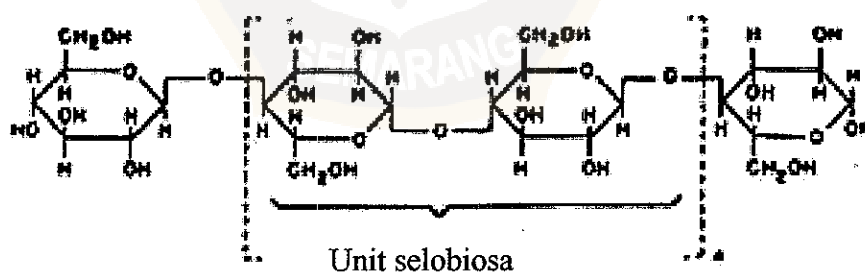


## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Selulosa

Struktur selulosa telah ditemukan oleh Anselme Payen pada tahun 1839. Sekitar setahun setelah hasil kerja Payen mulai berkembang, bagian padat selulosa mulai dimengerti dan pada tahun 1912 Von Laue menemukan difraksi sinar x. Setahun kemudian, Nishikawa dan Ono merekam diagram difraksi sinar x untuk pertama kalinya. Tidak sampai tahun 1937 Meyer dan Misch mempublikasikan analisa kristalografi yang menjadi sangat terkenal. Dua dekade kemudian Honjo dan Watanabe mengusulkan analisa kristalografi struktur selulosa *Valonia*. Selanjutnya sedikit kemajuan dibuat hingga 1970an, setelah itu analisis struktur polimer berkembang menggunakan komputer dan sejak saat itu gambar bagian padat selulosa menjadi lebih jelas<sup>[1]</sup>.



Gambar 2.1. Struktur Selobiosa<sup>[4]</sup>

Selulosa adalah polimer alam yang tersusun atas perulangan D-glukosa yang bergabung pada atom karbon 1 dan atom karbon 4 pada posisi  $\beta$  yang dihubungkan oleh ikatan-ikatan linier<sup>[7]</sup>. Konfigurasi  $\beta$ -D-glukosa adalah posisi

yang stabil dan hal ini dapat dipahami bahwa pada bentuk  $\beta$ , semua substituen – OH dan gugus hidroksil metil ada pada posisi equatorial<sup>[8]</sup>.

Selulosa merupakan senyawa organik polisakarida yang paling melimpah dan elemen utama dari struktur sel tanaman dan tumbuhan tingkat tinggi lainnya. Terdapat kurang lebih sepertiga bagian dalam tanaman muda dan setengah bagian dalam tanaman yang sudah cukup tua. Diperkirakan sekitar  $10^{11}$  ton selulosa dibiosintesa setiap tahunnya yaitu untuk dipergunakan secara luas sebagai bahan dasar industri pulp, kertas, industri serat tekstil, turunan selulosa dan produk-produk selulosa regenerasi.

Tabel 2.1. Kandungan selulosa dalam berbagai bahan tumbuhan<sup>[6]</sup>.

Bahan tanaman	Kadar 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

Polimer selulosa murni mempunyai bentuk linier dengan derajat polimerisasi rata-rata sekitar 2000-6000, tergantung sumber asalnya. Sedangkan berat molekulnya berkisar antara 30000-1000000. Menurut Cowd (1991), struktur molekul selulosa tersusun oleh 200 unit D-Glukopiranososa dengan berat molekul 32000. Rumus molekul selulosa adalah  $(C_6H_{10}O_5)_n$  dengan n dapat berupa angka ribuan. Untuk itu sangat sukar mengukur berat molekul relatif selulosa<sup>[10]</sup>. Harga berat molekul untuk berbagai macam selulosa ditunjukkan seperti table 2.2.

Tabel 2.2. Berat molekul selulosa dan turunanya<sup>[2]</sup>

Bahan	Derajat Polimerisasi	Berat Molekul
Selulosa alam	3500 - 10000	600000 - 1500000
Katun	500 - 3000	80000 - 500000
Pulp kayu	500 - 2100	80000 - 500000
Selulosa regenerasi		
- Pita ban	400 - 550	65000 - 89000
- Serat rayon	350 - 550	57000 - 73000
Nitrasi selulosa komersial	100 - 3500	16200 - 875000
Selulosa asetat komersial	175 - 360	28000 - 58000

Kelompok yang termasuk dalam selulosa meliputi:

1. Selulosa alam

Merupakan unsur pokok dalam dunia tumbuhan dan mempunyai kegunaan sangat besar pada hampir semua segi kehidupan manusia. Termasuk didalamnya adalah selulosa bakterial, kayu, kapas, rami dan sebagian besar dari bahan tumbuhan.

