

## II. TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 *Eucheuma cottonii*

Rumput laut dikelompokkan menjadi empat kelas berdasarkan pigmen yang dikandungnya yaitu *Chlorophyceae* (ganggang hijau), *Cyanophyceae* (ganggang hijau biru), *Rhodophyceae* (ganggang merah), dan *Phaeophyceae* (ganggang coklat) (Soegiarto, dkk., 1978). *Eucheuma sp.* merupakan salah satu contoh dari jenis *Rhodophyceae*, yang mempunyai ciri-ciri umum seperti *thalli* (kerangka tubuh tanaman), bulat silindris atau gepeng, berwarna merah, merah coklat, hijau kuning, dan sebagainya, bercabang berselang tak teratur, memiliki benjolan-benjolan dan duri-duri.

Beberapa jenis *Eucheuma* mempunyai peranan penting dalam dunia perdagangan internasional sebagai penghasil ekstrak karaginan. Kadar karaginan dalam setiap spesies *Eucheuma* berkisar antara 54-73 % tergantung pada jenis dan lokasi tempat tumbuhnya. Jenis ini asal mulanya didapat dari perairan Sabah (Malaysia) dan Kepulauan Sulu (Filipina). Selanjutnya dikembangkan ke berbagai negara sebagai tanaman budidaya. Lokasi budidaya rumput laut jenis ini di Indonesia antara lain Lombok, Sumba, Sulawesi Tenggara, Sulawesi Selatan, Sulawesi Tengah, Lampung, Kepulauan Seribu, dan Perairan Pelabuhan Ratu (Aslan dan Laode, 1998).

Ada dua buah jenis *Eucheuma* yang cukup komersil yaitu *Eucheuma spinosum* dan *Eucheuma cottonii*. *Eucheuma spinosum* (*Eucheuma dentilacum*) merupakan penghasil biota karagenan dan *Eucheuma cottonii* (*Kapaphycus alvarezii*) sebagai penghasil kappa karagenan. Umumnya *Eucheuma cottonii* tumbuh dengan baik di daerah pantai terumbu (reef). Habitat khasnya adalah daerah yang memperoleh aliran air laut yang tetap, variasi suhu harian yang kecil dan substrat batu karang mati (Aslan dan Laode, 1998).

## **2.2 Kandungan Kimia *Eucheuma cottonii***

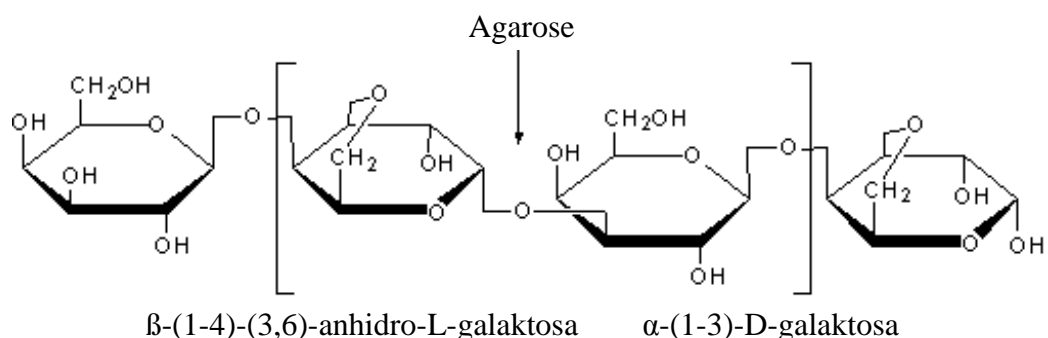
Kandungan kimia rumput laut bervariasi antara individu spesies, habitat, kematangan, dan kondisi lingkungan. Komposisi utama rumput laut adalah hidrat arang, sejumlah kecil protein, mineral, dan lemak. Hidrat arangnya berupa manosa, galaktosa dan agarosa yang tidak mudah dicerna oleh pencernaan manusia. Kandungan proteinnya selain sangat sedikit juga sangat rendah nilai biologisnya. Setiap 100 gram rumput laut yang dikonsumsi telah memenuhi kebutuhan tubuh akan kalium, natrium, serta magnesium (Triwardhani dan Ratna, 2003).

