

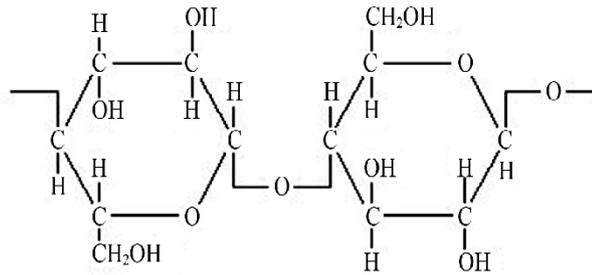
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Selulosa

Selulosa adalah salah satu polimer alam yang berupa zat karbohidrat (polisakarida) dan memiliki serat berwarna putih, serta tidak dapat larut dalam air maupun pelarut organik. Molekul selulosa memiliki bentuk yang linier dan cenderung kuat dalam membentuk ikatan-ikatan hidrogen, baik dalam satu polimer selulosa maupun antar rantai polimer yang berdampingan. Ikatan hidrogen tersebut menyebabkan selulosa memiliki sifat kekuatan tarik yang tinggi dan berukuran besar (Sjostrom, 1998). Selulosa merupakan komponen dasar yang sangat melimpah dan berasal dari tumbuhan seperti batang pohon, ranting, dan daun. Selulosa yang berasal dari alam jarang ditemukan dalam keadaan murni, tetapi selalu berikatan dengan bahan lainnya, seperti lignin dan hemiselulosa yang menjadi hambatan utama dalam proses hidrolisis selulosa (Usman *et al.*, 2021).

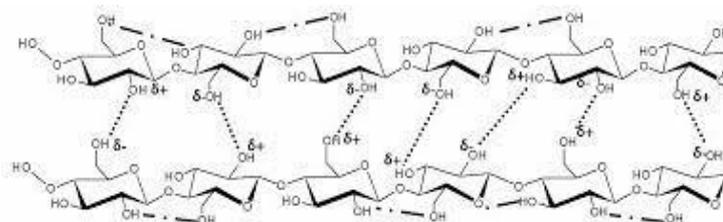
Rumus molekul selulosa yaitu $2(C_6H_{10}O_5)_n$, dengan n merupakan derajat polimerisasi. Derajat polimerisasi mempengaruhi panjang dari suatu rangkaian selulosa. Semakin panjang rangkaian selulosa, maka serat yang dimiliki rangkaian selulosa tersebut semakin kuat dan tahan lama terhadap pengaruh bahan kimia, cahaya, serta mikroorganisme. Rantai selulosa tersusun atas satuan glukosa anhidrida dalam bentuk fibril-fibril yang saling berikatan melalui atom karbon pertama dan ke-empat dengan ikatan β -1,4-glikosidik. Fibril-fibril tersebut akan membentuk struktur kristal yang dibungkus oleh lignin. Dengan adanya struktur kristal tersebut dapat menyebabkan bahan yang mengandung selulosa memiliki sifat yang kuat dan keras sehingga tahan terhadap peruraian secara enzimatik.



Gambar 2.1 Struktur Selulosa

2.2 Selulosa Bakteri

Selulosa bakteri merupakan selulosa yang dihasilkan oleh bakteri asam asetat terutama bakteri dari galur *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Rhizobium*, dan *Sarcina* (Liany *et al.*, 2022). Selulosa bakteri memiliki beberapa keunggulan dibandingkan selulosa yang berasal dari tumbuhan, seperti kemurnian dan kemampuan degradasi yang tinggi, struktur jaringan yang sangat baik, dan kekuatan mekanik yang unik. Karakteristik dari selulosa bakteri antara lain memiliki kandungan air sebanyak 98-99%, bersifat non-alergenik, penyerap cairan yang baik, dan dapat disterilisasi tanpa adanya perubahan karakteristik. Selulosa bakteri memiliki struktur kimia yang mirip seperti selulosa yang berasal dari tumbuhan dan terdiri dari serat selulosa yang dihasilkan oleh bakteri sehingga selulosa bakteri lebih baik dibandingkan dengan selulosa yang berasal dari tumbuhan. Selulosa bakteri terdiri dari kumpulan serat-serat tunggal yang memiliki diameter 0,1-0,2 nm (Rahmidar *et al.*, 2018). Kumpulan serat-serat tunggal tersebut saling melilit dan membentuk struktur jaringan sehingga panjang seratnya tidak dapat ditentukan (Philips dan Williams, 2000).



