

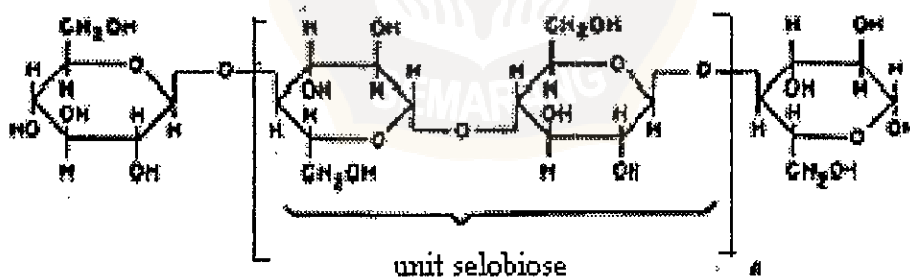
BAB II

TINJUAN PUSTAKA

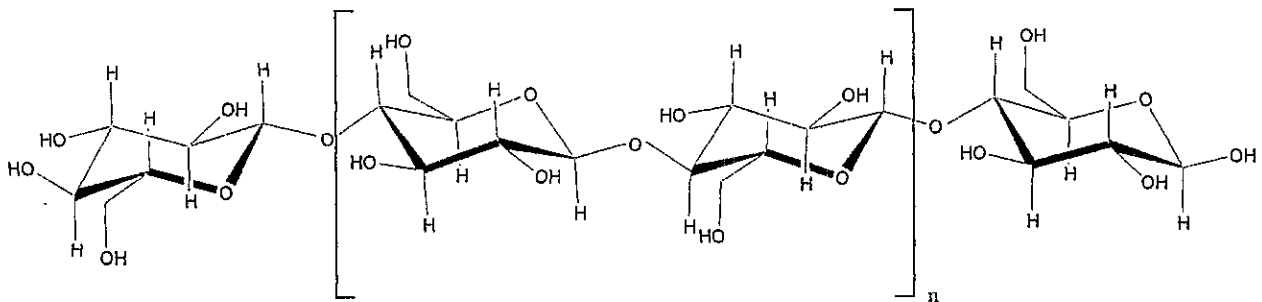
2.1 Selulosa

Selulosa terdiri atas unit-unit anhidroglukopiranososa yang bersambung membentuk rantai molekul, karena itu selulosa dapat dinyatakan sebagai polimer linear glukosa dengan struktur rantai yang seragam. Unit-unit terikat dengan ikatan β 1,4-glikosida^[4,12].

Selulosa larut dalam DMSO dan larutan logam kompleks seperti kuaoksan $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ ^[4]. Polimer ini mengembang dalam air terutama dalam suasana alkalis yang digunakan untuk membuat modifikasi dari derivatnya. Penurunan kestabilan selulosa dapat terjadi dengan kenaikan suhu dan fotokimia.. Pada suhu 200°C selulosa sudah mulai rusak^[13].



Gambar 2.1 Struktur selulosa.



Gambar 2.2 Struktur selulosa dengan konformasi^[11]

Gugus-gugus fungsional yang terdapat pada rantai selulosa adalah gugus-gugus hidroksil, tiga daripadanya terikat pada setiap unit glukosa. Gugus-gugus fungsional tersebut dapat mengadakan interaksi satu dengan lainnya membentuk struktur supramolekul dan menentukan sifat-sifat fisik dan kimia selulosa^[4].

