

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Jerami Padi

Jerami adalah tanaman padi yang telah diambil buahnya (gabahnya), sehingga tinggal batang dan daunnya yang merupakan limbah pertanian terbesar serta belum sepenuhnya dimanfaatkan karena adanya faktor teknis dan ekonomis.

Pada sebagian petani, jerami sering digunakan sebagai mulsa pada saat menanam palawija. Hanya sebagian kecil petani menggunakan jerami sebagai pakan ternak, faktor penghambat utama dalam penggunaan jerami padi sebagai pakan ternak adalah rendahnya koefisien cerna dan nilai gizi bahan tersebut (Schiere dan Ibrahim, 1989). Di lain pihak jerami sebagai limbah pertanian, sering menjadi permasalahan bagi petani, sehingga sering di bakar untuk mengatasi masalah tersebut (Ikhsan dkk., 2009). Sementara itu, pembakaran limbah pertanian meningkatkan kadar CO₂ di udara yang berdampak terjadinya pemanasan global (Nyonan, 2007).

Jerami padi merupakan tumbuhan berlignoselulosa yang terbentuk dari tiga komponen utama yakni selulosa, hemiselulosa dan lignin. Struktur bahan berlignoselulosa merupakan struktur yang kompleks. Oleh karenanya, bahan berlignoselulosa merupakan material yang lebih sulit didegradasi dan dikonversi dibandingkan material berbahan dasar dari starch (Wyman *et al.*,

1996). Selulosa merupakan komponen utama yang terkandung dalam dinding sel tumbuhan dan mendominasi hingga 50% berat kering tumbuhan. Jerami padi diketahui memiliki kandungan selulosa yang tinggi, mencapai 34,2% berat kering, 24,5% hemiselulosa dan kandungan lignin hingga 23,4%. Komposisi kimia limbah pertanian maupun limbah kayu tergantung pada spesies tanaman, umur tanaman, kondisi lingkungan tempat tumbuh dan langkah pemrosesan. Perbandingan komposisi kimia jerami padi disajikan pada Tabel 1.

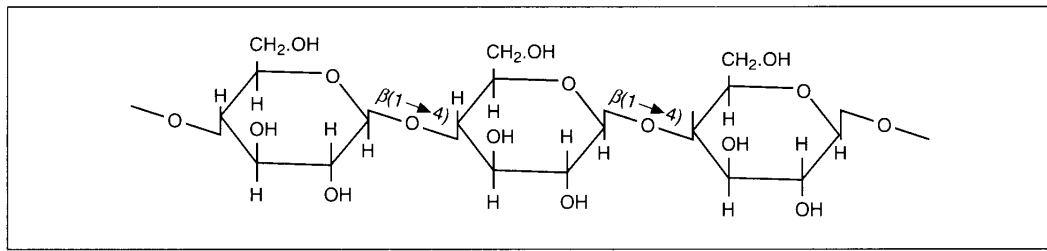
Tabel 1. Komposisi jerami padi

Senyawa kimia	Komposisi (% b/b)
Selulosa	34,2
Hemiselulosa	24,5
Lignin	23,4

(Wyman, 2002)

B. Selulosa

Selulosa ($C_6H_{10}O_5$)_n merupakan polimer yang tersusun dari unit-unit β -1,4-glukosa yang dihubungkan dengan ikatan β -1,4-D-glikosida (Han *et al.*, 1995). Karakteristik selulosa antara lain muncul karena adanya struktur kristalin dan amorf serta pembentukan *micro fibril* dan *fibril* yang pada akhirnya menjadi serat selulosa. Serat selulosa memiliki derajat kristalinitas yang tinggi, bahkan mencapai 70% ketika diisolasi dan dimurnikan (Keenan *et al.*, 2005). Selulosa bersifat sulit larut pada berbagai pelarut organik yang umum, tidak mengalami pemrosesan leleh karena selulosa akan terdekomposisi sebelum pelepasan terjadi (Edgar, 2001).



