

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Selulosa

##### 2.1.1. Pendahuluan.

Selulosa adalah polimer alam yang tersusun oleh unit-unit glukosa dan mempunyai rumus empirik  $C_6H_{10}O_5$ . Polimer alam ini merupakan elemen struktur utama dan konstituen terbesar dari dinding sel tanaman dan tumbuhan tinggi lainnya. Selulosa juga didapatkan pada tumbuhan rendah seperti lumut-lumutan, paku, alga dan jamur. Isolasi dari bakteri dan dunia hewan lainnya diketahui berasal dari Acetobacter xylinum<sup>8)</sup>, yakni suatu bakteri yang mensintesa selulosa. Selulosa sendiri sangat melimpah dan serbaguna dari semua senyawa organik yang ada dan memainkan peranan penting dalam kehidupan manusia pada umumnya, yakni sebagai bahan dasar dalam berbagai produk yang diperlukan tiap hari.<sup>9)</sup>

Nama selulosa pertama kali diusulkan oleh seorang ahli Perancis Anselme Payen (1795 - 1871). Orang inilah yang pertama kali berhasil menguraikan kayu menjadi komponen-komponen penyusunnya. Dari kayu tersebut itu pula Payen mengisolasi bahan serat berwarna putih, yang kemudian diberinya nama selulosa, dalam bentuk relatif murni (1837 - 1842). Hasil penelitiannya ini menuntun Payen menjawab kenyataan bahwa selulosa adalah konstituen struktur utama

dari dinding sel tanaman tingkat tinggi. Peneliti-peneliti lainnya kemudian mengembangkan hasil temuan Payen ini hingga mereka menemukan adanya konstituen lain yang terdapat pada dinding sel tanaman (lignin, hemiselulosa, pektin) yang jumlahnya relatif sedikit dibanding selulosa. Mereka mengemukakan; baik lignin, hemiselulosa dan pektin didapatkan bersama-sama dengan selulosa (akan tetapi masih diragukan adanya ikatan secara kimiawi) dalam jumlah bervariasi, tergantung dari spesies tanamannya.<sup>8)</sup>

Selulosa adalah padatan putih, tidak berbau dan berasa, tidak larut dalam air dingin atau panas dan secara kimiawi tidak reaktif kecuali bila diolah dengan bahan-bahan yang korosifitasnya tinggi. Bila diolah dengan NaOH (15 - 25%)<sup>4)</sup> serat-serat selulosa mengembang dan dengan proses pencucian kemudian dilanjutkan pengeringan, maka akan dihasilkan serat yang mengkilap, yang lebih bagus dari sebelumnya. Proses ini dinamakan mercerisasi, yakni proses regenerasi selulosa hingga diperoleh serat yang bagus dan yang lebih utama adalah kemampuannya untuk menyerap air lebih tinggi dibanding sebelumnya.

Selulosa digunakan dalam bentuk serat-serat alam pada produk kertas dan sebagai bahan baku kimia untuk industri turunan selulosa (selulosa nitrat, etil selulosa, metil selulosa, karboksi metil selulosa) dan produk-produk selulosa regenerasi (viscose/rayon, rayon tembaga amonium, selofan).<sup>8)</sup>

Meskipun selulosa terbentuk dari unit-unit glukosa, akan tetapi bahan ini tidak bernilai sebagai sumber glukosa bagi manusia, sebab dalam manusia tidak ada enzim selulase yang dapat mencernanya. Namun, selulosa perlu dimakan bersama makanan lain untuk memberikan isi kotoran dan mencegah sembelit. Banyak jenis mikroorganisme dan binatang herbivora (lembu, kuda, domba) dapat mencernakan selulosa. Binatang-binatang tersebut dapat berbuat demikian karena pada saluran pencernaannya mengandung mikroorganisme yang mengeluarkan enzim yang dapat mengkatalisa peruraian selulosa (enzim selulase).<sup>10)</sup> Juga rayap mengandung mikroorganisme demikian dalam ususnya sehingga rayap sanggup hidup dengan memakan kayu.

Meskipun kapas mempunyai kandungan selulosa hampir keseluruhan, akan tetapi dalam dunia tumbuh-tumbuhan selulosa umumnya didapatkan dalam 2 bentuk; yakni lignoselulosa dan pektoselulosa yang mana nama-nama tersebut merupakan gabungan selulosa dengan senyawa-senyawa lain.

a). Lignoselulosa.

Lignoselulosa tersusun atas selulosa dengan lignin. Senyawa ini didapatkan dalam dinding sel jaringan kayu dan terletak pada ruang antar sel yang dikenal dengan nama middle lamella. Struktur kimia lignin tidak dapat ditentukan secara pasti, tetapi diketahui bahwa lignin mengandung senyawa

pentosan dan senyawa aromatik. Di antara senyawa-senyawa aromatik yang diisolasi dari lignin adalah vanilli dan coniferil alkohol. <sup>1)</sup>

Pada pembuatan bubur kertas, lignin harus dipisahkan dari kayu, dan karena kayu mengandung kira-kira 25% lignin, <sup>1)</sup> ini merupakan hal penting yang harus dipisahkan pada industri pulp. Pemisahan lignin dari kayu ini dapat digunakan sebagai ekstrak vanilli buatan.

