

# MEKANISME PROSES TAHAP EKSTRAKSI KARAGENAN DARI *Eucheuma cottonii* MENGGUNAKAN PELARUT ALKALI

The Mechanism of Carrageenan Extraction from *Eucheuma cottonii* Using Alkaline Solvent

Sperisa Distantina<sup>1,2</sup>, Rochmadi<sup>1</sup>, Wiratni<sup>1</sup>, Moh. Fahrurrozi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Jl. Grafika No. 2 Yogyakarta 55281

<sup>2</sup>Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret, Jl. Ir. Sutami 36 A Surakarta 57126

Email: distantina@uns.ac.id

## ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan mengembangkan proses ekstraksi karagenan dari rumput laut *Eucheuma cottonii* dengan mempelajari pengaruh jenis pelarut pada tahap ekstraksi, yaitu air suling, KOH, dan NaOH terhadap rendemen dan sifat gel karagenan. Ekstraksi dilakukan dengan perbandingan bobot rumput laut – volume pelarut dijaga tetap yaitu 1:50 g/mL pada 80°C. Cuplikan diambil setiap interval waktu tertentu untuk dianalisis. Karagenan dalam filtrat diendapkan dengan etanol dan serat yang dihasilkan dikeringkan sampai bobot konstan. Spektrum infra merah menunjukkan bahwa karagenan yang dihasilkan identik dengan jenis kappa. Air suling merupakan pelarut yang efisien untuk mendapatkan rendemen yang tinggi, tetapi kekuatan gel karagenan yang dihasilkan rendah. Konsentrasi KOH semakin tinggi akan menghasilkan karagenan dengan kadar sulfat semakin rendah dan kekuatan gel meningkat. Pada tahap ekstraksi menggunakan alkali, terjadi peristiwa pertukaran ion antara kation dalam pelarut dengan ion sulfat dalam rumput laut. Dibandingkan dengan kation Na, kation K mampu membentuk agregasi heliks yang terindikasi berdasarkan kekuatan gel yang lebih kuat.

**Kata kunci:** *Eucheuma cottonii*, KOH, NaOH, karagenan, sulfat

## ABSTRACT

Carrageenan recovery process was developed for *Eucheuma cottonii* by investigating the effects of distilled water, KOH (0.1-0.5 N) and NaOH (0.1-1.0 N) as the solvent on carrageenan yield and gel properties. Extraction process was carried out with a constant ratio of seaweed weight to solvent volume (1: 50; g/mL) at 80°C. A certain amount of the liquid sample was withdrawn at regular interval time for analysis. Filtrate was separated from residue by pouring ethanol. The precipitated carrageenans were collected and oven dried at 50-60°C to a constant weight. The extraction product was found to have virtually identical infrared spectra to the reference samples of kappa-carrageenan. Distilled water was the most efficient solvent with regard to yield but certainly not gel strength. Increasing KOH concentration led to carrageenan containing less sulfate content. In extraction process using alkali, the ion exchange occurred between cation from alkali solution and anion from sulphate in the seaweed. Compared with cation of sodium, the cation of potassium was able to form helixes aggregation indicated by the higher gel strength value. Alkali concentrations affected the gel strength of the extracted carrageenan significantly.

**Keywords:** *Eucheuma cottonii*, KOH, NaOH, carrageenan, sulfate

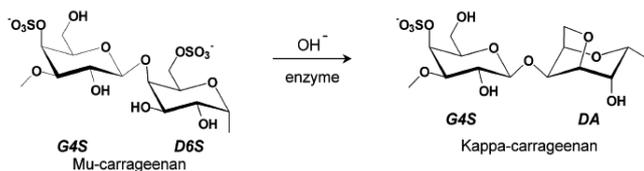
## PENDAHULUAN

Karagenan adalah polisakarida linear berupa galaktan tersulfatasi yang diekstrak dari rumput laut merah (*Rhodophyceae*). Tiga jenis karagenan komersial yang paling penting adalah karagenan iota, kappa, dan lambda.

