

Hidrolisis Limbah Kulit Nanas dengan Asam Asetat Menggunakan Metode *Ultrasound-Assisted Acid Hydrolysis* (UAAH) untuk Produksi Oligosakarida

Ashadi Sasongko^{1*}, Bangkit Gotama²

^{1,2}Institut Teknologi Kalimantan, Balikpapan, Indonesia

*E-mail: ashadisasongko@lecturer.itk.ac.id

Abstract

Pineapple peel waste has a lot of fiber and carbohydrate content so that it has the potential to become raw material for making oligosaccharides. Oligosaccharide production can be done through hydrolysis with acidic compounds. This research aims to determine the effect of ultrasonic waves application in acid hydrolysis to pineapple peel waste. Hydrolysis was carried out with 0.5 M acetic acid with variations in volume of 10, 15, 20, 25, and 30 mL as well as variations in the time of use of ultrasonic waves for 5, 10, 15, 20, and 25 minutes. The results of hydrolysis showed varying R_f in the analysis using thin layer chromatography (TLC). Based on R_f, oligosaccharides have been produced (R_f ≤ 0.64), including the smallest solvent volume (10 mL) and the shortest duration of ultrasonic wave application (5 minutes).

Keywords : Pineapple peel waste, ultrasound-assisted acid hydrolysis, oligosaccharides, prebiotic

Abstrak

Limbah kulit nanas memiliki banyak kandungan serat dan karbohidrat sehingga berpotensi menjadi bahan dasar pembuatan oligosakarida. Produksi oligosakarida dapat dilakukan melalui hidrolisis dengan senyawa asam. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan efek penerapan gelombang ultrasonik dalam hidrolisis asam terhadap limbah kulit nanas. Hidrolisis dilakukan dengan asam asetat 0,5 M dengan variasi volume 10, 15, 20, 25, dan 30 mL serta variasi waktu penggunaan gelombang ultrasonik selama 5, 10, 15, 20, dan 25 menit. Hasil hidrolisis menunjukkan R_f yang beragam pada analisis menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT). Berdasarkan R_f, oligosakarida telah dihasilkan (R_f ≤ 0.64), termasuk dengan volume pelarut terkecil (10 mL) dan durasi aplikasi gelombang ultrasonik yang paling singkat (5 menit)

Kata kunci : Limbah kulit nanas, ultrasound-assisted acid hydrolysis, oligosakarida, prebiotik

1. Pendahuluan

1.1. Potensi Limbah Kulit Nanas

Nanas (*Ananas comosus* L. Merr) merupakan salah satu jenis buah tropis yang banyak terdapat di Indonesia dan penyebarannya merata. Indonesia menduduki peringkat ketiga dari beberapa negara penghasil nanas setelah Thailand dan China. Nanas banyak dimanfaatkan oleh masyarakat Indonesia. Selain dikonsumsi segar, nanas juga

digunakan sebagai bahan baku industri hasil pertanian dengan berbagai macam produk olahan. Potensi limbah nanas dari berbagai industri mencapai 596 ribu ton atau setara dengan 143 ribu ton limbah kering. Sebesar 5 % dari limbah kering tersebut adalah bagian kulit [1].

Kalimantan Timur merupakan salah satu daerah penghasil nanas. Dinas Pangan, Pertanian dan Perikanan Kota Balikpapan,

Provinsi Kalimantan Timur, mencatat luas lahan yang ditanami nanas oleh petani seluas 8.572 hektare dengan produksi 7.206 ton nanas per tahun. Saat ini Pemerintah Kota Balikpapan juga berkonsentrasi mengembangkan pertanian buah-buahan termasuk buah nanas. Pada tahun 2018 Balikpapan menambah 10 hektare lahan untuk penanaman buah nanas [2].