Rumput laut merupakan sumber dari soluble dietary fiber. Berdasarkan sifat kelarutannya di dalam air, dietary fiber dapat dibedakan menjadi dua kelompok, yaitu yang bersifat tidak larut (insoluble dietary fiber) dan yang larut (soluble dietary fiber). Serat yang bersifat tidak larut air adalah selulosa, lignin dan beberapa hemiselulosa. Secara kimia, dalam ampas rumput laut hasil pengolahan agar-agar kertas tersebut masih memiliki kandungan zat gizi antara lain kadar air 80-84 %, protein 0,5-0,8 %, lemak 0,1-0,2 % dan abu 2-3 %. Sedangkan kadar

karbohidrat (*by difference*) sebesar 13-15 %, dengan komponen selulosa sebesar 16-20 %, hemiselulosa 18-22 %, lignin 7-8 % dan serat kasar 2,5-5 % (Riyanto dan Wilakstanti, 2006).

Rumput laut mengandung serat agarose selebar 3-7 mikrometer dan panjang 0,5-1 milimeter, dengan fleksibilitas tinggi, dan mengandung substansi perekat cair.

Agarose yang diekstrak dari ganggang laut merupakan polimer dengan dasar struktur D-galaktosa dan 3,6-anhidro L-galaktosa. Gel agarose mempunyai daya pemisah lebih rendah jika dibandingkan dengan gel poliakrilamid, tetapi mempunyai rantang pemisahan lebih tinggi. Agarose dipisahkan dari unit agaropektin dengan mutan listrik mendekati netral. Oleh karena itu, senyawa ini memiliki kemampuan membentuk gel yang kuat sehingga banyak dimanfaatkan dalam bidang bioteknologi, seperti elektroforesis, imunologi, kromatografi, dan berbagai proses bioteknologi lainnya. Kandungan agarose dalam agar-agar berkisar antara 50-90% dan perbandingan komposisinya tergantung pada jenis rumput laut yang digunakan (Sudjadi, 2008). Struktur agarose dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Struktur kimia agarose

Sumber : Sudjadi, 2008

Begitu pula dengan *Eucheuma cottonii* (*Rhodophyceae*) yang dalam uji proksimat mengandung protein kasar 13,86%, serat kasar 5,61%, ekstrak ester 0,28%, bahan ekstrak bebas N 28,52%, kalsium 1,96%, dan fosfor 0,36%. Komposisi kimia *Eucheuma cottonii* yang dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi kimia rumput laut *Eucheuma cottonii*

<b>Komposisi</b>	<b>Jumlah</b>
Air (%)	13,90
Protein (%)	2,69
Lemak (%)	0,37
Abu (%)	17,09
Serat kasar (%)	0,95
Mineral Ca (ppm)	22,39
Mineral Fe (ppm)	0,121
Mineral Cu (ppm)	2,763
Mineral Pb (ppm)	0,040
Thiamin (mg/100 gram)	0,14
Riboflavin (mg/100 gram)	2,7
Vitamin C (mg/100 gram)	12
Karagenan (%)	61,52

Sumber : Istini, dkk., 1986

### 2.3 Pulp Kertas

Bahan baku yang digunakan untuk membuat kertas ialah bahan-bahan yang mengandung banyak selulosa, seperti bambu, kayu, jerami, merang, dan lainnya.

Pembuatan kertas dari bahan baku dapat dibagi menjadi dua tahap, yaitu pembuatan pulp dan pembuatan kertas dari pulp. Pulp merupakan bahan utama yang penting dalam pembuatan kertas, selain dapat digunakan untuk membuat kertas, dapat juga digunakan untuk membuat rayon (rayon adalah selulosa dalam bentuk serat-serat). Ada tiga macam proses pembuatan pulp, yaitu proses mekanis, proses semi-kimia, dan proses kimia.

Pada proses mekanis tidak digunakan bahan-bahan kimia. Bahan baku digiling dengan mesin sehingga selulosa terpisah dari zat-zat lain. Penggunaan pulp yang dihasilkan pada proses mekanis ini nilainya kecil sekali, juga pulp itu masih mengandung banyak lignin dan serat-seratnya tidak murni. Sedangkan pada proses semi-kimia dilakukan seperti proses mekanis, tetapi dibantu dengan bahan kimia untuk lebih melunakkan, sehingga serat-serat selulosa mudah terpisah dan tidak rusak. Dari kedua metode ini yang membedakan adalah larutan pemasak yang digunakan (Riyadi, 2011).