Gambar 2.2 Struktur Selulosa Bakteri

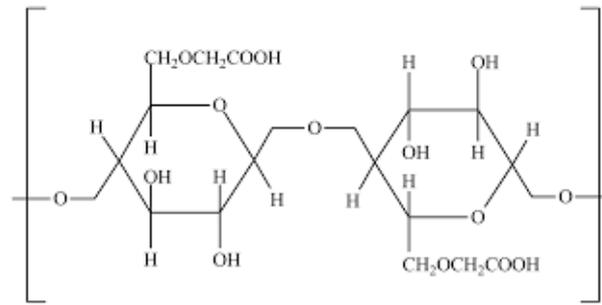
Bakteri penghasil selulosa yang paling efisien adalah *Acetobacter xylinum* yang merupakan bakteri gram negatif, bersifat aerob (membutuhkan oksigen),

memiliki bentuk berupa batang, tidak membentuk spora, dan non-motil. Dalam media tumbuhnya, bakteri *Acetobacter xylinum* mampu mengubah kandungan gula sebanyak 19% menjadi selulosa (Maryam, 2020). Namun, *Acetobacter xylinum* sangat sensitif terhadap perubahan sifat fisik dan sifat kimia lingkungannya sehingga dapat berpengaruh terhadap *nata* yang dihasilkan. Selulosa yang dikeluarkan memiliki bentuk berupa benang-benang dengan jalinan yang terus menebal menjadi lapisan *nata*.

2.3 Carboxymethyl Cellulose (CMC)

Carboxymethyl Cellulose (CMC) merupakan turunan selulosa yang diperoleh dari proses pertukaran antara gugus hidroksil selulosa dengan gugus karboksil yang terkandung dalam natrium monokloroasetat pada kondisi basa (Santoso dan Azwar, 2020). CMC memiliki rumus kimia $C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2COO_2$ yang merupakan eter polimer selulosa linear dan anionik polisakarida. Rantai polimer pada CMC terdiri dari unit molekul selulosa, yaitu unit anhidroglukosa. Setiap unit anhidroglukosa ($C_6H_{10}O_5$) memiliki 3 gugus hidroksil dan beberapa atom hidrogen yang akan disubsitusi oleh gugus karboksil (Pujokaroni *et al.*, 2021). Banyaknya gugus hidroksil yang tersubsitusi disebut juga dengan derajat subsitusi atau derajat penggantian yang dapat mempengaruhi viskositas dan sifat kelarutan CMC dalam air. CMC yang memiliki nilai derajat subsitusi kurang dari 0,4 bersifat *swellable* tetapi tidak dapat terdispersi dalam air, sedangkan CMC yang memiliki nilai derajat subsitusi lebih dari 0,4 dapat larut dengan hidroafinitas yang semakin bertambah seiring dengan bertambahnya nilai derajat subsitusi pada CMC (Ferdiansyah *et al.*, 2017). Senyawa pengganti yang masuk ke dalam rantai selulosa menyebabkan susunan dari struktur CMC berubah dan berpecah sehingga molekul air atau senyawa pelarut lain dapat masuk dan melarutkan polimer selulosa.

Sintesis CMC melibatkan proses eterifikasi polimer linier dengan gugus karboksimetil ($-CH_2-COOH$) yang terikat pada beberapa gugus OH dari monomer glukopiranososa (Silsia *et al.*, 2018). CMC memiliki struktur dasar berupa 1,4- β -Dglukopiranososa dari polimer selulosa.