Buah nanas banyak dimanfaatkan dengan cara konsumsi secara langsung. Berbagai pasar tradisional menjual nanas secara langsung dan sebagian juga ada yang dijual terkupas. Limbah kulit nanas yang dihasilkan oleh para grosir dan pengecer buah di pasar tradisional sangat melimpah. Pemanfaatan limbah produk buah dan sayuran adalah salah satu pekerjaan yang menantang. Limbah buah-buahan seperti limbah kulit nanas dapat dimanfaatkan untuk keperluan aplikasi lebih lanjut seperti fermentasi, ekstraksi komponen bioaktif, dan ekstraksi bahan pangan fungsional berbasis oligosakarida [3].

1.2. Oligosakarida dari Limbah Nanas

Berbagai jenis oligosakarida seperti frukto-oligosakarida (FOS) dan galakto-oligosakarida (GOS) banyak dimanfaatkan sebagai prebiotik terutama dalam produk-produk susu formula maupun produk kesehatan lainnya. Prebiotik bermanfaat untuk mendorong pertumbuhan bakteri menguntungkan (probiotik) dalam usus sehingga menyehatkan saluran pencernaan dan meningkatkan daya tahan tubuh, khususnya untuk anak-anak yang berada pada masa pertumbuhan. Produk-produk serupa di pasar juga terus bermunculan seiring tingginya tuntutan untuk meningkatkan kualitas kesehatan. Akan tetapi harga produk-produk yang diperkaya prebiotik relatif lebih mahal karena oligosakarida yang digunakan merupakan produk impor.

Limbah kulit nanas yang kaya akan serat pangan sangat berpotensi untuk dijadikan sebagai salah satu sumber alternatif yang lebih ekonomis dalam memproduksi oligosakarida.

Limbah kulit nanas mengandung selulosa sebanyak 19.8% dan hemiselulosa 11.7 dari berat kering. Kulit nanas juga kaya akan fruktan dan pektin. Para peneliti telah melaporkan bahwa bubuk kulit nanas memiliki 70,6% serat pangan dengan sifat-sifat sensori yang lebih baik daripada serat pangan komersial dari buah apel dan jeruk [3]. Beberapa penelitian juga melaporkan sifat prebiotik dari oligosakarida turunan pektin yang terkandung pada kulit nanas [4].

Produksi oligosakarida dari limbah kulit nanas dapat dilakukan melalui berbagai metode. Di antara metode yang dapat digunakan adalah metode ekstraksi nonkonvensional dengan memanfaatkan gelombang ultrasonik. *Pre-treatment* menggunakan asam-asam organik seperti asam asetat dan asam sitrat juga dapat memaksimalkan proses ekstraksi karena mampu menghidrolisis serat yang masih dalam bentuk polisakarida.

1.3. Hidrolisis asam dengan Gelombang Ultrasonik

Santos et. al. (2018) menyebutkan perlunya proses alternatif untuk menghasilkan unit senyawa penyusun (misalnya golongan karbohidrat), termasuk produksi pada kondisi yang tidak ekstrim (seperti suhu dan tekanan yang rendah). Pemutusan polimer gula dapat dilakukan dengan energi alternatif seperti gelombang ultrasonik maupun gelombang mikro. Pemanfaatan gelombang tersebut dapat meningkatkan transfer massa dan memperpendek waktu reaksi [5].

Gelombang ultrasonik juga telah dimanfaatkan untuk delignifikasi terhadap lignoselulosa. Namun masih sangat sedikit penelitian yang mempelajari penggunaan ultrasonik untuk menghasilkan senyawa kimia dari biomassa. Beberapa penelitian menelusuri efek sinergis dari ultrasonik dan pelarut/cairan ionik dalam memperpendek waktu dan menurunkan suhu reaksi. Hal ini sekaligus untuk mengurangi penggunaan pelarut-pelarut organik. Santos et. al. menyebut metode yang digunakan sebagai *ultrasound-assisted acid hydrolysis* (UAAH) [5].

