## Pemisahan Mineral dari Ekstrak Alga Coklat Menggunakan Membran Mikro Filtrasi (MF) dan Ultra Filtrasi (UF) — Review

# Separation of Mineral from Brown Algae Extract using Micro Filtration (MF) and Ultra Filtration (UF) Membrans – Review

Mahreni\*

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik Industri, UPN "Veteran" Yogyakarta Jl. SWK 104 (Lingkar Utara) Condongcatur, Yogyakarta, 55283, Indonesia

#### Artikel histori:

Diterima 31 Januari 2022 Diterima dalam revisi 11 Februari 2022 Diterima 14 Maret 2022 Online 5 April 2022

ABSTRAK: Alga coklat (Phaeophyta) mengandung senyawa aktif seperti karbohidrat, protein, phenolik, lemak, pigmen, vitamin dan mineral. Kandungan mineral alga coklat sekitar 8 – 40 % terdiri atas kation Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup> dan logam berat. Bioaktif alga coklat memiliki banyak manfaat, salah satunya adalah Fucoidan sebagai obat kanker. Hambatan pemanfaatan Fucoidan sebagai obat adalah kandungan mineral yang tinggi sehingga mineral tersebut harus dipisahkan. Proses ekstraksi alga coklat menggunakan berbagai metode telah dilakukan dengan tujuan mengisolasi komponen aktif Fucoidan yang bebas dari mineral yang akan menjadi hambatan dalam memanfaatkan komponen aktif. Dalam makalah ini akan diuraikan beberapa metode terbaru ekstraksi bahan aktif alga coklat dan proses pemisahan mineral menggunakan membran Mikro Filtrasi (MF) dan Ultra Filtrasi (UF). Membran MF dan UF dapat memisahkan molekul kecil seperti kation (mineral) dapat lolos melalui membran sehingga makromolekul seperti karbohidrat, lemak, protein, pigmen, phenolic dan vitamin dapat terpisah dari mineral dan diperoleh bahan aktif tanpa adanya mineral. Tujuan dari makalah ini adalah memberikan arah penelitian dalam eksplorasi bahan aktif alga coklat untuk aplikasi farmasi dan kosmetik tanpa efek samping yang disebabkan oleh kandungan logam atau mineral yang tinggi di atas nilai ambang batas di dalam ekstrak alga

Kata kunci: Anti Kanker, Ekstraksi, Fucoidan, Mikro Filtrasi, Ultra Filtrasi

**ABSTRACT**: Brown algae (*Phaeophyta*) contain active compounds such as carbohydrates, proteins, phenolics, fats, pigments, vitamins and minerals. The mineral content of brown algae is around 8% to 40% consisting of cations Na+, K+, Mg++, Fe++, Zn++, Mn++ and heavy metals. Bioactive brown algae has many benefits, including Fucoidan as a cancer drug. The barrier of using Fucoidan as a medicine is its high mineral content. Therefore, the minerals must be separated. The extraction process of brown algae using various methods has been carried out with the aim of isolating the active component of Fucoidan that is free from minerals that will be an obstacle in utilizing the active component. This paper will describe some of the latest methods of extracting the active ingredients of brown algae and mineral separation processes using Micro Filtration (MF) and Ultra Filtration (UF) membrane. MF and UF membrane can separate small molecules such as cations (minerals) that can pass through the membrane so that macromolecules such as carbohydrates, fats, proteins, pigments, phenolics and vitamins can be separated from minerals and active ingredients in the absence of minerals can be obtained. The purpose of this paper is to provide research directions in the exploration of the active ingredients of brown algae for pharmaceutical and cosmetic applications without side effects caused by high metal or mineral content above the threshold value in brown algae

Keywords: Anti-Cancer, Extraction, Fucoidan, Micro Filtration, Ultra Filtration

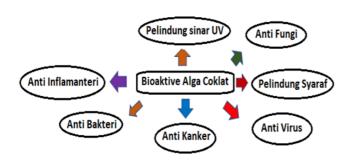
#### 1. Pendahuluan

Obat penyakit kanker dari bahan sintetis menimbulkan efek samping bagi penderita. Dalam beberapa decade terakhir penelitian untuk menemukan obat kanker difokuskan dari herbal laut yaitu ganggang coklat dan telah menunjukkan sifat antikanker yang menjanjikan (Omid Ashayerizadeh et al, 2020, Sivasankara Narayani S. et al, 2019, Asanka Sanjeewa, K.K et al, 2017, Artem S. Silchenko et al, 2017). Berbagai metode ekstraksi dari metode konvensional, superkritis, subkritis, Ultrasonik, soxhlet dan metode ekstraksi menggunakan tekanan dan vakum telah

<sup>\*</sup> Corresponding Author: Email: mahreni@upnyk.ac.id

digunakan untuk mengoptimalkan ekstrak bioaktif alga coklat. Namun, bersamaan dengan bahan-bahan organik yang dapat diekstrak, terdapat pula bahan anorganik dalam bentuk kation mono dan divalen yang ikut terekstrak dan tercampur di dalam produk. Kation ini mempunyai efek negatif terhadap kesehatan sehingga harus dipisahkan. Kandungan bahan aktif di dalam alga coklat selain karbohidrat adalah protein, senyawa fenolik, lemak, pigmen, vitamin dan mineral (Beatriz Gullóna et al, 2020). Bioaktif anti kanker yang terkandung di dalam alga coklat adalah Fucoidan merupakan senyawa karbohidrat tersulfatasi. Gugus sulfat yang terikat pada molekul karbohidrat ini disinyalir mempunyai potensi sebagai obat berbagai macam penyakit, termasuk penyakit kanker (Jongil Choi et al, 2014). Beberapa hambatan dalam memproduksi bahan aktif obat dari makroalga adalah adanya logam atau mineral mono dan divalen di dalam makroalga yang cukup tinggi. Makroalga mengandung berbagai mineral antara 8% sampai dengan 40%. Secara umum, makroalga mengandung sejumlah besar Na, K, Mg, Fe, Zn, Mn, Zn, Fe dan logam berat (Cu, As, Cr dan Cd). Keberadaan mineral dalam proporsi yang tinggi berbahaya bagi kesehatan. Maka strategi baru untuk mengurangi kandungan mineral sampai dengan nilai ambang yang diizinkan dalam produk makanan dan obat dari makroalga sangat diperlukan (Eduardo Caballero et al, 2021, C'eline Lavergne et al, 2022).

