

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Selulosa

2.1.1. Sumber selulosa

Selulosa terdapat pada semua tanaman dari tanaman tingkat tinggi hingga organisme primitif seperti rumput laut, flagelata^[14] dan bakteri^[1,6]. Kadar selulosa yang tinggi terdapat dalam rambut biji (kapas, kapok) dan serabut kulit (rami), lumut, ekor kuda dan bakteri dapat dilihat pada Tabel 1.

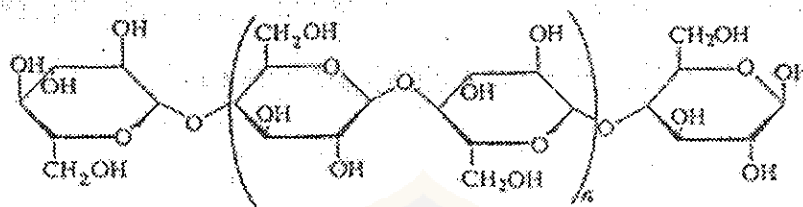
Tabel 1. Kandungan selulosa dalam berbagai bahan tumbuhan^[14,17]

Nama tumbuhan	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

2.1.2. Sifat-sifat molekul (konstitusi dan konfigurasi)

Selulosa terdiri atas unit-unit anhidroglukopiranososa yang disambung membentuk rantai molekul. Karena itu, selulosa dapat dinyatakan sebagai polimer linier glukosa dengan struktur rantai yang seragam. Dua unit glukosa yang berdekatan bersatu dengan mengeliminasi satu molekul air diantara gugus hidroksilnya pada

karbon 1 dan karbon 4. Kedudukan $-\beta$ dari gugus $-\text{OH}$ pada C1 membutuhkan rotasi unit glukosa berikutnya melalui sumbu $\text{C}_1\text{-C}_4$ cincin piranosa^[14]. Selobiosa merupakan unit pengulang selulosa, berbeda dengan polimer glukosa lain seperti amilum ($\alpha\text{-1,4}$ glukosa) dan selosa ($\beta\text{-1,3}$ glukosa) yang mana glukosa sebagai unit pengulangnya^[6].



Gambar 1. Struktur selulosa, unit pengulang selobiosa, diindikasikan dalam kurung^[3]

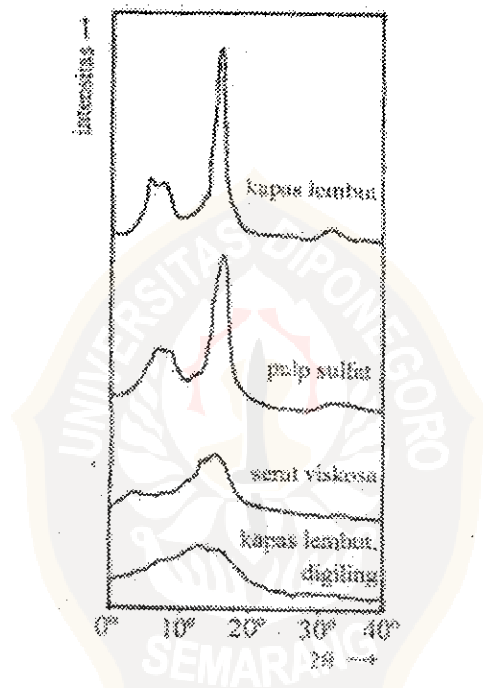
2.1.3. Kisi kristal selulosa

Berdasarkan kisi kristalnya selulosa dibagi menjadi 4 yaitu selulosa I: bentuk asli selulosa, hanya dihasilkan oleh alam; selulosa II: selulosa teregenerasi, tidak dapat diubah menjadi selulosa I; selulosa III: dibentuk dengan menambahkan amonia cair pada selulosa; selulosa IV: dibentuk dengan pemanasan pada suhu tinggi, dalam cairan polar, selulosa IV sangat mirip dengan selulosa I^[1,17].

Dalam keadaan padat ikatan hidrogen antara molekul-molekul selulosa tidak tersusun tidak beraturan/ acak tetapi ikatan $-\text{H}$ tersusun dalam sistem teratur dengan sifat seperti kristal. Sifat-sifat ini pertama kali dideteksi pada tahun 1931 oleh Nishikawa dan Ono dengan bantuan difraksi sinar-X. Menurut pengamatan dengan difraksi sinar-X kisi selulosa I berbentuk monoklin, yang mempunyai tiga sumbu yang panjangnya berbeda dan satu sudutnya tidak 90° ^[14].