Klasifikasi ini ditentukan oleh posisi gugus sulfat pada unit (1,3)-D-galaktosa (Campo dkk., 2009). Karagenan sebagai hidrokoloid, secara umum tidak dimanfaatkan dari segi nutrisinya, tetapi lebih sering karena sifat fungsionalnya. Sifat fungsional yang berhubungan dengan pembentukan gel banyak dimanfaatkan sebagai pembentuk gel, bahan untuk

perbaikan tekstur, pengental dan pengikat air (hidrogel). Sifat ini antara lain meliputi kekuatan gel (*gel strength*), waktu pembentukan gel, suhu pembentukan gel, dan suhu pelelehan gel. Secara umum, pemungutan karagenan dari rumput laut membutuhkan beberapa tahap, yaitu proses perendaman, ekstraksi, pemisahan karagenan dengan pelarutnya, kemudian pengeringan karagenan. Setiap tahap dalam pengolahan ini akan mempengaruhi rendemen dan kualitas karagenan. Metode *ethanol precipitation* merupakan proses yang banyak digunakan untuk pemisahan karagenan dari pelarutnya. Pada proses ini, karagenan yang merupakan polimer dengan bobot molekul tinggi akan mengendap, sedangkan pelarut akan terlarut dalam etanol. Etanol yang digunakan dalam *ethanol precipitation* ini dapat dimurnikan kembali sehingga dapat dimanfaatkan lagi.

Proses ekstraksi karagenan dari rumput laut dengan penambahan alkali dapat meningkatkan sifat-sifat mekanis gel karagenan (Campo dkk., 2009; Hilliou dkk., 2006; Uy dkk., 2005). Pembentukan 3,6-anhidro-D-galaktosa DA atau pengurangan sulfat merupakan reaksi penting dan dikenal sebagai reaksi karagenan seperti yang ditunjukkan Gambar 1, serta digunakan untuk meningkatkan sifat gelasi (Campo dkk., 2009). Studi kecepatan reaksi pembentukan DA yang pernah dilakukan (Navarro dkk., 2007) mereaksikan ekstrak karagenan dengan alkali, dan belum meninjau peristiwa ekstraksi dan reaksi secara simultan.



Gambar 1. Reaksi desulfatasi pada proses pemungutan karagenan menggunakan alkali (Campo dkk., 2009)

Beberapa peneliti telah mempelajari pengaruh jenis kation terhadap mekanisme perubahan fase dari fase larutan ke fase gel (Janaswami dkk., 2001; Kara dkk., 2003; Yuguchi dkk., 2003). Namun, publikasi tentang mekanisme pengaruh alkali pada tahap ekstraksi rumput laut pada pemungutan karagenan belum ada. Penelitian ini bertujuan mempelajari mekanisme proses dalam tahap ekstraksi *Eucheuma cottonii*. Mekanisme ini diprediksi berdasarkan data rendemen, spektrum gugus, kadar sulfat, kekuatan gel karagenan yang dihasilkan dari variasi jenis pelarut, yaitu air suling, larutan KOH dan NaOH. Mekanisme ini dapat digunakan untuk memprediksi kondisi optimum proses ekstraksi karagenan untuk memperoleh produk karagenan dengan sifat gel tertentu.

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Rumput laut *Eucheuma cottonii* kering diperoleh dari Sulawesi Selatan. Karagenan komersial (type I Sigma) sebagai pembanding berisi dominan karagenan kappa dan sedikit lamda dengan kalium 10,2%, kalsium 2,7% and natrium 0,7%. Bahan yang digunakan untuk ekstraksi karagenan antara lain air suling, KOH teknis (kemurnian 88% b/b) dan NaOH teknis (97% b/b), etanol teknis (90% b/v). Bahan untuk analisis antara lain HCl 37% (E. Merck) dan BaCl<sub>2</sub> (E. Merck).

### Persiapan Bahan Baku

Semua rumput laut dibersihkan dengan cara dicuci menggunakan air, kemudian dipotong-potong menjadi ±1 cm, selanjutnya dikeringkan di bawah sinar matahari sampai bobot konstan, yang ditandai dengan tidak ada perubahan bobot sebagai fungsi waktu pengeringan.