Gambar 2.3 Struktur *Carboxymethyl Cellulose* (CMC)

Sifat fisik dan kimia yang dimiliki oleh CMC, antara lain tidak berbau, tidak berwarna, tidak beracun, berbentuk butiran atau serbuk yang larut dalam air tetapi tidak dapat larut dalam larutan organik, memiliki rentang pH 6,5 hingga 8,0 dan stabil pada rentang pH 2,0 hingga 10, bersifat hidrofilik, *biodegradable*, sangat koloid, transparan, dapat bereaksi dengan garam logam berat untuk membentuk *film* yang tidak larut dalam air, serta tidak dapat bereaksi dengan senyawa organik (Maulina *et al.*, 2019).

CMC merupakan senyawa yang memiliki sifat penting seperti reologi, kelarutan, adsorpsi di permukaan, dan stabil meskipun terbuat dari bahan yang higroskopis. Selain itu, CMC juga dapat larut pada air yang memiliki suhu rendah dan tinggi tetapi pemanasan pada CMC dapat menyebabkan penurunan viskositas yang bersifat *reversible* (Silsia *et al.*, 2018). Viskositas pada larutan CMC juga dipengaruhi oleh pH larutan dengan rentang pH 5,0 hingga 11, jika pH terlalu rendah (<3) maka CMC yang terkandung dalam larutan tersebut akan mengendap. CMC akan terdispersi didalam air jika larutan tersebut memiliki pH normal sehingga butiran CMC yang bersifat hidrofilik akan menyerap air pada larutan dan mengembang. Hal ini menyebabkan viskositas pada larutan tersebut mengalami peningkatan karena air yang sebelumnya berada di luar granula dan bergerak dengan bebas menjadi sulit untuk bergerak. Dengan demikian, butiran CMC akan terperangkap pada sistem tersebut dan proses pengendapan menjadi semakin lambat karena adanya pengaruh gaya gravitasi (Wijaya dan Lina, 2021).

CMC sering diaplikasikan pada bidang industri karena memiliki manfaat yang beragam, harga yang murah, dan mudah untuk digunakan. Gugus karboksimetil pada CMC memiliki fungsi sebagai hidrokoloid yang mampu mengentalkan air,

menstabilkan emulsi, dan menyerap kelembaban pada atmosfer. CMC memiliki sifat fungsional utama yang ditentukan oleh derajat substitusi dari struktur selulosa dan tingkat pengelompokan substituen karboksimetil, yaitu sebagai pembentuk gel, stabilisator, pengental, dan pengemulsi (Setiawati *et al.*, 2021). CMC dapat digunakan sebagai pengental karena CMC memiliki sifat yang sangat koloid sehingga molekul-molekul yang terkandung pada air akan terikat dan terperangkap ke dalam struktur gel yang dibentuk oleh CMC. Selain itu, CMC juga digunakan sebagai pengemulsi karena memiliki kemampuan untuk mengubah sifat reologi yang dapat memperbaiki struktur dan tekstur dari produk. CMC merupakan *derivate* dari selulosa yang memiliki kemampuan untuk mengikat air dan membentuk jembatan hidrogen dengan molekul CMC yang lain sehingga dapat memberikan kestabilan pada produk (Selviana dan Haryanto, 2022). Berikut ini merupakan aplikasi CMC pada bidang industri:

Tabel 2.1 Aplikasi *Carboxymethyl Cellulose* (CMC) pada Bidang Industri

Jenis Industri	Penggunaan CMC	Fungsi CMC
Farmasi	Obat tablet	Pengikat dan pembantu proses pemptiran
	Obat salep	Pengental, penstabil, dan pembentuk film
	Obat pencahar	Pengikat air
Detergen	Sabun cuci	Pencegah redeposisi kotoran
Kertas	Aditif	Pengikat dan penambah kekuatan
	Pelapis	Pengikat air dan pengental
Kosmetik	Pasta gigi	Pensuspensi dan pengental
	Produk gel	Pembentuk film dan gel
	Gigi palsu	Perekat
Keramik	Batang pengelas	Pengental, pelumas, dan pengikat
	Pelapis	Pengikat
Pangan	<i>Topping</i> makanan	Pengental
	Minuman	Pemberi rasa dan pengental

