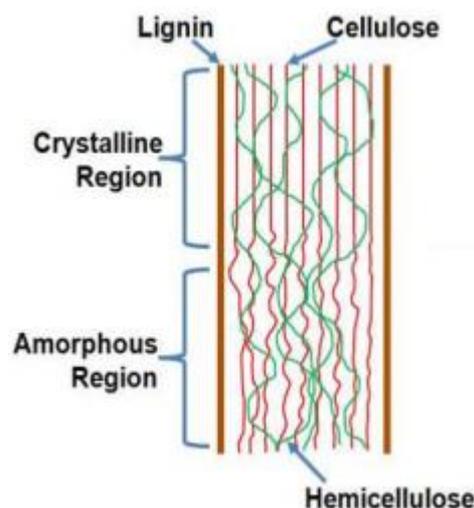


BAB II TINJAUAN PUSTAKA

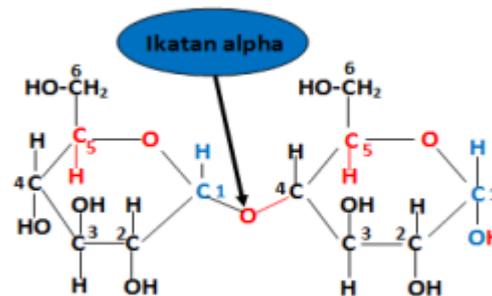
2.1 Selulosa

Selulosa adalah bagian utama yang menyusun bagian dinding sel tumbuhan. Selulosa merupakan polimer yang ketersediaannya banyak di alam, akan tetapi selulosa yang ada di alam tidak ada yang dalam keadaan murni. Biasanya selulosa yang ditemui di alam akan berbentuk lignoselulosa. Lignoselulosa adalah gabungan dari berbagai komponen yakni, lignin, hemiselulosa dan selulosa yang merupakan komponen penyusun dinding sel tanaman yang dapat dilihat pada gambar 2.1.



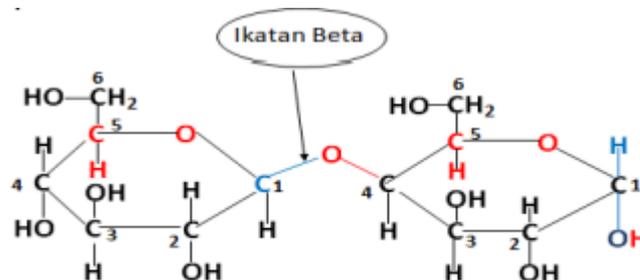
Gambar 2.1 Penyusun Dinding Sel pada Tanaman

Selulosa merupakan suatu polimer glukosa dengan bentuk rantai yang linier dengan dihubungkan oleh ikatan β -1,4 glikosidik. Selulosa senyawa polimer yang mudah larut dalam air karena memiliki gugus -OH yang akan membentuk ikatan hidrogen dengan air. Selulosa ($C_6H_7O_2[OH]_3$) merupakan polimer yang terdiri dari unit glukosa yang berulang. Selulosa biasanya terdapat dalam tumbuhan yang dipanen sebagai serat komersial, salah satunya adalah kayu yang terdiri dari selulosa yang berkombinasi dengan polimer jaringan kompleks yang disebut lignin (Sari., 2021). Selulosa merupakan polimer linear yang bersifat *thermosetting* yaitu



Gambar 2.3 Struktur 3 Dimensi Selulosa Alfa

2. Selulosa beta (β) yaitu, selulosa yang memiliki rantai pendek. selulosa ini akan larut pada basa yang memiliki derajat polimerisasi 15-90 atau larut pada larutan NaOH 17,5%. selulosa ini dapat mengendap apabila dilakukan penetralan (Mulyadi., 2019).Dibawah ini adalah gambar rumus struktur dari selulosa beta :



Gambar 2.4 Struktur 3 Dimensi Selulosa *Beta*

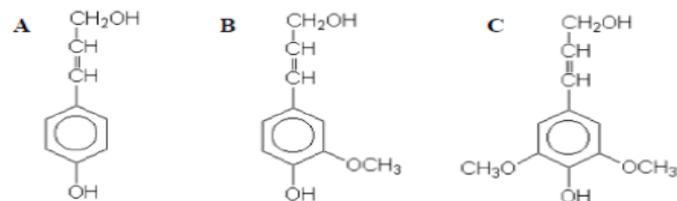
3. Selulosa gamma (γ) yaitu, selulosa yang memiliki rantai pendek seperti selulosa gamma. Selulosa ini akan larut pada basa yang derajat polimerisasinya < 15 atau NaOH dengan kadar 17,5% (Mulyadi., 2019).