Gambar 1. Struktur selulosa dan ikatan β -1,4-glikosida pada selulosa (Yuliani dkk., 2005)

Gugus fungsional dari rantai selulosa adalah gugus hidroksil (-OH). Gugus -OH ini dapat berinteraksi satu sama lain dengan gugus -O, -N, dan -S, membentuk ikatan hidrogen. Akibat tingginya gaya antar rantai ikatan hidrogen antara gugus hidroksil pada rantai yang berdekatan, faktor ini dipandang menjadi penyebab kekeristalan yang tinggi dari serat selulosa. Jika ikatan hidrogen berkurang, gaya antaraksipun berkurang, dan oleh karenanya gugus hidroksil selulosa harus diganti sebagian atau seluruhnya oleh pengesteran. Di dalam selulosa alami dari tanaman, rantai selulosa diikat bersama-sama membentuk mikrofibril yang sangat terkristal (*highly crystalline*) dimana setiap rantai selulosa diikat bersama-sama dengan ikatan hidrogen. Sebuah kristal selulosa mengandung sepuluh rantai glukosa dengan orientasi paralel (Marchessault, 1981).

C. Turunan Selulosa

Selulosa yang secara langsung dapat dijadikan serat sangatlah terbatas, yang lebih lazim dilakukan ialah memproses larutan turunan selulosa, dan kemudian membuat polimer itu menjadi bentuk yang dikehendaki (misalnya

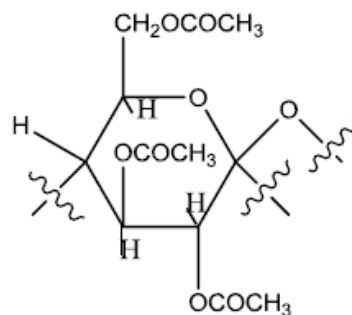
serat atau lapisan tipis) setelah selulosa dikembalikan lagi. selulosa yang diperoleh dengan cara itu disebut selulosa teregenerasi (Yuliani dkk., 2005).

Modifikasi terhadap struktur polimer selulosa dilakukan dengan cara mereaksikannya dengan anhidrida asetat dan pelarut asam asetat glasial membentuk selulosa asetat serta asam sulfat sebagai katalis. Karena adanya efek sterik yang dimiliki struktur molekul selulosa menyebabkan proses protonasi tidak merata pada setiap atom oksigen dan bergantung pada atom-atom tempat melekatnya gugus hidroksil tersebut. Terjadinya protonasi pada atom-atom oksigen gugus hidroksil ini menyebabkan atom karbon tempat menempelnya gugus hidroksil yang terprotonasi bersifat elektrofil karena memiliki muatan parsial positif. Adanya anhidrida asetat yang memiliki atom oksigen yang bersifat nukleofil terjadi penyerangan nukleofil terhadap elektrofil. Ikatan antara atom karbon dengan gugus hidroksil yang terprotonasi tidak stabil dan akhirnya putus. Proses ini berlangsung hingga gugus-gugus hidroksil yang dihasilkan akan mengalami asetilasi lebih lanjut selama anhidrida masih ada (Savitri dkk., 2004).

Beberapa turunan selulosa yang dapat dihasilkan dari proses modifikasi selulosa antara lain selulosa mikrokristalin yang diperoleh dari proses pemurnian selulosa, metilselulosa, etilselulosa, dan hidroksiporil metilselulosa yang diperoleh dari proses eterifikasi, selulosa asetat yang diperoleh dari proses esterifikasi (Doerge, 1982). Salah satu turunan selulosa yang banyak dikembangkan adalah selulosa asetat (Liu dan Bai, 2006).