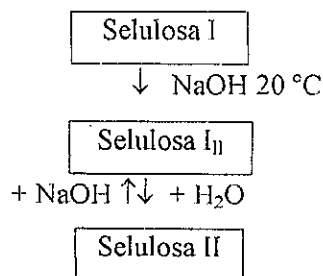
2.1.4. Kisi polimorf selulosa

Difraktogram berbagai bahan selulosa (Gambar 2.2.) menunjukkan intensitas puncak yang menyolok terutama antara kapas lembut dan pulp sulfit pada satu sisi dan serat viskos dan kapas lembut yang digiling dengan bola penggiling pada sisi yang lain^[14].



Gambar 2. Difraktogram berbagai selulosa

Bola penggiling merusak kisi kristal secara sempurna tetapi pelarutan dan pengendapan mengubah kisi kristal selulosa. Banyak perlakuan secara kimia dan panas yang menyebabkan perubahan kisi, diantaranya yang paling penting: Na-selulosa I dan selulosa II disamping selulosa I. Lintasan dari selulosa I menjadi selulosa II melalui Na-selulosa I, selanjutnya dengan menambahkan air pada Na-selulosa I akan terbentuk selulosa II.



Gambar 3. Transformasi selulosa I menjadi selulosa II

2.1.5. Mercerisasi

Ketika soda alkali kuat direaksikan diatas selulosa, reaksi yang terjadi bersifat eksoterm. Proses tersebut dikenal sebagai mercerisasi, dimana dihasilkan selulosa yang lebih kemilau, absorpsi terhadap air meningkat, halus. Produk ini disebut sebagai “selulosa alkali” atau “selulosa soda”^[16,17]. Selulosa alkali dapat diperoleh dengan mereaksikan selulosa dengan 18% (b/v) NaOH pada suhu kamar selama 15 menit sampai 2 jam^[2], konsentrasi alkali bisa berkisar antara 13 – 21% (b/v)^[16].

Beberapa alkali (misalnya NaOH, LiOH, KOH) akan menjadikan selulosa mengembang^[14]. Selulosa akan mengubah kisi kristalnya jika ditambah alkali berair. Derajat pengembangan (*swelling*) yang diperoleh berbeda, tergantung pada macam kation alkali dan konsentrasi alkali. Kebanyakan penelitian yang berkaitan dengan pembentukan alkali selulosa dilakukan dengan NaOH.

Struktur selulosa alkali belum diketahui secara lengkap, karena selama pengembangan, air juga masuk ke dalam selulosa disamping alkali^[14,17].

Selulosa alkali merupakan zat antara penting dalam membentuk kembali selulosa II, ester selulosa dan eter selulosa. Pengembangan jarak bidang kisi dan paling tidak penggantian sebagian gugus-gugus -OH dengan gugus-gugus ONa masing-masing menaikkan reaktivitas selulosa atau memungkinkan perubahan-perubahan kimia tertentu^[14].

2.2. *Nata de coco*

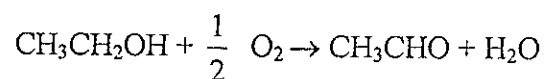
Nata adalah gel yang dibentuk oleh *Acetobacter xylinum* pada permukaan medium asam yang mengandung gula, etil alkohol, dan nutrisi lain seperti vitamin B kompleks, sumber nitrogen, dan mineral dasar. Lapuz, dkk^[18] menyatakan bahwa sumber nitrogen bisa diperoleh dari diamonium hidrogen fosfat dan amonium sulfat. Dua jenis nata terkenal yaitu *nata de coco*, dihasilkan dari air kelapa dan *nata de pina*, dihasilkan dari nanas^[8]. Ada juga *nata* yang dibuat dari jambu mete disebut *nata de ceshew*, *nata* dari limbah tahu disebut *nata de soya*^[19], selanjutnya nama *nata* disesuaikan dengan bahan dasarnya.