Selain *Fucoidan*, bahan aktif dari ekstrak alga coklat juga mempunyai potensi sebagai anti-virus, anti-bakteri, anti-fungi, anti-inflamanteri, dan pelindung sinar UV seperti ditunjukkan pada **Gambar 1**.



**Gambar 1**. Berbagai macam khasiat obat bahan aktif Alga coklat (Biswajita Pradhan et al, 2022, Omid Ashayerizadeh, 2020, Carlos Vaamonde-García, 2021, Catarina, 2020, Sivasankara Narayani, S et al 2019, Asanka Sanjeewa, K.K et al 2017).

#### 2. Kandungan Komponen Aktif Ekstrak Alga Coklat

## 2.1. Polisakarida

Rumput laut dianggap sebagai sumber polisakarida yang baik, Kandungan karbohidrat antara 4 sampai dengan 76% basis kering tergantung dari spesies. Karbohidrat sebagian besar terdapat dalam bentuk polisakarida sulfat dan nonsulfat. Kehadiran dari jenis polisakarida sulfat ini

merupakan ciri khusus tanaman laut dari spesies-spesies alga. Misal alga coklat dicirikan dengan karbohidrat yang disebut asam alginat, laminarin dan *Fucoidan*. Ganggang merah mengandung agar, karagenan, xilan, pati floridean, galaktan dan porfiran sulfat yang larut dalam air. Sedangkan ganggang hijau kaya akan ulvan (Anjin Chen et al, 2017).

Aktivitas fungsional polisakarida ini telah banyak dijelaskan dalam literatur. Misalnya, *Fucoidan* terisolasi dari tiga rumput laut coklat Mediterania menunjukkan anti-inflamasi dan gastroprotektif. Anti-inflamasi, anti hiperlipidemia, anti-oksidan, dan aktivitas anti-tumor dari porfiran telah dieksplorasi dengan baik. Sebuah penelitian yang dilakukan menunjukkan bahwa laminarin yang diisolasi dari *Ascophyllum nodosum* dan *Laminaria hyperborean* menunjukkan aktivitas anti-oksidan dan anti-mikroba.

#### 2.2. Fenol

Di antara senyawa bioaktif yang diidentifikasi dalam alga, senyawa fenolik mempunyai manfaat kesehatan. Senyawa fenol terdiri dari asam fenolik, tanin, flavonoid, katekin, dan florotanin. Kehadiran satu atau lain jenis senyawa fenolik tergantung pada jenis rumput laut. Ganggang coklat laut dicirikan dengan mengandung terutama florotanin, polimer kompleks membentuk unit phloroglucinol (1,3,5trihydroxybenzene), sedangkan ganggang hijau dan merah kaya akan bromofenol, asam fenolik, dan flavonoid. Banyak sifat biologis telah ditetapkan untuk alga polifenol sebagai anti-oksidan, anti-inflamasi, anti-proliferatif, antivirus, anti-mikroba, anti-obesitas dan aktivitas antidiabetes. Phlorotannins dan bromophenols menunjukkan bioaktivitas untuk menghambat proliferasi sel kanker serta pertumbuhan tumor in vivo. Selain itu juga telah ditunjukkan bahwa senyawa tersebut memiliki sifat antidiabetes dan anti-trombotik pigmen

#### 2.3. Pigmen

Pigmen dalam rumput laut dibagi menjadi tiga kelas: klorofil, karotenoid dan fikobiliprotein. Klorofil adalah pigmen kehijauan yang larut dalam lemak yang memainkan peran kunci dalam fotosintesis dan umumnya ditemukan pada tumbuhan, alga, dan cyanobacteria. Karotenoid utama yang ada dalam alga termasuk karoten, likopen, fucoxanthin, astaxanthin, zeaxanthin, lutein, neoxanthin dan violaxanthin. Fucoxanthin adalah salah satu karotenoid yang paling melimpah ditemukan dalam ganggang coklat yang dapat dimakan dan berkontribusi lebih dari 10% total produksi karotenoid di alam. Phycobiliproteins adalah sekelompok pigmen yang larut dalam air, yang membedakan tiga kelas: molekul dengan struktur protein yang berbeda: phycocyanin (pigmen biru), allophycocyanin (pigmen biru muda) dan fikoeritrin (pigmen merah), menjadi yang terakhir ini yang paling melimpah. Pigmen

ini memiliki sifat penting sebagai agen biologis aktif (anti-oksidan, anti-inflamasi, imunomodulator, anti-diabetik, dan anti-angiogenik) serta atribut sensorik yang luar biasa sehingga mereka digunakan sebagai bahan *nutraceutical* dan pewarna makanan.

## 2.4. Asam Lemak (FA)

Umumnya, alga mengandung jumlah lipid yang rendah tidak melebihi 5% berat kering. Dalam beberapa tahun terakhir, profil asam lemak rumput laut telah menarik banyak perhatian karena tingginya jumlah asam lemak tak jenuh ganda (PUFA), seperti linolenat (ALA, 18:3 n-3), octadecatetraenoic (18:4 n-3), arachidonic (AA, 20:4 n-6), eicosapentaenoic 20:5 n-3) (EPA, dan docosahexaenoic (DHA, 22:6 n-3). Diketahui bahwa jenis asam ini memiliki peran penting sifat nutrisi serta efek penerima manfaat pada manusia kesehatan. Misalnya, PUFA memiliki anti-tumor, anti-virus, dan anti-obesitas properti, dan mereka lebih lanjut terkait dengan pencegahan penyakit kardiovaskular (Yuan Yao et al, 2021).

