

BAB 2
www.itk.ac.id
TINJAUAN PUSTAKA

Pada bab ini dijelaskan hal-hal yang berkaitan dengan proses isolasi selulosa fibril dari selulosa tandan kosong kelapa sawit menggunakan metode kimia.

2.1 Tandan Kosong Kelapa Sawit

Produksi minyak sawit dari perkebunan kelapa sawit yang ada di Indonesia menghasilkan limbah padat berupa pelepah, cangkang, batang, dan tandan kosong kelapa sawit (TKKS). Pada pengolahan 1ton tandan buah segar (TBS) akan menghasilkan limbah TKKS sebesar 23% TBS. Saat ini dari TKKS yang dihasilkan, hanya sebagian kecil yang baru diolah untuk dijadikan pupuk organik dan sisanya hanya dibiarkan menumpuk.

Tabel 2.1 Komposisi TKKS*)

Komposisi	%berat
Selulosa	43-65
Hemiselulosa	17-33
Holoseululosa	68-86
Lignin	13-37

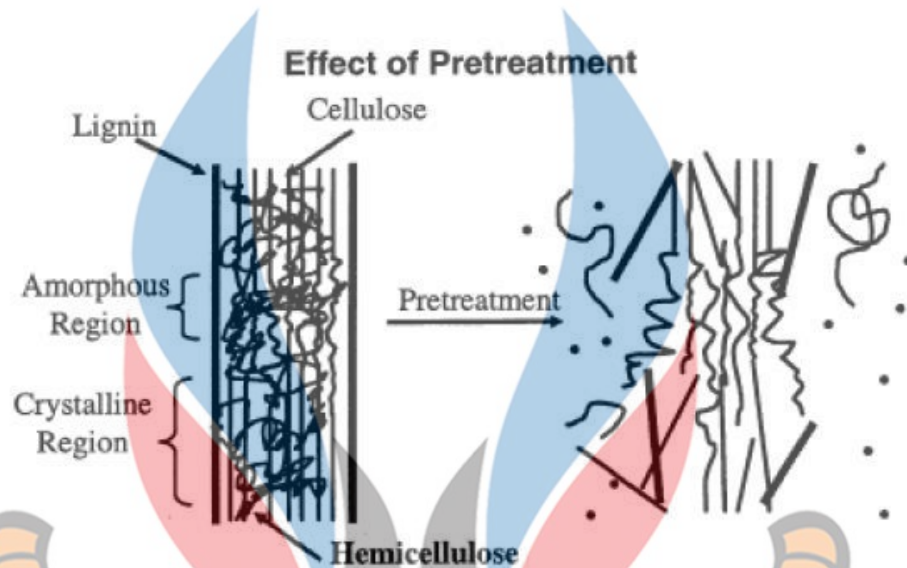
*) Ashby dkk, 2012.

Berdasarkan Tabel 2.1, TKKS tersusun dari serat-serat alam yang dapat diolah untuk dijadikan polimer alami. Komposisi TKKS yaitu selulosa, hemiselulosa, holoseululosa dan lignin. Terdapat cukup banyak kandungan selulosa yang dimiliki oleh TKKS sekitar 43-65%. Hal tersebut yang membuat TKKS dapat dimanfaatkan menjadi produk lain melalui proses baik mekanik maupun kimia.

2.2 Selulosa

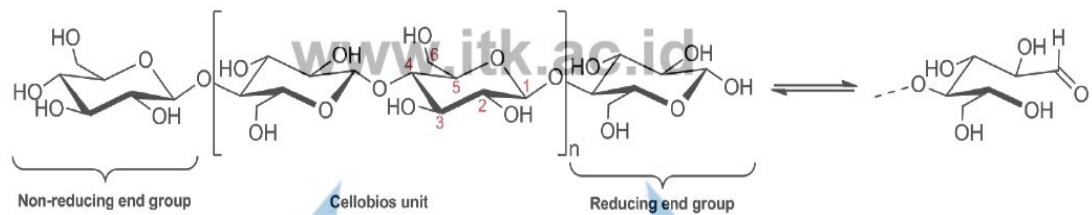
Biomasa lignoselulosa telah menjadi sumber bahan baku yang dapat diperbahurui dan didefinisikan sebagai sebuah bio-matrik yang kompleks dan dapat menghasilkan polisakarida dan polimer fenolik (Yahya dkk, 2015). Sumber

