

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tandan Kosong sawit

Dewasa ini perkebunan kelapa sawit telah menyebar di 22 propinsi yang ada di Indonesia, pada tahun 2010 luasnya mencapai 8,3 juta Ha, sekitar 41% merupakan perkebunan rakyat (Ditjenbun, 2012). Semakin luas perkebunan kelapa sawit maka semakin meningkatnya produksi dan jumlah limbah kelapa sawit. TKKS adalah tandan yang sudah diambil buah segar seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 2.1. Komponen utama TKKS adalah selulosa dan lignin, sehingga limbah ini disebut sebagai limbah lignoselulosa (Widiastuti dan Panji, 2007). Limbah tandan kelapa sawit (TKS) merupakan limbah padat yang jumlahnya cukup banyak, namun pemanfaatannya masih terbatas.



Gambar 2.1 Tandan Kosong Sawit
Sumber : (Anonim, 2008)

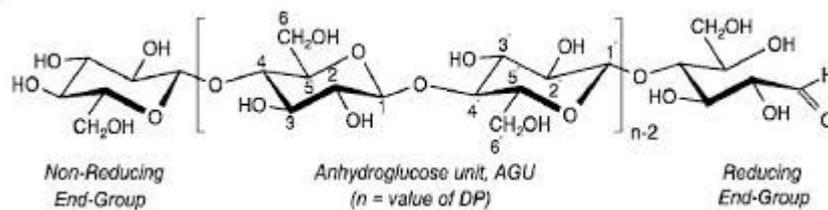
Tandan kosong sawit (TKS) mengandung beberapa komponen yang penting, seperti selulosa, hemiselulosa, dan lignin dalam jumlah yang banyak. Seperti yang ditunjukkan pada tabel 2.1.

Komposisi	Kadar (%)
Kadar Air	8,56
Lignin	25,83
Holoselulosa	56,49
α -Selulosa	33,25
Hemiselulosa	23,24
Zat ekstraktif	4,19

Sumber : (Ropiah, 2010)

2.2 Selulosa

Selulosa merupakan serat berwarna putih, tidak larut dalam air panas dan dingin, alkali dan pelarut organik netral seperti alkohol dan benzene (Stephenson, 1950). Selulosa merupakan komponen terbanyak yang terkandung dalam TKKS yang mencapai 43-44%. Selulosa memiliki rumus molekul $(C_6H_{10}O_5)_n$, molekul selulosa berbentuk linear dan mempunyai kecenderungan kuat membentuk ikatan hidrogen antar molekul. Sebagai akibat dari struktur yang berserat dan ikatan hidrogennya sangat kuat, selulosa mempunyai kekuatan tarik yang tinggi dan tidak larut dalam kebanyakan pelarut (Sjöstrom, 1998). Selulosa merupakan senyawa organik yang terdapat pada dinding sel bersama lignin yang berperan dalam mengkokohkan struktur tumbuhan. Selulosa terdiri atas rantai panjang unit-unit glukosa yang terikat dengan ikatan 1-4 β -glukosida (Sukarta, 2008). Struktur selulosa dapat dilihat pada Gambar 2.2



Gambar 2.2 Struktur molekul selulosa
Sumber : (Coffy dkk, 1995)

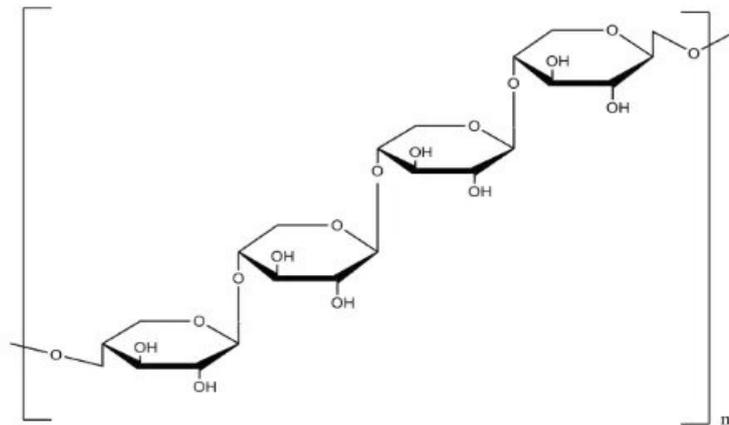
Menurut (Elita, 2016), selulosa dapat dibedakan berdasarkan derajat polimerisasi (DP) dan kelarutan dalam senyawa natrium hidroksida 17,5% yaitu :