#### 2.5. Protein, Peptida, dan Asam Amino

Kandungan protein dalam alga berkisar antara 5% sampai 47% berat kering tergantung kepada spesies, musim dan lingkungan. Umumnya ganggang merah dan ganggang hijau memiliki persentase protein yang tinggi dibandingkan dengan rumput laut coklat. Protein rumput laut adalah sumber yang baik dari sebagian besar asam amino, terutama glisin, alanin, prolin, arginin, glutamat, dan aspartat asam. Fraksi protein dan peptida adalah bioaktivitas. Misalnya, fikobiliprotein *Palmaria palmata* menunjukkan enzim pengubah angiotensin (ACE) aktivitas penghambatan, sehingga mereka dapat digunakan dalam pencegahan hipertensi.

## 2.6. Vitamin

Rumput laut juga merupakan sumber penting vitamin baik *hydro* maupun *liposoluble*. Vitamin kelompok B (B1, B2, B3, B6, B12), vitamin A, C, D, E, riboflavin, niasin, asam pantotanat, folat turunan asam dan folat telah diidentifikasi. Misalnya untuk vitamin C berada dalam kisaran yang sama untuk coklat, merah dan rumput laut hijau (34.5–1847, 35.3–1610.6, 34,7–1250 mg/100 berat kering.

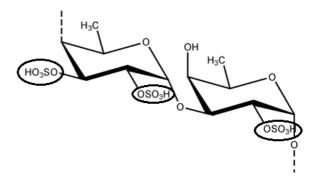
## 2.7. Mineral

Rumput laut juga mengandung berbagai mineral berkisar antara 8 dan 40%. Secara umum, makroalga mengandung sejumlah besar Na, K, Mg, Fe, Zn, Mn dan Cu. Sangat penting untuk dicatat bahwa keberadaan mineral ini dalam proporsi yang tinggi berbahaya bagi kesehatan, maka strategi baru untuk mengurangi kandungannya dalam produk makanan rumput laut sangat diperlukan.

## 2.8. Fucoidan

Fucoidan adalah bioaktif yang termasuk di dalam golongan polisakarida. Dilihat dari struktur kimia Fucoidan adalah

polisakarida sulfat dan banyak ditemukan pada dinding sel rumput laut coklat. *Fucoidan* adalah makromolekul terdiri dari polimer polisakarida yang dibentuk oleh monosakarida Fucose (manosa, glukosa, galaktosa, asam uronat, arabinosa, dan xilosa). *Fucoidan* adalah fucosa yang mengikat gugus sulfat atau asetat (Fernando et al., 2017, Xue Liu et al, 2021). Struktur molekul *Fucoidan* sangat bergantung pada spesies dan faktor-faktor seperti waktu panen dan habitat tumbuh. Struktur dimer *Fucoidan* dapat dilihat pada **Gambar 2**.



Gambar 2. Struktur Dimer Fucoidan (Anjin Chen, 2017)

Fucoidan memiliki berbagai aktivitas biologis, termasuk anti-koagulan, anti-bakteri, anti-virulen, anti-inflamasi, dan anti-oksidan. Aktivitas biologis Fucoidan bergantung pada beberapa parameter yaitu: jenis gula dan bentuk ikatan antara monosakarida, kandungan gugus sulfat, dan berat molekul polisakarida. Beberapa laporan telah menunjukkan bahwa Fucoidan dengan berat molekul rendah menunjukkan aktivitas antioksidan dan antikoagulasi yang lebih tinggi (Jong-il Choi et al, 2014).

Hingga saat ini belum ada laporan mengenai usaha untuk memisahkan mineral dari bahan aktif ekstrak alga coklat sehingga dalam makalah ini diusulkan untuk melanjutkan proses ekstraksi dengan satu tahap pemisahan mineral menggunakan membran MF dan UF. Kedua membran ini secara bertahap dapat menahan makromolekul seperti karbohidrat, protein, lemak, pigmen dan vitamin dan meloloskan mineral dalam bentuk kation mono dan divalent (Weigiang Wang et al, 2021), (Wanyuan Gui et al, 2021), (Wang, Y et al, 2021), (Randeep Singh et al, 2021), (Qingchen Lu, 2021). Sehingga untuk memisahkan mineral dari ekstrak alga coklat dapat dilakukan pada tahap pertama dengan menggunakan MF sebagai membran yang digunakan untuk memisahkan komponen tersuspensi (serat, impurities polimer yang ikut bersama produk ekstraksi. Komponen tersuspensi akan tertahan dan menjadi retentate dan makro molekul (karbohidrat, protein, asam lemak senyawa phenolic, vitamin dan mineral) lolos melalui membran MF dan menjadi permeatee. Produk MF adalah permeate selanjutnya akan dijadikan sebagai umpan pada membran UF. Membran UF dapat menahan makromolekul dan meloloskan mineral dalam bentuk kation. Sehingga

produk yang lolos adalah mineral (kation) sebagai *permeate* dan makromolekul tidak lolos melalui membran dan menjadi *retentate*. Produk akhir dari membran UF adalah *retentate* berupa makromolekul.

## 3. Produksi Bioaktif Alga Coklat

Dari sub bab sebelumnya telah dijelaskan bahwa alga mengandung mineral dengan kisaran yang tinggi dan berbahaya bagi kesehatan. Dalam bab ini akan dijelaskan mengenai tahapan proses memproduksi bahan aktif yang aman menggunakan berbagai metode hijau dan proses pemisahan menggunakan membran untuk menghasilkan produk bahan aktif yang aman dari ekstrak alga coklat.

Berbagai macam teknologi baik konvensional maupun teknologi modern telah digunakan untuk mengekstrak berbagai macam bahan aktif dari matriks alga coklat. Ekstraksi hijau semakin berkembang untuk meningkatkan dan memperbaiki kekurangan metode ekstraksi yang telah digunakan sebelumnya dengan tujuan untuk meningkatkan efesiensi ekstraksi dan mengurangi pencemaran lingkungan (Viruja Ummat et al, 2021).

Hambatan dalam ekstraksi bioaktif dari bahan alam adalah jumlah bahan aktif biasanya dalam jumlah kecil dan tercampur dengan berbagai komponen sehingga memerlukan waktu yang cukup lama untuk memurnikan bahan aktif dari bahan alam. Bahan aktif biasanya terikat pada matriks sel sebagai makro melekul sebagai contohnya adalah molekul protein dan serat sangat sulit untuk diekstrak.