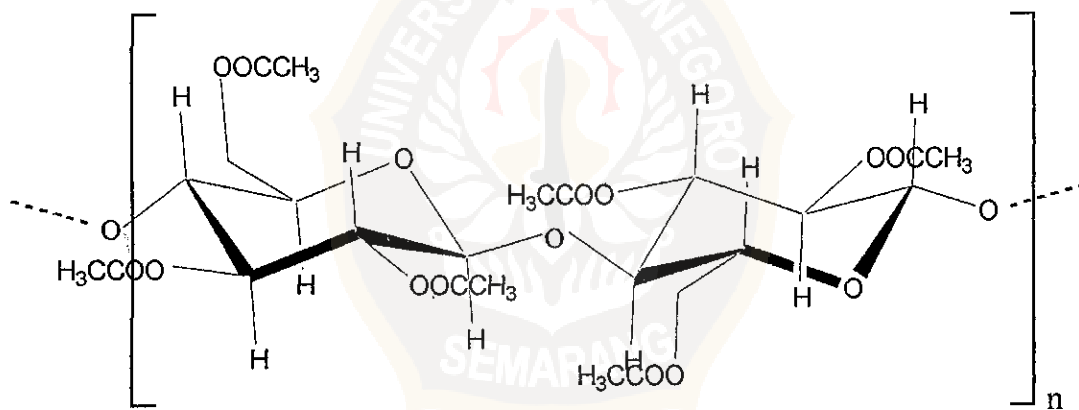
Gugus-gugus OH molekul-molekul selulosa dapat membentuk dua macam ikatan hidrogen tergantung pada letaknya pada unit-unit glukosa. Terdapatnya ikatan hidrogen antara gugus OH dari unit-unit glukosa yang berdekatan dalam molekul selulosa yang sama disebut ikatan hidrogen intramolekuler. Ikatan tersebut memberikan kekakuan tertentu pada masing-masing rantai. Terdapat juga ikatan hidrogen antara gugus-gugus OH dari molekul-molekul selulosa yang berdampingan yang disebut ikatan hidrogen intermolekuler. Ikatan-ikatan tersebut menyebabkan adanya pembentukan struktur supramolekuler. Terdapat juga ikatan hidrogen yang terjadi antara gugus-gugus OH selulosa dengan OH-air^[4].

Selulosa dapat dimodifikasi dengan perlakuan mekanik maupun kimia. Modifikasi secara mekanik misalnya dengan pemanasan dan penggilingan.

Modifikasi kimia dilakukan untuk mengubah selulosa menjadi bahan lain baik berupa derivatnya maupun dengan penambahan aditif-aditif tertentu sehingga selulosa mempunyai sifat-sifat yang berbeda^[14].

2.2 Selulosa asetat.

Selulosa asetat adalah padatan yang tidak beracun, tidak berbau, tidak berasa dan berwarna putih. Selulosa asetat merupakan ester yang berasal dari asam organik dan sekarang ini telah banyak menggantikan selulosa nitrat dalam banyak produk misalnya dalam film-film fotografik. Film-film yang dihasilkan selulosa asetat mempunyai beberapa kelebihan, diantaranya kekuatannya lebih baik, bahan tidak mudah terbakar, dan lembut untuk dicetak^[15,16].



Gambar 2.3 Struktur selulosa asetat.

V. E Yarsley melakukan penelitian pada temperatur awal di bawah 5 °C dengan perbandingan, selulosa kapas : asetat anhidrid : asam asetat glasial : asam sulfat = 1 : 3 : 5 : 1,5. Kemudian temperatur dijaga pada 20 – 25 °C dengan waktu reaksi total 24 jam^[17].

Beberapa tahap utama dalam pembuatan selulosa asetat:

1. Perlakuan awal.

Selulosa membutuhkan pengaktifan sebelum asetilasi. Pengaktifan dilakukan dengan cara merendam selulosa ke dalam asam asetat dengan katalisator atau tanpa katalisator. Tujuan utama pengaktifan adalah pengembangan serat agar lebih mudah bereaksi dengan reagen pengasetilasi^[17].

2. Asetilasi.

Asetilasi adalah proses terjadinya substitusi gugus OH selulosa dengan gugus asetil pada asam asetat anhidrid. Perlu diketahui bahwa gugus OH mempunyai kereaktifan yang berbeda dengan gugus OH pada alkohol alifatik^[17].

3. Hidrolisa.

Tujuan utamanya adalah untuk mendapatkan suatu produk dengan derajat substitusi yang dikehendaki. Hidrolisa selulosa asetat dilakukan dengan cara menambahkan sejumlah asam asetat yang mengandung air ke dalam campuran asetilasi^[18]. Selulosa yang terhidrolisa sebagian dapat larut dalam aseton^[19].