## 2.4 Selulosa

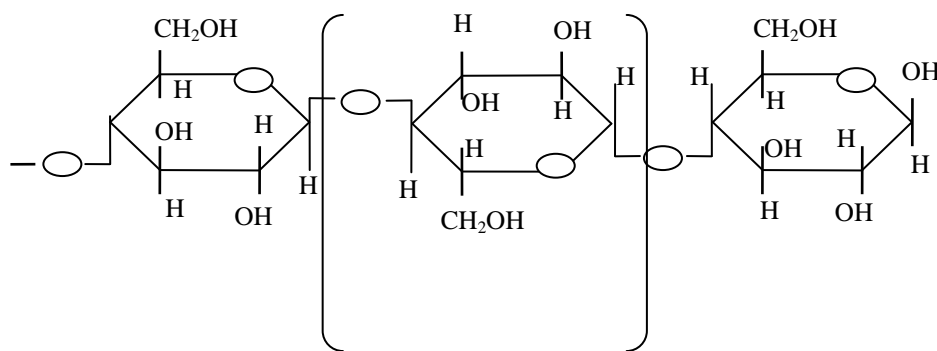
Selulosa dapat dibedakan berdasarkan derajat polimerisasi (DP) dan kelarutan dalam senyawa natrium hidroksida (NaOH) 17,5% yaitu:

1. Selulosa  $\alpha$  (*Alpha Cellulose*) adalah selulosa berantai panjang, tidak larut dalam larutan NaOH 17,5% atau larutan basa kuat dengan DP (derajat polimerisasi) 600-1500. Selulosa  $\alpha$  dipakai sebagai penduga dan atau penentu tingkat kemurnian selulosa.
2. Selulosa  $\beta$  (*Betha Cellulose*) adalah selulosa berantai pendek, larut dalam larutan NaOH 17,5% atau basa kuat dengan DP 15-90, dapat mengendap bila dinetralkan.
3. Selulosa  $\mu$  (*Gamma cellulose*) adalah selulosa berantai pendek, larut dalam larutan NaOH 17,5% atau basa kuat dengan DP nya kurang dari 15.

Selulosa  $\alpha$  merupakan kualitas selulosa yang paling tinggi (murni). Selulosa  $\alpha > 92\%$  memenuhi syarat untuk digunakan sebagai bahan baku utama pembuatan

propelan atau bahan peledak. Sedangkan selulosa kualitas dibawahnya digunakan sebagai bahan baku pada industri kertas dan industri tekstil (Anonim, 2007).

Selulosa merupakan komponen penting yang digunakan sebagai bahan baku pembuatan kertas dan dapat memenuhi fungsinya sebagai komponen struktur utama dinding sel tumbuhan karena sifat-sifat kimia dan fisiknya maupun struktur molekulnya (Fengel dan Wegener, 1995). Menurut Sjostrom (1981), selulosa merupakan homopolisakarida yang tersusun atas unit  $\beta$ -D-glukopironosa yang terikat satu sama lain dengan ikatan glikosida (Gambar 1).



Gambar 2. Struktur kimia selulosa

Sumber : Casey, 1960

Secara kimia, selulosa merupakan senyawa polisakarida yang terdapat banyak di alam. Bobot molekulnya tinggi, strukturnya teratur berupa polimer yang linear terdiri dari unit ulangan  $\beta$ -D-Glukopiranososa. Karakteristik selulosa antara lain muncul karena adanya struktur kristalin dan amorf serta pembentukan mikro fibril dan fibril yang pada akhirnya menjadi serat selulosa. Sifat selulosa sebagai polimer tercermin dari bobot molekul rata-rata, polidispersitas dan konfigurasi rantainya (Sinaga, 2009). Menurut Tensika (2008), sebagai sumber serat rumput

laut cukup potensial untuk di kembangkan menjadi pulp karena memiliki kandungan selulosa yang cukup tinggi.