UAAH merupakan bentuk modifikasi dari *ultrasound-assisted extraction* (UAE) dengan hidrolisis asam. UAE memanfaatkan energi gelombang ultrasonik untuk mengekstrak bahan alam [6]. Dibandingkan dengan metode lain, UAAH tergolong sederhana, murah, hemat energi, dan cocok untuk pengolahan makanan. UAAH dapat digunakan sebagai metode depolimerisasi. Ketika diaplikasikan pada larutan polimer seperti polisakarida, gelombang ultrasonik menghasilkan gelombang tekanan yang menyebabkan kavitasi yang terdiri dari nukleasi, pertumbuhan, dan pecahnya gelembung mikro. Monomer di sekitar gelembung yang pecah bergerak dengan kecepatan jauh lebih tinggi daripada monomer yang letaknya lebih jauh [7].

Pengendalian kondisi ekstraksi dengan memanfaatkan gelombang ultrasonik dan asam-asam organik relatif mudah dilakukan. Metode ini juga tergolong lebih ramah lingkungan. Optimasi perlu dilakukan untuk mendapatkan hasil terbaik. Analisis hasil ekstraksi oligosakarida dapat dilakukan secara spektrofotometri maupun kromatografi. Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi yang signifikan tentang produksi oligosakarida dari limbah kulit nanas.

2. Metode Penelitian

2.1. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan adalah *Beaker glass*, *ultrasonic bath*, dan *blender*. Selain itu, alat yang digunakan untuk analisis kimia yaitu tabung reaksi, rak tabung, sentrifusa, *stopwatch*, pelat *silica 60 F₂₅₄* (Merck Art 20-20 cm) untuk analisis kromatografi lapis tipis (KLT), bejana pengembang.

Bahan kimia yang dibutuhkan antara lain glukosa, maltosa, butanol, asam asetat, difenilamin, anilin, asam fosfat, aseton, natrium karbonat, dan indikator universal.

2.2. Preparasi Serbuk Kulit Nanas

Kulit nanas dikeringkan selama 12 jam pada suhu 60 °C, lalu dihancurkan dengan blender. Serbuk kulit nanas yang telah dihasilkan, diayak untuk mendapat ukuran yang homogen (100 *mesh*). Hasil ayakan digunakan untuk tahap berikutnya, yaitu tahap hidrolisis.



Gambar 1. Limbah kulit nanas

2.3. Hidrolisis

Hidrolisis dilakukan dengan menggunakan metode *ultrasound-assisted acid hydrolysis* (UAAH) dengan pelarut asam organik encer (Gambar 2-3).



Gambar 2. Sampel dalam pelarut

Kondisi operasi yang dikendalikan dalam hidrolisis adalah sebagai berikut:

- Suhu pada proses sonikasi sebesar 30 °C.

- Frekuensi *ultrasonic bath* sebesar 40 kHz.
- Daya 50 watt

Pelarut asam yang digunakan adalah asam asetat dengan konsentrasi 0,5 M. Massa serbuk yang digunakan sebesar 2 gram. Waktu hidrolisis dan volume pelarut dibuat dalam beberapa variasi untuk optimasi.



Gambar 3. Hidrolisis dalam *ultrasonic bath*

Variasi volume yang digunakan adalah 10, 15, 20, 25, dan 30 mL. Sedangkan variasi waktu yang digunakan untuk masing-masing volume adalah 5, 10, 15, 20, dan 25 menit. Penetralkan produk hidrolisis dilakukan menggunakan larutan sodium karbonat.

2.4. Analisis dengan KLT

Profil oligosakarida hasil reaksi hidrolisis dapat diketahui dengan kromatografi lapis tipis (KLT). Sampel sebanyak 5 μL ditotolkan pada pelat KLT. Standard relatif yang digunakan adalah glukosa dan maltosa. Pelat KLT kemudian dimasukkan dalam bejana KLT dengan eluen n-butanol : asam asetat : air 2:1:1. Reagen penampak, difenilamin-anilin-fosfat, disemprotkan untuk menampakkan spot-spot pada pelat KLT. Pelat KLT dipanaskan pada suhu 100 °C selama 10 menit.