2.1.1 Lignin

Lignin merupakan komponen dinding sel yang dapat ditemukan di semua tumbuhan. lignin merupakan komponen penyusun tanaman bersama dengan selulosa dan hemiselulosa membentuk bagian struktural dan sel tumbuhan. Lignin merupakan polimer penyusun biomassa tanaman yang kelimpahannya menduduki urutan kedua setelah selulosa. Lebih dari 30% tanaman tersusun atas lignin dan bertindak sebagai lem yang menghubungkan selulosa dan

hemiselulosa (Elsa dan Sena., 2017). Lignin sulit untuk terdegradasi karena memiliki struktur yang kompleks, sehingga memberikan bentuk kokoh terhadap tanaman serta melindungi polisakarida dari degradasi mikroba dan membentuk struktur lignoselulosa (Elsa dan Sena., 2017).

Lignin tersusun dari tiga unit-unit fenilpropana aromatik yaitu *guacyl* (G) dari prekursor *trans*-koniferil alkohol, *p*-hidroksifenil (H) dari prekursor *trans*-*p*-kumaril alkohol dan *syringyl* (S) dari prekursor *trans*-sinapil alkohol (Nur., 2021). Gambar struktur penyusun lignin ditunjukkan pada gambar dibawah ini :



Gambar 2.5 Struktur penyusun lignin A. *p*-hidroksifenil, *guaiacyl* dan C.*syringyl*

Sebagai perbandingan antara penyusun utama lignoselulosa. Pada struktur selulosa merupakan yang paling dasar yang hanya terdiri dari unit glukosa anhidrat sehingga bersifat kristalin, sedangkan hemiselulosa mengandung banyak monomer gula yang berbeda, mengakibatkan mempunyai struktur acak (amorf). Berbeda dari selulosa dan hemiselulosa, lignin merupakan struktur paling kompleks dan bersifat hidrofobik serta aromatik sehingga lebih sulit terdegradasi dibandingkan dengan selulosa dan hemiselulosa (Elsa dan Sena., 2017).

Untuk merusak struktur lignin dapat digunakan dengan melarutkannya dalam larutan alkali atau basa dengan suhu tertentu (Ika Kurniati dkk., 2017). Larutan alkali dapat menyerang dan merusak struktur lignin pada bagian kristalin dan amorf serta memisahkan Sebagian hemiselulosa (Elsa dan Sena., 2017). Sehingga penggunaan

larutan basa seperti NaOH dapat digunakan untuk pemisahan lignin dari serat selulosa

2.1.2 Hemiselulosa

Merupakan salah satu komponen penting dari sel tumbuhan yang tersusun dari berbagai macam monosakarida yang terdiri dari gula berkarbon 5 (C-5) dan 6 (C-6), seperti *xylosa*, *arabinosa*, *mannosa*, *glukosa*, *galaktosa*, *manosa*, dan juga sejumlah kecil rhamnosa, asam glukoronat, asam metil glukoronat dan asam galakturonat (Elsa dan Sena., 2017). Hemiselulosa mengandung banyak monomer gula yang berbeda, seperti D-glukosa, D-manosa, D-galaktosa, D-silosa dan L-arabinosa, sehingga memiliki struktur amorf yang relatif mudah dihidrolisis menjadi monomer gula.