### Ekstraksi Karagenan

Rumput Laut *Eucheuma cottoni* kering dengan bobot 30 g direndam dalam 300 mL air suling selama 15 menit. Setelah itu rumput laut disaring dengan kain kemudian diekstraksi. Ekstraksi dijalankan menggunakan gelas (2 L) yang diletakkan dalam *waterbath* dan dilengkapi dengan motor pengaduk. Mula-mula pelarut dipanaskan, setelah mencapai suhu 80°C rumput laut dimasukkan dan waktu ekstraksi mulai dihitung. Perbandingan bobot rumput laut kering:volume pelarut adalah 1:50 (g/mL). Air suling panas ditambahkan setiap saat untuk mengganti air yang menguap sehingga rasio 1:50 (g/mL) dapat dijaga tetap. Ekstraksi dilakukan selama 30 menit. Setiap interval waktu tertentu, cuplikan filtrat 100 mL diambil dan dituang ke dalam etanol teknis 90% bersuhu 5°C. Volum etanol adalah 3 kali volum filtrat. Campuran ini diaduk sehingga terbentuk serat-serat karagenan dan dibiarkan selama sekitar 30 menit. Serat karagenan disaring dan dikeringkan dalam oven 60°C sampai bobotnya konstan, yang ditandai dengan tidak ada perubahan bobot sebagai fungsi waktu pengeringan. Percobaan ini dilakukan dengan variasi jenis pelarut, yaitu air suling, KOH dan NaOH serta variasi konsentrasi KOH dan variasi konsentrasi NaOH dengan masing-masing 0,1-0,5 N. Setiap percobaan dilakukan dengan pengulangan 3 kali.

### Analisis Karagenan

Rendemen karagenan merupakan rasio bobot karagenan kering yang dihasilkan terhadap bobot rumput laut kering. Identifikasi gugus kimia karagenan dengan spektrum Fourier

Transformed Infrared (FTIR) menggunakan FTIR spectrometer Shimadzu.

Analisis kadar sulfat dalam karagenan menggunakan metode hidrolisis dilanjutkan pengendapan sulfat sebagai barium sulfat (Jeffery dkk., 1989). Sampel 0,5 g ( $W_0$ ) dihidrolisis dengan 50 mL 0,1 N HCl selama 30 menit pada suhu didih. Sejumlah 10 mL  $BaCl_2$  0,25M ditambahkan sedikit demi sedikit sambil dididihkan selama 5 menit. Setelah didinginkan selama 5 jam, endapan disaring menggunakan kertas saring Whatman (no. 42 *ashless*) dan selanjutnya dibakar dalam tungku pada 700°C selama 1 jam. Bobot abu putih merupakan bobot barium sulfat ( $W_1$ , g). Kadar sulfat dihitung berbasis bobot karagenan bebas sulfat yaitu menggunakan rumus sebagai berikut:

$$X_o = (W_1/W_0) \times 0,4116 \quad (1)$$

$$W_2 = W_0 \times (1 - X_o) \quad (2)$$

$$\% \text{ sulfat} = (W_1/W_2) \times 41,16 \quad (3)$$

dengan,

$X_o$  (g sulfat/g sampel) = kadar sulfat dalam sampel,

$W_0$  (g) = bobot sampel yang dihidrolisis.

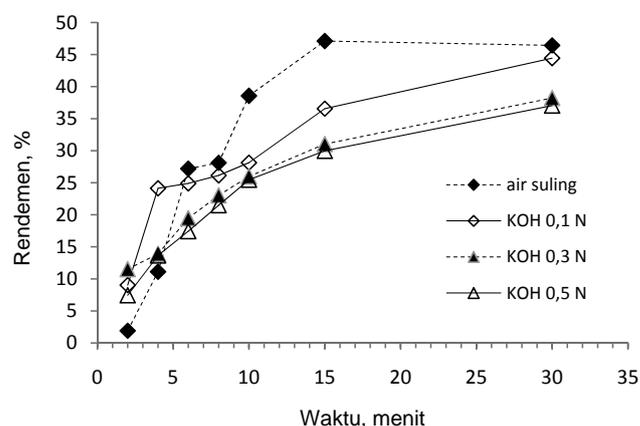
Kekuatan gel ditentukan menggunakan metode Falshaw dkk. (1998) dengan sedikit modifikasi. Karagenan kering dilarutkan dalam air suling dengan pemanasan sehingga diperoleh larutan 1,5% (bobot/volume). Untuk menentukan kekuatan gel (GS), larutan sebanyak 10 mL dituang dalam wadah (diameter 3 cm) dengan ketinggian larutan berkisar 1,2–1,4 cm. Setelah didiamkan selama semalam pada suhu kamar, wadah diletakkan di atas neraca. Batang silinder *stainless steel* (luas penampang = 0,786 cm<sup>2</sup>) diletakkan di atas sampel, kemudian ditekan menggunakan tangan sampai gel pecah dan bobot dicatat. GS adalah selisih bobot gel sebelum pecah dan setelah pecah dibagi luas penampang silinder *stainless steel*. Nilai GS merupakan nilai rerata dari 2 sampel yang sama.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengaruh Jenis Pelarut terhadap Rendemen