2. Selulosa regenerasi

Merupakan proses pemurnian dari selulosa. Selulosa dari regenerasi ini tidak berbeda jauh dari selulosa alam sebab hasil dari regenerasi masih berupa selulosa. Contoh selulosa regenerasi adalah vikosa atau rayon.

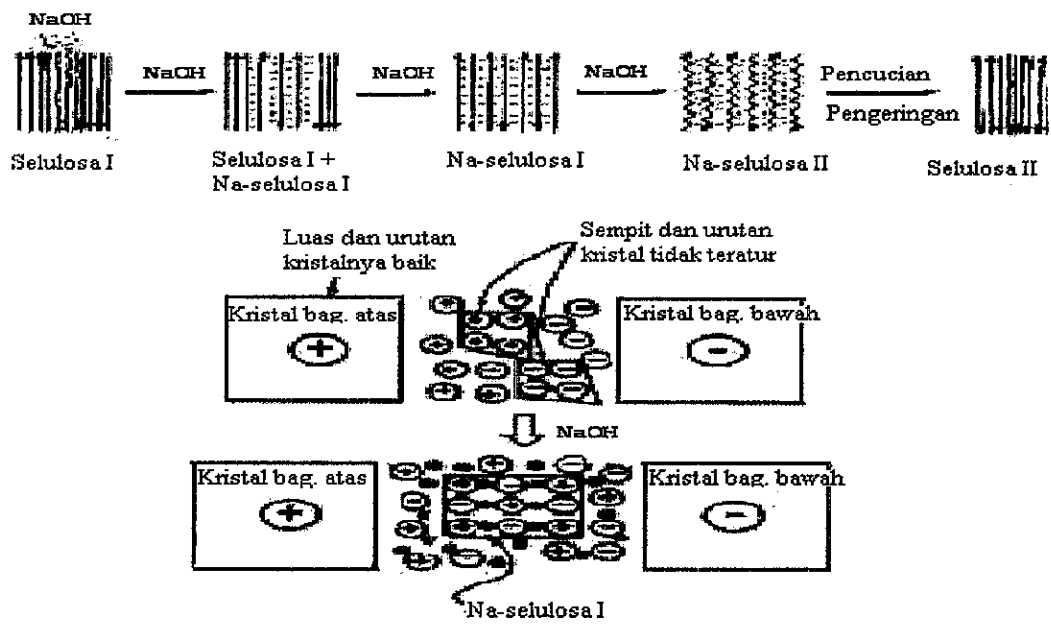
3. Selulosa turunan

Sudah banyak selulosa turunan yang pernah disintesa. Sintesa ke bentuk lain adalah tergantung dari kebutuhannya. Bentuk turunan selulosa dapat berupa ester selulosa, eter selulosa dan sebagainya<sup>[8]</sup>.

## 2.2. Merserisasi

Studi struktur selulosa menunjukkan bahwa selulosa terdiri atas bagian kristalin dan bagian amorf. Umumnya selulosa terdiri atas 60-70% bagian kristalin dan 30-40% bagian amorf<sup>[2]</sup>. Selulosa alam (selulosa I) dapat dirubah menjadi bentuk kristal yang lebih stabil yaitu selulosa regenerasi (selulosa II) dengan melalui proses merserisasi<sup>[2]</sup>. Merserisasi merupakan perlakuan kimia yang umum digunakan untuk memperbaiki adhesi (pelekat) permukaan pada berbagai matrik polimer seperti poliester, polipropilen dan katun (95% selulosa). Perlakuan ini terdiri dari penggembungan (*swelling*) oleh larutan alkali yang diikuti pencucian alkali. Perubahan kimia selama proses menyerupai pembentukan selulosa alkali. Alkalisasi menyebabkan perubahan dari selulosa I menjadi selulosa II, ditemukan oleh John Mercer tahun 1844 dan prosesnya dikenal sebagai merserisasi. Umumnya selulosa I diperlakukan dengan 23% larutan natrium hidroksida dan berikutnya dicuci dengan air<sup>[17]</sup>. Pada umumnya konsentrasi merserisasi bervariasi dengan derajat kristalinitas. Akhir perlakuan ini tidak menghasilkan produk yang berbeda molekularnya<sup>[8]</sup>.