#### b). Pectoselulosa

Pectoselulosa adalah gabungan selulosa dengan pectin. Pectin, seperti halnya lignin, diperoleh pada ruang middle lamella. Pectin dan lignin tidak terdapat bersamaan pada beberapa keadaan, yakni yang satu terdapat maka yang satu lagi tidak ada. Pectin terdapat dalam buah-buahan, terutama jeruk dan apel, sedang lignin didapatkan dalam jaringan kayu.

Bila buah-buahan yang mengandung pectoselulosa dipanaskan dengan air pada waktu yang lama maka pectoselulosa terhidrolisa dihasilkan pectin dan selulosa.

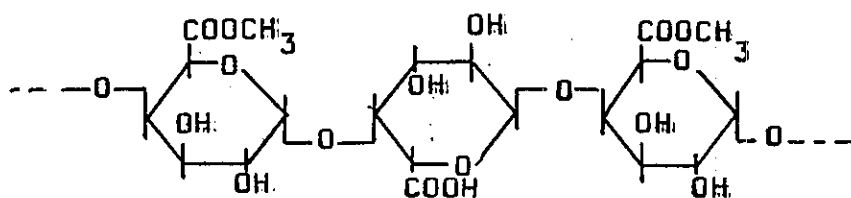
Penambahan gula dan asam menyebabkan terbentuknya selai dari pectin. Dari literatur <sup>1)</sup> selai mengandung 0,3 - 0,7% pectin dan 65 -70% gula dan pH berkisar antara 3,2 - 3,5. Secara komersial pembuatan pectin sebagai selai (terutama dari buah apel dan jeruk) sangat kecil. Masih ada penggunaan lain yang lebih penting. Senyawa ini ditambahkan

ke produk roti untuk membuat roti menjadi tetap segar/fresh. Pada buah-buahan yang diawetkan dengan pendinginan maka pectin membantu memelihara struktur dan warna buah tersebut. Pectin juga digunakan sebagai bahan lotion kulit.

Di bidang pengobatan pectin digunakan dalam berbagai hal. Ditambahkan ke susu, yang membantu pencegahan diare pada bayi. Juga digunakan untuk mencegah radang usus besar pada orang dewasa. Jika senyawa ini disuntikkan ke dalam urat maka dapat mencegah arterosklerosis. Itulah sebabnya apel merupakan bahan pengobatan yang penting, karena kandungan pectoselulosanya yang banyak.

Struktur kimia pectin diperkirakan mirip dengan pati, hanya molekul asam galacturonat lebih banyak dibanding glukosa. Unit galacturonat dan glukosa ini terikat secara bersama-sama dalam rantai yang panjang dan terikat secara  $\alpha$  1,4. Karena mengandung gugus karboksil dari asam galacturonat maka senyawa ini dijumpai dalam bentuk ester dari metil alkohol, terutama unit bagian akhir.

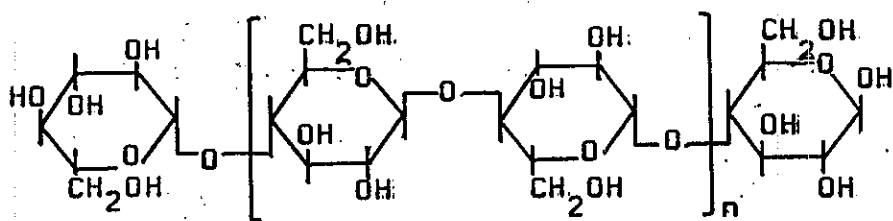
Rumus struktur kimia untuk bagian molekul pectin :



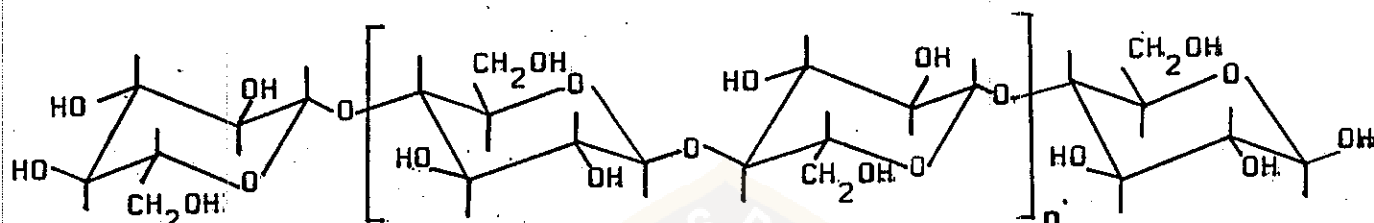
Gambar 1. Pectin



Struktur lengkap selulosa digambarkan sebagai berikut :



(a)



(b)

Gambar 3. Struktur selulosa :

a. Tanpa konformasi. b). Dengan konformasi.

Pada penentuan berat molekul selulosa, metoda yang dipergunakan terdiri atas analisa gugus akhir, penentuan viskositas atau tekanan osmotik, pengendapan oleh ultrasentrifugal dan hamburan cahaya.<sup>8)</sup> Masing-masing metoda ini menghasilkan harga rata-rata BM yang berbeda. Metoda kimia (analisa gugus akhir) mempunyai kekurangan karena gugus akhir terdapat dalam jumlah yang sedikit di dalam polimer.