2.3 Bioselulosa

Bioselulosa atau biasa disebut bakterial selulosa merupakan selulosa yang dihasilkan dari proses polimerisasi oleh bakteri. Pada abad 18, Brown menemukan suatu organisme yang dapat membentuk suatu membran ketika diinokulasikan dalam suatu medium yang mengandung karbohidrat. Organisme

ini diyakini sebagai bakteri *Actobacter xylinum* dan membran yang dihasilkan merupakan selulosa dan selanjutnya disebut sebagai bakterial selulosa^[20].

Hibbert dan Barsha mengemukakan bahwa bioselulosa terdiri atas sejumlah membran hampir tidak terhingga yang sangat rapat dan dapat menyerap air seratus kali melebihi berat bioselulosa itu sendiri. Berdasarkan kerapatan membran kering bioselulosa menunjukkan ketahanan yang lebih baik daripada selulosa terhadap beberapa zat kimia yang digunakan untuk menentukan strukturnya^[21].

2.4 Nata de Coco

Nata adalah istilah yang berasal dari Filipina untuk menyebut suatu pertumbuhan menyerupai gel yang terapung dari *Acetobacter xylinum* pada permukaan medium yang mengandung gula. kata nata berasal dari *nadar* (Spanyol) yang berarti berenang, istilah tersebut berasal dari kata latin *natare* yang berarti terapung. Sedangkan coco diambil dari nama tanaman kelapa (*coconut*) karena *nata de coco* dihasilkan dari air kelapa.

Nata merupakan selulosa bakteri yang mengandung air sekitar 98 % dengan tekstur kenyal, padat dan berwarna putih. Bakteri pembentuk nata adalah *Acetobacter xylinum*^[22]. *Acetobacter xylinum* bila ditumbuhkan pada medium yang mengandung gula, maka bakteri ini mampu memecah komposisi gula tersebut dan membentuk suatu polisakarida yang dikenal sebagai selulosa ekstraseluler. Senyawa yang berperan dalam biosintesis selulosa tersebut adalah nukleotida glukosa, dimana enzim yang mengkatalisis polimerisasi glukosa menjadi selulosa dengan ikatan β -1,4 membutuhkan aseptor dari unit-unit

glukosil. Pembentukan nata terjadi karena proses pengambilan glukosa dari media oleh sel-sel bakteri, glukosa tersebut digabungkan dengan asam lemak membentuk prekursor pada membran sel. Prekursor ini selanjutnya dikeluarkan dalam bentuk ekskresi dan bersama enzim yang dihasilkan dari bakteri *Acetobacter xylinum* mempolimerisasi glukosa menjadi selulosa diluar sel^[23].

Faktor-faktor yang harus diperhatikan dalam fermentasi nata adalah pengaturan kondisi fermentasi sehingga diperoleh kondisi yang optimum untuk pertumbuhan bakteri *Acetobacter xylinum*, meliputi derajat keasaman, temperatur, sumber karbon, dan nutrisi. Sel bakteri harus muda dan jumlahnya dalam cairan fermentasi harus cukup. Faktor yang berpengaruh pada fermentasi nata, yaitu

1. Tingkat keasaman.

Pembentukan nata yang tebal dan kokoh terjadi pada pH awal 4-6. Sedangkan pada pH dibawahnya terbentuk nata yang tipis dan lunak.

2. Temperatur.

Temperatur optimum fermentasi nata adalah 28-31 °C. Pada temperatur ini dihasilkan nata yang paling tebal dibanding dengan fermentasi pada temperatur lainnya.

3. Gula sebagai sumber karbon.

Gula yang dapat digunakan adalah dekstrosa, galaktosa, dan sukrosa. Tetapi pada maltosa dan laktosa terbentuk nata yang tipis dan lunak. Sementara pada galaktosa terbentuk nata yang sangat tipis. Nata yang kokoh dan tebal adalah pada penggunaan dekstrosa dan sukrosa.

4. Sumber nitrogen.

Penggunaan sumber nitrogen yang paling baik adalah ammonium fosfat kemudian ammonium sulfat.

