. *JPB Perikanan*, 8(2): 133-142
- Septiany, I. 2013. Produksi Bioetanol dari Selulosa Alga Merah dengan Sistem Fermentasi Dua Tahap Menggunakan Jamur *Trichoderma viride* dan Bakteri *Zymomonas mobilis*. *Tesis*. Makassar: Program Pascasarjana Universitas Hasanuddin
- Siregar, M.R., Y. Hendrawan, & W.A. Nugroho. 2014. Pengaruh Konsentrasi NaOH dan Lama Waktu Pemanasan *Microwave* dalam Proses *Pretreatment* terhadap Kadar Lignoselulosa *Chlorella vulgaris*. *Jurnal Teknologi Pertanian*, 15(2): 129-138
- Siregar, Y.I. 2015. *Menggali Potensi Sumber Daya Laut Indonesia*. Makalah. Riau: Fakultas Perikanan UR Kampus Bina Widya Panam
- Widodo, L.U., K. Sumada, C. Pujiastuti, & N. Karaman. 2013. Pemisahan  $\alpha$ -Selulosa dari Limbah Batang Ubi Kayu Menggunakan Larutan Natrium Hidroksida. *Jurnal Teknik Kimia*, 7(2): 43-47