#### 3.1. Ekstraksi

Ekstraksi adalah salah satu proses pemisahan yang dilakukan dengan tujuan untuk mengisolasi suatu komponen menggunakan pelarut. Ekstraksi terbagi menjadi ekstraksi padat-cair sebagai contoh adalah ekstraksi bioaktif dari alga coklat. Ekstraksi padat-cair adalah proses perpindahan masa bahan yang diekstrak ke masa pelarut. Pelarut mendifusi ke matrikss dan diikuti pelarutan bahan aktif di dalam matrikss ke dalam pelarut. Selanjutnya bahan

aktif dipisahkan dari pelarut. Teknik ekstraksi yang dipilih adalah teknik yang dapat mengekstrak bahan aktif sebanyak banyaknya dan bahan ekstrak tetap mempunyai aktifitas yang tinggi sebagai bahan fungsional seperti obat (Viruja Ummat et al, 2021).

## 3.2. Berbagai Metode Ekstraksi Bahan Aktif dari Alga Coklat

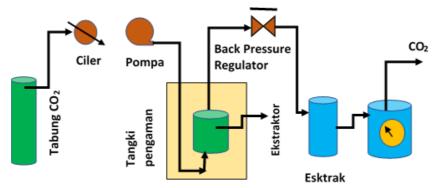
Beberapa metode ekstraksi hijau telah di*review* di antaranya adalah metode superkritis (ES) (Smita Singh, et al, 2021). Ekstraksi menggunakan gelombang Ultrasonik (EU) (Venansius G.P. Putradan et al, 2022) dan metode soxhlet (ES) (Aravind S et al, 2021).

## 3.2.1. Ekstraksi Superkritis

Ekstraksi fluida superkritis adalah ekstraksi menggunakan pelarut pada kondisi diatas kritis. Didasarkan pada sifat fluida pada keadaan kritis sifat pelarut akan berubah terutama perubahan densitas, viskositas dan koefisin difusivitas yang mendekati densitas dan viskositas cairan. Kelebihan ekstraksi superkritis adalah lebih efesien dan dapat mempertahankan sifat aktif bahan alam yang diekstrak.

Pelarut yang dipilih adalah yang mempunyai temperatur kritis yang rendah seperti karbon dioksida (CO<sub>2</sub>) sehingga tidak merusak bahan aktif ekstrak. Karbon dioksida mempunyai temperatur kritis (304,1 K) atau 31°C dan tekanan kritis (7,28MPa) sehingga CO<sub>2</sub> banyak dipilih sebagai pelarut dalam ekstraksi superkritis. Gambaran ekstraksi superkritis dapat dilihat pada **Gambar 5**. (Smita Singh et al 2021, Raúl I. Aravena et al, 2022).

Ekstraksi superkritis menggunakan karbon dioksida yang disimpan di dalam tabung CO<sub>2</sub> (gas) bertekanan. Gas CO<sub>2</sub> kemudian didinginkan di dalam Ciler. Kemudian dipompa menuju ke tabung pengaman dan dialirkan ke dalam ekstraktor yang berisi sampel Alga coklat yang akan diekstrak. Hasil ekstraksi adalah bahan aktif tercampur dengan CO<sub>2</sub>. Kemudian CO<sub>2</sub> dipisahkan di dalam decanter (tangki ekstrak) dan CO<sub>2</sub> terpisah ditampung di dalam tangka CO<sub>2</sub> untuk digunakan kembali sebagai pelarut.



**Gambar 5**. Rangkaian alat Ekstraksi Superkritis menggunakan pelarut CO<sub>2</sub> (Smita Singh et al 2021, Viruja Ummat et al, 2021)

#### 3.2.2. Ekstraksi Ultrasonik

Ultrasonik adalah suara atau getaran dengan frekuensi di atas 20 kilo Hertz atau gelombang di atas frekuensi gelombang suara (sonik). Media untuk merambat dari gelombang ultrasonik dapat melalui media padat, cair, dan gas. Teknologi ultrasonik telah banyak dimanfaatkan dalam proses industri seperti pengawetan makanan, ekstraksi, menjaga kualitas makanan dan kristalisasi. Beberapa faktor yang mempengaruhi kinerja teknologi ultrasonik, di antaranya frekuensi, suhu, intensitas daya dan amplitudo.

Metode ekstraksi dengan bantuan gelombang ultrasonik telah dilakukan oleh (Venansius G.P. Putra et al, 2022) untuk mengekstrak senyawa *phenolic* dari alga coklat. Menggunakan pelarut campuran air dan etanol dan dilakukan pada temperatur (10 °C sampai dengan 60 °C) dan kekuatan gelombang ultrasonik (10-200 %) dan perbandingan volume pelarut: berat sampel (10:1-30:1).

Prinsip kerja ekstraksi *ultrasonic bath* menggunakan gelombang ultrasonik merupakan ekstraksi dengan perambatan energi menggunakan cairan sebagai media perambatan yang dapat meningkatkan intensitas perpindahan energi sehingga proses ekstraksi lebih maksimal dibandingkan metode ekstraksi konvensional.

Gelombang ultrasonik dapat mempercepat perpindahan masa dari matriks sel kepermukaan dengan cara meningkatkan difusivitas antar fasa yang disebabkan oleh dinding sel yang pecah oleh energi gelombang. Sehingga ekstraksi dapat dipercepat dan kondisi ekstraksi dapat dilakukan pada temperatur rendah sehingga tidak merusak bahan aktif. Metode ekstraksi ultrasonik dan superkritis mempunyai keuntungan dibandingkan dengan metode ekstraksi konvesional. Tetapi untuk menghasilkan bahan aktif yang aman untuk kesehatan ekstraksi belum dapat memenuhi karena di dalam ekstrak masih mengandung mineral yang tinggi.