lignoselulosa dapat ditemukan dalam pada serat kayu dan tumbuhan. Selain itu lignoselulosa dapat di ekstrak dari bakteri menjadi serat selulosa. Proses isolasi diperlukan untuk memperoleh serat selulosa dari lignoselulosa.



Gambar 2.1 Ilustrasi Proses Perlakuan Awal Biomassa Lignoselulosa (Yahya dkk, 2015)

Gambar 2.1 merupakan ilustrasi proses perlakuan awal biomassa lignoselulosa untuk memperoleh tiga komponen utama material lignoselulosa yaitu selulosa, hemiselulosa dan lignin dengan memecah struktur lignin dan hemiselulosa dengan melarutkannya dalam pelarut seperti alkali untuk memperoleh selulosa. Dalam struktur lignoselulosa yang kompleks, selulosa mempertahankan struktur kristalin juga seratnya (*amorph*) dan tampaknya selulosa merupakan pusat dari lignoselulosa yang kompleks. Hemiselulosa terletak diantara serat mikro dan makro dari selulosa. Lignin dan hemiselulosa berperan sebagai struktur matriks atau rangka tempat tertanamnya selulosa sebagai penguat utama dari lignoselulosa (Faulon, 1994). Dengan pertimbangan bahwa selulosa merupakan material utama pada dinding sel tanaman, sebagian besar lignin ditemukan pada daerah antara serat-serat dan pada permukaan sel (Kirk-Otmer, 2001). Komposisi dari lignoselulosa bergantung dari sumbernya seperti *softwood*, *hardwood*, maupun *grass*.



Gambar 2.2 Struktur Molekular Polimer Selulosa (Yahya dkk, 2015).

Dari gambar 2.2. dapat dijelaskan bahwa polimer selulosa adalah polisakarida linier yang terdiri dari D-anhidro glukopiranos unit (AGU) atau glukosa yang dihubungkan bersama oleh ikatan β -1,4-glikosidik. Setiap AGU akan tersusun saling berbalik 180° dan dua AGU yang bersebelahan akan membentuk unit sellobiose yang merupakan unit berulang terkecil dalam polimer. Molekul selulosa berisi tiga jenis AGU: *reducing end group* yang mengandung hemiacetal atau aldehida bebas terletak pada C1, sebuah *non-reducing end group* yang mengandung gugus hidroksil bebas terletak di C4, dan unit cincin internal glukosa yang bergabung di C1 dan C4 juga merupakan unit yang cukup dominan dikarenakan ukuran rantai yang panjang. Setiap AGU internal memiliki tiga gugus hidroksil yang terletak pada C2, C3, dan C6. Gugus hidroksil pada C6 adalah alkohol primer, sedangkan gugus hidroksil pada C2 dan C3 adalah alkohol sekunder. Gugus hidroksil tersebut merupakan semua posisi yang memungkinkan untuk modifikasi kimia dari selulosa dimana gugus hidroksil di posisi C6 adalah yang paling reaktif (Roy, 2009). Reaktivitas dan sifat selulosa dipengaruhi oleh gugus hidroksil (OH), dimana gugus tersebut dapat berinteraksi dengan gugus -O, -S, dan -N membentuk ikatan hidrogen. Selain itu gugus hidroksil dapat berikatan dengan gugus -H pada air sehingga selulosa bersifat hidrofilik (Plaket, 2011).