- A. *Alpha cellulose* (α -selulosa) adalah selulosa berantai panjang, tidak larut dalam larutan natrium hidroksida 17,5% atau larutan basa kuat dengan derajat polimerisasi (DP) 600-1500. Alpha selulosa dipakai sebagai penduga dan atau penentu tingkat kemurnian selulosa.
- B. *Beta cellulose* (β -selulosa) adalah selulosa berantai pendek, larut dalam larutan natrium hidroksida 17,5% atau basa kuat dengan derajat polimerisasi (DP) 15-90, dapat mengendap bila dinetralkan.
- C. *Gamma cellulose* (γ -Selulosa) adalah selulosa berantai pendek, larut dalam larutan natrium hidroksida 17,5% atau basa kuat dan tidak mengendap jika dinetralkan memiliki derajat polimerisasi (DP) nya kurang dari 15.

Kemurnian selulosa sering dinyatakan melalui parameter α -selulosa. Biasanya semakin tinggi kadar α -selulosa, maka semakin baik mutu bahannya (Kusumawati, 2011).

2.3 Hemiselulosa

Hemiselulosa merupakan polisakarida dengan berat molekul kecil berantai pendek bila dibandingkan dengan selulosa dan banyak ditemukan pada kayu lunak. Hemiselulosa disusun oleh pentosan ($C_5H_8O_4$) seperti xylosa, arabinosa dan heksosan ($C_6H_{10}O_5$) seperti manosa, glukosa, galaktosa. Pentosan terdapat pada kayu keras, sedangkan heksosan terdapat pada kayu lunak (Maga, 1987). Struktur hemiselulosa disajikan pada Gambar 2.3



Gambar 2.3 Struktur hemiselulosa

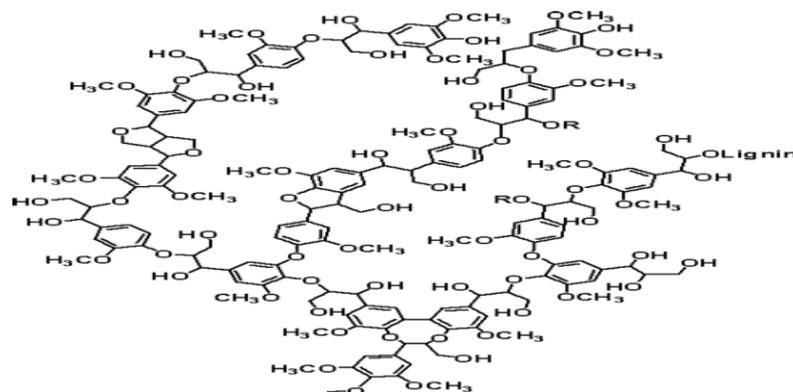
Sumber : (Harmsen dkk., 2010).

Hemiselulosa pada suhu rendah tidak larut dalam air. Proses hidrolisis hemiselulosa dilakukan pada suhu yang lebih rendah daripada selulosa yang mana kelarutannya akan terus bertambah seiring dengan naiknya suhu (Harmsen dkk., 2010).

Hemiselulosa dapat mengalami reaksi oksidasi menjadi senyawa keto dan aldo dan dapat membentuk adisi pada gugus hidroksil. Hemiselulosa akan mengalami reaksi oksidasi dan degradasi terlebih dahulu daripada selulosa, karena rantai molekul hemiselulosa lebih pendek dan bercabang (Fengel dan Wenger, 1985).

2.4 Lignin

Lignin adalah suatu konstituen utama kayu, merupakan polimer fenol yang rumit yang mempunyai kemiripan superficial dengan senyawa fenol sintesis. Lignin merupakan “semen” yang mengikat fibril-fibril selulosa bersama-sama dan banyak memberikan stabilitas dimensi kayu. Menduduki sekitar (25- 30)% kayu, lignin merupakan polimer yang sangat melimpah yang mesti mencapai potensinya berkaitan dengan aplikasi-aplikasoi polimer. Saat ini sebagian besar lignin yang diproduksi dalam operasi pembuburan kayu dibakar sebgai bahan bakar pada tempat pembuburan. Struktur lignin bervariasi menurut sumbernya, tetapi suatu pendekatan dari segmen lignin kayu lunak mengilustrasikan kompleksitasnya. Berat molekul lignin diperkirakan sangat tinggi, tetapi karena proses dari pemisahan selulosa tak terelakkan lagi menyebabkan degradasi, untuk menyatakan sampai tingkat berapa tingginya adalah hal yang tidak mudah. Karena lignin mengandung sejumlah besar cincin-cincin benzena aktif, lignin yang terdegradasi cepat bereaksi dengan formaldehida, yang telah menyebabkan pengembangan komersial terbatas dalam bidang bahan perekat kayu lapis. Sulfonat-sulfonat lignin yang diperoleh dari pembuburan kayu juga dipakai sebagai bahan perekat, asphalt extender dan oil-well drillin mud additives. Reaksi dengan propilena oksida misalnya, menghasilkan turunan-turunan hidroksipropil yang telah dikonversi ke poliuretana thermoset (Stevens, 2001).