## 4. Pemisahan Mineral menggunakan Membran MF dan UF

Membran merupakan teknologi baru dalam pemisahan telah menarik banyak perhatian karena beberapa keunggulan di antaranya: hemat energi, dapat mengurangi emisi, teknologi sederhana, efisiensi tinggi, biaya rendah dan pengoperasian yang mudah (Hongcheng Shen et al, 2022). Membran adalah lapisan tipis semipermeable berfungsi untuk memisahkan partikel dengan ukuran molekuler (spesi) dalam suatu sistem larutan. Spesi yang memiliki ukuran yang lebih besar dari pori membran akan tertahan sedangkan spesi dengan ukuran yang lebih kecil dari pori membran akan lolos menembus pori membran. Molekul yang lolos disebut permeate sedangkan molekul yang tertahan disebut retentate. Produk pemisahan yang digunakan dapat permeate atau retentate. Aplikasi membran dapat digabung dengan teknologi lain sebagai

contoh penyerapan logam Pb dan Fe yang telah dilakukan oleh (Nilamsari et al, 2022). Nilamsari melaporkan gabungan teknologi adsorbsi dan membran ulrafiltrasi telah berhasil digunakan untuk menyerap logam Pb dan Fe dari air limbah sampai pada konsentrasi yang dapat diterima oleh lingkungan. Kombinasi proses adsorpsi dengan efisiensi membran ultrafiltrasi akan meningkatkan penyisihan logam. Membran yang terbuat polietersulfon memiliki karakteristik yang baik sehingga cocok untuk digabungkan dengan proses adsorpsi. Hasil yang diperoleh berdasarkan penelitian ini adalah diameter pori bioadsorben adalah 4,441 nm, dan efisiensi adsorpsi Fe dan Pb masing-masing adalah 92,32% dan 97,05%. Pada kondisi terbaik, efisiensi penyerapan proses kombinasi ini memberikan konsentrasi akhir Fe dan Pb masing-masing hingga 0,19 dan 0,02 mg/L (94,12% dan 99,61. Ini menunjukkan konsentrasi yang dapat ditoleransi oleh lingkungan dan tubuh manusia.

Alga coklat mengandung logam dengan konsentrasi yang tinggi. Walaupun logam dalam bentuk kation sangat diperlukan oleh tubuh dalam metabolism sel, tetapi jika logam di dalam ekstrak alga coklat melebihi baku mutu minimal akan menimbulkan berbagai masalah bagi tubuh manusia, seperti menyebabkan kerusakan dinding usus yang dapat menyebabkan kematian (Nilamsari et al 2022). Logam logam berat seperti Timbal (Pb) sangat mudah terakumulasi dalam organisme dan rantai makanan, tidak biodegradable dan beracun, dan menyebabkan kanker pada tubuh manusia dan dapat merusak sistem syaraf.

Proses penghilangan logam dari alga coklat belum banyak dibahas oleh peneliti sehingga sangat penting untuk menemukan teknologi yang dapat mengatasi permasalahan di dalam usaha memanfaatkan alga coklat sebagai bahan baku obat. Beberapa proses telah dikembangkan untuk menghilangkan logam dari media cair air, seperti flokulasi/koagulasi, pertukaran ion, filtrasi, evaporasi, adsorpsi, dan membran. Dari beberapa proses pengolahan, proses adsorpsi adalah proses yang memiliki efisiensi removal tinggi, fleksibilitas tinggi, dan biaya operasional rendah. Sementara itu, proses pengolahan membran, seperti ultrafiltrasi, nanofiltrasi, dan reverse osmosis terus dikembangkan untuk pengolahan air dan limbah. Oleh karena itu, dalam makalah ini dicoba menggabungkan ekstraksi alga coklat dilanjutkan dengan pemisahan mengunakan membran. Karena adosrbsi digunakan untuk skla kecil, tetapi untuk proses skala industri sulit dilakukan. Pemisahan menggunaka membran menjanjikan sebagai kandidat untuk mengatasi masalah logam di dalam ekstrak alga coklat.

## 4.1. Dasar Pemisahan menggunakan Membran

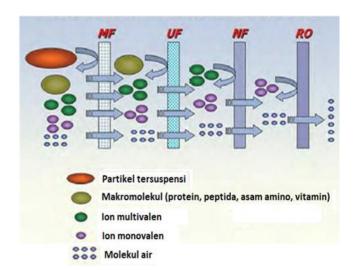
Pemisahan mineral yang terdiri dari kation mono dan divalen dari ekstrak alga coklat sangat penting untuk dapat menghasilkan ekstrak bioaktif yang aman untuk dimanfaatkan sebagai makanan, kosmetik dan obat. Sampai saat ini pengambilan bahan aktif dari alga coklat menggunakan cara ekstraksi seperti yang sudah dijelaskan seperti metode superkritik, metode ultrasonik, metode soxhlet dan metode enzimatik. Selama proses ekstraksi bahan aktif terekstrak masuk ke dalam fasa ekstrak Bersama dengan ion-ion mono dan divalen. Keberadaan logam mestinya harus dipisahkan agar membahayakan penggunaan bahan aktif. Produk ekstrak yang dihasilkan belum siap dimanfaatkan sebagai bahan fungsional karena kandungan mineral yang tinggi. Mineral yang merupakan kation mono dan divalen dapat dipisahkan menggunakan filtrasi bertahap menggunakan dua jenis membran yaitu MF dan UF.

Sesuai dengan ukuran pori dari membran, membran dibagi menjadi beberapa jenis yaitu membran RO (Reverse osmosis), NF (Nanofiltrasi), UF (Mikrofiltrasi) dan MF (Mikrofiltrasi). Kinerja membran dan fungsinya dapat dilihat pada Gambar 6. Membran MF dapat menahan pollen, starch, sel darah merah dan bakteri tertentu dan meloloskan mikromolekul seperti DNA, virus, albumin, vitamin dan glukosa. Dapat menahan makromolekul. Membran Ultra Filtrasi dapat menahan mempunyai ukuran pori lebih kecil dari molekul tersuspensi sehingga dapat molekul tersuspensi menahan dan meloloskan makromolekul, ion multivalen, ion monovalen dan molekul air. Membran UF mempunyai ukuran pori lebih kecil dari makromolekul sehingga dapat makrmolekul dan dapat meloloskan ion multi dan divalen serta molekul air (Randeep Singh, 2021, Qingchen Lu, 2021, Yi Wang, 2021, Wanyuan Gui, 2021, Weiqiang Wang, 2021). Yang diharapkan dapat terpisah adalah makromolekul yaitu tipikal dari molekul Fucoidan. Dengan menggunakan dua membran tersebut dapat diprediksi bahwa ekstrak alga coklat yang terdiri dari berbagai macam komponen dengan berat molekul yang bervariasi,dapat mengisolasi makrololekul (Fucoidan) dari kation mono dan divalent dan dari molekul molekul yang tersespensi.