Tabel 2. 2 Overview Ikatan Antar Polimer Dalam Lignoselulosa*)

Ikatan intrapolimer	
Ikatan ether	Lignin, hemiselulosa
C-C	Lignin
Ikatan hidrogen	Selulosa
Ikatan ester	Hemiselulosa
Ikatan interpolimer	

Ikatan eter	Selulosa-Lignin Hemiselulosa-lignin
Ikatan ester	Hemiselulosa-lignin
Ikatan hidrogen	Selulosa-hemiselulosa Hemiselulosa-lignin Selulosa-lignin

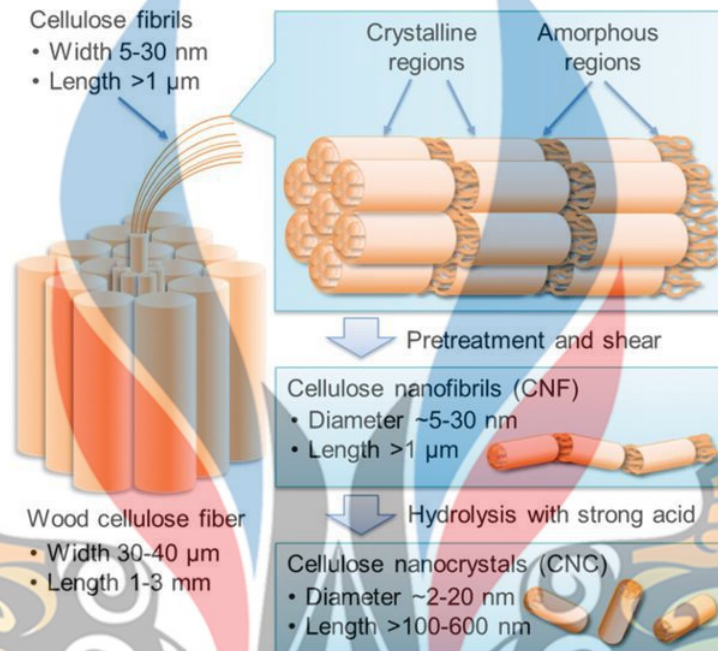
^{*)}Harmsen dkk, 2010.

Tabel 2.2 merupakan gambaran umum ikatan antar unit monomer untuk membentuk polimer lignin, hemiselulosa dan selulosa, dan ikatan antar polimer untuk membentuk lignoselulosa. Ikatan intrapolimer merupakan ikatan antara komponen yang berbeda. Pada polimer lignin dua ikatan monomer utamanya yaitu ikatan eter antara *allylic* dan *aryl* atom karbon dan ikatan karbon dengan karbon. Pada polimer selulosa, struktur selulosa yang linear juga cukup teratur dan banyaknya gugus hidroksil dalam molekul, menyebabkan polimer selulosa dapat membentuk struktur kristalin yang berurutan dan berikatan bersama dengan ikatan hidrogen. Daerah kristal ini memberikan sifat mekanik yang penting pada serat selulosa. Gugus hidroksil dalam polimer selulosa dapat membentuk ikatan hidrogen antara polimer selulosa yang berbeda (ikatan hidrogen antarmolekul) atau dalam polimer itu sendiri (ikatan hidrogen intramolekular). Ikatan intramolekuler memberikan kekakuan pada rantai polimer, sementara ikatan antarmolekul memungkinkan polimer linier untuk membentuk struktur lembaran. Kristalinitas tinggi dan banyaknya ikatan hidrogen dalam serat selulosa membuat selulosa tidak larut dalam air dan dalam pelarut organik yang konvensional. Pada polimer hemiselulosa memiliki ikatan utama yaitu ikatan eter seperti fruktosik dan glikosidik. Perbedaan utamanya dengan selulosa yaitu tidak terdapat ikatan hidrogen dan banyaknya gugus karboksil yang dapat hadir sebagai ester (Kirk-Otmer, 2001).