Harga BM untuk berbagai macam selulosa ditunjukkan seperti dalam tabel di bawah ini.

Tabel I. Harga BM untuk selulosa dan turunannya.<sup>8)</sup>

Bahan	BM	Derajat polimerisasi
selulosa alam	600.000 - 1500.000	3500 - 10.000
katun	80.000 - 500.000	500 - 3.000
bubur kayu	80.000 - 340.000	500 - 2.100
selulosa regenerasi		
pita ban	65.000 - 89.000	400 - 550
serat rayon	57.000 - 73.000	350 - 450
selofan	45.000 - 57.000	280 - 350
nitroselulosa komersial	16.200 - 875.000	100 - 3.500
selulosa asetat komersial	28.000 - 58.000	175 - 360

### 2.1.3. Turunan selulosa

Selulosa adalah polimer alam yang harganya murah secara komersial dan banyak terdapat di alam. Salah satu turunan selulosa yakni selulosa nitrat, digunakan sebagai bahan untuk mendorong roket. Bahan ini digunakan untuk hal demikian karena selulosa nitrat mempunyai daya bakar yang besar. Kegunaan yang lain, selulosa nitrat merupakan komponen terbesar pada pernis yang digunakan untuk melapisi perabotan/mebel.

Turunan selulosa (juga karet) adalah polimer termoplastis tinggi yang diproduksi pertama kali secara



komersial. Banyak penemuan-penemuan dalam industri sintetik polimer berasal dari pengembangan penelitian tentang turunan selulosa ini. Juga, banyak teori ilmu kimia fisik polimer tentang pengendapan dan penentuan BM berasal dari penelitian turunan selulosa.<sup>8)</sup>

Turunan selulosa merupakan bahan yang penting untuk membuat film dan plastik dan sangat bermanfaat untuk sintesa serat tekstil, contohnya selulosa asetat. Produksi turunan selulosa dapat berupa senyawa organo-soluble (senyawa yang larut dalam pelarut organik). Bahan-bahan termoplastis turunan selulosa meliputi selulosa nitrat, selulosa asetat dan etil selulosa. Turunan lainnya adalah senyawa yang larut dalam air seperti natrium karboksi metil selulosa, metil selulosa dan hidroksi etil selulosa.<sup>9)</sup>

Reaksi dengan selulosa dikelompokkan dalam 2 kategori umum<sup>9)</sup> :

- 1). Bentuk turunan dari reaksi dengan gugus hidroksil, yakni diperoleh eter-eter dan ester-ester.
- 2). Degradasi yang memotong-motong rantai unit glukosa polimer selulosa.

Gugus hidroksil selulosa mempunyai kereaktifan berbeda dengan gugus hidroksil pada alkohol alifatik rantai pendek. Perbedaan ini disebabkan karena :

- 1). Banyaknya rintangan sterik pada selulosa yang menyebabkan reaksi semakin sulit dilakukan.

2). Gugus hidroksil tidak dapat langsung bereaksi dengan reagen kimia sebab selulosa adalah polimer dengan derajat kristalinitas tinggi yang disebabkan karena gaya antar-aksi rantai-rantai selulosa dan adanya ikatan hidrogen. Gaya-gaya ini menyebabkan selulosa lebih sukar bereaksi dibanding alkohol biasa.

Studi struktur selulosa menunjukkan bahwa selulosa terdiri atas bagian kristalin dan bagian amorf. Umumnya selulosa terdiri atas 60 - 70% bagian kristalin dan 30 - 40% bagian amorf.<sup>8)</sup> Persentase gugus hidroksil yang dapat bereaksi dengan reagen kimia tergantung pada ukuran molekul reagen dan derajat kristalinitas selulosa tersebut.

Turunan selulosa (Rumus umum : Sell-O-R) yang terpenting dapat dikelompokkan demikian<sup>8)</sup> :

#### I. Selulosa ester :

##### A. Anorganik

1. nitrat (R =  $-\text{NO}_2$ )
2. sulfat (R =  $-\text{SO}_3\text{H}$ )

##### B. Organik

1. asetat (R =  $-\text{COCH}_3$ )
2. asetat - propionat → merupakan blend, yakni campuran 2 polimer dari selulosa asetat dan selulosa propionat.
3. asetat - butirat → merupakan blend dari selulosa asetat dan selulosa butirat.

## II. Selulosa eter :

### A. Organo-soluble dan termoplastis :

1. etil selulosa ( $R = -CH_2-CH_3$ )
2. sianetil selulosa ( $R = -CH_2-CH_2-CN$ )

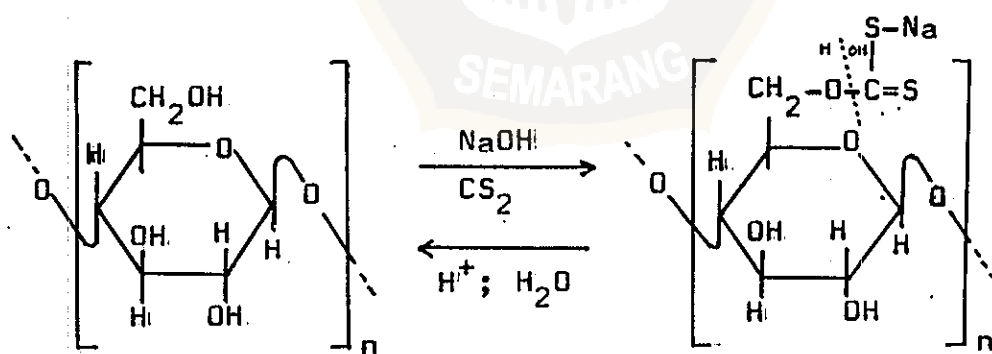
### B. Water-soluble :