	Makanan hewan	Pengental, pengestruksi, dan pengikat air
	<i>Frozen food</i>	Penghambat pertumbuhan kristal es

Sumber : Kirk dan Othmer (1964)

CMC aman digunakan dalam industri pangan karena tidak terdapat penambahan kelarutan atau reaktivitas kimia berbasis selulosa ke dalam gugus-gugus metil nonpolar. Dalam bentuk murninya, CMC disebut sebagai gum selulosa yang terdiri dari natrium, ammonium, dan garam-garam kalsium. Di industri pangan, CMC sering digunakan sebagai pengemulsi dan sebagian dari produk pangan tergolong sebagai emulsi cair, seperti es krim, margarin, saus, dan lain-lain. Emulsi adalah suatu jenis koloid yang memiliki zat terdispersi dalam bentuk fase cair dan medium terdispersi dalam fase cair, padat, atau gas. Salah satu parameter utama yang sangat menentukan kualitas produk pangan emulsi yaitu kestabilan emulsi. Kestabilan emulsi cair dapat mengalami kerusakan jika terdapat proses pendinginan, pemanasan, penambahan elektrolit, dan sentrifugasi. Untuk menjaga kestabilan dari emulsi, biasanya industri pangan menambahkan suatu zat pengemulsi yakni CMC karena CMC memiliki sifat sebagai penstabil, pengikat, penahan air, dan pengental. Adapun kandungan gizi CMC yang dapat dilihat pada tabel 2.2.

Tabel 2.2 Kandungan Gizi pada *Carboxymethyl Cellulose* (CMC)

Zat Gizi	Jumlah (%)
Asam Glukoronik	19,5 ± 0,2
Arabinosa	30,5 ± 3,5
Galaktosa	36,2 ± 2,3
Protein	2,24 ± 0,15
Rhamnosa	13,0 ± 1,1

Sumber : Glicksman (1969)

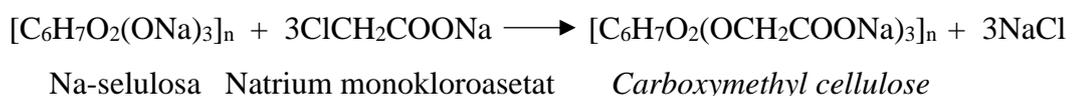
2.4 Sintesis *Carboxymethyl Cellulose* (CMC) dari Selulosa

Tahapan proses utama yang akan menentukan karakteristik dari produk CMC adalah tahap alkalisasi dan karboksimetilasi. Tahap alkalisasi dilakukan dengan

menambahkan larutan NaOH sebagai reagen alkalisasi untuk mengaktifkan gugus-gugus hidroksil (-OH) pada selulosa. Selain itu, larutan NaOH juga akan membentuk lapisan di sekitar selulosa sehingga selulosa akan terkonversi menjadi Na-selulosa (Rahmasari *et al.*, 2022). Reaksi yang terjadi pada tahap alkalisasi adalah reaksi substitusi antara gugus hidroksil dan NaOH dengan hasil reaksi berupa Na-selulosa. Tahap alkalisasi menyebabkan struktur dari selulosa mengalami pengembangan sehingga akan mempermudah proses difusi reagen karboksimetilasi menuju gugus hidroksil pada selulosa. Berikut ini merupakan reaksi yang terjadi pada tahap alkalisasi:



