

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kapas ⁽⁴⁾

Tanaman kapas adalah tumbuhan golongan semak yang tergolong dalam spesies *Gossypium*. Asal mula tanaman ini belum diketahui secara pasti. Usaha penelusurannya hanya berdasarkan kapan tanaman kapas ini mulai diusahakan.

Hasil pokok tanaman kapas ini adalah serat buahnya yang biasa disebut kapas. Kegunaan dari kapas ini dipakai dalam berbagai tujuan terutama adalah sebagai bahan baku pakaian.

Kapas kurang lebih terdiri dari 99% selulosa, 1% protein, 0,45% pektin dan 0,15% unsur mineral. Seratnya dapat dikenali dengan mudah menggunakan mikroskop karena pipih dengan bentuk yang berpilin. Karena sebagian besar komponen dari kapas merupakan selulosa, maka kapas dapat ditinjau sebagai selulosa.

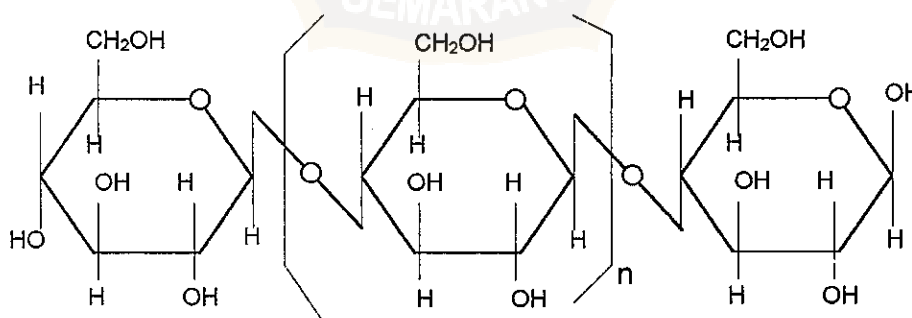
2.2 Selulosa

Selulosa merupakan polimer alam yang terdiri dari satuan unit berulang, D-glukosa yang berikatan karbon β -1,4. Polimer ini terdapat dalam semua tumbuhan dan merupakan komponen terbesar kayu (sekitar 50-70% selulosa). ⁽⁵⁾ Di dalam biosfer 27×10^{10} ton karbon terikat dalam organisme hidup, lebih dari 99% padanya adalah tanaman. Dapat diperkirakan

bahwa sekitar 40% karbon tanaman terikat dalam selulosa, yang berarti bahwa selulosa total dalam dunia nabati berjumlah sekitar $26,5 \times 10^{10}$ ton. ⁽³⁾

Selulosa memiliki gugus OH yang terikat pada satuan monomernya yakni glukosa. Dengan gugus hidroksil tersebut, maka selulosa dapat berikatan hidrogen. Dari literatur dikatakan bahwa selulosa memiliki derajat kristalinitas yang tinggi. Tergantung dari sumber, maka selulosa mempunyai derajat polimerisasi rata-rata sekitar 2000 - 6000 dan berat molekulnya berkisar antara 300000 - 1000000. Meskipun sukar larut (karena tingginya derajat kristalinitas), selulosa dapat dilarutkan dalam larutan logam kompleks tertentu seperti tembaga(II)-amoniak atau tembaga(II)-etilen diamin . Polimer ini dapat mengembang dalam air terutama dalam suasana basa. Penggembungan polimer oleh basa disebut sebagai alkali selulosa atau soda selulosa yang digunakan untuk membuat selulosa regenerasi.

Struktur selulosa merupakan suatu polimer alam yang terdiri atas perulangan dari D-glukosa yang bergabung. Pada atom karbon 1 dan 4 pada posisi β . Dengan kata lain selulosa merupakan polisakarida. Struktur dari selulosa dapat digambarkan sebagai berikut :



Gambar 2.1. Struktur selulosa

Pada umumnya polisakarida dapat dibagi dalam dua kelompok yaitu homopolisakarida dan heteropolisakarida. Homopolisakarida yaitu suatu bentukan polimer dari satu jenis monomer (monosakarida), sedangkan heteropolisakarida merupakan polimer yang terbuat dari dua/lebih jenis monomer-monomer yang berbeda.