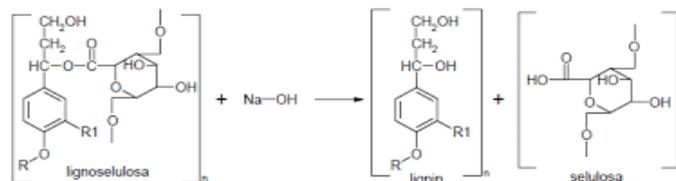
Hemiselulosa merupakan karbohidrat dengan berat molekul yang lebih rendah dari selulosa yang bersifat non kristalin dan tidak bersifat serat, Hemiselulosa berfungsi sebagai bahan pendukung dinding sel dan sebagai perekat antara sel tinggal yang terdapat pada batang pisang dan tanaman lainnya (Elsa dan Sena, 2017).

Hemiselulosa jauh lebih larut dan labil terhadap degradasi secara kimia dengan larutan NaOH, dari pada selulosa dikarenakan memiliki struktur yang amorf dan bersifat non kristalin. Sehingga dapat digunakan untuk pemisahan hemiselulosa dari serat selulosa (Ika Kurniaty dkk., 2017)

2.1.3 Delignifikasi

Delignifikasi merupakan proses pemisahan selulosa dengan lignin. *Delignifikasi* merupakan tahap awal yang bertujuan untuk mengurangi kandungan lignin di dalam bahan berlignoselulosa. Lignin merupakan suatu molekul kompleks yang besar dan berfungsi sebagai dinding polimer dari sel tanaman yang melindungi selulosa dan hemiselulosa. Maka dari itu untuk mendapatkan serat selulosa perlu dilakukan perusakan pada struktur lignin dengan melarutkannya ke dalam larutan asam atau basa untuk membuka struktur selulosa

agar mudah dilakukan pemisahan (Ika Kurniaty dkk., 2017). Mekanisme pemisahan lignin dari lignoselulosa dapat dilihat pada gambar 2.6.



Gambar 2.6 Mekanisme Pemisahan Selulosa pada Lignoselulosa

Penggunaan larutan basa atau asam mampu merusak struktur lignin pada pelepah pohon pisang seperti yang telah dilakukan Ika Atsari dkk (2019), melakukan proses delignifikasi menggunakan pelarut NaOH didapatkan persentase penurunan kadar lignin sebesar 5,4%. berat. Pada tahun 2017, Ika kurniaty juga menggunakan larutan NaOH 9% berat untuk merusak struktur lignin pada tempurung kelapa dan didapatkan persentase kadar lignin sebesar 8% berat dan selulosa sebesar 81% berat. Desy Nawangsari (2019) menggunakan asam asetat sebagai pre-hidrolisis asam, sebelum proses delignifikasi dengan NaOH 25% berat pada ampas tebu, didapatkan kandungan lignin 4,052% berat.

2.1.4 Bleaching

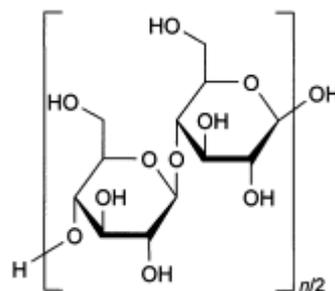
Bleaching atau pemutihan adalah proses penghilangan sisa-sisa lignin dari proses sebelumnya dan membuat warna bahan menjadi lebih cerah (Ridho dan Sijabat., 2019). Proses pemutihan dilakukan agar kemurnian selulosa yang diperoleh menjadi lebih tinggi dengan meminimalkan degradasi serat selulosa (Harpendi dan Yelmida., 2019). Proses pemutihan harus dilakukan menggunakan bahan yang reaktif dalam melarutkan lignin yang terkandung di bahan dan tidak merusak selulosa (Harpendi dan Yelmida., 2019).

Bahan kimia yang dapat digunakan sebagai agen *bleaching* adalah oksidator dan alkali diantaranya hidrogen peroksida,

hipoklorit, natrium perkarbonat dan xilanase (Ridho dan Sijabat., 2019). Oksidator akan berfungsi sebagai zat yang mendegradasi lignin yang tersisa dari gugus kromofor sedangkan alkali akan mendegradasi lignin yang tersisa dengan hidrolisis (Harpendi dan Yelmida., 2019). Beberapa contoh dari bahan kimia yang umum digunakan dalam proses pemutihan selulosa adalah klorin, natrium klorat, ozon, klorin dioksida, asam perasetat dan hidrogen peroksida (Harpendi dan Yelmida., 2019).