Gambar 2.4 Struktur lignin

Sumber : (Sjöström, 1993; Fengel dan Wegener, 1985).

Lignin adalah bahan biomasa bersama selulosa dan hemiselulosa sebagai penyusun utama tanaman. Dengan teknologi pretreatment konvensional, pada

temperatur rendah (sedikit di atas 100°C) lignin terurai menjadi methoxy phenols dengan menggunakan teknik hidrolisis. Hidrolisis lignin menggunakan katalis alkali akan menghasilkan residu dan menjadi penghalang (inhibitor) pada proses enzimatik untuk mengkonversi selulosa dan hemiselulosa menjadi gula reduksi (Toor dkk., 2011).

2.5 Nanoselulosa

Partikel nanoselulosa merupakan material jenis baru yang mengalami perubahan, perubahan ini berupa peningkatan kristalinitas, luas permukaan, peningkatan dispersi dan biodegradasi. Dengan adanya perubahan dari selulosa menjadi nanoselulosa menyebabkan terjadinya perubahan sifat dari selulosa dapat dimanfaatkan sebagai filler penguat polimer, aditif untuk produksi biodegradable, penguat membran, pengental untuk dispersi, dan media pembawa obat (Ioelovich, 2012).

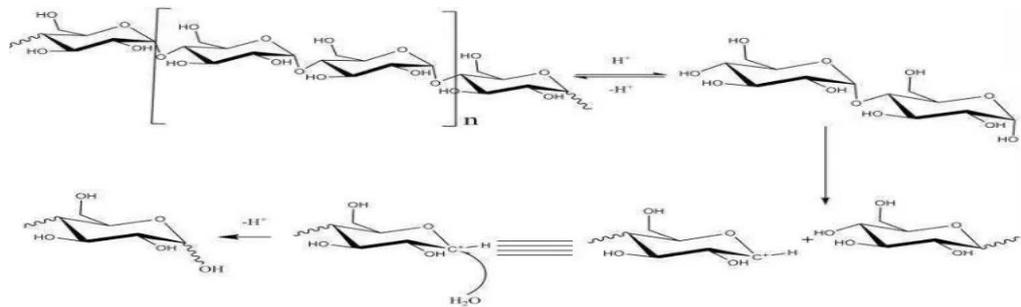
2.5.1 Sintesis Nanoselulosa

Penelitian tentang nanoselulosa sudah banyak dilakukan dengan metode penelitian yang berbeda-beda. Salah satunya yaitu metode yang telah dilakukan oleh (Arup Mandal, 2011). Sintesis nanoselulosa dari α -selulosa terdiri dari empat tahap, yaitu hidrolisis asam, *sentrifuse*, *ultrasonikasi*, dan *freezer drying*. Pada tahap hidrolisis asam, α -selulosa ditambah H_2SO_4 dan dibantu oleh proses pemanasan selama 5 jam dengan suhu 50 °C sambil diaduk.

Lalu larutan hasil hidrolisis asam ditambah aquades, hal ini bertujuan untuk memberhentikan reaksi berlebih yang terjadi saat proses hidrolisis asam. Proses hidrolisis asam bertujuan untuk menghilangkan bagian amorf dari rantai selulosa sehingga isolasi kristal selulosa dapat dilakukan (Isdin, 2010). Berdasarkan fasenya polimer dibagi menjadi dua jenis, yaitu: Amorf merupakan polimer yang tersusun tidak teratur dan memiliki suhu transition glass (Tg). Contoh fase amorf yaitu karet dan polietena yang ada pada kehidupan sehari-hari, Kristalin merupakan polimer yang mempunyai susunan rantai yang teratur dan memiliki titik leleh. Contohnya pati, selulosa, dan lain-lain (Stevano, 2013).