Kelompok polimer yang termasuk dalam selulosa meliputi :

a. selulosa alam

Selulosa alam merupakan unsur pokok dalam dunia tumbuhan dan mempunyai kegunaan sangat besar pada hampir semua segi kehidupan manusia. Yang termasuk dalam selulosa alam antara lain adalah kapas, kayu, rami dan sebagainya.

b. regenerasi selulosa

Regenerasi selulosa merupakan proses pemurnian dari selulosa. Selulosa dari regenerasi ini tidak berbeda jauh dari selulosa alam, sebab hasil dari regenerasi berupa selulosa. Contoh dari regenerasi selulosa adalah rayon atau viscose.

c. turunan selulosa

Sudah banyak turunan selulosa yang pernah disintesa. Mensintesa ke bentuk lain tergantung dari kebutuhan. Bentuk dari turunan selulosa dapat berupa ester selulosa, eter selulosa, selulosa nitrat dan sebagainya. ⁽⁶⁾

Tabel 2.1. Kandungan selulosa dalam berbagai bahan tumbuhan⁽³⁾

Bahan tanaman	Selulosa (%)
Kapas	95 – 99
Rami	80 – 90
Bambu	40 – 50
Kayu	40 – 50
Kulit kayu	20 – 30
Lumut	25 – 30
Ekor kuda	20 – 25
Bakteria	20 – 30

2.3. Alkali Selulosa ⁽⁶⁾

Eterifikasi dari selulosa biasanya terdiri dari preparasi selulosa alkali yang merupakan hasil dari reaksi antara selulosa dengan basa dan pelarut dan dilanjutkan reaksi oleh reagen peneterifikasi.

Selulosa alam tidak begitu reaktif terhadap proses eterifikasi, ini akan dapat dibuat lebih reaktif bila mengalami perlakuan dengan zat pengembang dan pelarut. Biasanya zat pengembang yang digunakan adalah NaOH dan pelarutnya adalah air. Alkali selulosa biasanya didapat dari reaksi antara selulosa dengan larutan NaOH encer.

Penggunaan NaOH 30% pada proses alkalisasi menghasilkan derajat substitusi nukleofil yang rendah pada selulosa, sedangkan pada konsentrasi 35 - 76% untuk derajat substitusi tinggi.

Penetrasi yang merata dari NaOH atau zat pengembang lainnya di seluruh permukaan selulosa merupakan faktor yang penting pada proses eterifikasi dari selulosa ini. Zat pengembang harus memberikan alkalinitas

yang sama pada tahap reaksi. Penggembungan dari selulosa ini sangat membantu difusi dari zat pengeterifikasi menuju pada pusat-pusat reaksi. Zat pelarut (air) berperan sebagai pelarut dan penghantar dari NaOH dan mampu berperan juga sebagai penggembung dan pelarut dari selulosa agar penetrasi dari zat pengeterifikasi dapat berlangsung. Dengan demikian eterifikasi tak dapat berlangsung tanpa adanya air.

2.4. Eter Selulosa

Eter selulosa dibuat dari reaksi antara halida organik dengan selulosa yang sudah mendapat perlakuan dengan mengontakkannya dengan larutan natrium hidroksida encer. Reaksi yang terjadi :



dimana R-OH menggambarkan selulosa dan R-Cl adalah halida organik. Halida organik yang dipakai dalam reaksi di atas tergantung dari jenis eter yang akan dibuat, sebagai contoh karboksimetil (R = -CH₂COOH), hidroksietil (R = -CH₂CH₂OH), etil (R = -CH₂CH₃) dan lain-lain. ⁽⁵⁾

Substitusi oleh gugus eter pada tiap unit glukosa pada rantai selulosa merupakan proses acak. Pada setiap tingkat substitusi merupakan campuran dari mono, di, tri bahkan non substitusi pada setiap unit glukosa. Kondisi ini tergantung pada preparasi pada tiap tahap yang dilakukan.