2.2 Mikrokrystalin Selulosa

Komponen utama dari semua sel tumbuhan adalah selulosa. Selulosa juga adalah makromolekul alami yang sangat banyak ditemui di bumi. Secara umum MCC dapat diproduksi dari bahan yang memiliki kandungan selulosa yang tinggi seperti kulit kacang tanah, jerami, ampas tebu, dan sekam padi (Trache dkk., 2016). Struktur mikrokrystalin terdiri dari gugus oksigen dan hidrogen yang saling berikatan yang dapat dilihat pada gambar 2.7 :



Gambar 2.7 Struktur Kimia Mikrokrystalin Selulosa

Mikrokrystalin selulosa atau MCC diperoleh dari pemurnian dari alfa selulosa dengan jumlah mineral asam yang berlebih. Sehingga mikrofibril yang terbentuk terdiri dari fasa para kristalin dan kristalin. Daerah para kristalin merupakan kumpulan massa rantai selulosa amorf, sedangkan daerah kristalin terdiri dari kumpulan mikrokrystal yang tersusun secara linear yang kaku (Leppanen dkk., 2009). Daerah kristalin merupakan daerah yang terbentuk karena interaksi *van der waals* dan ikatan hidrogen. Proses pemurnian selulosa dilakukan dengan hidrolisis asam yang menyebabkan

daerah amorf terdegradasi sehingga menghasilkan fragmen yang lebih pendek dan kuat yaitu MCC. Kemudian MCC yang berkualitas baik harus memiliki syarat sebagai berikut (British., 2009) :

- 1) Memiliki kandungan air kurang dari 5%
- 2) Memiliki rentang pH pada kisaran 5-7,5
- 3) Berwarna putih dan tidak berbau

Mikrokristalin selulosa memiliki Panjang 1-100 μm dengan persentase kristalinitas sebesar 55-85% (Nuraini., 2017). MCC dapat dikeringkan menjadi bentuk partikel halus murni untuk dijadikan bubuk atau diproses bersama dengan polimer yang larut dalam air untuk menghasilkan bentuk koloid. Dalam bentuk koloid, MCC digunakan sebagai penstabil suspensi, penahan air, pengatur viskositas, dan pengemulsi dalam berbagai pasta dan krim. MCC juga dapat digunakan sebagai *filler* pada industri farmasi, sumber lemak pada industri makanan, material komposit dalam industri plastik (Shatkin., 2014).

Mikrokristalin selulosa komersial yang banyak digunakan saat ini adalah avicel PH-101. MCC ini memiliki drajat kriticalinitas sebesar 59,88% (Husni dan Budhiyanti, 2022). Mikrokristalin selulosa komersial memiliki beberapa jenis. Setiap jenis memiliki aplikasinya masing-masing. Berikut ini adalah jenis dan aplikasi dari mikrokristalin selulosa komersial.

Tabel 2.1 Jenis dan Aplikasi MCC Komersial

Jenis MCC	Aplikasi
PH-101	Sering digunakan sebagai pengisi kapsul, <i>wet granulation</i> , <i>spheronization</i> dan <i>compression tableting</i>
PH-102	Digunakan sebagai pengisi kapsul, <i>wet granulation</i> , <i>spheronization</i> dan <i>compression tableting</i> dengan ukuran yang lebih besar