Pada penelitian ini, karagenan diekstrak dari rumput laut *Eucheuma cottonii* melalui beberapa tahap berurutan, yaitu perendaman, ekstraksi, presipitasi dan pengeringan. Hubungan rendemen dan waktu ekstraksi pada variasi konsentrasi pelarut KOH ditunjukkan dalam Gambar 2. Kecepatan pelarutan karagenan ke dalam pelarut dapat ditunjukkan dengan kemiringan kurva hubungan rendemen dengan waktu ekstraksi. Kemiringan kurva semakin besar menunjukkan kecepatan pelarutan semakin besar pula. Pada kondisi penelitian ini, kemiringan kurva ditinjau pada

waktu ekstraksi sampai dengan 15 menit dan tampak bahwa kecepatan ekstraksi menggunakan pelarut air adalah paling cepat. Sementara itu, konsentrasi alkali semakin besar dapat menyebabkan kecepatan pelarutan karagenan semakin lambat.



Gambar 2. Hubungan rendemen dan waktu ekstraksi dengan variasi konsentrasi KOH

Pelarut dengan air suling menghasilkan rendemen lebih tinggi dibandingkan pelarut alkali, baik KOH maupun NaOH (Tabel 1). Air suling menghasilkan rendemen tertinggi, yaitu 5 % lebih tinggi dibandingkan pelarut KOH 0,1 N. Sementara itu, dengan pelarut KOH akan dihasilkan rendemen lebih tinggi dibandingkan pelarut NaOH. Perbedaan ini disebabkan dalam tahap ekstraksi selain terjadi pelarutan karagenan, reaksi antara karagenan dan pelarut alkali juga berlangsung. Reaksi yang terjadi diperkirakan melibatkan peristiwa pertukaran ion, yaitu kation dalam pelarut menggantikan ion sulfat dalam karagenan. Kation kalium memiliki bobot molekul lebih besar dibandingkan kation natrium, sehingga rendemen yang dihasilkan dengan pelarut KOH lebih tinggi dibandingkan NaOH.

Tabel 1. Nilai rendemen, kadar sulfat dan kekuatan gel (GS) karagenan yang diekstraksi dengan berbagai jenis pelarut (Waktu ekstraksi=30 menit).

Jenis pelarut	Karagenan		GS, g/cm <sup>2</sup>
	Rendemen, %	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>ek</sub> , %	
Air suling	46,43	18,92	t.d
0,1 N KOH	44,43	19,47	69,8
0,3 N KOH	38,22	16,69	73,89
0,5 N KOH	37,02	13,03	127,27
0,1 N NaOH	25,38	13,94	t.d
0,3 N NaOH	24,04	15,35	t.d
0,5 N NaOH	25,6	14,75	t.d
1,0 N NaOH	35,56	11,20	t.d

Keterangan: t.d=tidak ditentukan, [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>ek</sub> = kadar sulfat keseimbangan