Sifat dari reagen yang digunakan untuk membuat eter selulosa sangat mempengaruhi efisiensi proses. Efisiensi eterifikasi didefinisikan sebagai prosentase reagen yang bereaksi untuk mensubstitusi selulosa. Sisa dari reagen alkohol, glikol, eter lain atau garam-garam lainnya.

Hasil dari proses eterifikasi selulosa merupakan bahan yang sangat berguna. Eter selulosa yang penting adalah etil selulosa, karboksimetil selulosa, hidroksi etil selulosa, benzil selulosa, siano etil selulosa dan lain-lain yang masing-masing memiliki kegunaan tersendiri. ⁽⁶⁾

Tabel 2.2. Tipe eter selulosa komersial

Eter Selulosa	Kelarutan	DS
1. Natrium Karboksimetil selulosa	Air	0,5 - 1,2
2. Metil selulosa	Air	1,5 - 2,4
3. (hidroksipropil) (metil) selulosa	Air	1,5 - 2,0
4. (hidroksietil) (metil) selulosa	Air	1,5 - 2,0
5. hidroksietil selulosa	Air	1,3 - 3,0 ^a
6. Etil selulosa	pel. Organik	2,3 - 2,6
7. (etil hidroksietil) selulosa	air	1,4 - 1,6
8. (etil) (metil) selulosa	air	1,0 - 1,3
9. Natrium (karboksimetil)	air	0,3 ^b - 0,7 ^c
(hidroksietil) selulosa	air	0,4 ^b - 0,3 ^c
10. sianoetil selulosa	pel. Organik	2,0

2.5. Karboksimetil Selulosa (CMC)

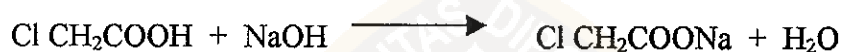
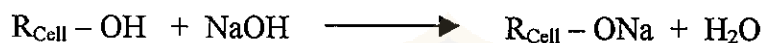
2.5.1. Sejarah dan penggunaan CMC⁽¹⁾

Karboksimetil selulosa pertama kali dikembangkan di Jerman mendekati akhir perang dunia I, tetapi dia tidak sampai akhir tahun 1930, dan terutama sekali selama dan sejak perang dunia II, skala penggunaannya mulai besar dan produksi komersial kelihatan sekali.

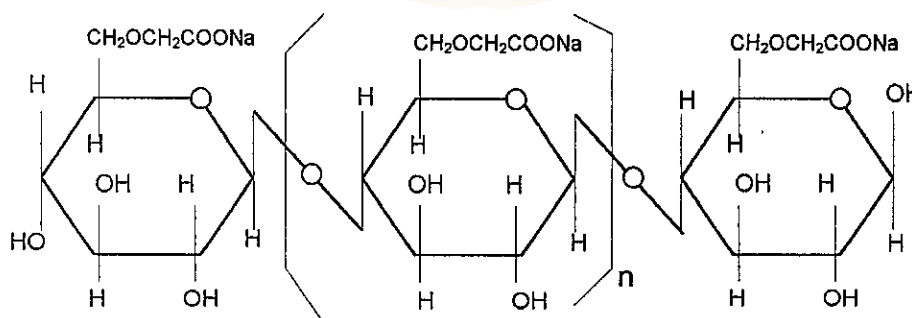
Tahun 1945, sebuah survei literatur oleh Hollabaugh, Burt dan Walsh meringkaskan beberapa penggunaan karboksimetil selulosa, terutama sekali di dalam bentuk garam natrium, telah menunjukkan bahwa CMC banyak digunakan di dalam beberapa industri antara lain tekstil, kertas, makanan, obat-obatan, kosmetik, keramik, barang-barang dari kulit, cat, pernis, film dan bahan perekat.