Nata merupakan selulosa bakteris (bioselulosa) yang mengandung air $\pm 95\%$ ^[5] sedangkan sisanya selulosa murni, tanpa lignin dan hemiselulosa, dengan tekstur agak kenyal seperti kolang-kaling, padat, memiliki konsistensi yang tegar, berwarna putih kadang-kadang krem, transparan^[5,8].

2.3. *Acetobacter xylinum*

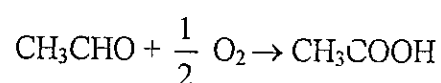
Acetobacter xylinum memperoleh energi dari oksidasi etanol menjadi asam asetat, oksidasi beberapa gula dan alkohol.

Reaksi:



etanol

asetaldehid



asetaldehid

asam asetat

Selanjutnya *Acetobacter xylinum* akan mengoksidasi asam asetat menjadi gas CO₂ dan H₂O. *Acetobacter xylinum* dapat mengubah 108 molekul glukosa per jam menjadi selulosa murni^[1], berupa selaput tebal pada permukaan cairan fermentasi yang ternyata adalah komponen selulosa, lebih lanjut dikenal sebagai *nata*. Komponen selulosa tersebut akan membentuk jalinan mikrofibril yang panjang dalam cairan fermentasi. Gelembung-gelembung gas CO₂ yang dihasilkan selama fermentasi mempunyai kecenderungan melekat pada jaringan selulosa ini, sehingga menyebabkan jaringan tersebut terangkat ke permukaan cairan. Pederson^[20], menyebutkan bahwa *nata* yang terbentuk di permukaan cair akan turun ke bawah apabila terjadi gangguan selama fermentasi, misalkan adanya suatu guncangan^[8].

2.3.1. Mekanisme biosintesis selulosa di dalam *Acetobacter xylinum*

Proses biosintesis selulosa terjadi dalam 2 tahap yaitu polimerisasi dan kristalisasi^[21]. Tahap pertama dikatalis oleh enzim selulosa sintase dan tahap kedua tergantung pada susunan keberadaan selulosa sintase dengan protein lain semacam penggabungan rantai glukosa dalam bentuk kristalin.

Mekanisme biosintesis selulosa sangat mudah dipahami. Jalan dari substrat glukosa menjadi selulosa termasuk sejumlah reaksi, pertama glukosa diubah menjadi glukosa-6-fosfat oleh enzim glukokinase. Tahap kedua, glukosa-6 fosfat diubah menjadi glukosa-1-fosfat oleh enzim fosfoglukomutase. Tahap selanjutnya, glukosa-1-fosfat diubah menjadi UDP-glukosa dengan keberadaan UTP dan enzim UDPG pirofosforilase. UDP-glukosa yang dihasilkan digunakan sebagai substrat oleh enzim

selulosa sintase. Di dalam *Acetobacter xylinum*, enzim tersebut diaktivasi oleh *cyclic nucleotida*, c-di-GMP.

Aktivator selulosa sintase c-di-GMP disintesis di dalam *Acetobacter xylinum* oleh enzim diguanilat siklase, dan konsentrasi aktivator tersebut diatur oleh aksi fosfodiesterase. Gen untuk diguanilat siklase dan fosfodiesterase telah diidentifikasi dan disusun bersama pada lebih dari satu operon dalam kromosom *Acetobacter xylinum*.

Enzim selulosa sintase menggunakan α -terpaut UDP-glukosa sebagai substrat, membentuk polimer berikatan β -1,4-glikosida dengan inversi konfigurasi pada karbon anomer. Setiap glukosa residu dalam rantai polimer berotasi 180° bergantian dengan glukosa residu tetangganya. Menarik sekali, c-di-GMP, aktivator selulosa sintase dalam *Acetobacter xylinum* mempunyai derajat lipat dua pada simetri rotasional. Rantai glukosa disintesis oleh selulosa sintase dalam suatu proses dimana berkas-berkas enzim sedikit demi sedikit terikat pada produk polimer selama rantai pemanjangan.

Selulosa sintase adalah membran protein dengan sejumlah daerah transmembran, dipercaya bahwa daerah globular pada protein termasuk dalam fungsi katalitik.