Tingkat merserisasi tergantung pada konsentrasi larutan, temperatur dan waktu. Selulosa II juga didapatkan dari regenerasi selulosa I, dengan salah satu *cuprammonium* atau proses perekatan, keduanya ditemukan untuk menghasilkan sutra sintetik atau fiber yang kuat<sup>[17]</sup>. Selulosa alkali diperoleh dengan mereaksikan selulosa dengan 18 % larutan NaOH dapat terjadi pada suhu kamar selama 15 menit sampai 2 jam<sup>[3]</sup>. Menurut William (1948), konsentrasi alkali berkisar antara 13–21 %.



Gambar 2.2. Skema mekanisme merserisasi  
Atas: Usulan transformasi struktur yang terjadi selama merserisasi.  
Bawah: Kemungkinan konversi selama tahap pertama transformasi  
(+ dan - menunjukkan arah rantai).<sup>[10]</sup>

Struktur selulosa alkali belum diketahui secara lengkap. Beberapa alkali (misalnya NaOH) membuat selulosa menjadi mengembang karena adanya ikatan hidrogen pada radikal hidroksil dengan molekul selulosa. Dan dimungkinkan terbentuknya alkoholat R-Na dimana R adalah residu selulosa eksklusif pada satu gugus hidroksil<sup>[8]</sup>.

Jika sampel selulosa direaksikan dengan larutan alkali, maka selulosa membengkak sampai pada batas-batas tertentu tergantung pada jenis dan konsentrasi alkali, tetapi juga pada suhu. Konsentrasi dinyatakan sebagai volume kation terhidrat, yang merupakan ukuran ruangan yang dibutuhkan. Pada konsentrasi rendah hanya pori-pori yang besar dalam struktur selulosa yang terisi, sehingga alkali (NaOH, KOH, LiOH) semua mempunyai efek pembengkakan.

Dengan kenaikan konsentrasi maka kation yang kecil ( $K^+ = 0,232$  nm,  $Na^+ = 0,276$  nm) akan lebih mudah masuk ke dalam pori yang kecil bila dibanding dengan  $Li^+$  ( $= 0,340$  nm). Menurut Fengel (1980),  $Na^+$  mempunyai diameter yang menguntungkan yang dapat melebarkan pori-pori yang paling kecil sampai pada ruang-ruang antara bidang-bidang kisi dan kemudian masuk ke dalamnya. Akibatnya terjadi pembengkakan yang paling tinggi. Menurut Ranby (1964), dengan kenaikan konsentrasi alkali, maka gugus-gugus  $-OH$  menjadi kian mudah dimasuki air. Perlakuan dengan natrium hidroksida tidak hanya menyebabkan pelebaran kisi tetapi juga perubahan dalam konformasi dan pergeseran bidang-bidang kisi<sup>[4]</sup>.

### 2.3. Selulosa bakterial (Bioselulosa)

Selulosa bakterial merupakan selulosa yang disintesa dari bakteri (biopolimer) yang memiliki kemurnian tinggi, tanpa mengandung lignin atau hemiselulosa dan dapat terbiodegradasi secara sempurna. Sifat mekanik dari selulosa bakterial antara lain memiliki kristalinitas, stabilitas dimensional dan kekuatan regang tinggi. Selulosa bakterial memiliki massa ringan, tahan lama dan dapat diperbaharui. Absorbansi terhadap kondisi terhidrat dapat dilihat dari kemampuan menangkap air besar, kekuatan basah tinggi dan porositasnya selektif<sup>[5]</sup>.

Produk yang dapat dihasilkan dari selulosa bakterial antara lain dalam bidang makanan sebagai makanan pencuci mulut (*snacks*, kembang gula), pengental (es krim dan salad), dasar untuk daging buatan, sosis, teh *Manchurian* dan serum kolesterol. Dalam bidang kesehatan digunakan sebagai agen pengantar

obat, lapisan kulit buatan dan pembalut luka. Selulosa bakterial digunakan dalam kosmetik dan kecantikan sebagai krim kulit, *astringents* dan dasar untuk kuku buatan. Selulosa bakterial juga digunakan sebagai badan mobil, struktur elemen pesawat terbang, kertas, membran osmosis, perlengkapan kemah, penghasil minyak kembali dan sebagai salah satu bagian tekstil<sup>[5]</sup>.