2.5.2. Pembuatan CMC

Sodium Carboxy Methyl Cellulosa (Na-CMC atau CMC) adalah salah satu derivat selulosa yang dapat larut dalam air atau larutan alkali. CMC dibuat berdasarkan reaksi kimia berikut :



Proses pembuatan CMC meliputi tahapan pengolahan selulosa dengan larutan alkali (NaOH) yang disebut proses alkalisasi dan kemudian dilanjutkan proses eterifikasi atau karboksimetilasi dengan menggunakan asam Monokloro Asetat (MCA) atau garam Sodium Monokloro Asetat (Na-MCA).



Gambar 2.2. Struktur Natrium karboksimetil selulosa

2.5.3. Sifat-sifat CMC

Natrium karboksimetil selulosa merupakan suatu bahan polimer yang berupa serbuk putih, tidak berasa, tidak berbau, dan tidak beracun. Produk pada derajat substitusi 0,3 dan ke bawahnya larut di dalam 6% NaOH tetapi tidak larut di dalam air. Pada DS 0,4 kelarutannya mulai di dalam air. ⁽⁷⁾

CMC diproduksi dalam kisaran DS dari 0,4 hingga sekitar 1,4. Harga derajat polimerisasi (DP) bervariasi dari 200 hingga 1000. Kelarutan dalam air CMC naik bila DS naik. Pada harga-harga DS dari 0,6 - 0,8 diperoleh kelarutan dalam air yang baik, sedangkan CMC dengan DS 0,005 - 0,25 hanya larut dalam alkali. Karena adanya gugus - gugus karboksil, CMC merupakan polielektrolit. Harga pKa-nya bervariasi dari sekitar 4 hingga 5, yang tergantung pada DS. ⁽²⁾

Pada DS sekitar 0,5 pKa adalah 4, pada DS 0,8 pKa menunjukkan 4,4. Pada pH 8,25 terjadi titik equivalen larutan CMC. Pada pH 7 natrium karboksimetil selulosa kira-kira 90% dalam bentuk garamnya. Sebaliknya pada pH 5 sekitar 10% dalam bentuk garamnya. Viskositas CMC cenderung mencapai titik maksimum pada pH 6 - 8. ⁽⁸⁾

Tabel 2.3. Sifat fisik Na-CMC pada DS 0,7 - 0,8⁽⁸⁾

1. Spesifik gravity film	1,59
2. Spesifik gravity, 2% larutan berair	1,0068
3. Indek bias film, n_D^{20}	1,515
4. Tegangan permukaan (25° C, dalam 0,5% pelarut air)	70,4 dyne/cm
5. Tegangan antar muka (25° C, dalam 0,5% pelarut air)	43,3 dyne/cm
6. Kestimbangan kelembaban, 50% rh, 25°C,%	18
7. Temperatur pencoklatan, °C	226 - 228

2.6 Karakterisasi CMC

2.6.1 Penentuan berat molekul dengan viskosimetri ⁽⁹⁾

Faktor yang penting dalam sintesa dan aplikasi polimer adalah berat molekul. Banyak sekali sifat polimer yang tergantung pada berat molekulnya, perlu diketahui menentukan BM suatu polimer. Beberapa cara diantaranya adalah dengan analisa gugus ujung, osmometri, ionometri, gel permeation chromatography (GPC) dan viskosimetri.

Pengukuran viskositas polimer dapat memberikan penjelasan tentang BM dan konfigurasi molekul. Viskositas didefinisikan sebagai suatu gesekan pada fluida yang bergerak. Pengukuran viskositas larutan biasanya dilakukan dengan membandingkan waktu, t yang dibutuhkan volume tertentu untuk mengalir melalui pipa kapiler dengan waktu yang dibutuhkan pelarut, t_0 . Dari t , t_0 dan konsentrasi larutan diturunkan beberapa persamaan dan namanya didefinisikan sebagai berikut :

η : viskositas larutan

η_0 : viskositas pelarut

η_{red} : viskositas reduksi = η_{sp} / c

η_r : viskositas relatif = $\eta / \eta_0 = t / t_0$

η_{sp} : viskositas spesifik = $\eta_r - 1 = (t / t_0) / t_0$

$[\eta]$: viskositas intrinsik = $\lim_{c \rightarrow 0} [\eta_{sp} / c]$

Perumusan penting yang digunakan dalam pengukuran BM atau DP adalah viskositas intrinsik $[\eta]$, dimana viskositas akan meningkat dengan penambahan BM atau DP.