D. Selulosa Asetat

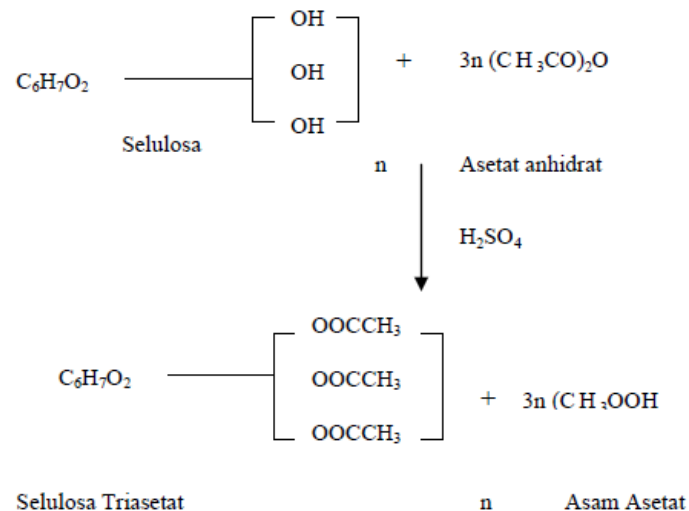
Selulosa asetat adalah senyawa ester organik turunan selulosa dengan rumus molekul $(C_6H_7O_2(OCOCH_3))_x$. Selulosa asetat merupakan selulosa ester yang paling penting yang berasal dari asam organik dan merupakan polimer yang dapat didegradasi. Dibuat dengan mereaksikan antara selulosa dengan asam asetat anhidrida, dengan katalis asam sulfat. Penambahan katalis asam sulfat dengan menggunakan asam asetat anhidrida mula-mula akan membentuk *acetyl sulfuric acid* sebuah produk antara, selanjutnya *acetyl sulfuric acid* akan bereaksi dengan selulosa membentuk selulosa asetat. Selulosa asetat secara umum dibedakan atas dua jenis yaitu selulosa triasetat (selulosa asetat primer) dan selulosa diasetat (selulosa asetat sekunder). Selulosa asetat primer dibuat melalui reaksi esterifikasi (asetilasi) selulosa dengan pereaksi anhidrida asetat, sedangkan selulosa asetat sekunder dibuat dengan cara menghidrolisis selulosa asetat primer (Desiyarni, 2006).



Gambar 2. Struktur selulosa asetat (Yuliani dkk., 2005)

Selulosa asetat dihasilkan dari selulosa melalui tahapan aktivasi dengan asam asetat glasial dan tahap asetilasi dengan anhidrida asetat (Filho, 2005).

Asetilasi adalah reaksi yang telah ditemukan untuk mengurangi sedikit sifat dasar dari selulosa. Menurut R.M. Rowell *et al* (2005), penghilangan ini merupakan hal yang diharapkan dengan adanya reaksi asetilasi akan menambah kebasaaan yang terjadi pada esterifikasi grup OH pada dinding sel. Selulosa akan bereaksi pada kondisi anhidrat, dalam sebuah katalis asam dengan anhidrat asetat, untuk membentuk selulosa triasetat (selulosa asetat).



Gambar 3. Reaksi pembentukan selulosa asetat (Carolina, 2010)

Pada proses asetilasi ini, kebanyakan dari gugus sulfat digantikan oleh gugus asetil. Pada esterifikasi yang komplit, mayoritas gugus sulfat yang tersisa terikat dihidroksi primer pada selulosa (Carolina, 2010).

Menurut Edgar (2001) selulosa asetat umumnya digunakan untuk beberapa jenis film dan bahan pelapis. Selain sebagai bahan pelapis, selulosa asetat juga dapat dimanfaatkan dalam aplikasi kedokteran, farmakologi, perlakuan limbah, kromatografi, tekstil tiruan dan bahan eksipien obat (Murphy *et al.*,

2001; Tkáč *et al.*, 2002; Liu dan Bai, 2006; Wang *et al.*, 2009). Pemanfaatan ini bergantung pada jenis selulosa aetat yang diperoleh, ini dapat dilihat dari derajat substitusinya. Hubungan antara aplikasi selulosa aetat terhadap derajat substitusinya dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hubungan derajat substitusi selulosa aetat dan aplikasinya (Fengel & Wegener 1989)

Derajat Substitusi	Aplikasi
0,6 – 0,9	-
1,2 – 1,8	Plastik
2,2 – 2,7	Benang, Film
2,8 – 3,0	Pembungkus

E. Proses Asetilasi

Asetilasi merupakan sebuah reaksi yang menggunakan gugus asetil (CH_3COO^-) pada senyawa organik. Asetilasi serat alam diketahui merupakan metode esterifikasi yang baik dari serat selulosa. Dimetilformida, trietilamin, dimetilacetamida dan piridin merupakan pelarut yang dapat digunakan dalam reaksi asetilasi yang berfungsi sebagai agen pembengkakan dinding sel supaya kumpulan hidroksi keluar secara reaksi kimia. Reaksi asetilasi yang terbaik ialah menggunakan anhidrida aetat. Modifikasi kimia ini adalah substitusi asam anhidrat aetat gugus OH pada dinding sel serat dengan gugus asetil, yang mana hasil modifikasi ini menjadi hidrophobik (Hill, 1998). Asetilasi dapat membuat serat alam menjadi higroskopis dan menambah stabilitas dimensi komposit.