2.5 Air kelapa

Air kelapa sebagai limbah dari pengolahan kopra dan kelapa parut sering belum digunakan semaksimal mungkin. Umumnya air kelapa ini dibuang dan dapat menyebabkan sumber polusi bagi lingkungan. Adanya kandungan karbohidrat dan nutrisi lainnya pada air kelapa memungkinkan limbah air kelapa sebagai media pembentukan bioselulosa^[24].

Tabel 2.1 Komposisi kimia air kelapa.

Komposisi	Kadar (%)	Komposisi	Kadar (%)
Air	95,50	Total padatan	4,71
Protein	0,10	Sukrosa	1,28
Lemak	0,10	Abu	0,62
Karbohidrat	4,00		

Sumber: Tamphan (1981)

2.6 Spektroskopi NMR

Spektroskopi Resonansi Magnet Inti didasarkan pada pengukuran absorpsi radiasi elektromagnetik pada daerah frekuensi radio oleh partikel (inti atom) yang berputar di dalam medan magnet. Molekul sangat kecil untuk diamati, maka perlu semacam 'mata-mata' untuk memberikan informasi tentang struktur molekul tanpa merubah sifat-sifat molekulnya. 'Mata-mata' yang dimaksud adalah sifat magnet dari inti atom. Ketika inti atom ditenipatkan pada medan

magnet, inti atom mengambil salah satu orientasi beda energi (ΔE) yang diperbolehkan. ΔE dapat diukur dengan radiasi elektromagnetik dengan frekuensi ν . Frekuensi tersebut menyebabkan inti membalik dari tingkat energi rendah ke tingkat energi tinggi yang dikenal dengan kondisi resonansi^[8,11].

Tanpa adanya medan magnet, semua orientasi spin- I memiliki energi yang sama. Degenerasi ini hilang ketika medan magnet diberikan yaitu energi dari momen magnet, μ , dalam medan magnet, B , yang dinyatakan dalam persamaan berikut:

$$E = -\mu B \dots\dots\dots(2.1)$$

Momen magnet, μ , berbanding lurus dengan momen anguler spin, I , dan rasio giromagnetik, γ .

$$\mu = \gamma I \dots\dots\dots(2.2)$$

$$I = m\hbar \dots\dots\dots(2.3)$$

m adalah bilangan kuantum magnetic. Dari persamaan 2.2 dan 2.3, persamaan 2.1 menjadi

$$E = -m\hbar\gamma B \dots\dots\dots(2.4)$$

Aturan seleksi untuk NMR adalah $\Delta m = \pm 1$. Karena itu transisi yang diijinkan adalah pada tingkat energi yang berdekatan. Kondisi resonansi dinyatakan dengan $\Delta E = h\nu$, maka:

$$\Delta E = h\nu = \hbar\gamma B \dots\dots\dots(2.5)$$

$$\nu = \frac{\gamma B}{2\pi} \dots\dots\dots(2.6)$$

Tabel 2.2 Rasio giromagnetik, frekuensi NMR (dalam 9,4 T) dan kelimpahan inti^[8].

Isotop	$\gamma/10^7\text{T}^{-1}\text{s}^{-1}$	ν/MHz	Kelimpahan/%
¹ H	26,75	400,0	99,985
² H	4,11	61,4	0,015
¹³ C	6,73	100,6	1,108
¹⁴ N	1,93	28,9	99,63
¹⁵ N	-2,71	40,5	0,37
¹⁷ O	-3,63	54,3	0,037
¹⁹ F	25,18	376,5	100,0
²⁹ Si	5,32	79,6	4,70
³¹ P	10,84	162,1	100,0

2.6.1 Pergeseran kimia

Medan magnet pada inti tidak sama dengan medan magnet yang diaplikasikan. Medan magnet eksternal tersebut menyebabkan elektron–elektron bersirkulasi yang menyebabkan medan magnet yang arahnya berlawanan terhadap medan magnet eksternal sehingga elektron–elektron memerisai inti dari medan magnet yang diaplikasikan. Semakin besar kerapatan elektron, maka pemerisai (*shielding*), akan semakin besar, sehingga inti yang kaya akan elektron akan lebih mudah mengalami transisi ke medan teraplikasi yang lebih tinggi dari pada inti yang miskin akan elektron^[8,9].