Pembuatan nanoselulosa oleh hidrolisa asam terjadi pada temperatur yang cukup tinggi dan berada pada media asam dalam waktu yang cukup lama. Akibat dari keadaan menyebabkan terjadinya reaksi yaitu selulosa terhidrolisa menjadi

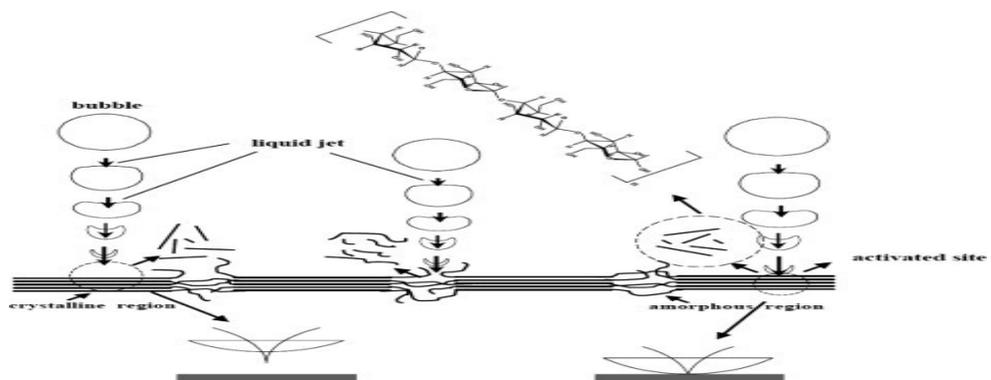
selulosa dengan berat molekul yang rendah. Keaktifan asam pekat untuk menghidrolisis selulosa berbeda-beda. Untuk keaktifan yang sangat tinggi dimiliki oleh asam oksalat, asam nitrat, asam sulfat dan asam klorin adalah asam yang aktif, sedangkan asam-asam organik merupakan asam-asam yang tidak aktif. Asam sulfat yang pekat (75%) akan menyebabkan selulosa berbentuk gelatin, asam nitrat pekat akan menyebabkan selulosa membentuk ester sedangkan asam fosfat pada temperatur rendah akan menyebabkan sedikit berpengaruh pada selulosa (Solechudin dan Wibisono, 2002). Mekanisme hidrolisis asam secara reaksi kimia dapat dilihat pada Gambar 2.5



Gambar 2.5 Mekanisme hidrolisis asam

Sumber : (Yue, dkk, 2007).

Tahap *sentrifuse*, tahap ini dilakukan untuk memisahkan antara endapan dengan larutan berdasarkan perbedaan berat molekul. Tahap selanjutnya yaitu *ultrasonikasi* yang bertujuan untuk menurunkan ukuran nanoselulosa dengan bantuan gelombang ultrasonik.



Gambar 2.6 Mekanisme pembentukan nanoselulosa dengan ultrasonikasi

Sumber : (Li dkk, 2012).

Tahap yang terakhir yaitu *freeze drying* yang digunakan untuk memisahkan nanoselulosa dari sisa aquades. *Freeze drying* atau *liofilisasi* adalah suatu cara pengeringan tanpa pemanasan. Cara ini cocok untuk sampel yang sensitif terhadap panas serta sampel yang mudah teroksidasi dalam keadaan panas. Langkah pertama dalam *freeze drying* yaitu dengan membekukan sampel, yang kemudian di vakum untuk menghilangkan kandungan air dalam sampel (Settle, 1997).

2.5.2 Kegunaan Nanoselulosa

Senyawa nanoselulosa telah banyak digunakan dalam bidang industri dan kehidupan sehari-hari. Misalnya dapat digunakan sebagai filler penguat polimer, aditif untuk produksi biodegradable, penguat membran, pengental untuk dispersi, dan media pembawa obat (Loelovich, 2012).

Nanoselulosa dapat dimodifikasi menjadi berbagai macam produk, seperti:

1. Biomedical

Nanokomposit dibuat lapis demi lapis (Layer-By-Layer) dengan polidialildimetilamonium klorida (PDDA) menghasilkan komposit berlapis yang dapat digunakan dibidang biomedical (Podsaidlo dkk, 2005).

Nanokomposit dibuat dari campuran antara nanoselulosa dengan kopolimer polyvinyl alcohol dan polyvinyl acetate, hasil menunjukkan semakin banyak filler (bahan pengisi nanoselulosa) yang terdapat dalam lembaran polimer dapat meningkatkan sifat termal dan derajat kristalinitas pada saat polimer kering (Rohani dkk, 2008).

2. Material Biokompatibel

Nanoselulosa ditambah dengan polyelectolyte multilayer (PEM) yang kemudian lembaran yang memiliki sifat mekanik dan optic yang baik (Cranston dan Gray, 2006).

3. Katalis dan Katalis Pendukung

Template komposit dibuat dari nanoselulosa untuk titania berpori. Material titania 2 memiliki luas permukaan yang tinggi (170-200 m²/g) yang dapat digunakan sebagai katalis, dan pendukung katalis (Shin dan Exarhos, 2007).