Prediksi model polimerisasi yaitu dua UDP-glukosa residu terikat dalam kantong katalitik, tiap-tiap molekul substrat ditempatkan 180° secara bergantian dengan glukosa residu lain. Selama polimerisasi, dua ikatan β -1,4-glikosida dibentuk dan pertumbuhan rantai diperpanjang 2 glukosa residu pada satu waktu secara bersamaan.

Dipercaya bahwa inisiasi selulosa sintase merupakan tempat pembentukan unit selobiosa dalam kantong katalitik pada selulosa sintase. Tahap selanjutnya, unit selobiosa berpindah dari kantong katalitik ke daerah ikatan glukosa pada selulosa sintase. Selama pemanjangan rantai, dua UDP-glukosa memasuki kantong katalitik, dan sambungan dua β -1,4-glikosida baru yang lain dibentuk secara serentak.

Bagaimanapun, diperlukan dua pusat katalitik dalam selulosa sintase dan memungkinkan proses β -glikotransferase untuk bertanggungjawab terhadap rotasi 180° pada gula residu yang berganti-ganti dalam rantai glikan. Sebagai contoh, glukosa residu dapat ditambahkan pada sisi katalitik tunggal dan penggantian residu dapat melemahkan orientasi lawan setelah dikeluarkan dari sisi katalitik. Hal ini dan kemungkinan lain dalam mendukung sisi katalitik tunggal telah diusulkan dan diperdebatkan ketidakberadaan struktur kristal pada sisi aktif selulosa sintase. Bagian dari struktur kristal pada selulosa sintase, dipercaya bahwa struktur rantai glukosa dalam sisi aktif juga penting untuk memahami mekanisme biosintesis selulosa. Sebagai contoh, glukosa residu dalam rantai glukosa dalam sisi aktif mempunyai ikatan hidrogen intramolekuler atau ikatan hidrogen terbentuk setelah rantai glukosa keluar dari sisi aktif dan dibentuk pada tahap selanjutnya.

2.4. Prosedur pembuatan *nata de coco*

Satu liter air kelapa didiamkan selama satu malam, selanjutnya dimasak hingga mendidih (buang buihnya), setelah mendidih dibiarkan selama 5 menit kemudian ditambahkan 20 gram gula pasir dan 4 gram ammonium sulfat sedikit demi sedikit sambil diaduk terus, dibiarkan mendidih hingga 10 menit dan terakhir

ditambahkan 10 mL asam cuka^[22]. Larutan didinginkan kemudian dituangkan ke dalam nampan cetakan dan ditambahkan 100 mL starter *Acetobacter xylinum*, ditutup dengan kertas berpori rapat-rapat selama 5 -14 hari dan hindari guncangan

2.5. Air Kelapa

Air kelapa merupakan hasil samping proses produksi kopra, minyak kelapa, dan hasil olahan lain. Air kelapa memiliki komposisi seperti pada Tabel 2.2, serta mengandung beberapa vitamin seperti pada Tabel 2.3. Karena kebanyakan mineral serta vitamin yang terdapat dalam air kelapa menjadikan air kelapa sebagai cairan yang bernutrisi serta merupakan media yang paling baik untuk pertumbuhan mikrobial.

Tabel 2. Komposisi air kelapa

Komponen	%
Air	95,50
Kalium	6,60
Zat padat total	4,71
Gula total	2,08
Gula reduksi	0,80
Kalium oksida	0,69
Mineral (abu)	0,62
Asam fosfat	0,56
Fe	0,50
Nitrogen	0,05

Gula yang terdapat di dalam air kelapa mudah terfermentasi menjadi alkohol maupun asam asetat^[8]

Tabel 3. Komposisi vitamin dalam air kelapa

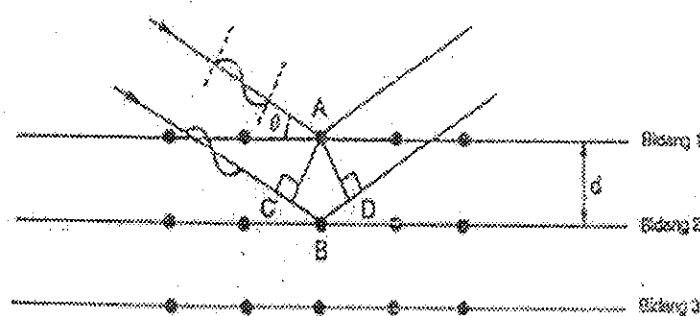
Vitamin	$\mu\text{g/ml}$
Asam nikotinat	0,01
Biotin	0,02
Asam pantotenat	0,52
Riboflavin	0,01
Asam folat	0,03