#### 2.4. Nata de Soya

Nata berasal dari bahasa Spanyol yang berarti krim. Produk nata dinamai menurut bahan baku yang digunakan, seperti *Nata de Coco* untuk produk nata dari air kelapa dan *Nata de Pina* yang terbuat dari sari nenas. Jadi *Nata de Soya* adalah krim yang berasal dari air kedelai<sup>[11]</sup>.

Pada akhir abad 18, Brown menemukan suatu organisme yang dapat membentuk suatu membran ketika diinokulasi dalam suatu medium yang mengandung karbohidrat seperti D-fruktosa, D-glukosa atau D-manitol, organisme ini diyakini sebagai bakteri *Acetobacter xylinum* dan membran yang dihasilkan merupakan selulosa dan selanjutnya disebut sebagai selulosa bakterial (bioselulosa). Sedangkan penelitian lain melaporkan mengenai pembentukan bioselulosa dari berbagai organisme yang lain seperti *Acetobacter pasteurium*, *Acetobacter rancens* dan *Sarcian ventriculi*<sup>[18]</sup>.

Bakteri *Acetobacter xylinum* dapat hidup dan membentuk nata dengan memanfaatkan glukosa dalam kondisi asam. *Acetobacter xylinum* merupakan tipe sel tunggal yang dapat mengubah 108 molekul glukosa per jam menjadi selulosa. Bakteri ini termasuk golongan bakteri asam asetat dengan ciri-ciri : gram negatif, obligat aerobik, berbentuk batang tetapi memanjang, membentuk kapsul, bersifat

nonmotil, kadang membentuk percabangan, tidak membentuk endospora, bundar, cembung, berwarna putih atau merah muda dengan diameter koloni kurang dari 3 mm<sup>[5]</sup>.

*Acetobacter xylinum* mengeluarkan selulosa dalam fibril ke dalam media yang kemudian saling berikatan dan membentuk kekokohan seperti kulit. Pada produksi *Nata de Soya*, *Acetobacter xylinum* yang ditumbuhkan pada media yang mengandung gula akan memecah komponen gula dan selanjutnya membentuk polisakarida di permukaan media. Polisakarida tersebut dikenal sebagai selulosa ekstraseluler. Senyawa yang berperan dalam biosintesis selulosa tersebut adalah glukosa, dimana enzim yang mengkatalisis polimerisasi glukosa menjadi selulosa dengan ikatan  $\beta$ -1,4 membutuhkan akseptor dari unit-unit glukosil. Pembentukan nata terjadi karena proses pengambilan glukosa dari larutan gula atau gula dalam air kelapa atau air limbah tahu oleh sel-sel *Acetobacter xylinum*. Kemudian glukosa tersebut digabung dengan asam lemak membentuk prekursor (penciri nata) pada membran sel. Prekursor ini selanjutnya dikeluarkan dalam bentuk ekskresi dan bersama enzim mempolimerisasikan glukosa menjadi selulosa di luar sel<sup>[12]</sup>.

## 2.5. Limbah Tahu

Tahu merupakan satu produk yang terbuat dari hasil penggumpalan protein kedelai. Dalam perdagangan dikenal dua jenis tahu, tahu biasa dan tahu cina. Dalam proses pembuatannya, kedelai dibuat dulu menjadi susu kedelai kemudian dilakukan penggumpalan protein. Dalam pembuatan susu kedelai, biji kedelai digiling dengan penambahan air 8 sampai 10 kali dari berat kedelai.



Sedang penggumpalan protein dilakukan dengan penambahan biang tahu, asam cuka, larutan asam laktat,  $\text{CaCl}_2$  atau  $\text{CaSO}_4$ <sup>[11]</sup>.

Dalam proses tersebut, juga diperlukan air dalam jumlah yang cukup banyak. Hasil utama berupa padatan dan dimanfaatkan untuk pangan. Sedangkan hasil samping berupa limbah padat dan limbah cair belum dimanfaatkan secara maksimum. Limbah padat biasanya digunakan untuk pakan ternak, dibuat oncom, tempe dan lain sebagainya, sedangkan limbah cair belum dimanfaatkan<sup>[11]</sup>.

Tabel . 2.3. Hasil analisis kimia limbah cair tahu<sup>[15]</sup>

Parameter	Lama penyimpanan limbah cair tahu		
	0 hari	1 hari	2 hari
Keasaman total (%)	3,960	5,480	5,980
Protein (%)	0,680	0,480	0,340
Lemak (%)	0,029	0,020	0,017
Karbohidrat (%)	4,330	3,770	0,710
PH	4,120	3,840	3,800

Limbah cair tahu mengandung bahan-bahan organik (protein, lemak dan karbohidrat) yang mudah menjadi busuk, dan dalam proses selanjutnya akan menimbulkan bau busuk yang akan mencemari saluran air dan akan tersebar mengikuti aliran air. Jumlah limbah cair yang dihasilkan dari pengolahan 1 Kg kedelai untuk pembuatan tahu dapat mencapai 19 liter, sedangkan limbah padatnya sekitar 4 Kg<sup>[11]</sup>.