2.3 Selulosa Mikrofibril (CMF)

Selulosa secara umum terbagi menjadi 3 grup utama yaitu selulosa nanokristal (CNCs), selulosa nanofibril (CNFs), dan selulosa mikrofibril (CMFs). Selulosa mikrofibril tersusun dari beberapa polimer selulosa individual yang berikatan terutama antara gugus hidroksil membentuk rangkaian panjang yang

distabilkan oleh ikatan hidrogen dan gaya *van der Waals*. Kekuatan dan kekakuan yang dimiliki oleh selulosa bersumber dari susunan microfibril yang memiliki panjang dan lebar dalam dimensi mikro maupun nano tergantung dari sumber selulosa.



Gambar 2.3 Jenis Selulosa Berdasarkan Ukuran (Sampo, 2018).

Gambar 2.3 merupakan skema untuk mendapatkan selulosa fibril dan kristal. Selulosa microfibril tersusun oleh daerah kristalin yang tersusun rapi dan daerah amorf yang tersusun acak. Kristalin diperoleh dari proses pelarutan daerah non-kristalin dengan dihidrolisis dan kristal yang tersisa akan memiliki diameter dalam kisaran ukuran nanometer sedangkan panjangnya bisa dalam ukuran nanometer dan mikrometer. Untuk selulosa microfibril, terbentuk dari beberapa ikatan hidrogen terintegrasi yang pecah dan membentuk serat dalam ukuran panjang dalam mikrometer (daerah non-kristal masih ada) dan ukuran lebar atau diameter dalam nanometer. Habibi dkk (2010) menyatakan bahwa individual fibril bergabung menjadi satu membentuk unit yang lebih besar yang disebut selulosa microfibril. Dalam setiap selulosa microfibril terdapat sekitar 36 individual fibril. Kemudian selulosa microfibril bergabung menjadi unit yang lebih besar yang disebut selulosa fibril.

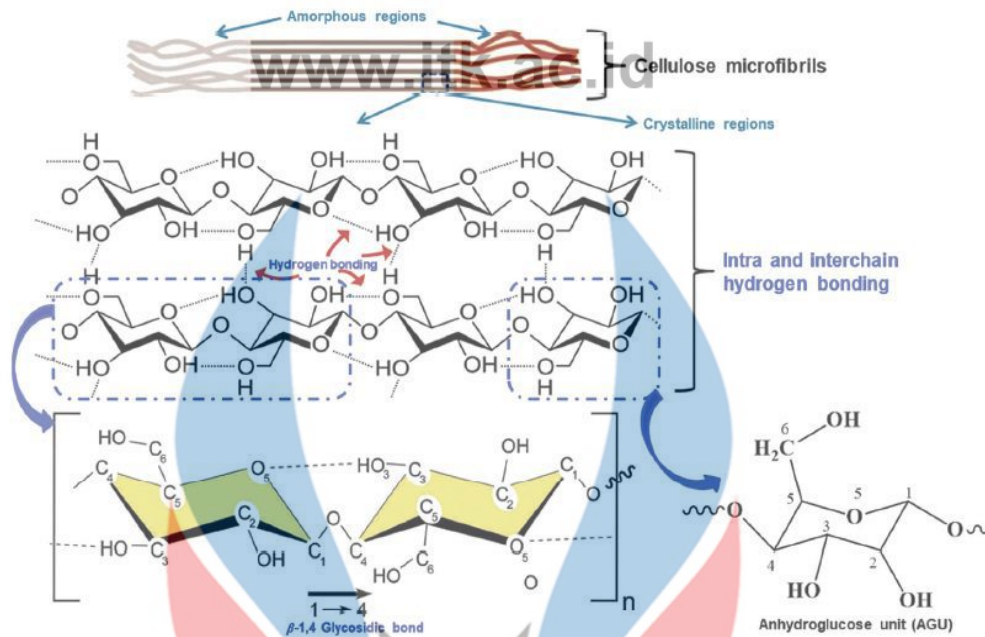
Perbedaan dari turunan selulosa tersebut yaitu CNC memiliki fleksibilitas terbatas dibanding CNF dan CMF dikarenakan tidak memiliki area amorf (Abdul