2.6. Keistimewaan bioselulosa

Bioselulosa memiliki kelebihan bila dibanding bahan selulosa lain yaitu 1. kemurnian: selulosa hanya disintesa oleh bakteri secara biopolimerisasi, tanpa mengandung lignin atau hemiselulosa, terbiodegradasi secara sempurna dan dapat diperbaharui, non toksik, 2. kekuatan mekanik: kekuatan kristalin tinggi, stabilitas dimensional tinggi, kekuatan regang tinggi, massanya ringan, tahan lama, 3. absorbansi terhadap kondisi terhidrat: kemampuan menangkap air besar, kekuatan basah tinggi, porositas selektif, 4. pembentukan membran secara langsung selama biosintesa: tahap intermediet pembentukan kertas, tahap intermediet pembentukan tekstil, ukuran sangat tipis, sub-mikron dapat dibuat membran optik bening, 5. orientasi selama sintesis selulosa: mampu membentuk selulosa secara dinamis, membran kuat, 6. modifikasi langsung pada selulosa selama pembentukan selulosa: kontrol sifat fisik (berat molekul dan kristalinitas), 7. modifikasi genetik produk selulosa: sintesa langsung selulosa turunan (seperti selulosa asetat), *carboxymethylcellulose*, kontrol allomorf kristalin selulosa (selulosa I atau selulosa II)^[1].

2.7. Difraksi Sinar X

Difraksi sinar X merupakan salah satu teknik yang memberikan informasi tentang morfologi polimer^[23]. Sinar-X adalah bentuk radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang antara 0,01 dan 1 nm^[24,25]. Sinar-X dapat dihasilkan di laboratorium dengan cara menembak permukaan suatu logam dengan elektron berenergi tinggi 30 kV, dilewatkan pada daerah hampa udara. Tumbukan elektron tersebut merubah momentum antara elektron tersebut dengan elektron dalam kulit dalam. Ketika satu elektron tereksitasi akan digantikan oleh satu elektron dari kulit dengan energi lebih tinggi. Elektron berjalan lambat/berhenti dan kehilangan energi yang diubah menjadi gelombang radiasi elektromagnetik. Radiasi dilepaskan dengan energi spesifik sebanding dengan perbedaan energi antara kondisi awal dengan kondisi akhir. Elektron jatuh ke kulit dengan energi rendah. Radiasi α muncul ketika satu elektron dalam kulit L ($n = 2$) jatuh ke kulit K ($n = 1$). Radiasi elektromagnetik memberikan efek interferensi dengan struktur yang berukuran sebanding dengan panjang gelombang radiasi. Jika struktur tertata secara teratur akan membentuk kisi, radiasi pada kondisi eksperimen tertentu akan mengalami penguatan.



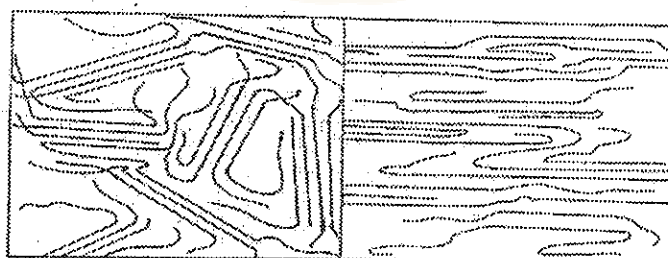
Gambar 4. Skema pemantulan difraksi sinar-X

Kita lihat sekelompok bidang titik-titik penghambur (misal: atom-atom) yang menyebabkan berkas sinar-X yang jatuh berpanjang gelombang λ (Gambar 2.3.) Jika panjang gelombang pantulan masih sefase dengan gelombang datang, maka tambahan jarak yang dilalui gelombang yang lebih bawah harus sama dengan kelipatan bulat dari panjang gelombang, $CB + BD = n\lambda$, dengan n bilangan bulat. Karena $AB = d$ (jarak antar kisi), maka $CB = BD = d \sin \theta$, dengan kata lain $CB + BD = 2 d \sin \theta$, atau

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (2.1.)$$

Persamaan diatas disebut sebagai persamaan Bragg, $n = 1, 2, 3, 4$, dst.