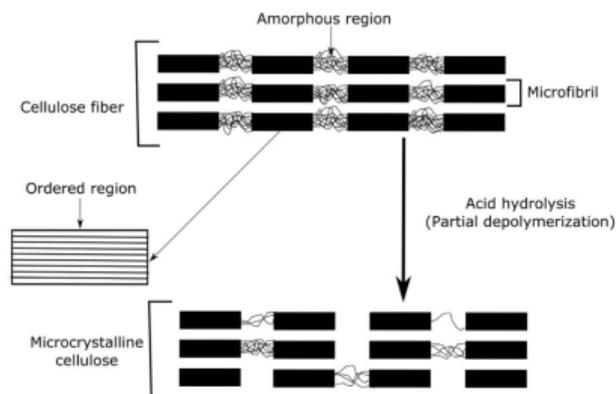
PH-103	Jenis ini memiliki kadar air yang lebih rendah dari PH-101 (3%), digunakan sebagai pengisi kapsul, <i>wet granulation</i> , <i>spheronization</i> dan <i>compression tableting</i> pada bahan yang sensitif terhadap kelembaban
PH-105	Jenis ini adalah yang paling <i>compressible</i> karena ukurannya yang lebih kecil, biasa digunakan sebagai bahan granular dan <i>roller compaction</i> .
PH-112	Memiliki aplikasi yang sama dengan PH-102 akan tetapi memiliki kadar air yang lebih rendah (1,5%) biasa digunakan pada bahan aktif dengan tingkat sensitifitas akan kelembaban yang tinggi.
PH-113	Memiliki aplikasi yang sama dengan PH-101 akan tetapi memiliki kadar air yang lebih rendah (1,5%) biasa digunakan pada bahan aktif dengan tingkat sensitifitas akan kelembaban yang tinggi.
PH-200	Memiliki ukuran partikel yang paling besar dan memiliki kemampuan mengalir yang baik. PH-200 biasa digunakan untuk meningkatkan keseragaman dan <i>wet granulation</i> .
PH-301	Memiliki ukuran yang sama dengan PH-101 tetapi lebih padat sehingga memiliki kemampuan mengalir yang lebih baik. Biasa digunakan untuk membuat tablet lebih kecil dan <i>filler</i>

Sumber : (Chaerunisaa dkk., 2019)

2.2.1 Isolasi Mikrokristalin Selulosa

Mikrokristalin selulosa didapatkan dengan cara mengisolasi alfa selulosa sehingga akan merusak struktur amorf dari selulosa dan menghasilkan bentuk yang lebih kecil dan bersifat kristal. Proses perusakan struktur amorf dapat dilakukan proses hidrolisis dengan menggunakan larutan asam.

Hidrolisis asam merupakan metode pada isolasi selulosa yang pertama kali diperkenalkan oleh Nickerson. Penggunaan asam saat hidrolisis karena membutuhkan waktu yang lebih cepat dibanding lainnya. Secara umum mikrofibril selulosa terdiri dari daerah kristal dan domain tidak teratur atau *paracrystalin* yang terletak pada permukaan. Larutan asam akan menghidrolisis struktur daerah amorf menjadi lebih mudah dirusak sedangkan domain kristal akan tetap utuh karena memiliki ketahanan yang tinggi terhadap larutan asam (Trache dkk., 2016). Secara umum larutan yang digunakan pada hidrolisis asam yaitu HCl dan H₂SO₄ seperti yang telah dilakukan oleh El-Sakhway dan Hasan tahun 2007 untuk mengisolasi MCC dari residu pertanian. Mekanisme perusakan struktur amorf pada hidrolisis asam dapat dilihat pada gambar 2.8



Gambar 2.8 Diagram Skematik Pemisahan Selulosa MCC Selama Hidrolisis Asam

2.3 Tebu (*Baggase*)

Tebu merupakan salah satu tanaman yang sering dimanfaatkan dalam berbagai bidang industri salah satunya di industri gula sebagai bahan baku gula. Industri gula menghasilkan limbah ampas tebu (blotong) yang merupakan limbah padat yang dihasilkan dari proses ekstraksi (pemerahan) cairan tebu sebesar 3,8% dari bobot tebu yang dihasilkan dari proses

penggilingan batang tebu menjadi gula (Ismayana dkk., 2012) .Tebu merupakan bahan yang mengandung substrat kompleks yang cukup tinggi yang terdiri dari selulosa (40-50%), hemiselulosa (20-35%), dan lignin (10-30%) (Mokhena dkk., 2018).