Khalil (2004) mengemukakan serat yang mengalami reaksi asetilasi akan mempunyai sifat-sifat:

1. Penyerapan lembapan yaitu sifat higroskopik lignoselulosik dapat dikurangi dengan menggantikan gugus hidroksil yang terdapat pada dinding sel yang bersifat hidrofobik.
2. Kestabilan dimensi.
3. Ketahanan terhadap UV.
4. Sifat kekuatan.

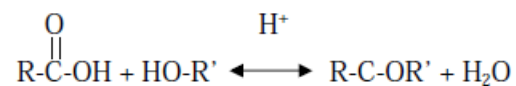
F. Proses Esterifikasi

Reaksi esterifikasi bersifat reversibel, untuk memperoleh rendemen tinggi dari ester itu, kesetimbangan harus digeser ke arah ester. Satu teknik untuk mencapai ini adalah menggunakan salah satu zat pereaksi yang murah yang berlebihan. Teknik lain adalah membuang salah satu produk dari dalam campuran reaksi (Fessenden dan Fessenden, 1999).

Beberapa macam metode esterifikasi antara lain :

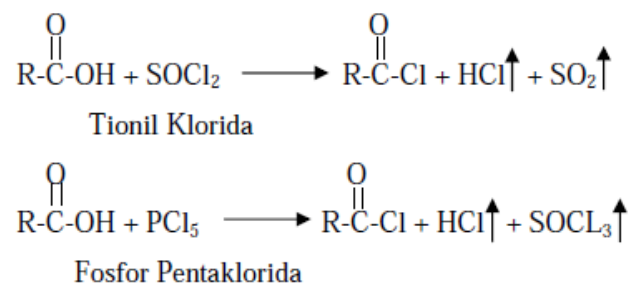
a. Cara Fischer

Jika asam karboksilat dan alkohol dan katalis asam (biasanya KCl atau H₂SO₄) dipanaskan, terdapat kesetimbangan dengan ester dan air.



b. Esterifikasi dengan asil halida

Asil halida adalah turunan asam karboksilat yang paling reaktif. Asil klorida lebih murah dibandingkan dengan asil halida lain. Asil halida biasanya dibuat dari asam dengan tionil klorida atau fosfor pentaklorida.



(Hart, 1990)

Metode esterifikasi yang digunakan untuk memodifikasi selulosa dalam penelitian ini adalah esterifikasi cara Fischer. Hal ini dapat dilihat dari reaksi yang terjadi selama proses pembentukan selulosa asetat dan pelarut yang digunakan.

G. EKSIPIEN OBAT

Eksipien obat atau zat aditif merupakan bahan selain zat aktif yang ditambahkan dalam formulasi suatu sediaan untuk berbagai tujuan atau fungsi. Bahan tambahan bukan merupakan bahan aktif, namun secara langsung atau tidak langsung akan berpengaruh pada kualitas/mutu tablet yang dihasilkan. Beberapa kriteria umum yang esensial untuk eksipien yaitu : netral secara fisiologis, stabil secara fisika dan kimia, memenuhi peraturan perundangan, tidak mempengaruhi bioavailabilitas obat, bebas dari mikroba patogen dan tersedia dalam jumlah yang cukup dan murah (Sulaiman, 2007).

Eksipien mempunyai peranan atau fungsi yang sangat penting dalam formulasi tablet. Hal ini karena tidak ada satupun zat aktif yang dapat langsung dicetak menjadi tablet tanpa membutuhkan eksipien. Eksipien dalam sediaan tablet dapat diklasifikasikan berdasarkan peranannya dalam produksi tablet (Sulaiman, 2007).