## 4.2. Ultrafiltrasi

Membran ultrafiltrasi dirancang untuk menahan makro molekul dan meloloskan padatan terlarut dan ion. Dasar kerja ultrafiltrasi adalah perpindahan masa molekuler yang disebabkan oleh perbedaan konsentrasi pada kedua sisi membran (sisi umpan dan sisi *permeate*). Diameter pori membran ultrafiltrasi yaitu 0,01-0,1 µm dan dapat meloloskan padatan terlarut dengan berat molekul *solute* antara 1000-500.000 g/mol.

Adapun proses pemisahannya, komponen dengan ukuran molekul yang lebih kecil dari diameter pori akan menembus membran dan menjadi *permeate*, sedangkan komponen yang mempunyai ukuran molekul lebih besar akan tertahan oleh membran dan menjadi *retentate*. Dasar pemilihan membran dapat dijelaskan pada **Gambar 6**,



Gambar 6. Mekanisme pemisahan menggunakan beberapa jenis membran dari Mikrofiltrasi (MF), Ultrafiltrasi (UF), Nanofiltrasi (NF) dan Reverse Osmosis (RO) (Randeep Singh, 2021, Qingchen Lu, 2021, Yi Wang, 2021, Wanyuan Gui, 2021, Weiqiang Wang, 2021)

## 4.3. Mikrofiltrasi

Mikrofiltrasi mempunyai prinsip kerja yang sama dengan ultrafiltrasi, hanya berbeda pada ukuran pori-pori membran. Pada mikrofiltrasi ukuran molekul yang akan dipisahkan 500-300.000, dengan BM solut dapat mencapai 500.000 g/mol, sehingga proses mikrofiltrasi sering digunakan untuk menahan partikel-partikel tersuspensi.

## Usulan Proses yang Direkomendasikan untuk Memproduksi Bioaktif Alga Coklat untuk Obat, Makanan dan Kosmetik

#### 5.1. Pengolahan Pendahuluan

Pengolahan pendahuluan sebelum dilakukan ekstraksi sangat penting untuk mempermudah pelarut kontak dengan komponen target (bioaktif). Beberapa metode pengolahan pendahuluan dapat menggunakan tenaga mekanik, termal, energi gelombang, biologi dan medan listrik. Penggunaan gaya geser secara mekanik, suhu dan tekanan yang tinggi mungkin tidak cocok untuk ekstraksi komponen aktif tertentu dan dapat menyebabkan denaturasi.

## 5.2. Ekstraksi

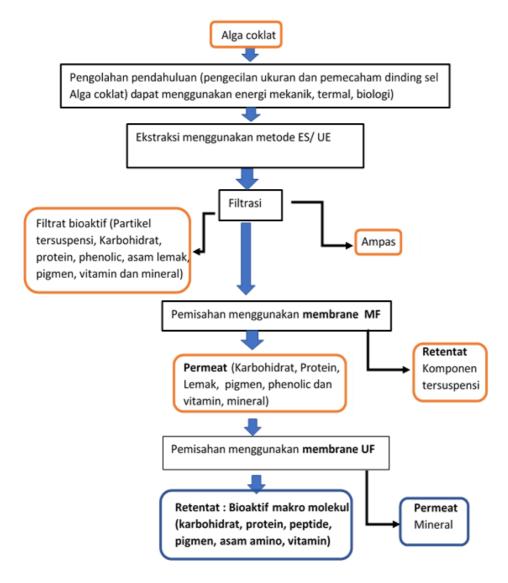
Beberapa metode ekstraksi yang telah dijelaskan pada subbab sebelumnya memberikan keuntungan dan mempunyai kelemahan. Untuk menentukan metode yang sesuai dapat disesuaikan dengan kondisi yang ada. Metode superkritis memerlukan peralatan yang cukup kompleks dan memerlukan tekanan yang tinggi agar pelarut berada pada tekanan temperatur dan tekanan superkritik. Metode ultrasonik tidak memerlukan tekanan yang tinggi dan dapat dilakukan pada kondisi temperatur dan tekanan rendah.

Metode ultrasonik lebih direkomendasi untuk ekstraksi bioaktif alga coklat.

## 5.3. Pemisahan Logam/Mineral

Membran MF dan UF adalah pilihan yang tepat untuk memisahkan logam dalam bentuk kation mono dan divalen yang ada di dalam ekstrak alga coklat. Dari uraian diatas dapat disimpulkan bahwa rangkaian alat untuk memproduksi bioaktif dari alga coklat adalah seperti pada **Gambar 7**. Pengolahan pendahuluan diperlukan untuk mempermudah dan mempercepat perpindahan masa bahan aktif dari matriks sel ke fasa pelarut. Pengolahan pendahuluan dapat dilakukan menggunakan tenaga

mekanik contohnya adalah dengan menggiling alga coklat sehingga mempunyai ukuran tertentu misalnya menjadi bubuk alga coklat. Pengecilan ukuran dapat memperluas permukaan kontak antara matriks sel dengan bahan dan pelarut. Pengolahan pendahuluan juga dapat dilakukan dengan cara enzimatik menggunakan enzim yang dapat membuka pori-pori sel sehingga memudahkan perpindahan masa bahan aktif. Energi termal dapat digunakan untuk meningkatkan koefisien difusivitas atau koefiesien perpindahan masa antarfasa. Pada saat ini pengolahan pendahuluan yang sering digunakan adalah dengan memperkecil ukuran alga coklat.



Gambar 7. Diagram alir produksi bioaktif dari Alga coklat dilengkapi dengan pemisahan mineral.