Secara empiris hubungan viskositas dengan BM atau DP polimer dinyatakan dalam persamaan “Mark dan Hauwink” sebagai berikut :

$$[\eta] = K [M]^a = k (DP)^a \dots\dots\dots(1)$$

dan $[\eta]$ didapat dari persamaan Huggins :

$$[\eta_{sp} / c] = [\eta] + k [\eta]^2 c \dots\dots\dots(2)$$

dimana :

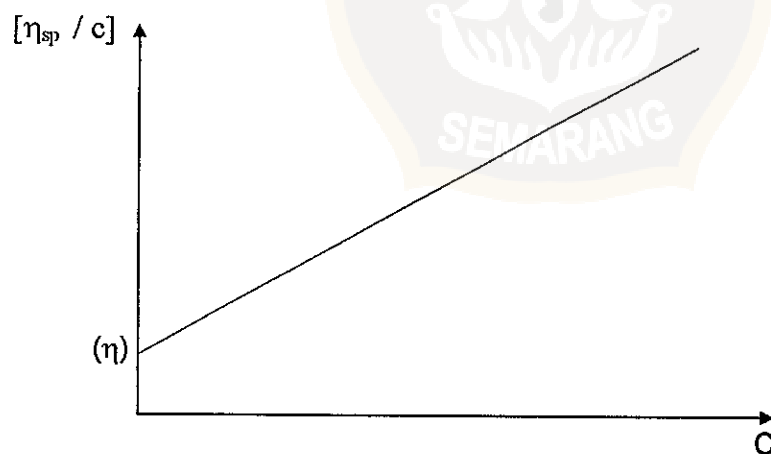
K, k dan a : tetapan kas untuk sistem polimer, harganya dapat dilihat pada tabel.

k : tetapan Huggins

M : BM relatif polimer

DP : derajat polimerisasi polimer

Harga $[\eta]$ dapat diperoleh dari hubungan grafik antara $[\eta_{sp} / c]$ terhadap C sebagai intersepnya.



Gambar 2.3. Hubungan antara $[\eta_{sp} / C]$ terhadap C

Tabel 2.4. Tetapan K, k dan a pada temperatur 25° C

Polimer	Pelarut	K x 10 ⁵ (dl/g)	k x 10 ³ (dl/g)	a
Selulosa	Cuoxan		8,0	0,81
	Cuen		17	0,8
	Cadoxen	5,96		0,94
Etil asetat	Kloroform		2,23	1,02
	Aseton		6,17	1
	etil asetat	16,6		0,86
	aseton	2,8		1
	aseton		5,0	1
Metil selulosa	air	3,6		0,55
	air		16	0,86
Hidroksietil selulosa	cadoxen		13	0,79
	air		11	0,87
Karboksimetil selulosa	cadoxen		20	0,73
	0,2 M NaCl	43		0,74
	4 M HCl		9,7	0,83

2.6.2 Penentuan Struktur Molekul dengan Spektroskopi IR ⁽¹⁰⁾

Pada suhu kamar molekul-molekul organik bervibrasi, setiap ikatan mempunyai frekuensi vibrasi ulur dan tekuk yang karakteristik dan dapat menyerap sinar pada frekuensi tersebut. Vibrasi 2 atom yang dihubungkan dengan ikatan kimia dapat disamakan dengan vibrasi 2 bola yang dihubungkan dengan pegas dan beresilasi sebagai osilator harmonik. Frekuensi vibrasi dari ikatan kedua atom tersebut menurut hukum Hooke dinyatakan sebagai :

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \left[\frac{k}{m_1 m_2 / (m_1 + m_2)} \right]^{1/2}$$