dkk, 2014). Selain tiga klasifikasi tersebut, juga terdapat bakteri nanoselulosa (BNCs), yang disintesis oleh bakteri khusus dan tumbuh sebagai mikrofibril dalam medium budidaya. Mikrofibril BNC juga dapat dihidrolisis menjadi bakteri nanokristal oleh hidrolisis asam serupa dengan CNC. Sumber selulosa yang berbeda memberikan karakteristik dan rasio aspek yang berbeda (L/d , di mana L adalah panjang dan d adalah diameter). Aspek rasio adalah ukuran panjang dan lebar serat atau kristal selulosa. Kristal tertentu memiliki aspek rasio yang rendah ($L/d = 1$), sedangkan mikrofibril dapat memiliki rasio aspek yang sangat tinggi karena diameter yang kecil (nm) dan fibril panjang (Nm- μ m). Semakin tinggi aspek rasio semakin tinggi pula kapasitas penguatannya bila dimasukkan dalam bahan komposit (Borjesson dkk, 2015).

2.4 Hidrolisis Asam

Hidrolisis adalah pemecahan kimiawi suatu molekul karena pengikatan air, menghasilkan molekul-molekul yang lebih kecil. Hidrolisis asam digunakan untuk memecah polisakarida dalam biomassa lignoselulosa. Pada proses hidrolisis asam sempurna, selulosa akan menghasilkan glukosa, sedangkan pada hidrolisis asam parsial akan menghasilkan disakarida yang disebut selobiosa. Secara kimiawi pada proses hidrolisis asam, lignoselulosa dihidrolisa oleh air dengan bantuan asam dan pemanasan (Elda, 2014).

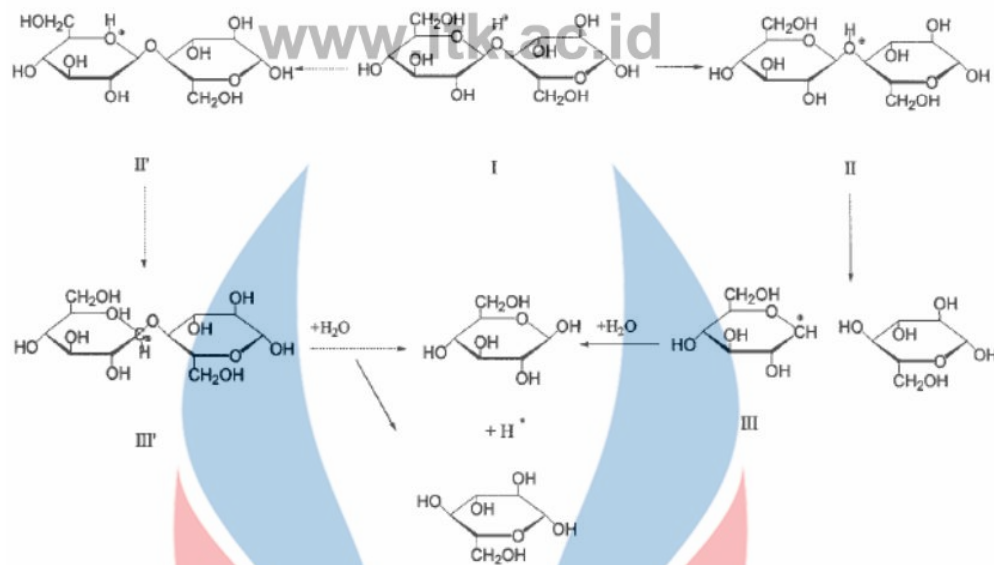
Ukuran serat selulosa dapat direduksi melalui hidrolisis asam untuk melarutkan daerah amorf/non-kristal. Daerah non-kristal dikatakan bertindak sebagai struktur yang tidak teratur dalam mikrofibril selulosa, yang bertanggung jawab untuk pembelahan melintang mikrofibril menjadi monokristal pendek saat hidrolisis asam. Pada tahap awal hidrolisis, asam berdifusi ke dalam bagian non-kristal/amorf dari serat selulosa dan menghidrolisis ikatan glikosidik. Setelah itu, akses untuk menghidrolisis ikatan glikosidik polimer lebih mudah dari sebelumnya dan akhirnya hidrolisis terjadi pada *reducing end group* dan pada permukaan kristal. Semakin sulit untuk asam menghidrolisis ikatan glikosidik maka reaksinya akan semakin lama. Hidrolisis pada *reducing end group* dan permukaan kristal akan membuat kristal terisi gugus, tergantung pada asam yang digunakan (Borjesson, 2015).