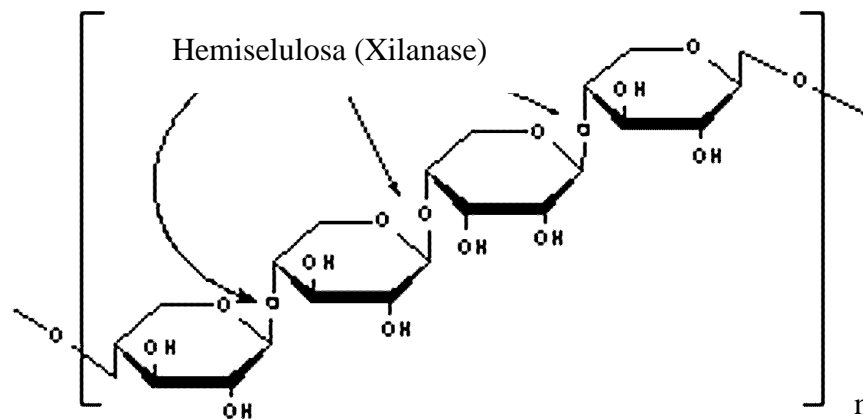
## **2.5 Hemiselulosa**

Hemiselulosa merupakan suatu polisakarida lain yang terdapat dalam tanaman dan tergolong senyawa organik (Simanjuntak,1994). Casey (1960) menyatakan bahwa hemiselulosa bersifat non-kristalin dan tidak bersifat serat, mudah mengembang karena itu hemiselulosa sangat berpengaruh terhadap bentuknya jalinan antara serat pada saat pembentukan lembaran, lebih mudah larut dalam pelarut alkali dan lebih mudah dihidrolisis dengan asam.

Perbedaan hemiselulosa dengan selulosa yaitu hemiselulosa mudah larut dalam alkali tapi sukar larut dalam asam, sedang selulosa adalah sebaliknya.

Hemiselulosa juga bukan merupakan serat-serat panjang seperti selulosa. Berbeda dengan selulosa yang homopolimer, hemiselulosa merupakan heteropolimer yang tersusun dari monomer karbohidrat yang bermacam-macam. Hemiselulosa tersusun dari galaktosa, glukosa, arabinosa, sedikit rhamnosa, asam glukoronik, asam metil glukoronik dan asam galakturonik. Hemiselulosa mempunyai struktur acak dan amorf sehingga lebih mudah dihidrolisis (Tahezadeh dan karimi, 2008).

Menurut Hartoyo (1989) dalam Hidayati (2000), hemiselulosa tersusun dari gabungan gula-gula sederhana dengan lima atau enam atom karbon. Hasil hidrolisis selulosa akan menghasilkan D-glukosa, sedangkan hasil hidrolisis hemiselulosa akan menghasilkan D-xilosa dan monosakarida lainnya (Winarno, 1984). Struktur hemiselulosa dapat dilihat pada gambar 3.



Gambar 3. Struktur kimia hemiselulosa

Sumber : Maccuish, 2009

Mac Donal dan Franklin (1969) menyatakan bahwa adanya hemiselulosa mengurangi waktu dan tenaga yang diperlukan untuk melunakkan serat selama proses mekanis dalam air. Hemiselulosa berfungsi sebagai pendukung dinding sel dan berlaku sebagai perekat antar sel tunggal yang terdapat didalam batang pisang dan tanaman lainnya. Hemiselulosa memiliki sifat non-kristalin dan bukan serat, mudah mengembang, larut dalam air, sangat hidrofolik, serta mudah larut dalam alkali. Kandungan hemiselulosa yang tinggi memberikan kontribusi pada ikatan antar serat, karena hemiselulosa bertindak sebagai perekat dalam setiap serat tunggal. Pada saat proses pemasakan berlangsung, hemiselulosa akan melunak, dan pada saat hemiselulosa melunak, serat yang sudah terpisah akan lebih mudah menjadi berserabut (Indrainy, 2005).