Setelah pengolahan pendahuluan dilanjutkan ekstraksi menggunakan pelarut. Metode superkritis memerlukan pelarut CO2 dan metode ultrasonik memerlukan air dan atau etanol. Pemilihan pelarut didasarkan kepada polaritas

pelarut dan bioaktif. Hasil ekstraksi adalah ampas alga coklat sebagai residu dan filtrat berupa komponen tersuspensi, makro molekul (karbohidrat, protein, asam lemak, pigmen, *phenolic*, vitamin dan mineral). Produk

hasil filtrasi dapat dibagi menjadi tiga jenis sesuai dengan besarnya ukuran molekul. Komponen terkecil adalah mineral terlarut berupa kation mono dan divalen, kemudian makro molekul dan komponen tersuspensi. Komponen tersuspensi tidak boleh ada di dalam produk karena akan mengganggu pemisahan menggunakan membran. Komponen tersuspensi akan menyumbat pori-pori membran dan harus dipisahkan sebelum pemisahan menggunakan membran UF. Untuk memisahkan komponen tersuspensi dapat menggunakan membran MF (lihat kembali Gambar 6).

Permeate dari MF adalah makro molekul dan mineral sedangkan retentate adalah komponen tersuspensi. Permeate dari hasil pemisahan menggunakan MF adalah umpan untuk pemisahan berikutnya menggunakan UF. Membran UF dapat meloloskan mineral terlarut dan menahan makromolekul. Makromolekul menjadi retentate dan diambil sebagai produk akhir yang sudah tidak mengandung mineral dan aman digunakan sebagai bahan fungsional makanan, suplemen, obat dan kosmetik. Permeate adalah mineral yang dapat dianggap sebagai limbah atau dapat diteliti lebih lanjut sebagai sumber mineral.

## 6. Kesimpulan

Bioaktif alga coklat (karbohidrat, protein, phenolic, pigmen, vitamin) mempunyai manfaat sebagai makanan. Obat, suplemen dan kosmetik. Hambatan aplikasi ekstrak alga coklat sebagai bioaktif adalah kandungan mineral yang tinggi sampai dengan 40 %. Efek mineral yang tinggi membahayakan kesehatan sehingga sangat penting untuk mencari pemecahan masalah untuk pemisahan mineral sampai nilai ambang batas yang diizinkan. Teknologi membran dapat mengatasi masalah di dalam proses pemisahan mineral dari ekstrak alga coklat. Membran yang sesuai untuk dapat memisahkan mineral dari ekstrak Alga coklat adalah membran MF dapat memisahkan partikel tersuspensi. Membran UF dapat memisahkan mineral dari bioaktif sehingga bioaktif Alga coklat bebas dari mineral dan aman untuk digunakan sebagai bahan makanan, obat, suplemen dan kosmetik.

## **Daftar Pustaka**

- Anjin Chen., Ying Lan., Jingwen Liu., Fang Zhang., Lijuan Zhang., Bafang Li., Xue Zhao. 2017. The Structure Property and Endothelial Protective Activity of *Fucoidan* from *Laminaria japonica*. International Journal of Biological Macromolecules, Vol. 105, Pp. 1421–1429.
- Aravind, S., Debabrata Barik., P. Ragupathi, G. Vignesh. 2021. Investigation on Algae Oil Extraction from Algae Spirogyra by Soxhlet Extraction Method. Materials Today: Proceedings, Vol. 43, Pp. 308–313.

- Artem S. Silchenkoa., Anton B. Rasina., Mikhail I. Kusaykina., Anatoly I. Kalinovsky., Zhang Miansong., Liu Changheng., Olesya Malyarenko., Anastasiya O. Zueva., Tatyana N. Zvyagintseva., Svetlana P. Ermakova. Structure. 2017 Enzymatic Transformation, Anticancer Activity of *Fucoidan* and Sulphated Fucooligosaccharides from *Sargassum horneri*. Carbohydrate Polymers. Vol. 175, Pp. 654–660.
- Asanka Sanjeewa, K.K., Jung-Suck Lee., Won-Suck Kim., You-Jin Jeon. 2017. The Potential of Brown-algae Polysaccharides for the Development of Anticancer Agents: An Update on Anticancer Effects Reported for *Fucoidan* and Laminaran. Carbohydrate Polymers. Vol. 177, Pp. 451–459.
- Beatriz Gullón., Mohammed Gagaou., Francisco J. Barbac., Patricia Gullón., Wangang Zhang., José M. Lorenzo. 2020. Seaweeds as Promising Resource of Bioactive Compounds: Overview of Novel Extraction Strategies and Design of Tailored Meat Products. Trends in Food Science & Technology. Vol. 100, Pp.1–18.
- Biswajita Pradhan., Prajna Paramita Bhuyan., Srimanta Patra., Rabindra Nayak., Pradyota Kumar Behera., Chhandashree Behera., Akshaya Kumar Behera., Jang-Seu Ki., Mrutyunjay Jena. 2022. Beneficial Effects of Seaweeds and Seaweed-Derived Bioactive Compounds: Current evidence and future prospective. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, Vol. 39-102242.
- C'eline Lavergne., Paula S.M. Celis-Pla., Audran Chenu., Fernanda Rodríguez-Rojas., Fabiola Moenne., María Jos'e Díaz., María Jesús Abello-Flores., Patricia Díaz., Ignacio Garrido., Paulina Bruning., Marcelo Verdugo., M. Gabriela Lobos., Claudio A. Saez. 2022. Macroalgae Metal-Biomonitoring in Antarctica: Addressing the Consequences of Human Presence in The White Continent. Environmental Pollution, Vol. 292-118365.
- Carlos Vaamonde-García., Noelia Fl'orez-Fern'andez., María Dolores Torres., María J. Lamas-V'azquez., Francisco J. Blanco., Herminia Domínguez., Rosa Meijide-Faílde. Study of *Fucoidans* as natural biomolecules for therapeutical applications in osteoarthritis. 2021. Carbohydrate Polymers, Vol. 258-117692.
- Catarina Oliveira., Nuno M. Neves., Rui L. Reisa., Albino Martins., Tiago H. Silva. 2020. A Review on *Fucoidan* Antitumor Strategies: From a Biological Active Agent to a Structural Component of *Fucoidan*-Based Systems. Carbohydrate Polymers, Vol. 239-116131.
- Eduardo Caballero., Agustín Flores., Araceli Olivares. 2021. Sustainable Exploitation of Macroalgae Species