1. natrium karboksi metil selulosa ( $R = -CH_2COONa$ )
2. hidroksi etil selulosa ( $R = -CH_2-CH_2OH$ )
3. metil selulosa ( $R = -CH_3$ )
4. metil hidroksi propil selulosa ( $R = -CH_2CH_2CH_2-OCH_3$ )

Semua ester-ester selulosa adalah organo-soluble, kecuali dari sulfat dan asetat adalah water-soluble. Turunan penting lainnya adalah natrium selulosa santat yang dibentuk dari reaksi selulosa dengan NaOH dan  $CS_2$ . Senyawa ini digunakan dalam industri pembuatan serat viskosa/rayon.

Selulosa yang secara langsung dapat dijadikan serat sangatlah terbatas. Yang lebih lazim dilakukan ialah memproses selulosa menjadi turunan-turunannya atau dengan membuat polimer tersebut menjadi bentuk yang dikehendaki (misalnya benang serat atau lapisan tipis) setelah selulosa dikembalikan lagi (diregenerasi). Selulosa yang diperoleh dengan cara ini disebut selulosa teregenerasi atau sering disebut sebagai rayon yakni serat utama dalam industri tekstil.

Proses awal untuk menghasilkan serat selulosa teregenerasi melibatkan reaksi selulosa dengan larutan tembaga (II) hidroksida beramoniak.<sup>5)</sup> Larutan yang dihasilkan kemudian ditekan melalui kepala pemintal ke dalam larutan asam untuk meregenerasi selulosa dalam bentuk benang yang panjang. Kemungkinan lain cara regenerasi ialah melarutkan selulosa dalam larutan natrium hidroksida dan karbon disulfida (pembentukan selulosa santat). Larutan yang dihasilkan dengan cara demikian disebut viskosa, kemudian disemprotkan melalui kepala pemintal ke dalam larutan asam, dan selulosa diregenerasi sebagai serat benang yang dapat diproses lebih lanjut (dipintal menjadi kain). Serat benang hasil proses ini di sebut rayon viskosa, yang kini menjadi serat utama tekstil. Regenerasi selulosa dengan menggunakan sistem NaOH dan CS<sub>2</sub> adalah sebagai berikut :



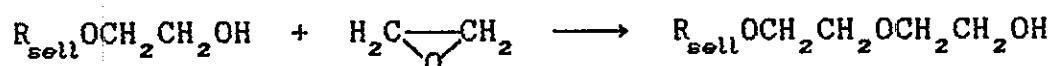
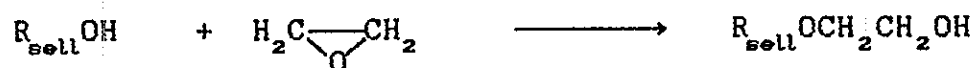
Kemungkinan lain ialah jika larutan viskosa ditekan melalui celah tipis ke dalam larutan asam, lalu selulosa diregenerasi sebagai lapisan tipis, dan jika diproses lebih lanjut dapat digunakan sebagai selofan.<sup>3)</sup>

#### 2.1.4. Derajat substitusi

Pada produk turunan selulosa komersial maka gugus hidroksil tidak seluruhnya tersubstitusi. Oleh sebab itu dikenal apa yang disebut sebagai derajat substitusi (DS) yang didefinisikan sebagai jumlah rata-rata hidroksil (dari ketiga gugus hidroksil) yang tersubstitusi oleh reagen kimia yang berhubungan. Untuk ester selulosa dengan DS 2,5 maka rata-rata 2,5 gugus hidroksil teresterkan dan 0,5 gugus bebas.

Parameter lain untuk menggambarkan substitusi adalah MS (Mol Substitusi), contohnya pada turunan hidroksialkil, sebab setiap waktu substituen hidroksialkil ditambahkan, maka terbentuk gugus hidroksi yang baru. Hidroksi ini dapat bereaksi lebih lanjut, sehingga rantai samping polimer semakin bertambah panjang.

Reaksi yang mengakibatkan perpanjangan rantai samping selulosa digambarkan sebagai berikut :



Keterangan :  $R_{\text{sell}}$  = rantai selulosa

Untuk menggambarkan hal tersebut di atas maka perlu MS (mol substitusi), yakni jumlah mol reagen yang berkombinasi tiap mol glukosa. Perbandingan MS dengan DS merupakan panjang rata-rata rantai samping selulosa.

Semua turunan selulosa organo-soluble komersial mempunyai derajat substitusi antara 2 - 3. Turunan selulosa water-soluble, mempunyai DS yang lebih kecil. Jadi semakin tersubstitusi gugus OH dari selulosa maka semakin membuat turunan selulosa tersebut larut dalam pelarut organik, hal ini dikarenakan semakin panjang rantainya maka semakin menambah sifat hidrofobik. Pada tabel di bawah ini adalah efek DS terhadap kelarutan etil selulosa terhadap macam-macam pelarut.