Gambar 2.4 Struktur Molekular Polimer Selulosa (Islam, 2018)

Gambar 2.4 merupakan selulosa fibril yang tersusun atas daerah kristalin yang diilustrasikan sebagai garis lurus yang tersusun rapi dan amouf yang diilustrasikan sebagai garis bergelombang yang menghubungkan kristalin. Nanokristalin tersusun dari selulosa yang saling berikatan karena adanya intra dan inter ikatan hidrogen. Daerah amorf akan terputus saat dilarutkan dalam pelarut asam. Hidrolisis asam dipengaruhi oleh jenis asam, konsentrasi asam, lama waktu reaksi, temperatur dan perbandingan banyak asam dengan jumlah selulosa. Pada umumnya jenis asam yang digunakan untuk proses hidrolisis yaitu asam sulfat (H_2SO_4), asam klorida(HCl), asam bromide (HBr), dan asam posfat (H_3PO_4). Berdasarkan industri proses, asam sulfat lebih banyak digunakan karena lebih banyak diproduksi sehingga menguntungkan dari segi ekonomi (Witcoff, 2013).

Zhang (2014) telah melakukan studi proses hidrolisis selulosa dari bambu menggunakan 4 asam tersebut dimana hidrolisis menggunakan asam sulfat memberikan indeks kristalinitas paling tinggi diantara 3 asam lainnya. Selain itu, bentuk suspensi koloidal yang dihasilkan lebih stabil menggunakan asam sulfat dikarenakan tidak adanya gugus sulfat yang menempel pada daerah permukaan kristal selulosa jika menggunakan HCl dan HBr . Selulosa yang dihasilkan menggunakan HCl memiliki resiko yang cukup tinggi untuk teraglomerasi dalam media aqueous dibanding dengan menggunakan H_2SO_4 .



Gambar 2.5 Reaksi hidrolisis asam

Gambar 2.5 merupakan penjelasan reaksi yang terjadi pada selulosa saat proses hidrolisis asam. Selulosa terdiri dari daerah amorf dan daerah kristal. Daerah amorf memiliki densitas lebih rendah dibandingkan daerah kristal, sehingga ketika selulosa diberikan perlakuan dengan menggunakan asam kuat maka sebagian daerah amorf akan terdegradasi dan melepaskan daerah kristal. Asam bertindak sebagai katalis pada protonisasi atom oksigen ikatan glikosidik pada rantai selulosa (Abraham, 2011). Asam sulfat yang diencerkan dengan air akan membentuk ion H_3O^+ yang kemudian ion H^+ bereaksi dengan salah satu cincin selulosa dan membentuk ikatan O-H. Reaksi ini menghasilkan H_2O yang kemudian H_2O akan bereaksi dengan cincin selulosa yang satunya membentuk ikatan O-H dan menghasilkan ion H^+ . Menurut Hosseinidoust (2015), adanya muatan pada permukaan selulosa menjadi salah satu faktor yang mempengaruhi kinerja dari partikel. Penggunaan konsentrasi asam sulfat dan waktu proses hidrolisis dapat mempengaruhi banyaknya gugus bermuatan (SO_3H) pada selulosa berukuran nano dan mikro.