- from Chilean Coast: Characterization and Food Applications. Algal Research. Vol. 57-102349.
- Hongcheng Shen., Chaofei Cui, Zhe Wang., Yuanyuan Wang., Lin Zhu., Wenbo Chen., Qian Liu., Zhenguo Zhang., Hui Wang., Kai Yang. 2022. Poly (Arylene Ether Ketone) With Carboxyl Groups Ultrafiltration Membran for Enhanced Permeability and Anti-Fouling Performance. Separation and Purification Technology, Vol. 281-119885.
- Jong-il Choi., Sung Gu Lee., Se Jong Han., Minho Cho., Pyung Cheon Lee. 2014. Effect of Gamma Irradiation on The Structure of *Fucoidan*. Radiation Physics and Chemistry. Vol. 100, Pp. 54–58.
- Omid Ashayerizadeh., Behrouz Dastar., Parastoo Pourashouri. 2020. Study of Antioxidant and Antibacterial Activities of Depolymerized *Fucoidans* Extracted from *Sargassum tenerrimum* International Journal of Biological Macromolecules Vol. 151, Pp. 1259-1266.
- Qingchen. Lu., N. Li., X. Zhang. 2021. Supramolecular Recognition PVDF/PVA Ultrafiltration Membran for Rapid Removing Aromatic Compounds from Water. Chemical Engineering Journal, doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132889.
- Randeep Singh., Vikranth Volli., Lokesh Lohani., Mihir Kumar Purkait. 2021. Polymeric Ultrafiltration Membrans Modified with Flyash Based Carbon Nanotubes for Thermal Stability and Protein Separation. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, Vol. 4-100155.
- Raúl I. Aravena., Jos´e M. del Valle., Juan C. de la Fuente. 2022. Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Aqueous Suspensions of Disrupted *Haematococcus pluvialis* cysts. The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 181-105392.
- Roza V. Usoltseva., Olesya S. Malyarenko., Stanislav D. Anastyuk., Natalia M. Shevchenko., Artem S. Silchenko., Tatiana N. Zvyagintseva., Vladimir V. Isakov., Pham Duc Thinh., Huynh Hoang Nhu Khanh., Cao Thi Thuy Hang., Dinh Thanh Trung., Svetlana P. Ermakova. 2021. The Structure of Fucoidan from Sargassum oligocystum and Radiosensitizing Activity of Galactofucans from Some Algae of Genus Sargassum. International Journal of Biological Macromolecules, Vol. 183, Pp. 1427-1435.
- Sivasankara Narayani, S., Saravanan, J., Ravindran, M.S., Ramasamy, J. Chitra. 2019. In Vitro Anticancer Activity of Fucoidan Extracted from Sargassum cinereum Against Caco-2 cells. International Journal of Biological Macromolecules. Vol. 138, Pp. 618– 628.
- Smita Singh., Deepak Kumar Verma., Mamta Thakur., Soubhagya Tripathy., Ami R. Patel., Nihir Shah., Gemilang Lara Utama., Prem Prakash Srivastav., Juan

- Roberto Benavente-Vald'es., Monica 'L. Chavez-Gonzalez., Cristobal Noe Aguilar. 2021. Supercritical Fluid Extraction (SCFE) As Green Extraction Technology for High-Value Metabolites of Algae, Its Potential Trends in Food and Human Health. Food Research International, Vol.150-110746.
- Venansius G.P. Putra., Selma Mutiarahma., Weni Chaniago., Puji Rahmadi,Dedy Kurnianto., Chusnul Hidayat., Ceferino Carrera., Miguel Palma., Widiastuti Setyaningsih. 2022. An Ultrasound-Based Technique for The Analytical Extraction of Phenolic Compounds in Red Algae. Arabian Journal of Chemistry, Vol.15-103597.
- Viruja Ummat., Saravana Periaswamy Sivagnanam., Gaurav Rajauria., Colm O'Donnell, Brijesh Kumar Tiwari. (2021. Advances In Pre-treatment Techniques and Green Extraction Technologies for Bioactives from Seaweeds. Trends in Food Science & Technology, Vol. 110), Pp. 90-106.
- Wang, Y., Li, D., Li, J., Li, J., Fan, M., Han, M., Liu, Z., Li, Z., Kong, F. (2022. Metal Organic Framework UiO-66 Incorporated Ultrafiltration Membrans for Simultaneous Organic Matter and Heavy Metal Ions Removal. Environmental Research), doi: https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112651.
- Wanyuan Gui., Jingru Liu., Xiping Song., Hui Zhang.,
  Junpin Lin., Benli Luan. 2021. A new Microfiltration
  Membran with Three-Dimensional Reticular
  Architecture for Nano-pollutants Removal from
  Wastewater. Progress in Natural Science: Materials
  International, Vol. 31, Pp. 414-419.
- Weiqiang Wang., Zhonglin Chen., Yanchi Zhou., Pengwei Yan., Jimin Shen., Shuyu Wang., Jing Kang., Jingyi Sun., Zhe Wang., Yanbin Tong. 2021. Catalytic Ozonation with Silicate-Based Microfiltration Membran for The Removal of Iopamidol in Aqueous Solution. Separation and Purification Technology, Vol. 257- 117873.
- Xue Liu., Xiangyu Xi., Airong Jia., Miansong Zhang., Tingting Cui., Xinfeng Bai., Yaping Shi., Changheng Liu. 2021. A Fucoidan from Sargassum fusiforme With Novel Structure and Its Regulatory Effects on Intestinal Microbiota in High-fat Diet-fed Mice. Food Chemistry, Vol. 358 -129908.
- Yuan Yao., and Evelyn K.F. Yim. *Fucoidan* For Cardiovascular Application and The Factors Mediating Its Activities. 2021. Carbohydrate Polymers, Vol. 270 -118347.