Tabel II. Efek DS dari etil selulosa terhadap kelarutannya.<sup>8)</sup>

Substitusi (DS)	Kelarutan
sekitar 0,5	alkali (4-8% NaOH)
1,0 (0,8-1,3)	H <sub>2</sub> O
1,4 - 1,8	menaikkan pengembangan dalam campuran pelarut polar-nonpolar
1,8 - 2,2	menaikkan kelarutan dalam campuran pelarut polar-nonpolar
2,2 - 2,4	menaikkan kelarutan dalam pelarut yang sedikit polar
2,4 - 2,5	menaikkan kelarutan dalam pelarut non polar
2,5 - 3,0	larut hanya pada pelarut nonpolar

### 2.1.5. Derajat polimerisasi

Derajat polimerisasi (DP) adalah jumlah unit glukosa rata-rata per rantai selulosa. Pada selulosa alam, DP berkisar antara 3500 - 10.000. DP menurun karena perpecahan ikatan antar unit glukosa. Secara umum, DP menurun karena sebab-sebab berikut :

#### a). Hidrolisa asam kuat

Reaksi ini terutama terjadi dalam pelarut air; contohnya asetilasi pada pembuatan selulosa asetat.

b). Oksidasi oleh udara atau zat-zat pengoksidasi lain.

Kebanyakan oksidator kimia mendegradasi selulosa;  
contoh : natrium hipoklorit dan natrium peroksida.

c). Degradasi karena panas.

Seperti kebanyakan senyawa organik lainnya, maka selulosa terdegradasi karena panas. Akan tetapi turunan selulosa lebih stabil dibanding selulosa itu sendiri. Etil selulosa dan selulosa asetat dibentuk menjadi plastik pada 160 - 210 °C tanpa mengalami degradasi yang teramat banyak.

d). Selulosa didegradasi karena efek mekanik, seperti penggilingan dsb.

e). Selulosa dan turunannya didegradasi oleh sinar, terutama sinar UV dan juga radiasi energi tinggi, seperti sinar-X.

f). Selulosa didegradasi pula oleh mikroba tertentu yang menghasilkan enzim selulase (suatu enzim yang memotong-motong rantai selulosa). Turunan selulosa lebih tahan terhadap degradasi bakteri dibanding selulosa itu sendiri.



### 2.1.6. Karakterisasi larutan turunan selulosa.<sup>a)</sup>

Turunan selulosa mempunyai karakterisasi kelarutan terhadap pelarut tertentu. Ada beberapa pelarut yang tidak melarutkan, hanya menggembungkan saja (pembentukan gel). Sehingga dalam tiap pelarutan turunan selulosa lebih dipilih campuran pelarut dibanding hanya satu pelarut saja. Contohnya, selulosa larut dalam campuran pelarut metilen chlorida - etil alkohol. Campuran pelarut itu merupakan pelarut yang lebih baik daripada metilen chlorida sendiri, sedangkan etil alkohol bukanlah pelarut selulosa asetat.

Dengan memakai pelarut yang sesuai, maka turunan selulosa dapat dihitung BM-nya (atau harga DP-nya) berdasarkan persamaan Mark-Houwink :

$$(\eta) = K.(DP)^a$$

dengan  $(\eta)$  adalah viskositas intrinsik; sedangkan K dan  $a$  adalah konstanta yang tergantung pada polimer dan jenis pelarutnya. Harga  $(\eta)$  didefinisikan sebagai :

$$(\eta) = \lim_{C \rightarrow 0} \left[ \frac{\eta_{\text{larutan}}}{\eta_{\text{pelarut}}} - 1 \right] / C$$

dimana C adalah konsentrasi larutan dalam satuan berat solut perunit volume larutan (1 gram solut tiap 100 ml larutan).

Temperatur yang selalu digunakan adalah temperatur kamar (25°C). Pengolahan data dilakukan dengan pembuatan grafik

$\frac{\eta_{\text{larutan}}}{\eta_{\text{pelarut}}} - 1 / C$  versus C. Intersept pada konsentrasi 0 diambil sebagai viskositas intrinsik.

Tabel III. Data-data perhitungan DP dari viskositas intrinsik :

$$(\eta) = K.(DP)^a$$

senyawa	Harga DS rata-rata	Pelarut	K	a
selulosa	0,0	tembaga amonium	0,0319	0,657
selulosa trinitrat	3,0	n- butil asetat	0,0142	0,933
selulosa nitrat	2,3	aseton	0,059	1,0
selulosa triasetat	3,0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> - EtOH ( 4 : 1 )	0,0516	0,834
selulosa asetat	2,5	aseton	0,0244	0,760
etil selulosa	2,5	etil asetat	0,0159	0,87
amil selulosa	2,5	benzena	0,0237	0,81
natrium karboksi metil selulosa	0,8	0,1% larutan NaCl	0,0170	0,91
hidroksi etil selulosa	1,5	air	0,0046	0,70
etil hidroksi etil selulosa	0,7	air	0,0027	0,80
metil selulosa	2,0	air	0,0082	1,0

## 2.2. Selulosa Nitrat

### 2.2.1. Sejarah selulosa nitrat »

Penemuan selulosa nitrat dimulai tahun 1846 oleh seorang ahli kimia dari universitas Basel, Swiss; Christian Schönbein. Oleh Schönbein bahan ini digunakan sebagai pengganti bahan peledak yang digunakan waktu itu yakni mesiu. Penggantian ini disebabkan karena mesiu mengeluarkan begitu banyak asap sehingga dalam suatu pertempuran bala tentara acap kali tidak dapat saling melihat kawan/lawan; sedangkan selulosa nitrat mengeluarkan asap jauh lebih sedikit dengan kekuatan ledak sekitar tiga kali lipat lebih besar dibanding mesiu.