**Pengaruh Jenis Pelarut terhadap Sifat Karagenan**

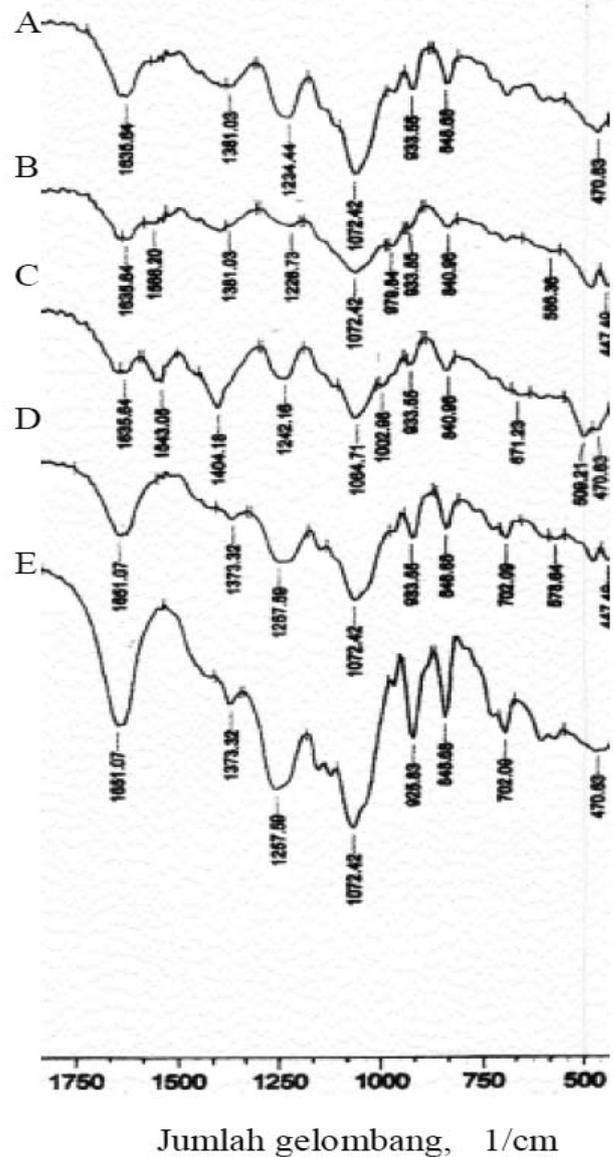
Spektrum inframerah karagenan yang dihasilkan pada penelitian ini disajikan dalam Gambar 3. Data spektroskopi yang digunakan untuk identifikasi karagenan mengacu data literatur (Pereira dkk., 2009) dan sebagai pembanding digunakan karagenan kappa produksi Sigma. Dalam spektrum 1500–400 cm<sup>-1</sup>, spektrum inframerah semua sampel menunjukkan adanya berkas absorpsi yang sangat kuat pada daerah 1220 – 1260 cm<sup>-1</sup> (ikatan S=O pada ester sulfat), 925-935 cm<sup>-1</sup> (ikatan C-O pada 3,6-anhidro-D-galaktosa), dan 840-850 cm<sup>-1</sup> (ikatan C-O-SO<sub>3</sub> pada C4 galaktosa) pada semua jenis karagenan yang terekstraksi. Spektrum yang menunjukkan karagenan iota, yaitu 800-805 cm<sup>-1</sup> (ikatan C-O-SO<sub>3</sub> pada C2 gugus 3,6-anhidro-galaktosa-2-sulfat) tidak terlihat pada semua sampel. Berdasarkan spektrum FTIR, karagenan yang diekstrak dari *Eucheuma cottonii* merupakan karagenan jenis kappa. Pada penelitian ini, spektrum FTIR karagenan yang diekstraksi menggunakan pelarut NaOH tidak diidentifikasi.

Meskipun pelarut air suling menghasilkan rendemen tertinggi (46,43%), tetapi pada konsentrasi larutan karagenan 1,5% (b/v) tidak mampu membentuk fase gel pada suhu kamar. Pelarut KOH 0,1 N menghasilkan karagenan yang mampu membentuk gel. Hal ini menunjukkan bahwa adanya pengaruh alkali terhadap mekanisme ekstraksi karagenan dari rumput laut. Karagenan yang diekstraksi menggunakan pelarut NaOH juga tidak mampu membentuk gel pada konsentrasi itu. Oleh karena itu, pengukuran sifat kekuatan gel (GS) karagenan yang diekstraksi menggunakan pelarut air dan NaOH tidak dapat dilakukan. Sementara itu, pelarut alkali KOH menunjukkan pengaruhnya terhadap kekuatan gel secara signifikan (Tabel 1). Konsentrasi KOH 0,5 N mampu menghasilkan karagenan dengan kekuatan gel 1,8 kali lebih tinggi dibandingkan KOH 0,1 N. Tampak pula bahwa pelarut KOH menghasilkan karagenan lebih kuat dibandingkan pelarut NaOH pada konsentrasi yang sama (Tabel 1).

Data FTIR menunjukkan bahwa karagenan yang diekstraksi menggunakan air suling juga memperlihatkan adanya gugus 3,6-anhidro-galaktosa yaitu gugus pembentuk gel (Campo dkk., 2009). Meskipun memiliki gugus pembentuk gel ini, tetapi pada konsentrasi larutan karagenan 1,5% belum mampu membentuk gel. Hal ini mengindikasikan kekuatan gel yang dibentuk karagenan ini tidak kuat. Untuk membentuk gel, maka jumlah karagenan dibutuhkan lebih banyak dibandingkan dengan karagenan yang dihasilkan dengan pelarut alkali KOH.