Dalam eksperimen difraksi sinar X monokromatis, kristal akan membentuk hamburan yang kuat jika bidang kristal terhadap sinar-X (sudut θ) memenuhi persamaan 2.1. Kristal yang ditempatkan secara acak dalam berkas sinar-X jarang memenuhi kondisi ini, tetapi jika kristal diputar, maka arah yang bersesuaian dengan bidang, penghamburan dapat diperoleh, menghasilkan berkas terhambur kuat. Jika berkas terhambur itu dilewatkan pada film atau plat foto akan diperoleh pola bercak.



Gambar 5. Bagan kristalit: a. tak terarah, b. terarah

Eksperimen difraksi sinar-X untuk polimer lebih sukar dilakukan sebab sampel polimer tak terarah. Polimer yang mengandung kristalit yang terarah secara

acak bersama dengan daerah nirbentuk (Gambar 2.4.). Pola penghamburan polimer tak terarah tidak memberikan informasi tentang struktur polimer. Akan tetapi, polimer dapat diarahkan dengan mercerisasi atau dengan penarikan dan pola difraksi sinar-X dari sample ini biasanya terdiri atas bercak-bercak atau busur-busur yang farik (lebih kurang tajam daripada perolehan dari kristal tunggal).

Informasi yang dapat diperoleh dari pola penghamburan termasuk penentuan konfigurasi rantai dalam kristalit, dan perbandingan relatif daerah berkristal dan nirbentuk dalam polimer^[22,24].

2.7.1. Derajat kristalinitas

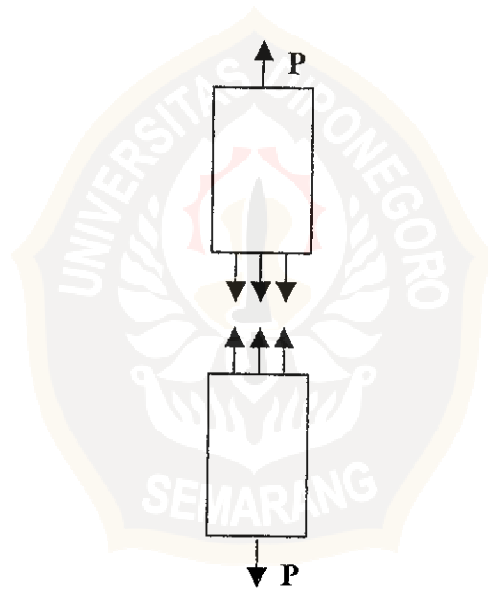
Metode sinar-X memungkinkan perhitungan jumlah relatif material kristalin dan amorf dalam sampel jika metode tersebut mampu memisahkan kontribusi dua tipe struktur pada pola sinar-X^[3]. Perkiraan jumlah kristalinitas biasanya berdasarkan pada perbandingan area di bawah puncak, tetapi bisa juga menggunakan cara lain seperti tinggi puncak.

2.8. Kekuatan tarik

Apabila sepasang gaya tarik aksial menarik suatu batang, akibatnya batang ini cenderung menjadi meregang atau bertambah panjang, maka gaya tersebut dinamakan gaya tarik dan gaya-gaya tersebut menghasilkan tegangan tarik dalam (internal) aksial pada batang di suatu bidang yang terletak tegak lurus atau normal terhadap sumbunya^[26]. Contoh kondisi ini ditunjukkan pada gambar 2.5. Pada sebuah batang bekerja sepasang gaya tarik P. Jika suatu bagian dipotong dari batang ini,

tegangan dalam terlihat dan merupakan tegangan tarik dimana tegangan tersebut tentulah menarik masing-masing kedua ujung batang sebagaimana pada bagian yang diambil.

Luas yang mengalami tegangan masing-masing ditinjau adalah suatu permukaan bidang yang terletak normal terhadap arah tegangan. Pada umumnya, bidang ini adalah luas potongan penampang dari batang yang mengalami tegangan dan tegangan secara umum dianggap terdistribusi secara merata di sepanjang luas tersebut.



Gambar 6. Tegangan tarik (*tensile strenght*)