Karena daya guna selulosa nitrat yang besar ini maka selulosa nitrat diproduksi besar-besaran sebagai bahan peledak. Akan tetapi hanya beberapa bulan saja produksi ini dipertahankan sejak terjadi kebakaran pada pabrik nitro selulosa "Taylor" di dekat London yang menewaskan 20 pekerjanya. Ledakan serupa juga terjadi di Rusia, Jerman, Perancis, dan Austria. Tragedi ini mendorong Theophile Pelouze, seorang guru dan ilmuwan Perancis bereksperimen bersama mahasiswa-mahasiswanya untuk meneliti selulosa nitrat agar dapat dimanfaatkan sebagai bahan lain yang lebih bermanfaat dan tidak membahayakan. Selanjutnya pada akhir tahun 1846, salah seorang mahasiswanya Louis Menrad berhasil menemukan suatu zat baru yang diberinya nama Kolodian, yakni

cairan tembus cahaya seperti agar-agar yang berasal dari pelarutan selulosa nitrat dalam campuran pelarut eter dan alkohol. Penelitian selanjutnya, kolodian digunakan dalam dunia pengobatan yakni sebagai pembalut luka kecil dan lecet-lecet. Jika dioleskan pada kulit, cairan tersebut akan mengering dan membentuk lapisan liat yang kedap air sehingga kulit tetap bersih dan terlindung sepenuhnya.

Pada tahun 1860, penelitian diarahkan pada masalah pembuatan bola bilyard yang terhenti karena bahan baku utamanya yakni gading gajah telah habis karena dieksploitasi terus menerus. John Wesley Hyatt dari Albania akhirnya berhasil menemukan bahan pengganti yang dimaksud tersebut yakni hasil campuran kolodian dengan kamfer. Campuran tersebut berupa bahan yang serupa tanduk dan menjadi lembek bila dipanasi dan dapat digulung serta dicetak menjadi beraneka macam bentuk. Hyatt menamakan bahan itu sebagai seluloid.

Masalah baru muncul, yakni seluloid mempunyai sifat yang mudah rapuh sehingga bahan ini tidak lagi digunakan sebagai bahan pembuat bola bilyard. Akhirnya seluloid dialihkan pemanfaatannya sebagai bahan pembuat sisir, gagang sikat dan kikir kuku serta alat-alat perlengkapan/asesoris wanita, film, foto, bola pingpong dan masih banyak lagi.

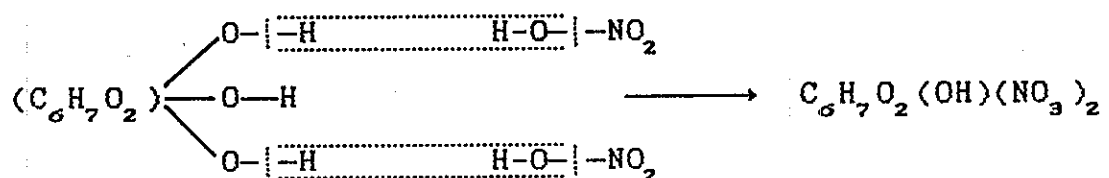
Seluloid bukanlah satu-satunya hasil yang didapat dari penelitian kolodian. Ketika selulosa nitrat direduksi menjadi bentuk cairan, maka mungkin mengendalikan kecepatan menyala

dari selulosa nitrat hasil temuan Schönbein. Hingga pada tahun 1875, Alfred Nobel berhasil mencampurkan kolodian dengan nitrogliserin menjadi gelatin peledak yang lebih aman dibanding selulosa nitrat Schönbein. Sembilan tahun kemudian, seorang ahli fisika Perancis bernama Paul Vielle menemukan serbuk yang sedikit mengeluarkan asap (smokeless powder) dari selulosa nitrat yang berbentuk koloid tersebut sebagai bahan pendorong roket yang digunakan hingga sekarang ini.

### 2.2.2. Nitrasi terhadap selulosa

Selulosa nitrat dibuat dari pengolahan selulosa dengan larutan asam nitrat pekat yang mana perlu penambahan asam sulfat (senyawa lain dapat juga digunakan sebagai pengganti seperti asam fosfat, fosfor pentoksida atau Mg nitrat). Kesemua bahan tersebut mempunyai fungsi yang sama sebagai katalisator. Akan tetapi dalam setiap pemakaian, maka asam sulfat yang paling lazim digunakan karena harganya yang relatif lebih murah.<sup>9)</sup>

Secara sederhana reaksi nitrasi selulosa digambarkan sebagai berikut :



Pada reaksi di atas, Gugus nitrat tersebar dalam rantai selulosa, sehingga rumus dinitrat tersebut hanya sebagai contoh dari selulosa nitrat atau unit "rata-rata" saja.