**Mekanisme Ekstraksi**

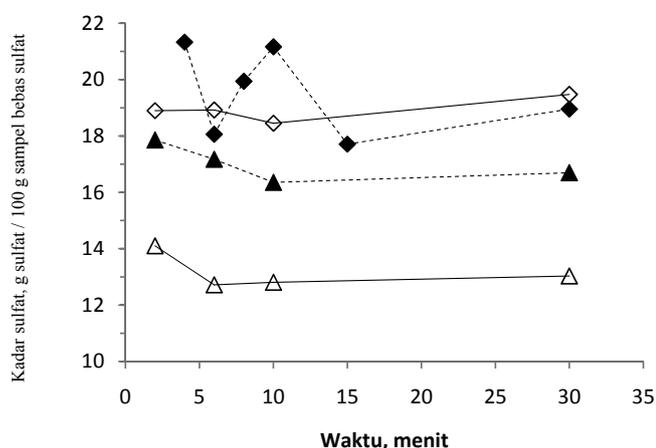
Pada ekstraksi rumput laut ini, selain terjadi peristiwa pelarutan karagenan juga terjadi peristiwa reaksi. Beberapa



Gambar 3. Spektrum FTIR karagenan yang dihasilkan dengan (A) pelarut KOH 0,1 N; (B) pelarut KOH 0,3 N; (C) pelarut KOH 0,5 N ; (D) pelarut air suling, dan (E) karagenan sigma

peneliti menyatakan bahwa perlakuan alkali pada ekstraksi karagenan dapat meningkatkan sifat gel. Peningkatan sifat gel ini disebabkan adanya reaksi pembentukan anhidro galaktosa yang merupakan gugus pembentuk gel. Secara alami, gugus 3,6-anhidro-D-galaktosa dibentuk secara enzimatik dari prekursornya oleh *sulfohydrolase*. Reaksi ini dikenal sebagai reaksi siklisasi atau desulfatasi (Ciancia dkk., 1997; Campo dkk., 2009). Reaksi pembentukan gugus anhidro-galaktosa juga dapat diindikasikan berdasarkan adanya pengurangan kadar sulfat dalam karagenan yang dihasilkan.

Hubungan kadar sulfat dengan waktu ekstraksi ditunjukkan dalam Gambar 4.



Gambar 4. Hubungan kadar sulfat dalam karagenan dan waktu ekstraksi dengan variasi jenis pelarut, yaitu air suling (♦), KOH 0,1 N (◇), KOH 0,3 N (▲), dan KOH 0,5 N (△).

Terlihat bahwa konsentrasi alkali semakin besar maka kadar sulfat dalam karagenan semakin sedikit. Pelarut KOH 0,5 N mampu menurunkan kadar sulfat dalam karagenan, yaitu 30% dari yang dihasilkan dengan pelarut KOH 0,1 N. Kadar sulfat semakin sedikit menunjukkan kadar 3,6-anhidro-D-galaktosa semakin banyak pula, sehingga fraksi gugus pembentuk gel dalam karagenan semakin banyak dengan konsentrasi alkali tinggi. Peristiwa reaksi ini diasumsi dapat terjadi di dalam rumput laut ketika karagenan belum terlarut. Kation mendifusi ke dalam jaringan rumput laut, kemudian bereaksi melepaskan sulfat dalam karagenan. Jika hal ini terjadi, maka rendahnya rendemen ketika ekstraksi menggunakan alkali mungkin karena lepasnya ion sulfat (hidrofilik). Berkurangnya gugus sulfat menyebabkan karagenan cenderung lebih hidrofobik, sehingga karagenan dalam rumput laut akan lebih sulit terlarut dalam pelarut yang mengandung air.