Berikut beberapa peranan eksipien yang umumnya digunakan dalam formulasi sediaan tablet :

a. Bahan pengisi (*diluents/fillers*)

Pengisi berfungsi untuk mendapatkan suatu ukuran atau bobot yang sesuai sehingga layak untuk dikempa menjadi tablet (Sulaiman, 2007).

b. Bahan pengikat (*binders*)

Binders atau bahan pengikat berfungsi memberi daya adhesi pada massaserbuk pada granulasi dan kempa langsung serta untuk menambah daya kohesi yang telah ada pada bahan pengisi (Sulaiman, 2007).

c. Bahan penghancur (*disintegrants*)

Bahan penghancur akan membantu hancurnya tablet menjadi granul, selanjutnya menjadi partikel-partikel penyusun.

Doerge (1982) menjelaskan bahwa selulosa asetat dapat dimanfaatkan sebagai bahan eksipien obat, karena ia resisten terhadap kondisi asam dalam lambung tetapi larut dalam internal yang lingkungannya lebih alkalis.

H. Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Pada dasarnya Spektrofotometer FTIR adalah sama dengan spektrofotometer infra merah dispersi, perbedaannya adalah pengembangan pada sistem optiknya sebelum berkas sinar infra merah melewati contoh. Dasar pemikiran dari Spektrofotometer FTIR adalah dari persamaan gelombang yang dirumuskan oleh Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830) seorang ahli matematika dari Perancis, dari deret Fourier tersebut intensitas gelombang dapat digambarkan sebagai daerah waktu atau daerah frekwensi. Perubahan gambaran intensitas gelombang radiasi elektromagnetik dari daerah waktu ke daerah frekwensi atau sebaliknya disebut *Transformasi Fourier*. Selanjutnya pada sistem optik peralatan instrumen *Fourier Transform Infra Red* dipakai dasar daerah waktu yang non dispersif.

Secara keseluruhan, analisis menggunakan spektrofotometer ini memiliki dua kelebihan utama dibandingkan spektrofotometer infra merah dispersi yaitu :

1. Dapat digunakan pada semua frekuensi dari sumber cahaya secara simultan sehingga analisis dapat dilakukan lebih cepat.
2. Sensitifitas dari metoda Spektrofotometri FTIR lebih besar daripada cara dispersi, sebab radiasi yang masuk ke sistem detektor lebih banyak karena tanpa harus melalui celah (Hsu, 1994).

Spektroskopi FTIR merupakan metode yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa organik, gugus fungsi ini dapat ditentukan berdasarkan ikatan dari tiap atom. Prinsip kerja dari metode ini adalah sinar yang terserap menyebabkan molekul dari

senyawa tervibrasi dan energi vibrasi diukur oleh detektor dan energi vibrasi dari gugus fungsi tertentu akan menghasilkan frekuensi yang spesifik. Alat ini mempunyai kemampuan lebih sensitif dibanding dengan alat dispersi dan dapat digunakan pada daerah yang sangat sulit atau tidak mungkin dianalisis dengan alat dispersi. Radiasi infra merah mempunyai spektrum elektromagnetik pada bilangan gelombang $13000-10\text{ cm}^{-1}$ atau panjang gelombang dari $0,78-1000\ \mu\text{m}$. Penggunaan spektrum infra merah untuk menentukan gugus fungsi suatu struktur senyawa organik biasanya antara $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ($2,5$ sampai $25\ \mu\text{m}$). Daerah di bawah frekuensi 400 cm^{-1} ($25\ \mu\text{m}$) disebut daerah infra merah jauh, dan daerah di atas 4000 cm^{-1} ($2,5\ \mu\text{m}$) disebut daerah inframerah dekat (Silverstein dkk., 1986).

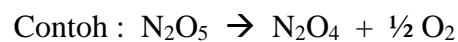
Yang (1999) melaporkan bahwa serapan-serapan FTIR yang khas untuk selulosa asetat adalah serapan pada bilangan gelombang 3.400 cm^{-1} untuk regang OH, 2.950 cm^{-1} untuk regang CH_3 asimetrik, 2.860 cm^{-1} untuk regang CH_3 simetrik, 1.750 cm^{-1} untuk regang C=O, dan regang C-C-O asetat menimbulkan serapan pada 1.235 cm^{-1} . Serapan kuat muncul pada bilangan gelombang 1746 cm^{-1} yang menunjukkan adanya serapan gugus karbonil pada asetil, dan turunnya serapan pada bilangan gelombang 3460 cm^{-1} yang menunjukkan berkurangnya gugus hidroksil (-OH) pada selulosa (Filho *et al.*, 2008).