2.5 Fourier Transform Infra-Red (FTIR)

FTIR digunakan untuk melihat perubahan komposisi kimia pada mikro dan nanoselulosa hasil dari proses isolasi. FTIR merupakan alat untuk menganalisis

gugus-gugus molekul senyawa. Analisis dilakukan dengan melihat spektrum dari puncak-puncak spesifik yang menunjukkan gugus fungsional yang dimiliki oleh senyawa tersebut. Munculnya puncak-puncak untuk gugus OH, C-O, dan C-H menandakan bahwa spektrum tersebut adalah selulosa.

2.6 Scanning Electron Microscope (SEM)

Karakterisasi mikro dan nanoselulosa hasil isolasi dilakukan dengan menggunakan SEM (Scanning Electron Microscope) untuk mengetahui morfologi ukuran yang dihasilkan. SEM adalah salah satu jenis mikroskop elektron yang menggunakan berkas elektron untuk menggambarkan bentuk permukaan dari material yang dianalisis. Prinsip SEM adalah dengan scanning/memindai elektron terfokus ke arah permukaan sampel. Elektron yang diarahkan pada titik satu ke titik lain akan berinteraksi pada permukaan sampel dimana Sebagian electron tersebut akan di teruskan dan Sebagian lagi akan di pantulkan kembali. Energi yang dipantulkan elektron sesuai dengan jumlah dan arah yang berbeda dari tiap jenis permukaan sampel yang kemudian akan ditangkap oleh detektor (Nur, 1997).

Serangkaian energi elektron terukur dapat dihasilkan yang dianalisis oleh sebuah mikroprosesor yang canggih yang menciptakan gambar tiga dimensi atau spektrum elemen yang unik yang ada dalam sampel dianalisis. Resolusi maksimum paling baik yang dihasilkan dari SEM yaitu 1 nm. Sampel untuk SEM dapat menggunakan ketebalan dalam satuan cm.

2.7 Penelitian Terdahulu

Berikut adalah rangkuman hasil penelitian terdahulu yang memiliki keterkaitan dengan penelitian yang dilakukan.

Tabel 2.2 Penelitian Terdahulu

No	Nama dan Tahun Publikasi	Judul dan Hasil
1.	Axel Gian dkk , 2017	Judul : Isolasi selulosa dari serat Tandan Kosong Kelapa Sawit untuk Nano Filler Komposit Absorpsi Suara: Analisis FTIR.

No	Nama dan Tahun Publikasi	Judul dan Hasil
		<p>Hasil : Penggunaan metode kimiawi hidrolisis asam untuk isolasi dan pengujian FTIR menghasilkan kesimpulan bahwa ikatan O-H stretching, O-H deformasi, dan C-C stretching menandakan telah dihasilkan selulosa.</p>
2.	Anuj Kumar dkk, 2013	<p>Judul : <i>Characterization Of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis From Sugarcane Bagasse as Agro-Waste</i></p> <p>Hasil : ekstraksi nanoselulosa dari menggunakan larutan H₂SO₄ 64% menghasilkan ukuran Panjang 250-480 nm dan diameter berkisar 20-60 nm.</p>
3.	Mandal dkk, 2011	<p>Judul : <i>Isolation Of Nanocellulose From Waste Sugarcane Bagasse (SCB) and Its Characterization</i></p> <p>Hasil : Mikro fibril yang diperoleh berukuran 5 – 10 µm. melalui hidrolisis asam menggunakan H₂SO₄ 60% w/v.</p>
4.	Nazir dkk, 2015	<p>Judul : <i>Eco-Friendly Extraction and Characterization of Cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunches.</i></p> <p>Hasil : Ekstraksi selulosa menghasilkan yield sebesar 64% w/w dengan diameter rata-rata 13,5 µm.</p>
5.	Lamaming dkk, 2016	<p>Judul : <i>Characterization of Cellulose Microfibers Isolated from Rubberwood (Hevea brasiliensis).</i></p> <p>Hasil : isolasi selulosa mikro fibril menggunakan H₂SO₄ dihasilkan dengan diameter berkisar dari 10-13 µm.</p>