## 2.6 Lignin

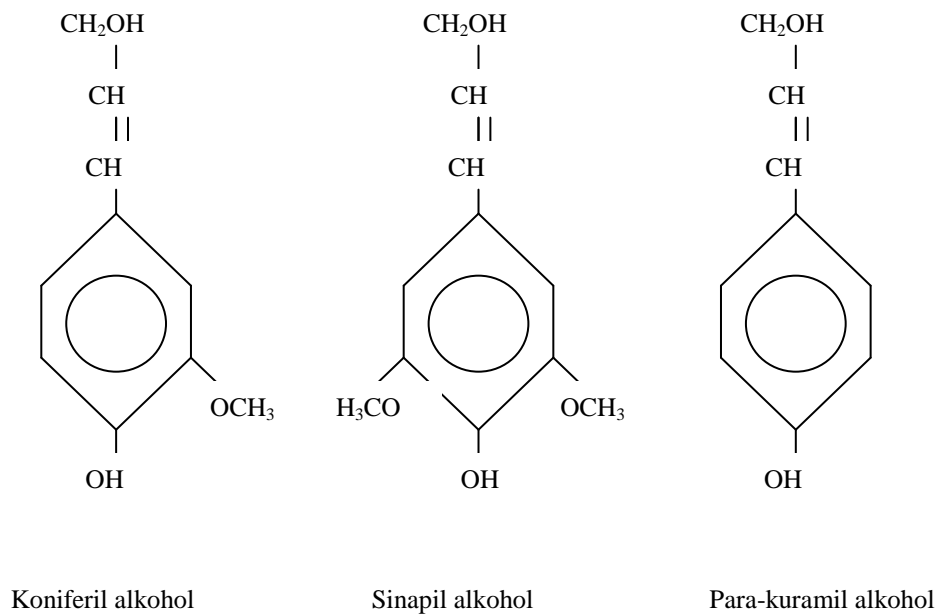
Lignin merupakan komponen kedua terbesar setelah selulosa dan berfungsi sebagai perekat antar serat, dan memberi kekuatan pada bentuk batang pisang.



Lignin bersifat termoplastik, dapat melunak pada suhu tinggi ( $120^{\circ}\text{C}$ ). Lignin merupakan bahan adesif yang sangat efektif dan ekonomis, yang berperan sebagai bahan pengikat. Lignin juga dikenal sebagai bahan baku yang mampu mengikat ion logam, serta mencegah logam untuk bereaksi dengan komponen lain dan menjadikannya tidak larut dalam air (Indrainy, 2005).

Penyerapan sinar (warna) oleh pulp terutama berkaitan dengan komponen ligninnya. Untuk mencapai derajat keputihan yang tinggi, lignin tersisa harus dihilangkan dari pulp, dibebaskan dari gugus yang menyerap sinar kuat sesempurna mungkin. Lignin akan mengikat serat selulosa yang kecil menjadi serat-serat panjang. Lignin tidak akan larut dalam larutan asam tetapi mudah larut dalam alkali encer dan mudah diserang oleh zat-zat oksida lainnya.

Lignin merupakan zat yang keras, lengket, kaku dan mudah mengalami oksidasi. Lignin dibutuhkan pada kayu dengan tujuan konstruksi karena dapat meningkatkan kekerasan atau kekuatan kayu, tetapi tidak dibutuhkan dalam industri kertas karena lignin sangat sukar dibuang dan membuat kertas menjadi kecoklatan atau coklat karena sifat aslinya dan pengaruh oksidasi (Batubara, 2006). Lignin adalah salah satu substansi utama yang terdapat dalam kayu sebanyak 17-32% kayu kering (Casey, 1960). Ropiah (1993) menyebutkan bahwa unit dasar penyusun lignin adalah koniferil alkohol, sinapil alkohol dan para kuramil alkohol (Gambar 4).



Gambar 4. Unit dasar penyusun lignin

Sumber : Nugraha, 2003

Menurut Keneth (1970) dalam Hidayati (2000), pengaruh lignin terhadap proses pulping maupun mutu pulp dan kertas adalah menyulitkan dalam penggilingan, menyebabkan pulp berkekuatan rendah, sulit diputihkan, dan kertas yang dihasilkan bersifat kaku, warnanya kuning dan mutunya rendah. Menurut Casey (1960), hilangnya lignin sangat diinginkan karena lignin mengganggu ikatan serat dan pulp yang dihasilkan memiliki kekuatan yang rendah, begitu juga dengan kecerahan yang rendah dan warna yang tidak baik. Beberapa jenis reaksi utama lignin dengan asam perasetat adalah adisi gugus-gugus hidroksil kepada cincin, dimetilisasi oksidatif, pembukaan cincin oksidatif, penggantian rantai samping, pemecahan ikatan  $\beta$ -arileter, dan epoksidasi struktur olefinik (Fengel dan Wegener, 1995).