4. Biomaterial dalam bidang pangan

Nanoselulosa ditambahkan kedalam larutan 1-(2-hidroksietil)-3-metilimidazolium klorida ([HeMIM]Cl) yang mengandung matrik selulosa yang kemudian membentuk lembaran komposit. Lembaran komposit ini mengalami peningkatan sifat mekanik (kekuatantarik), stabilitas termal dan ramah lingkungan (Man dkk, 2011). Nanoselulosa dicampur dengan kitosa untuk menghasilkan nanokomposit, penambahan nanoselulosa mengakibatkan naiknya nilai kekuatan tarik (tensile strength) sehingga dapat dimanfaatkan sebagai pengepakan makanan (Khan dkk, 2012).

5. Polimer Komposit

Nanokomposit dibuat dari poliureta dengan fraksi rendah selulosa, menghasilkan polimer komposit yang mengalami peningkatan kekuatan tarik, dan modulus young (Pie dkk, 2011).

6. Perangkat Sensor Gas

Shopsowitz dkk, (2011) membuat karbon mesoporous kiral nematik yang merupakan hasil turunan dari nanoselulosa yang dikomposit dengan lembaran SiO₂. Karbon mesoporous memiliki peran penting dalam perangkat elektronik contohnya perangkat sensor gas.

7. Bahan aktif anti racun

Asam polilaktik (PLA) ditambah dengan nanoselulosa sehingga menghasilkan nanokomposit yang berguna untuk bahan aktif anti racun. Penambahan nanoselulosa memperkuat sifat barrier pada hasil polimer komposit (Fortunati dkk, 2012).

2.6 Polivinil Alkohol

Polivinil Alkohol Berbeda dari senyawa polimer pada umumnya yang diproduksi melalui reaksi polimerisasi, poli (vinil alkohol) diproduksi secara komersial melalui hidrolisis poli(vinil asetat) dengan alkohol karena monomer dari vinil alkohol tidak dapat dipolimerisasi secara alami menjadi PVA (Kirk-Othmer, 1982). Produk PVA dijumpai sebagai kopolimer dari vinil asetat dan vinil alkohol.

Sifat fisis dari PVA ditentukan oleh kondisi polimerisasi dari poli(vinil asetat), kondisi pada saat hidrolisis, proses pengeringan, dan proses

penggilingan. Polivinil alkohol dalam kondisi ruangan berbentuk bubuk putih dengan titik lebur berkisar antara 2200C-2670C.

Polivinil alkohol larut pada pelarut yang bersifat polar seperti air, *dimethyl sulfoxide*, *acetamide* serta *dimethylformamide*. Kelarutan poli(vinil alkohol) adalah fungsi dari derajat polimerisasi serta derajat hidrolisis.

Polivinil alkohol dapat diproduksi dari hidrolisis berbagai macam polivinil ester misalnya polivinil asetat, polivinil format, polivinil benzoat, dan dari polivinil benzoat serta hidrolisis dari polivinil eter. Namun, secara umum, polivinil alkohol yang beredar di pasaran diproduksi dengan cara hidrolisis polivinil asetat. Proses produksi polivinil alkohol dapat dibagi menjadi dua bagian, yaitu polimerisasi vinil asetat monomer dengan inisiator azobisisobutironitril kemudian bagian kedua adalah hidrolisis dari polivinil asetat menjadi polivinil alkohol

2.6.1 Kegunaan Polovinil Alkohol

1. PVA (polivinil alkohol) tersusun dari monomer-monomer vinil asetat.
2. Digunakan untuk pengemulsi cat.
3. Bahan perekat untuk bahan berpori (kayu, kertas, kain, dan rokok)
4. Pelindung keju dari jamur dan kelembaban
5. Sebagai bahan pelapis karena sifatnya kedap terhadap uap air
6. PVA mempunyai kuat sobek dan kuat tarik lebih tinggi dibandingkan plastik yang berbahan polietilen (PE) maupun polivinil klorida (PVC)
7. Fungsi penambahan PVA adalah untuk meningkatkan kekuatan, fleksibilitas, dan ketahanan foam berbasis pati pada material sebelum proses pembakaran
8. Berfungsi sebagai pengemulsi dalam 16 pembuatan mikrosfer. Gugus hidroksil dari PVA yang bersifat polar akan berikatan dengan molekul air, sedangkan rantai vinilnya akan berikatan dengan molekul diklorometana sehingga emulsi menjadi lebih stabil.