3. Hasil Penelitian

Preparasi limbah kulit nanas (Gambar 1) dilakukan melalui proses pengeringan dalam

oven dengan suhu 60 °C untuk menghindari terjadinya karamelisasi senyawaan gula. Limbah kulit nanas yang telah kering dihancurkan dengan *blender* untuk meningkatkan luas permukaan sehingga memudahkan kontak dengan pelarut yang digunakan.

Hidrolisis polisakarida dari limbah kulit nanas dilakukan menggunakan asam asetat yang merupakan asam asetat encer dengan konsentrasi 0,5 M. Asam asetat sering digunakan sebagai bahan tambahan makanan, seperti dalam pembuatan acar. Hidrolisis menggunakan senyawa asam dapat menghasilkan oligosakarida maupun monosakarida tergantung pada konsentrasi dan kuantitas asam yang digunakan.

Setelah sampel limbah kulit nanas dihidrolisis, proses berikutnya adalah penyaringan menggunakan kertas saring untuk memisahkan antara residu padatan dengan larutan yang mengandung oligosakarida hasil hidrolisis. Untuk mempermudah dan mempercepat proses, penyaringan dilakukan menggunakan peralatan berupa corong *Buchner*, *Buchner flask*, dan pompa vakum. Penggunaan pompa vakum dapat menurunkan tekanan pada *Buchner flask* sehingga udara dari atmosfer mendorong larutan ke dalam *Buchner flask*.

Penetralkan larutan dilakukan dengan menggunakan sodium karbonat yang merupakan senyawaan garam yang bersifat basa. Penggunaan senyawa basa kuat perlu dihindari karena berpotensi menyebabkan hidrolisis lebih lanjut jika kuantitasnya berlebih. Pemeriksaan pH dilakukan dengan indikator universal hingga pH mencapai 7. Penetralkan bertujuan agar proses hidrolisis berhenti. Kelebihan asam ataupun basa dapat menghidrolisis oligosakarida yang telah dihasilkan, sehingga semua produk oligosakarida menjadi monosakarida.

Penentuan nilai R_f terhadap *spot-spot* pelat KLT dilakukan menggunakan aplikasi TLSee untuk menganalisis hasil hidrolisis.

Glukosa (G) dan maltosa (M) digunakan sebagai standard relatif, sebagai representasi dari monosakarida dan disakarida (Gambar 4). Rf merupakan perbandingan jarak *spot* senyawa dengan batas elusi pada pelat KLT. Nilai Rf maltosa lebih rendah dibandingkan dengan Rf glukosa karena interaksi maltosa dengan silika pelat KLT lebih kuat. Dengan rantai karbon yang tergolong pendek, keberadaan gugus hidroksi pada maltosa meningkatkan kepolaran sehingga meningkatkan interaksi dengan silika yang bersifat polar. Glukosa memiliki Rf sebesar 0,72 sedangkan Rf maltosa adalah 0,64.



Gambar 4. Hidrolisis dengan aplikasi ultrasonik 25 menit dengan volume 10 - 30 mL

Rf maltosa dapat dijadikan standard relatif untuk memprediksi produk oligosakarida hasil hidrolisis. Spot dengan nilai $Rf \geq Rf$ maltosa, kemungkinan besar adalah oligosakarida. Sedangkan spot yang memiliki $Rf \leq Rf$ glukosa, merupakan monosakarida. Sedangkan spot dengan nilai Rf antara Rf maltosa dan Rf glukosa, kemungkinan merupakan monosakarida atau disakarida.

Spot-spot, seperti pada Gambar 4, menunjukkan hasil pemisahan yang tidak sempurna. Hal ini sangat dimungkinkan oleh variasi produk dengan kepolaran yang hampir sama. Monosakarida memiliki kepolaran yang berdekatan dengan disakarida tertentu. Disakarida memiliki kepolaran yang tidak jauh berbeda dengan trisakarida tertentu.

Tabel 1 menampilkan nilai Rf *spot-spot* dari berbagai variasi hidrolisis menggunakan asam asetat. Hasil perhitungan dengan aplikasi TLSee menunjukkan nilai Rf dari berbagai variasi percobaan tersebut relatif sama. Berdasarkan nilai Rf, oligosakarida telah dapat dihasilkan, di mana banyak *spot* yang memiliki nilai $Rf \leq 0.64$. Aplikasi gelombang ultrasonik selama 5 menit menggunakan asam asetat 0,5 M sebanyak 10 mL juga telah menghasilkan oligosakarida.