## 2.7 Proses Delignifikasi

Proses delignifikasi merupakan proses pemisahan secara kimiawi komponen lignin kayu dari selulosa sebagai bahan penyusun utama pulp. Kebanyakan industri pulp menjalankan proses delignifikasi dengan penambahan asam sulfat (sulfitasi pada suhu tinggi, dan lignin terpisah dari komponen selulosa berbentuk ligno-sulfat dalam cairan lindi hitam. Komponen utama lindi hitam berupa lignin yang berbentuk ligno sulfat (Fengel dan Wegener, 1995).

Proses delignifikasi dalam proses kraft terdiri dari 3 tahap, yaitu delignifikasi awal (*initial delignification*), delignifikasi curah (*bulk delignification*) dan delignifikasi sisa (*residual delignification*). Pada tahap awal sangat sedikit lignin yang terlarut, yaitu sekitar 15% – 25% dari total. Tahap delignifikasi curah dimulai dari suhu 140 0C dan melarutkan sampai 90% lignin dari seluruh total lignin. Tahap ini dipengaruhi oleh konsentrasi ion OH- dan ion HS- serta temperatur. Delignifikasi sisa termasuk tahap akhir pemasakan ketika suhu mencapai maksimum dan dipertahankan tetap konstan (Artati, dkk., 2009). Proses delignifikasi juga dapat dilakukan dengan penambahan bahan pemutih. Prinsip pemutihan adalah untuk mengurangi kandungan lignin dalam pulp yang dapat menyebabkan warna gelap pada kertas yang akan dihasilkan. Penggunaan bahan pemutih pada pulp dilakukan untuk meningkatkan mutu kertas yang dihasilkan.

Menurut Panshin dkk (1957), pulp hasil pemasakan masih kelihatan berwarna gelap. Hal ini disebabkan masih adanya sejumlah kecil zat-zat non selulosa (lignin, hemiselulosa, bermacam-macam ekstraktif, tanin dan resin). Kotoran-kotoran ini melekat sangat kuat dengan selulosa. Dence dan Reeve (1996),

mengemukakan bahwa penggunaan bahan pemutih diaplikasikan pada materi yang mengandung selulosa untuk meningkatkan kecerahannya. Menurut Batubara (2006), untuk mengurangi kandungan lignin pada pulp terdapat 2 macam bahan kimia yang dapat digunakan, yaitu :

1. Oksidator, fungsinya untuk mendegradasi lignin dari gugus kromofor.  
Biasanya digunakan oksidator kuat seperti, klor, peroksida, hipoklorit, dan lain-lain.
2. Alkali, digunakan untuk mendegradasi lignin dengan cara hidrolisa dan melarutkan gugus gula sederhana yang masih bersatu dalam pulp. Alkali yang digunakan biasanya basa kuat yaitu NaOH.

Dalam penambahan bahan pemutih perlu dipertimbangkan hal-hal yang dapat menyebabkan kerusakan selulosa karena oksidasi. Hal ini dikarenakan reaksi oksidasi dapat menyebabkan kerusakan pada selulosa (degradasi serat), maka perlu diperhatikan tingkat pemutihan, jumlah zat pemutih yang digunakan, suhu, waktu dan peralatannya (Casey,1966).

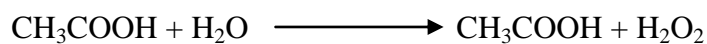
Penggunaan bahan pemutih jenis klorin merupakan yang paling sering digunakan karena sifat selektivitasnya terhadap lignin dan lebih murahanya klorin dibandingkan dengan bahan kimia yang lain. Tetapi, masalah lingkungan yang ditimbulkannya adalah buangan dari tahap klorinasi adalah buangan yang mengandung padatan dimana hanya sebagian yang dapat terdegradasi secara biologis serta sifat toksik yang ditimbulkannya sehingga dapat mencemari lingkungan. Cara lain yang dapat digunakan untuk mengurangi adalah dengan

menggunakan ozon. Kelemahan dari proses ini adalah biaya yang diperlukan lebih mahal dibandingkan dengan proses lain.