Kadar sulfat dalam karagenan yang dihasilkan dari ekstraksi menggunakan pelarut air suling dan pelarut KOH 0,1 N tidak berbeda secara signifikan (Tabel 1). Namun, pelarut KOH 0,1 N dapat menghasilkan karagenan yang mampu membentuk gel. Menurut beberapa literatur (Kara dkk., 2003; Yuguchi dkk., 2003; Janaswami dkk., 2001) pembentukan gel karagenan (terutama jenis kappa) melibatkan dua langkah terpisah dan berurutan, yaitu transisi dari koil ke heliks selama pendinginan, lalu agregasi heliks karena kation. Adanya kation yang cocok adalah syarat mutlak untuk pembentukan gel. Dengan demikian, pada penelitian ini ada kemungkinan kation dalam alkali selama ekstraksi menggantikan ion sulfat yang terlepas dari struktur karagenan. Karagenan yang dihasilkan dari pelarut air suling kekurangan kation, yang menyebabkan tidak terbentuk agregasi heliks sehingga kekuatan gel lebih lemah.

Pertukaran ion antara kation kalium dengan anion sulfat juga dapat dijelaskan dengan hubungan kadar sulfat dalam karagenan dengan variasi konsentrasi KOH. Gambar 4 menunjukkan pengurangan sulfat terjadi sangat cepat dan kadar sulfat mencapai nilai konstan minimum yang berbeda dengan variasi konsentrasi KOH (Tabel 1). Nilai konstan minimum ini merupakan kadar sulfat keseimbangan ( $SO_4^{2-}$  ek.). Perbedaan nilai kadar sulfat keseimbangan pada variasi konsentrasi KOH menunjukkan reaksi pengurangan sulfat merupakan reaksi pertukaran ion. Pada reaksi kimia, jika bahan baku yang digunakan adalah sama, maka pengurangan reaktan akan menuju ke suatu nilai yang sama. Pada penelitian ini, kadar sulfat dalam bahan baku adalah sama, yaitu kadar sulfat dalam rumput laut. Kadar sulfat dalam rumput laut diasumsikan bernilai sama dengan kadar sulfat dalam karagenan yang diekstraksi menggunakan pelarut air suling. Gambar 4 mendeskripsikan pengurangan kadar sulfat tidak menuju ke suatu nilai kadar sulfat yang sama. Tampak bahwa reaksi pengurangan sulfat pada tahap ekstraksi merupakan peristiwa pertukaran ion.

Waktu yang dibutuhkan untuk mencapai nilai kadar sulfat keseimbangan adalah sekitar 10 menit. Waktu ini lebih cepat dibandingkan dengan waktu yang dibutuhkan untuk melarutkan karagenan sampai mencapai keadaan jenuh, yaitu lebih dari 15 menit. Hal ini memperkuat asumsi adanya peristiwa pertukaran ion, yaitu kation mendifusi ke dalam rumput laut, kemudian bereaksi dengan sistem penukaran ion dengan menggantikan ion sulfat. Salah satu gaya pendorong pembentukan 3,6-anhidro-D-galaktosa adalah kekuatan ion (Ciancia dkk., 1997). Pada penelitian ini, kekuatan ion ditunjukkan oleh tingginya konsentrasi alkali. Tampak bahwa ada kecenderungan dengan konsentrasi KOH semakin tinggi, maka kadar sulfat dalam karagenan semakin rendah. Sebagai akibatnya, kation K yang menggantikan sulfat dalam karagenan semakin banyak, dan jumlah agregasi heliks semakin banyak yang akhirnya kekuatan gel meningkat. Tabel 1 menunjukkan konsentrasi KOH semakin tinggi maka kekuatan gel semakin meningkat.

Pengaruh jenis kation dalam pelarut terhadap sifat karagenan yang dihasilkan juga dipelajari pada penelitian ini (Tabel 1). Berdasarkan pengamatan secara visual selama percobaan presipitasi di laboratorium, serat karagenan yang dihasilkan dengan pelarut NaOH lebih halus dibandingkan dengan pelarut KOH. Pengamatan sifat gel karagenan yang diekstraksi menggunakan NaOH tidak dapat dilakukan, karena pada konsentrasi 1,5% tidak mampu membentuk gel. Terlihat bahwa meskipun kadar sulfat berkurang dengan meningkatnya konsentrasi NaOH tetapi tidak diiringi dengan peningkatan kekuatan gel. Hal ini menunjukkan bahwa agregasi heliks dengan kation Na tidak sekuat kation K. Kation