Pelarut yang sesuai untuk selulosa nitrat adalah ester-ester (etil, butil dan amil asetat) dan keton (aseton dan metil etil keton). Alkohol seperti etanol dan butanol bukan pelarut yang baik untuk selulosa nitrat, tetapi bila digunakan dalam kombinasi sebagai pelarut maka daya pelarut yang bersangkutan ini meningkat dan menghasilkan larutan dengan viskositas rendah. Hidrokarbon, yang merupakan pelarut yang baik untuk resin dapat juga digunakan sebagai pelarut selulosa nitrat yang mengandung 11,8 - 12,2 % N. Sedangkan selulosa nitrat dengan kadar nitrogen 11,3 - 11,7 %, maka etanol merupakan pengencer yang sesuai.<sup>8)</sup>

Di bawah ini daftar macam-macam pelarut selulosa nitrat dengan derajat substitusi yang berbeda-beda :

Tabel IV. Tipe-tipe selulosa nitrat yang terdapat secara komersial<sup>8)</sup>

Nitrogen (%)	DS (pendekatan)	Pelarut	Pengencer
10,9 - 11,2	1,9 - 2,0	etanol, toluen- etanol	
11,3 - 11,7	2,1 - 2,2	eter-etanol- metanol, keton ester	etanol, n-butanol
11,8 - 12,2	2,2 - 2,3	keton, ester, eter-etanol	hidrokarbon petroleum
12,5 - 13,5	2,4 - 2,6	aseton, ester	

Penggunaan selulosa nitrat sebagai film tipis dan plastik perlu zat tambahan berupa plastisizer.<sup>6)</sup> Kebanyakan pelarut dapat pula sebagai plastisizer pada selulosa nitrat, misalnya ftalat-ftalat (contohnya dibutil ftalat) dan fosfat-fosfat (contohnya trifenil fosfat). Minyak castor juga dapat dipakai sebagai plastisizer, akan tetapi minyak castor bukan pelarut selulosa nitrat. Film tipis dan plastik bukan aplikasi yang terpenting dalam pemakaian selulosa nitrat. Kebanyakan selulosa nitrat digunakan sebagai campuran pernis.<sup>6)</sup> Di bawah ini formulasi campuran pernis.

Tabel V. Formulasi pernis<sup>6)</sup>

Bahan penyusun	Bagian yang ditambahkan
selulosa nitrat (viskositas rendah, 12% N)	100
Inhibitor	1
Minyak castor (Plastisizer)	25
Resin alkil	30
Pigmen	125
Pelarut dan thinner	600

Untuk produksi selulosa nitrat komersial perlu dilakukan penelitian terhadap selulosa nitrat sehingga polimer ini memiliki kestabilan yang tinggi. Ketidakstabilan selulosa nitrat dapat terjadi dalam beberapa hal. Contohnya, pernis dapat melepaskan asam sehingga menyebabkan korosi logam yang

dilapisinya dan terjadinya penggumpalan pernis. Ketidakstabilan selulosa nitrat mungkin terjadi karena adanya sejumlah kecil asam yang mengkatalisa dekomposisi selulosa nitrat sehingga membebaskan oksida-oksida nitrogen. Bila konsentrasi/jumlah asam tersebut semakin banyak, maka dekomposisi semakin meningkat pula. Pembebasan oksida ini juga berdampak memperpendek ikatan selulosa.<sup>8)</sup>

Penyebab keasaman berasal dari sejumlah ester sulfat selulosa yang terbentuk selama nitrasi. Kemungkinan lain adalah faktor kurang bersihnya pencucian selulosa nitrat dan adanya zat pengotor karbohidrat non selulosa yang ternitratkan. Pemurnian selulosa nitrat dilakukan dengan<sup>9)</sup> :

- 1). Menghidrolisa ester sulfat selulosa dengan mendidihkannya dalam air. Hal ini dilakukan setelah produk nitrasi terjadi.
- 2). mencuci dengan sangat teliti sehingga semua asam yang melekat maupun terkurung dalam serat-serat hilang keseluruhan.
- 3). Mengolah dengan basa lemah untuk menetralsisir asam bebas tersebut. Ini dilakukan sebagai pengganti pekerja 1) di atas, karena susahnya menghilangkan ester sulfat selulosa secara keseluruhan.
- 4). Menambahkan stabilisator seperti difenilamin; yakni suatu bahan yang akan menetralsisir kelebihan asam atau oksida nitrogen.



### 2.3. Spektrofotometer Infra Merah

Pada suhu kamar molekul-molekul organik bervibrasi, setiap ikatan mempunyai frekuensi vibrasi ulur dan tekuk yang karakteristik dan dapat menyerap sinar pada frekuensi tersebut. Vibrasi dua atom yang dihubungkan dengan ikatan kimia dapat disamakan dengan vibrasi dua bola yang dihubungkan dengan pegas dan berosilasi sebagai osilator harmonik. Frekuensi vibrasi dari ikatan kedua atom tersebut menurut hukum Hooke dinyatakan sebagai :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[ \frac{k}{m_1 m_2 / (m_1 + m_2)} \right]^{1/2}$$

dengan  $\bar{\nu}$  = frekuensi vibrasi

$c$  = kecepatan cahaya ( $3 \times 10^{10}$  cm/detik)

$k$  = tetapan gaya untuk ikatan kimia yang bersangkutan.