I. Kinetika Kimia

Kinetika kimia adalah suatu ilmu yang membahas tentang laju (kecepatan) dan mekanisme reaksi. Laju reaksi dinyatakan sebagai perubahan konsentrasi atau tekanan dari produk atau reaktan terhadap waktu.

Berdasarkan jumlah molekul yang bereaksi, reaksi terdiri atas :

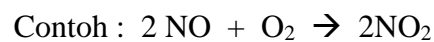
1. Reaksi unimolekular : hanya 1 mol reaktan yang bereaksi



2. Reaksi bimolekular : ada 2 mol reaktan yang bereaksi



3. Reaksi termolekular : ada 3 mol reaktan yang bereaksi



Secara kuantitatif, kecepatan reaksi kimia ditentukan oleh orde reaksi, yaitu jumlah dari eksponen konsentrasi pada persamaan kecepatan reaksi.

1. Reaksi Orde Nol

Pada reaksi orde nol, kecepatan reaksi tidak tergantung pada konsentrasi reaktan.

Persamaan laju reaksi orde nol dinyatakan sebagai :

$$-\frac{dA}{dt} = k_0$$

$$A - A_0 = -k_0 \cdot t$$

A = konsentrasi zat pada waktu t

A₀ = konsentrasi zat mula – mula

2. Reaksi Orde Satu

Pada reaksi orde satu, kecepatan reaksi berbanding lurus dengan konsentrasi reaktan.

Persamaan laju reaksi orde satu dinyatakan sebagai :

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 [A]$$

$$-\frac{dA}{[A]} = k_1 dt$$

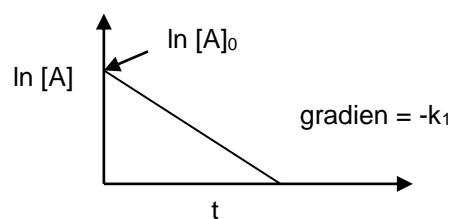
$$\ln \frac{[A_0]}{[A]} = k_1 (t - t_0)$$

$$\text{Bila } t = 0 \rightarrow A = A_0$$

$$\ln [A] = \ln [A_0] - k_1 t$$

$$[A] = [A_0] e^{-k_1 t}$$

Tetapan laju (k_1) dapat dihitung dari grafik $\ln [A]$ terhadap t , dengan $-k_1$ sebagai gradiennya.



Gambar 4. Grafik $\ln [A]$ terhadap t untuk reaksi orde satu

Waktu paruh ($t_{1/2}$) adalah waktu yang dibutuhkan agar konsentrasi reaktan hanya tinggal setengahnya. Pada reaksi orde satu, waktu paruh dinyatakan sebagai

$$k_1 = \frac{1}{t_{1/2}} \ln \frac{1}{1/2}$$

$$k_1 = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

3. Reaksi Orde Dua

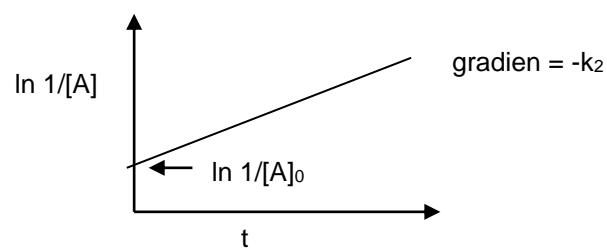
Persamaan laju reaksi untuk orde dua dinyatakan sebagai :

$$-\frac{dA}{dt} = k_2 [A]^2$$

$$-\frac{dA}{[A]^2} = k_2 t$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 (t - t_0)$$

Tetapan laju (k_2) dapat dihitung dari grafik $1/A$ terhadap t dengan k_2 sebagai gradiennya.



Gambar 5. Grafik $\ln 1/[A]$ terhadap t untuk reaksi orde dua

Waktu paruh untuk reaksi orde dua dinyatakan sebagai

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2[A]_0}$$

(Sastrohamidjojo, 2005)