Akibat pemerisaian inti, frekuensi resonansi menjadi:

$$\nu = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi} \dots \dots \dots (2.7)$$

σ adalah konstanta pemerisaian.

$$\delta = 10^6 \frac{(\nu - \nu_{\text{ref}})}{\nu_{\text{ref}}} \dots \dots \dots (2.8)$$

Dari persamaan 2.7 dan 2.8, pergeseran kimia menjadi:

$$\delta = 10^6 \frac{\sigma_{\text{ref}} - \sigma}{1 - \sigma_{\text{ref}}} \approx 10^6 (\sigma_{\text{ref}} - \sigma) \dots \dots \dots (2.9)$$

2.6.2 *Spin-spin coupling*

Informasi lain yang dapat diperoleh dari spektra NMR adalah interaksi magnetik antar inti, yang dikenal dengan *spin-spin coupling*. *Spin-spin coupling* merupakan akibat dari pengaruh orientasi inti-inti tetangga terhadap medan magnet. *Spin-spin coupling* dapat menyebabkan peruraian sinyal pada masing-masing tipe inti menjadi dua garis atau lebih. Jumlah splitting mengindikasikan jumlah inti yang terikat dengan inti sekitarnya^[8,9].

Pada inti C^{13} , tidak terjadi kopling spin, karena kelimpahannya yang sangat kecil di alam (1,1%) sehingga membuat dua inti C^{13} akan saling berdiam diri dalam molekul. Sinyal dari karbon akan terurai berjumlah $n+1$ puncak seperti halnya sinyal untuk proton^[8].

2.7 Interpretasi spektra NMR.

Baik NMR H^1 dan C^{13} dapat digunakan untuk menentukan struktur dan konformasi karbohidrat; gula sederhana, oligosakarida maupun

polisakarida^[25,26]. Setiap polisakarida mengandung unit ulangan. Unit ulangan inilah yang teramati dengan metode spektrokopi NMR.

Selulosa mengandung unit ulangan yang disebut dengan selobiose yang terdiri dari monomer glukosa yang dihubungkan dengan ikatan glikosida C(1→4). Karbon karbonil dalam glukosa adalah anomer^[11].

Hal yang harus diperhatikan dalam menentukan struktur polisakarida adalah sebagai berikut:

1. Ukuran cincin; piranosa atau furanosa pada masing-masing residu gula.
2. Tipe ikatan glikosida.
3. Konfigurasi anomerik; α atau β pada ikatan glikosida tiap residu gula.
4. Deret residu gula.

Analisis dengan NMR ^1H pada dasarnya berasal dari jumlah karbon dan proton anomerik yang terdeteksi karena banyak sinyal-sinyal yang dapat bertumpang tindih. Sedangkan bentuk puncak (singlet, doplet, triplet, dst) menunjukkan proton dan karbon tersebut equivalen atau nonequivalen^[8,27]. Pergeseran kimia yang ada kemudian dibandingkan dengan pergeseran kimia inti ^1H dan ^{13}C polisakarida pada Tabel 2.3

Beberapa studi tentang selulosa alam menunjukkan bahwa selulosa memiliki resonansi yang teramati pada beberapa posisi karbon dalam unit anhidroglukosanya. Spektra yang teramati dalam sampel selulosa memiliki beda intensitas resonansi tertentu pada gugus HOCH_2 dan OH bebas yang terikat pada C-2, C-3 dan C-6^[25].

2.7.1 NMR ^1H

Spektrum NMR H^1 meliputi suatu set resonansi-resonansi atau garis-garis spektra tergantung dari tipe-tipe atom hidrogen yang berbeda-beda dalam sampel. Dasar pengukuran dari set resonansi-resonansi tersebut, yaitu

1. Luas area resonansi, yang sebanding dengan jumlah spesies yang ada dalam sampel.
2. Posisi resonansi atau pergeseran kimia yang mengindikasikan identitas spesies.