- Dengan
- ν = frekuensi vibrasi
 - C = kecepatan cahaya (3×10^{10} cm/detik)
 - k = tetapan gaya untuk ikatan kimia yang bersangkutan

Daerah IR yang lazim dalam penentuan spektrum untuk penentuan struktur adalah daerah IR sedang ($\lambda = 2,5 \text{ nm} - 15 \text{ nm}$ atau $\nu = 4000 - 666 \text{ cm}^{-1}$). Pada daerah ini energi yang diabsorpsi digunakan untuk vibrasi molekuler. Radiasi IR yang diabsorpsi oleh molekul polimer akan diubah menjadi energi yang digunakan untuk vibrasi molekuler, sehingga spektroskopi IR sering disebut spektroskopi vibrasional.

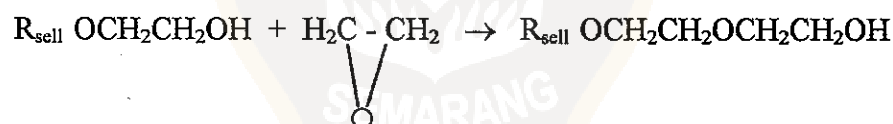
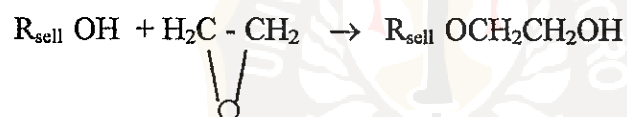
Letak pita atau puncak dinyatakan dalam panjang gelombang atau dengan bilangan gelombang (cm^{-1}). Intensitas puncak dinyatakan dalam transmisi, T atau absorpsi, A dengan hubungan $A = \log 1/T$.

Spektrum IR dapat digunakan untuk penentuan senyawa polimer dengan cara mencocokkan spektrum IR dari senyawa yang telah diketahui atau dapat juga dengan menginterpretasi spektrum IR-nya, karena masing-masing ikatan memberikan frekuensi vibrasi yang spesifik. Dengan demikian maka spektroskopi IR dapat dipakai untuk karakteristik senyawa polimer dan memungkinkan untuk mengetahui apakah telah terjadi transformasi dari selulosa menjadi turunannya melalui perubahan spektrum.

2.6.3 Derajat Substitusi ⁽⁷⁾

Pada produk turunan selulosa komersial maka gugus hidroksil tidak seluruhnya tersubstitusi. Oleh sebab itu dikenal apa yang disebut sebagai derajat substitusi (DS) yang didefinisikan sebagai jumlah rata-rata hidroksil (dari ketiga gugus hidroksil) yang tersubstitusi oleh reagen kimia yang berhubungan. Untuk ester selulosa dengan DS 2,5 maka rata-rata 2,5 gugus hidroksil teresterkan dan 0,5 gugus bebas.

Parameter lain untuk menggambarkan substitusi adalah MS (Mol Substitusi), contohnya pada turunan hidroksi alkil, sebab setiap waktu substituen hidroksi alkil ditambahkan, maka terbentuk gugus hidroksi yang baru. Hidroksi ini dapat bereaksi lebih lanjut, sehingga rantai samping polimer semakin bertambah panjang. Reaksi yang mengakibatkan perpanjangan rantai samping selulosa digambarkan sebagai berikut :



dimana , R_{sell} adalah rantai selulosa.

Untuk menggambarkan hal tersebut di atas maka perlu MS (Mol Substitusi), yakni jumlah mol reagen yang berkombinasi tiap mol glukosa. Perbandingan MS dengan DS merupakan panjang rantai rata-rata rantai samping selulosa.

Semua turunan selulosa Organo Soluble komersial mempunyai DS antara 2 - 3. Turunan selulosa water soluble mempunyai DS yang lebih kecil. Jadi semakin tersubstitusi gugus OH dari selulosa maka semakin membuat turunan selulosa tersebut larut dalam pelarut organik, hal ini dikarenakan semakin panjang rantainya maka semakin menambah sifat hidrofobik.