Tabel 1. Data Nilai Rf Hasil Hidrolisis

Vol (mL)	Durasi Aplikasi Gelombang Ultrasonik (menit)				
	5	10	15	20	25
10	0.56-0.69	0.50-0.65	0.54-0.66	0.52-0.56	0.49-0.65
15	0.52-0.63	0.54-0.64	0.55-0.64	0.55-0.61	0.51-0.61
20	0.54-0.67	0.57-0.67	0.58-0.68	0.56-0.70	0.53-0.64
25	0.55-0.63	0.50-0.67	0.57-0.67	0.52-0.68	0.50-0.60
30	0.52-0.67	0.59-0.69	0.58-0.67	0.55-0.66	0.55-0.62

Dengan menggunakan gelombang ultrasonik, hidrolisis berlangsung cukup cepat. Pemanfaatan gelombang tersebut dapat memperpendek waktu reaksi. Di samping itu, dengan sedikit pelarut, produk juga telah dapat dihasilkan.

4. Kesimpulan

Penggunaan gelombang ultrasonik dengan frekuensi 40 kHz dan daya 50 watt dalam hidrolisis asam terhadap limbah kulit nenas telah dapat menghasilkan oligosakarida, dengan waktu yang singkat dan kuantitas pelarut yang sedikit.

5. Saran

Diperlukan analisis lebih lanjut menggunakan kromatografi cair kinerja tinggi

(KCKT) untuk mendapatkan hasil pemisahan yang lebih baik.

6. Ucapan Terima Kasih

Terima kasih penulis sampaikan kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Ditjen Penguatan Riset dan Pengembangan, Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi yang telah memberikan hibah Penelitian Dosen Pemula (PDP).

7. Daftar Pustaka

- [1]. U.N. Nastiti, N. D. R. Lastuti, and T. Nurhajati, "The Decreasing of Crude Fiber and The Increasing of Crude Protein Content of Pineapple Peel (*Ananas Comosus* L. Merr) Which Fermented by Cellulolytic Bacteria (*Actinobacillus* Sp. MI-08)", *Agroveteriner*, vol. 1, no.2, pp. 46-54, 2013
- [2]. cendananeews.com, <https://www.cendananeews.com/2017/10/2018-balikpapan-tambah-10-hektare-tanam-buah-nanas.html>, diakses tanggal 20 Agustus 2019
- [3]. A. Upadhyay, J. P. Lama, and S. Tawata, "Utilization of Pineapple Waste: A Review", *J. Food Sci. & Technol. Nepal*, vol. 6, pp. 10-18, 2010
- [4]. G. R. Gibson and R.A. Rastall, *Prebiotics : Development & Application*. Chicester : John Wiley & Sons, 2006
- [5]. D. Santos, U. F. Silva, F. A. Duarte, C. A. Bizzi, E. M. M. Flores, P. A. Mello, "Ultrasound-assisted acid hydrolysis of cellulose to chemical building blocks: Application to furfural synthesis", *Ultrason. Sonochem*, vol. 40, pp.1-88, 2018
- [6]. M. Toma, M. Vinatoru, L. Paniwnyk, and T. J. Mason, "Investigaton of The Effect of Ultrasound on Vegetal Tissue During Solvent Extraction", *J. Ultrasonic Sonochemistry*, vol. 8, pp. 137-142, 2001
- [7]. I.A. Saleh, M. Vinatoru, T. J. Mason, N. S. Abdel-Azim, E. A. Aboutabl, and F.M. Hammouda, "A possible general mechanism for ultrasound-assisted extraction (UAE) suggested from the result of UAE of chlorogenic acid from *Cynara scolymus* L. (artichoke) leaves", *J. Ultrasonic Sonochemistry*, vol. 31, pp. 330-336, 2016