Menurut Casey (1952), bahan aktif pemucat dalam proses pemucatan pulp dengan peroksida adalah ion  $\text{OOH}^-$  yang berasal dari ionisasi  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ion ini menyerang lignin dan bahan-bahan pewarna lain dalam pulp secara selektif. Sedangkan Gierer dan Imsgard (1977) mengemukakan bahwa  $\text{OOH}^-$  mengoksidasi gugus kromofor pada lignin. Perasetat merupakan suatu senyawa yang selektif, tidak merusak selulosa tetapi mampu mendegradasi lignin sehingga menjadi lebih putih dan mempunyai rendemen yang lebih tinggi.

## 2.8 Asam Perasetat

Asam perasetat merupakan asam yang terbentuk dari reaksi asam asetat dan peroksida. Reaksinya adalah :



Menurut Schein dkk. (1995), asam perasetat termasuk dalam peroksida organik dan merupakan oksidator kuat. Bila dibandingkan dengan oksidasi dari hidrogen peroksida, asam asetat mempunyai bilangan oksidasi yang tinggi dan kuat pada deretan asam peroksikarbon dan juga asam semut. Sarkanen (1968) menduga bahwa proses oksidasi begitu besar mengalir melalui ion-ion  $\text{OH}^-$  di dalam substansi basa dilepaskan reaksi melalui anion dari peroksida asetat.

Penguraiannya tergantung pada pH larutan dengan kondisi suhu tertentu serta konsentrasi dari asam perasetat. Konsentrasi bahan kimia dan nilai pH mempunyai pengaruh besar terhadap derajat delignifikasi dan viskositas

dibanding dengan pengaruh konsistensi dan suhu. Kenaikkan asam perasetat 3% sampai dengan 8% akan memperbaiki delignifikasi pada pH netral selama viskositas tidak berubah (Bailey dan Dance, 1966).

Tujuan pemutihan pulp dengan asam perasetat adalah delignifikasi dan penilaian nilai derajat putih kertas pada media asam atau netral sampai alkali lemah atau basa lemah. Menurut Muladi (1992), pemutihan kayu Spruce dengan menggunakan asam perasetat dengan konsentrasi 1-5%, waktu pemutihan 3 jam dan suhu reaksi 85°C memberikan derajat keputihan yang tinggi dengan bilangan kappa yang rendah dari 27,7 menjadi 9,7. Menurut Hidayati (2000) peningkatan kadar selulosa terjadi pada penambahan asam perasetat dengan konsentrasi 6% setelah itu kadar selulosa akan mengalami penurunan. Peningkatan selulosa disebabkan karena asam perasetat merupakan bahan kimia yang selektif, sehingga kemungkinan daya tarik atau sifat fisik pulp baik untuk pembuatan kertas.

## **2.9 Karboksimetil Selulosa (CMC)**

CMC merupakan merupakan eter polimer selulosa linear dan berupa senyawa anion, yang bersifat *biodegradable*, tidak berwarna, tidak berbau, tidak beracun, butiran atau bubuk yang larut dalam air namun tidak larut dalam larutan organik, memiliki rentang pH sebesar 6.5 sampai 8.0, stabil pada rentang pH 2 – 10, bereaksi dengan garam logam berat membentuk film yang tidak larut dalam air, transparan, serta tidak bereaksi dengan senyawa organik. CMC berasal dari selulosa kayu dan kapas yang diperoleh dari reaksi antara selulosa dengan asam monokloroasetat, dengan katalis berupa senyawa alkali. CMC juga merupakan senyawa serbaguna yang memiliki sifat penting seperti kelarutan, reologi, dan

adsorpsi di permukaan. Selain sifat-sifat itu, viskositas dan derajat substitusi merupakan dua faktor terpenting dari CMC. Saat ini CMC telah banyak digunakan dan bahkan memiliki peranan yang penting dalam berbagai aplikasi. Penggunaan CMC antara lain dalam bidang pangan dan pembuatan kertas (Wayan, 2009).