Limbah padat tahu masih mengandung gizi dengan komposisi: protein sekitar 22% dari berat kering ampas tahu, lemak 7-10%, serat kasar 15-18% serta karbohidrat dan mineral 49%<sup>[11]</sup>.

## 2.6. Karakterisasi Selulosa

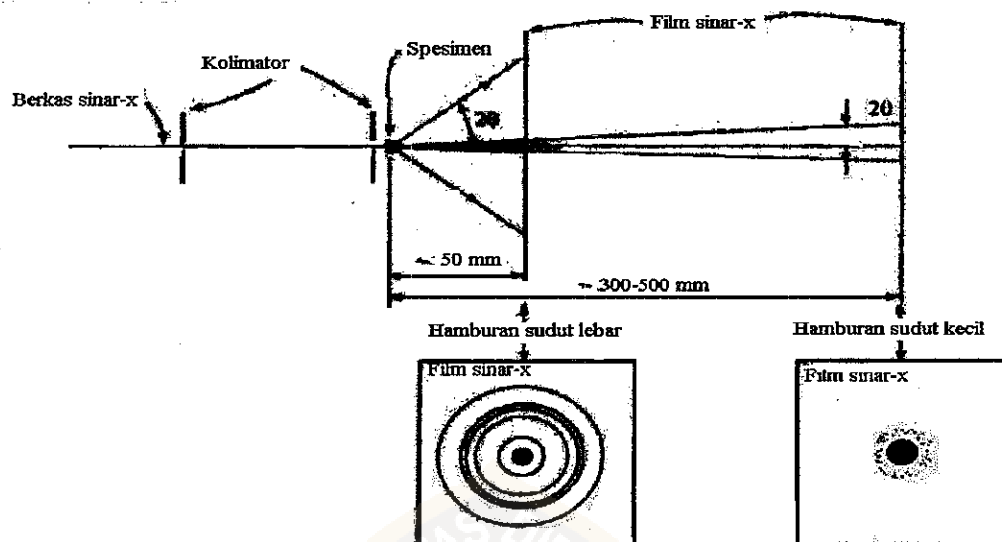
Selulosa perlu dikarakterisasi untuk mengetahui sifat-sifat yang dihasilkan dan memastikan apakah dapat digunakan sesuai dengan yang diperlukan. Karakterisasi ini diantaranya meliputi pengukuran kristalinitas dengan difraksi sinar-x dan pengukuran kekuatan regangan dengan *loader*.

### 2.6.1. Difraksi Sinar-X

Struktur serat selulosa alam yang dikarakterisasi dengan sinar-x menunjukkan bahwa berkas-berkas molekul selulosa membentuk agregat bersama-sama dalam bentuk mikrofibril, yang tersusun oleh tempat-tempat yang sangat teratur (kristalin) diselingi dengan tempat-tempat yang kurang teratur (amorf). Mikrofibril membentuk fibril-fibril dan akhirnya membentuk serat-serat selulosa. Struktur serat dari selulosa ini memiliki efek terhadap sifat-sifat fisiknya. Jumlah relatif dari bagian amorf dan kristalin dalam serat selulosa mempengaruhi keseimbangan kelembabannya, kekuatan dan fleksibilitasnya<sup>[6]</sup>.

Sinar-x dihasilkan dalam tabung sinar-katoda ketika elektron-elektron berenergi tinggi mengenai target-target logam. Ketika sinar-x difokuskan ke satu sampel polimer (dalam bentuk butiran atau silinder), maka terjadi dua tipe hamburan. Jika sampel tersebut kristal, sinar-x dihamburkan secara koheren, artinya tidak ada perubahan panjang gelombang atau fasa antara sinar-sinar insiden dan yang dihamburkan. Hamburan koheren umumnya dinyatakan sebagai difraksi sinar-x. Jika sampel memiliki morfologi yang nonhomogen (semi kristal), hamburan tersebut tak koheren: terjadi perubahan panjang gelombang dan fasa.