2.3.1 Populasi Tanaman Tebu

Menurut Badan Statistik Indonesia 2020, perkebunan tebu di Indonesia memiliki total luas area perkebunan sebesar 418.996 Ha. Jumlah ini lebih tinggi dari pada 2 tahun sebelumnya. Dengan luas perkebunan yang besar pastilah penggunaan tebu dan ampas tebu yang dihasilkan juga tinggi. BPS indonesia mendata perkembangan perkebunan di Indonesia sebagai berikut:

Tabel 2.2 Luas Perkebunan Tebu di Indonesia

Tahun	Status Perusahaan			Total Luas Area (Ha)
	Perkebunan Besar Negara (Ha)	Perkebunan Besar Swasta (Ha)	Perkebunan Rakyat (Ha)	
2010	74691	111913	247960	436570
2011	84601	107888	242473	434962
2012	80890	114018	247750	442658
2013	89015	119646	262280	470941
2014	88056	121624	262966	472676
2015	80648	136679	238492	455819
2016	76979	131189	239182	447450
2017	68549	123750	227847	420146
2018	68928	110977	235758	415663

2019	56858	116965	239231	413054
2020	56684	124461	237851	418996

Sumber : (Badan Pusat Statistik, 2020)

2.4 Jenis Pelarut

Penggunaan pelarut asam efektif dalam merusak struktur lignin, hemiselulosa dalam selulosa (Dewi dkk., 2018). Berbagai jenis pelarut asam dapat digunakan seperti HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH , dan lainnya. Namun secara umum sering menggunakan larutan asam nitrat dan asam kuat seperti yang telah dilakukan oleh Putri dkk tahun 2008 dengan menghidrolisis pati ubi dengan asam nitrat pada suhu 120°C dan tahun 2016 dilakukan penelitian dengan menghidrolisis pati ubi talas dengan H_2SO_4 pada suhu 90°C menghasilkan yiled sebesar 37,93%. Berikut ini spesifikasi dari pelarut asam nitrat dan asam sulfat antara lain :

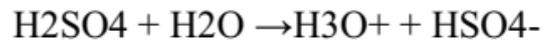
2.4.1 Asam Sulfat

Merupakan salah satu asam mineral (anorganik) yang kuat yang mudah larut didalam air (Aura dan Zainul., 2020). Asam sulfat pada umumnya berkonsentrasi 98% yang dikenal dengan asam sulfat pekat. Asam sulfat merupakan cairan yang bersifat polar dengan titik didih sebesar 337°C , titik lebur 10°C dan massa molar 98,08 g/mol (Aura dan Zainul., 2020).

Asam sulfat merupakan salah satu asam kuat yang memiliki ion hydronium yang besar sehingga mampu menghidrolisis selulosa dengan efektif (Safitri dkk.,2018). Proses hidrolisis akan semakin cepat jika konsentrasi asam yang digunakan semakin tinggi.

Penggunaan asam sulfat pada proses hidrolisis akan menghasilkan ion sulfoniat (HSO_4^-). Hal tersebut menyebabkan proses reaksi menggunakan H_2SO_4 menjadi lebih cepat, karena ion sulfoniat dapat menjadi katalisator asam. Penggunaan H_2SO_4 pada proses hidrolisis dapat menyebabkan penarikan dan penggugusan

gugus hidroksil dari selulosa yang membuat sifat kimia dan fisiknya berubah.



Gambar 2. Reaksi Asam Sulfat Dengan Air

2.4.2 Asam Nitrat

Asam nitrat merupakan salah satu larutan asam yang kuat yang bersifat korosif yang tidak berwarna. Asam nitrat mempunyai nilai pKa sebesar -2 yang memiliki berat jenis $1,522 \text{ kg/m}^3$. Asam nitrat dapat bereaksi dengan alkali, oksida basa, dan karbonat untuk membentuk garam. Asam nitrat memiliki tetapan disosiasi asam (pKa) sebesar 1,4. Larutan asam akan mudah terionisasi didalam air sehingga akan menghasilkan ion hydronium cukup tinggi sehingga larutan asam ini mampu menghidrolisis selulosa.

Penggunaan HNO_3 akan menghasilkan ion nitronium ($-\text{NO}_2$) yang bersifat elektrofilik dan dapat menyerang ikatan glikosidik dalam selulosa. Reaksi HNO_3 kemungkinan akan lebih lambat dibandingkan dengan H_2SO_4 karena sifat elektrofilik ion nitronium. Reaksi menggunakan HNO_3 akan mengubah sifat fisik dan kimia dari selulosa yang dihasilkan (Supranto dkk., 2015).