



Buku Ajar Kimia Kayu dan Bahan Hayati

Budi Sutiya
Yuniarti
Trisnu Satriadi

Fakultas Kehutanan
Universitas Lambung Mangkurat
Banjarbaru
2022

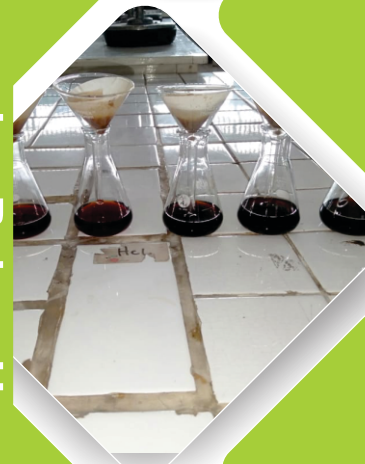
Buku Ajar Kimia Kayu dan Bahan Hayati

Komponen kimia kayu di dalam kayu mempunyai arti yang penting, karena menentukan kegunaan sesuatu jenis kayu. Susunan kimia kayu digunakan sebagai pengenalan ketahanan kayu terhadap serangan makhluk perusak kayu. Selain itu dapat pula menentukan pengerjaan dan pengolahan kayu, sehingga didapat hasil yang maksimal. Komponen kimia kayu sangat bervariasi, hal ini dipengaruhi oleh faktor tempat tumbuh, iklim dan letaknya di dalam batang atau cabang.

Bahan hayati didefinisikan sebagai komponen atau substansi kimia yang merupakan metabolit sekunder yang dapat berupa komponen tunggal/murni hasil isolasi maupun yang masih berupa campuran komponen dalam bentuk ekstrak, sediaan kering. Komponen tersebut dari suatu organisme baik tumbuhan mikroba, ataupun hewan yang dieksplorasi dan dimanfaatkan karena efek farmakologis, efek terapi, antioksidan, dan lainnya.

Buku ajar ini menyajikan pendahuluan, komponen-komponen kimia kayu, fraksi polisakarida dinding sel, lignin, hemiselulosa, komponen organik (ekstraktif) dan an organik kayu bahan hayati dan analisa bahan hayati. Agar mahasiswa mampu memagami komponen penyusun kayu dan bahan hayati, serta kaitannya dengan karakteristik, pengolahan dan penggunaan kayu maupun bahan hayati dan mampu melaksanakan analisa kima kayu dan bahan haati dengan benar.

Buku Ajar Kimia Kayu dan Bahan Hayati



Penerbit :
CV Banyubening Cipta Sejahtera
Jl. Sapta Marga Blok E No.38 RT 007/003
Guntung Payung, Landasan Ulin, Banjarbaru 70721
Email : Penerbit.bcs@gmail.com

ISBN 978-623-5774-21-3



9 786235 774213

BUKU AJAR

KIMIA KAYU DAN BAHAN HAYATI

BUDI SUTIYA

YUNIARTI

TRISNU SATRIADI



BUKU AJAR

KIMIA KAYU DAN BAHAN BAKAR HAYATI

Budi Yutiya
Yuniarti
Trisnu Satriadi

Editor : Thamrin
Layout : Nurul Hikmah
Desain Sampul : Ainun Jariyah

Ukuran : xi, 193 halaman, 21 × 29,7 cm

ISBN : 978-623-5774-21-3

Cetakan pertama, 2022

Hak cipta dilindungi undang-undang.

Dilarang keras memperbanyak karya tulis ini dalam bentuk dan dengan cara apapun tanpa izin tertulis dari penerbit.

bekerjasama dengan Fakultas Kehutanan, ULM

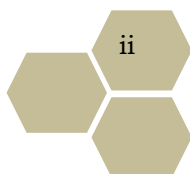
Penerbit:

CV Banyubening Cipta Sejahtera

Jl. Sapta Marga Blok E No. 38 RT 007 RW 003
Guntung Payung, Landasan Ulin, Banjarbaru 70721
E-mail: penerbit.bcs@gmail.com



No. Anggota : 006/KSL/2021



PRAKATA

Puji dan syukur kehadiran Allah SWT, karena atas segala limpahan karunia, rahmat dan hidayah-Nya Penulis dapat menyelesaikan penulisan buku ajar Kimia Kayu dan Bahan Hayati. Penyusunan buku ajar ini sebagai acuan dalam penyelenggaraan perkuliahan mata kuliah Kimia Kayu Dan Bahan Hayati pada Program Sarjana (S1) di Fakultas Kehutanan Universitas Lambung Mangkurat. Bahan ajar ini diambil dari referensi yang ada dan disesuaikan dengan silabus mata kuliah Kimia Kayu dan Bahan Hayati Fakultas Kehutanan Universitas Lambung Mangkurat. Walaupun isi buku ajar ini disusun dengan menggunakan banyak pustaka yang dirangkum menjadi satu, tetapi mahasiswa tetap dianjurkan untuk membaca materi yang asli.

Buku ajar ini disusun dalam 8 (delapan) bab, menyajikan pendahuluan, komponen-komponen kimia kayu, fraksi polisakarida dinding sel, lignin, hemiselulosa, komponen organik (ekstraktif) dan an organik kayu bahan hayati dan analisa bahan hayati. Setelah mahasiswa mempelajari materi Kimia Kayu Dan Bahan Hayati, mahasiswa akan dapat menjelaskan komponen kimia penyusun kayu dan bahan hayati serta kaitannya dengan karakteristik, pengolahan dan penggunaan kayu maupun bahan hayati dan mampu melaksanakan analisa kima kayu dan bahan haati dengan benar. Kemampuan ini diharapkan menjadi bekal mahasiswa setelah lulus dari Fakultas Kehutanan Universitas Lambung Mangkurat.