Hamburan tak koheren (juga disebut hamburan *Compton*) dinyatakan sebagai difraksi difusi atau yang sederhana sebagai hamburan<sup>[16]</sup>.



Gambar 2.3. Bagan difraksi sinar-x sudut lebar dan sudut kecil<sup>[16]</sup>

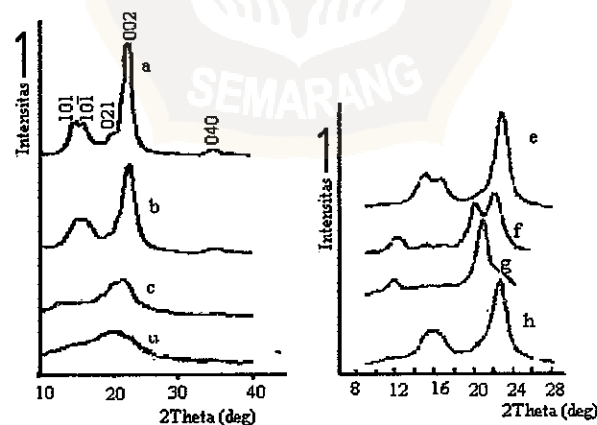
Hamburan koheren ditetapkan dengan pengukuran sudut lebar dan hamburan tak koheren dengan pengukuran sudut kecil, sebagaimana yang diperlihatkan oleh gambar 2.3 (akronim WAXS dan SAXS dipakai untuk menyatakan, hamburan sudut lebar dan sudut kecil). Pola difraksi sudut lebar terdiri dari serangkaian kerucut konsentris yang timbul dari hamburan oleh bidang-bidang kristal; ini dicatat sebagai cincin konsentris di atas pelat sinar-x yang dilapiskan di atas suatu latar belakang difusi dari hamburan tak koheren<sup>[16]</sup>.

Ketika derajat kristalinitas naik, cincin-cincin terdefinisi lebih tajam, dan ketika kristalit-kristalit diorientasikan (sebagaimana dengan penggambaran), lingkaran-lingkaran tersebut memberikan cara ke pola busur dan spot yang lebih menyerupai pola-pola difraksi senyawa kristal berat molekul rendah. Pola-pola

hamburan sudut kecil sangat tersebar. Untuk penelitian-penelitian kristal tunggal, kristal tersebut dirotasi pada sudut yang tegak lurus terhadap berkas sinar yang terjadi sehingga pola-pola difraksi pada semua sudut yang mungkin akan dicatat<sup>[16]</sup>. Kristalinitas dapat dihitung menurut:

$$\text{Derajat kristalinitas (\%)} = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100$$

Dimana  $I_c$  dan  $I_a$  mewakili intensitas difraksi untuk bagian kristal dan amorf<sup>[10]</sup>. Karena material kristal menghamburkan sinar-x dengan spot yang berlainan dan bagian amorf menghasilkan hamburan latar belakang, difraksi sinar-x memiliki metode utama untuk menentukan kristalinitas selulosa. Masalah utama adalah untuk mendefinisikan hamburan amorf dan menguranginya dari total hamburan untuk menaksir komponen kristal. Hamburan amorf bervariasi dengan sudut hambur  $2\theta$  dan selulosa *ball-milled* sering digunakan sebagai standar amorf (*amorphous standard*) untuk menaksir hamburan latar belakang<sup>[17]</sup>.



Gambar 2.4. Pola difraksi sinar-x selulosa polymorph. (a) kapas lembut; (b) pulp sulfat; (c) serat viskosa; (d) kapas lembut digiling; (e) selulosa I; (f) selulosa merserisasi; (g) selulosa III; (h) selulosa IV<sup>[4,17]</sup>

### 2.6.2. Kekuatan Regangan

Kekuatan regang biasanya diukur menggunakan alat dengan kekuatan stabil pada sampel yang memperpanjang hingga perpanjangannya konstan (patah)<sup>[3]</sup>.

Tabel 2.4. Kekuatan regang berbagai selulosa

Jenis selulosa	Kekuatan regang (10 <sup>3</sup> psi)	Kekuatan regang (MPa)
Katun	42 - 125	289,590 – 861,875
Sutra	45 - 83	310,275 – 572,285
Wool	17 - 28	117,215 – 193,060
Selulosa triasetat	18 - 22	124,110 – 151,690
Rayon asetat	20 - 22	137,900 – 165,480
Rayon viskosa	28 - 47	193,060 – 324,065
Poliethilena	11 - 35	758,450 – 241,325