Tahap karboksimetilasi atau eterifikasi dilakukan dengan menambahkan natrium monokloroasetat atau natrium monokloroasetat sebagai reagen karboksimetilasi untuk melekatkan gugus karboksilat pada struktur selulosa. Selulosa akan tersubstitusi atau tergantikan oleh Na^+ dan bereaksi dengan natrium monokloroasetat untuk membentuk produk berupa Na-CMC. Keberhasilan dari tahap karboksimetilasi ditentukan oleh proses aktivasi selulosa yang dipengaruhi oleh konsentrasi larutan NaOH. Konsentrasi larutan NaOH yang semakin besar akan meningkatkan reaktifitas dari Na-selulosa yang terbentuk sehingga nilai derajat substitusi pada produk CMC menjadi semakin besar (Maulina *et al.*, 2019). Tahap karboksimetilasi akan optimum jika pada tahap alkalisasi dengan penambahan larutan NaOH juga optimum. Jika konsentrasi larutan NaOH yang digunakan pada tahap alkalisasi terlalu rendah, maka konversi selulosa menjadi Na-selulosa menjadi terbatas. Namun, jika konsentrasi larutan NaOH terlalu tinggi, maka NaOH berlebih akan mendegradasi produk CMC yang terbentuk. Berikut ini merupakan reaksi yang terjadi pada tahap karboksimetilasi:



Natrium monokloroasetat yang tidak bereaksi dengan Na-selulosa pada tahap karboksimetilasi akan membentuk natrium klorida dan natrium glikolat sebagai produk samping. Semakin rendah produk samping yang dihasilkan, maka semakin tinggi tingkat kemurnian dari produk CMC. Kemurnian CMC dipengaruhi oleh konsentrasi NaOH dan natrium monokloroasetat, semakin rendah konsentrasi NaOH dan natrium monokloroasetat yang bereaksi untuk membentuk natrium klorida dan natrium glikolat maka semakin tinggi kemurnian CMC. Dengan demikian, meningkatnya konsentrasi pereaksi karboksimetilasi akan meningkatkan produk samping yang dihasilkan dari reaksi dan menurunkan kemurnian CMC (Rahmasari *et al.*, 2022). Jumlah natrium klorida yang semakin besar menunjukkan jumlah natrium glikolat yang terbentuk juga semakin besar. Selain itu, adanya NaOH yang tidak ikut bereaksi pada tahap alkalisasi juga dapat menurunkan kemurnian CMC. Berikut ini merupakan reaksi pembentukan natrium glikolat sebagai produk samping dari sintesis CMC:



2.5 Reaktor *Microwave*

Salah satu alternatif sumber energi yang dapat digunakan untuk mensuplai energi dalam proses dan reaksi kimia adalah gelombang mikro. Pemanasan pada gelombang mikro melibatkan pemanasan dielektrik, yaitu dengan mereaksikan campuran hingga homogen tanpa kontak langsung dengan dinding. Karakteristik dari pemanasan dengan gelombang mikro berbeda dengan pemanasan konvensional karena panas yang dihasilkan oleh gelombang mikro merupakan akibat dari getaran molekul-molekul bahan yang dipanaskan. Pemanasan dengan gelombang mikro memiliki kelebihan, yaitu pemanasan yang lebih merata dan bersifat selektif karena dipengaruhi oleh dielektrik properties bahan. Selain itu, pemanasan dengan gelombang mikro memiliki kelebihan, antara lain mampu menyediakan proses pemanasan volumetrik pada peningkatan efisiensi pemanas, mempersingkat waktu

reaksi, mudah dioperasikan secara elektornik, dan memiliki sifat *highly reproducible*.

Pada proses sintesis CMC secara konvensional cenderung memiliki reaksi yang lambat sehingga dalam prosesnya dibutuhkan pengembangan teknologi yang telah teridentifikasi untuk meningkatkan produktivitas proses, yaitu reaktor *microwave* yang menghasilkan gelombang mikro. Pemanasan dengan bantuan gelombang mikro lebih terkontrol jika dibandingkan dengan pemanasan konvensional karena dapat mempercepat waktu reaksi serta meningkatkan karakteristik dan kemurnian produk (Panchan *et al.*, 2021). Gelombang mikro dimanfaatkan ketika natrium monokloroasetat dan Na-selulosa direaksikan pada sintesis CMC, yaitu pada tahap karboksimetilasi.