Na dinyatakan tidak cocok untuk membentuk agregasi heliks. Bobot molekul kalium lebih besar dibandingkan natrium, dengan kata lain ukuran ion kalium lebih besar dibandingkan natrium. Hal ini menunjukkan bahwa kation K lebih cocok sebagai kation pembentuk gel dalam karagenan. Hal inilah yang mungkin menyebabkan ion K mampu membentuk agregasi heliks. Kecenderungan ini sesuai dengan penelitian Yuguchi dkk. (2003). Mereka menjelaskan distribusi ion alkali di dalam domain struktur koil dan heliks karagenan kappa. Ion monovalen dengan bobot atom lebih tinggi seperti  $K^+$ ,  $Rb^+$ , dan  $Cs^+$  mampu membentuk gel dan keberadaannya terdeteksi kuat di sekitar domain struktur heliks ganda. Ion monovalen dengan bobot atom lebih rendah seperti  $Li^+$  dan  $Na^+$  tidak mampu membentuk gel elastik, sedangkan ion divalen  $Ca^{2+}$  mampu membentuk gel *brittle*.

## KESIMPULAN

Air suling merupakan pelarut yang efisien untuk mendapatkan rendemen yang tinggi, tetapi kekuatan gel rendah. Konsentrasi KOH semakin tinggi akan menghasilkan karagenan dengan kadar sulfat semakin rendah. Pada tahap ekstraksi menggunakan alkali terjadi peristiwa pertukaran ion antara kation dalam pelarut dengan ion sulfat dalam rumput laut. Dibandingkan dengan kation Na, kation K mampu membentuk agregasi heliks yang diindikasikan berdasarkan data kekuatan gel yang lebih kuat. Kekuatan ion atau konsentrasi alkali menentukan kekuatan gel yang dihasilkan.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Tim peneliti mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional Indonesia, yang telah mendanai riset ini melalui Hibah Bersaing 2011-2012 dan kepada Boedi Sarjana Julianto yang telah membantu menyediakan rumput laut untuk penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

Campo, V.L., Kawano, D.F., Silva Júnior, D.B. dan Carvalho, I. (2009). Carrageenans: biological properties, chemical modifications and structural analysis. *Carbohydrate Polymers* **77**: 167-180.

- Ciancia, M., Matulewicz, M.C. dan Cerezo, A.S. (1997). Alkaline modification of carrageenans. Part III. Use of mild alkaline media and high ionic strengths. *Carbohydrate Polymers* **32**: 293-295.
- Falshaw, R., Furneaux, R.H. dan Stevenson, D.E. (1998). Agars from nine species of red seaweed in the genus *curdie* (*glacilariaceae*, *rhodophyta*). *Carbohydrate Research* **308**: 107-115.
- Hilliou, L., Larotonda, F.D.S, Abreu, P, Ramos A.M., Sereno, A.M. dan Goncalves M.P. (2006). Effect of extraction parameters on the chemical structure and gel properties of k/i-hybrid carrageenans obtained from *Mastocarpus stellatus*. *Biomolecular Engineering* **23**: 201-208.
- Janaswamy, S. dan Chandrasekaran, R. (2001). Three dimensional structure of the sodium salt of iota carrageenan. *Carbohydrate Research* **335**: 181-194.
- Jeffery, G.H., Bassett, J., Mendham, J. dan Denney, R.C. (1989). *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5<sup>th</sup> ed., Bath press, Avon, Great Britain, hal 490-493.
- Kara, S., Tamerler, C., Hakan Bermek, H. dan Pekcan, O. (2003). Cation effects on sol-gel and gel-sol phase transitions of k-carrageenan-water system. *International Journal of Biological Macromolecules* **31**: 177-185.
- Navarro, D.A., Flores, M.L. dan Stortz, A.C. (2007). Microwave-assisted desulfation of sulfated polysaccharides. *Carbohydrate Polymers* **69**: 742-747.
- Pereira, L, Amado, A.M., Critley, A.T., Van de Velde, F. dan Ribeiro-Claro, P.J.A. (2009). Identification of selected seaweed polysaccharides (phycocolloids) by vibrational spectroscopy (FTIR-ATR and FT-Raman). *Food Hydrocolloids* **23**: 1-7.
- Uy, F.S., Easteal, A.J. dan Fard, M.M. (2005). Seaweed processing using industrial single-mode cavity microwave heating: a preliminary investigation. *Carbohydrate Research* **340**: 1357-1364.
- Yuguchi, Y., Urakawa, H. dan Kajiwaru, K. (2003). Structural characteristics of carrageenan gels: various type of counter ions. *Food Hydrocolloids* **17**: 481-485.