Jika terjadi kopling-kopling, informasi yang berkaitan dengan ada atau tidaknya inti tetangga H^1 dapat ditentukan. Pada umumnya jumlah garis yang teramati dinyatakan dengan $(2n_x I_x + 1)$ dimana I_x adalah spin inti- x. Untuk H^1 dan C^{13} ($I=1/2$), persamaannya menjadi $n+1$ ^[9].

Pergeseran kimia, δ , merupakan penentu interpretasi spektra. Spektra NMR H^1 memiliki rentang pergeseran kimia 0-12 ppm. Proton-proton hidrokarbon sederhana mengasorbsi pada daerah δ 0,5-1,5, proton pada karbon yang terikat pada karbonil bergeser pada δ ~2, atom-atom elektronegatif (oksigen atau halogen) pada δ ~3-4, proton-proton alkena pada δ ~5-6, proton-proton aromatik pada δ ~7-8, proton-proton aldehyd pada δ ~10, dan pergeseran terbesar terjadi pada proton-proton dalam asam karboksilat yaitu δ ~12^[9]. Rentang pergeseran kimia ^1H dan ^{13}C untuk polisakarida ditunjukkan pada tabel 2.3

Tabel 2.3 Pergeseran kimia NMR ^1H dan ^{13}C pada inti polisakarida^[26].

^1H	δ (ppm)	^{13}C	δ (ppm)
CH_3C	~1.5	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{C}$	~ 15
CH_3CON	1.8 – 2.1	CH_3COH	} 20 – 23
CH_3CO_2	2.0 – 2.2	CH_3CO_2	
$\underline{\text{C}}\text{H}(\text{NH})$	3.0 – 3.2	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}$	38
CH_3O	3.3 – 3.5	CH_3O	55 – 61
H-2 to H-6'	3.5 – 4.5	$\text{CH}(\text{NH})$	58 – 61
H-5	4.5 – 4.6	CH_2OH	60 – 65
H-1 (ax)	4.5 – 4.8	C-2 to C-5	65 – 75
$\underline{\text{H}}\text{-C}(\text{OH})_2$	5.2	C-X ^b	80 – 87
HO	5.0 – 5.4	C-1 (ax-O, red)	90 – 95
H-1 (eq)	5.3 – 5.8	C-1 (eq-O, red)	95 – 98
HCO_2	5.9	C-1 (ax-O, glyc)	98 – 103
		C-1 (eq-O, glyc)	103 – 106
		C-1 (fur)	106 – 109
		COOH	174 – 175
		C = O	175 – 180

b: ^{13}C anomerik yang terlibat dalam ikatan glikosida

2.7.2 NMR ^{13}C

Kelimpahan inti atom ^{13}C hanya 1,1 % di alam, akibatnya kopling ^{13}C - ^{13}C tidak nampak pada spektra^[8,12]. Terdapat dua tipe spektra ^{13}C yaitu spektrum dekopling-proton yang terjadi apabila ada energi tambahan yang menghasilkan puncak *singlet* dan spektrum kopling-proton yaitu tiap karbon diurai oleh proton-proton yang terikat langsung sehingga berlaku aturan $n+1$ ^[27]. Spektra NMR C^{13} memiliki rentang pergeseran kimia antara 0-220 ppm^[9].

Pada NMR C^{13} , karbon-karbon metil cenderung mengabsorpsi pada daerah δ 15-30, karbon-karbon metilen bergeser pada δ ~20-65. atom-atom elektronegatif (oksigen/haloegen) terikat pada karbon pada δ ~40-80, karbon-karbon pada alkuna bergeser pada δ ~70-90, karbon alkena pergeseran kimianya pada δ ~100-150, karbon-karbon aromatik pada δ ~120-170, dan karbon-karbon

pada karbonil bergeser pada pergeseran kimia paling besar yaitu pada $\delta \sim 180-220^{(9)}$. Rentang perseseran kimia NMR ^{13}C pada polisakarida disajikan pada Tabel 2.3.