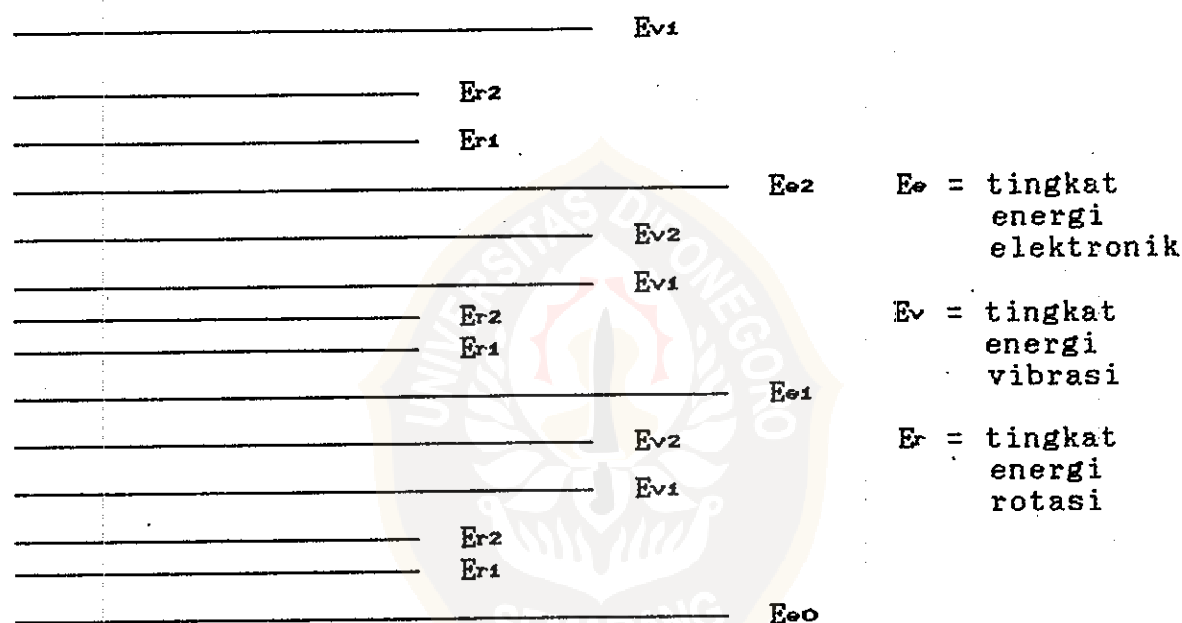
$m_1, m_2$  = massa masing-masing atom

Besaran  $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  sering dinyatakan sebagai  $\mu$ , massa tereduksi sistem.

Supaya suatu molekul dapat menyerap energi sinar inframerah maka gerakan vibrasi dan rotasi molekul harus disertai perubahan netto momen dwikutubnya. Jadi suatu molekul akan menyerap energi sinar inframerah bila :

- (1). Molekul tersebut merupakan dwi-kutub.
- (2). Frekuensi vibrasi molekul sama dengan frekuensi sinar inframerah.

Jadi dalam spektrum inframerah tidak ada dua jenis senyawa berbeda yang memberikan spektrum yang sama, kecuali isomer optik. Karena itu spektrofotometer inframerah banyak digunakan dalam penentuan struktur suatu senyawa. Gugus fungsional tertentu memiliki puncak serapan yang karakteristik pada spektrum inframerah.

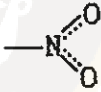



Gambar 4. Skema tingkat energi di dalam molekul

Selanjutnya, maka molekul tanpa momen dwikutub seperti  $N_2$  dan  $H_2$  bila dikenai sinar inframerah tidak akan mengalami perubahan pada amplitudo vibrasinya. Akan tetapi, bila molekul  $HCl$  yang mempunyai momen dwikutub dikenai sinar inframerah akan terjadi interaksi yang dapat menghasilkan spektrum vibrasi.

Bila sinar inframerah dilewatkan melalui cuplikan senyawa organik, maka sejumlah frekuensi diserap sedang frekuensi yang lain diteruskan/ditransmisikan tanpa diserap. Jika digambarkan antara persen absorpsi atau persen transmisi dengan frekuensi maka akan dihasilkan suatu spektrum inframerah.<sup>10)</sup> Dalam penelitian ini spektrum inframerah dipergunakan untuk menguji keberadaan gugus nitrat yang terikat pada selulosa. Di bawah ini adalah daftar penyerapan spektrum inframerah yang mungkin dari vibrasi ikatan pada senyawa selulosa nitrat.

Tabel VI. Daerah spektrum ikatan pada selulosa nitrat.

Daerah spektrum Bil. gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ikatan penyebab absorpsi
3650 - 3584	uluran O-H
1700 - 1600	 asimetrik
1420 - 1330	tekukan O-H
1300 - 1225	-NO <sub>2</sub> simetrik
1260 - 1000	uluran C-O
870 - 830	uluran ikatan $\pi$ 
763 - 690	tekukan NO <sub>2</sub>