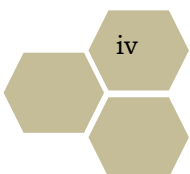
Tim penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah mendorong dan memberikan motivasi untuk penyusunan buku ajar ini, khususnya Dekan Fakultas Kehutanan Universitas Lambung Mangkurat beserta unsur-unsur pimpinan lainnya dan semua pihak yang telah memberikan kepercayaan dan motivasi kepada kami sehingga tim penulis terdorong untuk menyusun buku ajar ini.

Buku ini masih memiliki banyak kekurangan, sehingga dengan segala kerendahan hati penulis mengharapkan masukan membangun untuk perbaikan penulisan buku ajar Kimia Kayu dan Bahan Hayati kedepannya. Akhir kata penulis berharap semoga buku ajar ini dapat memberikan manfaat dalam

menunjang proses pembelajaran di Fakultas Kehutanan Universitas Lambung Mangkurat bagi mahasiswa, dosen pengampu mata kuliah Kimia Kayu dan Bahan Hayati serta semua pihak yang memerlukan.

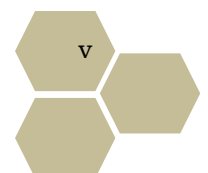
Banjarbaru, November 2021

Penulis

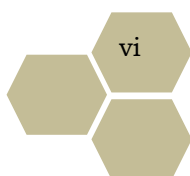


DAFTAR ISI

PRAKATA	iii
DAFTAR ISI	v
DAFTAR TABEL	vii
DAFTAR GAMBAR	viii
BAB I	
PENDAHULUAN	1
A. Gambaran Umum Komponen Kayu	1
B. Kimia Organik	4
BAB II	
KOMPONEN-KOMPONEN KIMIA PENYUSUN KAYU	15
A. Unsur-Unsur Kimia Penyusun Kayu	15
B. Komponen-Komponen atau Senyawa-Senyawa Organik Penyusun Kayu	16
C. Komponen Primer Kayu.....	18
D. Karbohidrat dalam Kayu	19
BAB III	
FRAKSI POLISAKARIDA DINDING SEL (SELULOSA)	25
A. Selulosa.....	25
B. Sumber-Sumber Selulosa	26
C. Tipe-Tipe Selulosa	27
D. Sifat-Sifat Kimia Selulosa.....	32
E. Degradasi Selulosa	36
F. Cara Menentukan Tingkat Degradasi Selulosa	41
G. Struktur Fisik Selulosa.....	43
H. Derivat/Turunan Selulosa.....	58
BAB IV	
LIGNIN	83
A. Terdapatnya Lignin dalam Kayu.....	83
B. Lignifikasi dan Delignifikasi	85
C. Metode Isolasi Lignin	86



D. Metode Penentuan Lignin Secara Kuantitatif	88
E. Reaksi/Uji Warna	88
F. Biosintesa Lignin	89
G. Pembentukan Makromolekul Lignin	92
H. Model Struktur Lignin	95
I. Sifat Fisika Lignin	95
J. Sifat Kimia Lignin	95
K. Kegunaan Lignin Teknis	98
 BAB V	
HEMISELULOSA (POLIOSA)	109
A. Hemiselulosa Kayu Daun Lebar/Kayu Keras	111
B. Hemiselulosa Kayu Lunak (Daun Jarum)	113
C. Manfaat Hemiselulosa (Poliosa)	115
 BAB VI	
KOMPONEN ORGANIK (EKSTRAKTIF) DAN ANORGANIK KAYU..	119
A. Ekstraktif	119
B. Komponen Anorganik Kayu (Abu)	140
 BAB VII	
BAHAN HAYATI	145
A. Pengenalan Secara Singkat	145
B. Ruang Lingkup Kimia bahan hayati	146
C. Manfaat Bahan Hayati	151
D. Pengembangan Bahan Hayati	152
 BAB VIII	
ANALISIS BAHAN HAYATI	163
A. Pemilihan dan Penyiapan Bahan Hayati	163
B. Eksraksi Bahan Hayati	167
 DAFTAR PUSTAKA	



DAFTAR TABEL

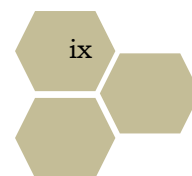
Tabel 1.1. Deret Homolog Senyawa Alkana.....	5
Tabel 1.2. Deret Homolog Beberapa Senyawa Penting pada Alkena atau Olefin .	6
Tabel 1.3. Deret Homolog Beberapa Senyawa Penting pada Alkuna atau Asetilena.....	7
Tabel 2.1. Monosakarida Penyusun polisakarida.....	21
Tabel 3.1. Berbagai Macam Selulosa Nitrat	62
Tabel 3.2. Berbagai Macam Selulosa Asetat	67
Tabel 3.3. Selulosa Eter diperoleh dengan Proses yang Menggunakan Alkali....	70
Tabel 3.4. Eter-Eter Selulosa Yang Diperoleh Dengan Proses Tanpa Menggunakan Alkali	71
Tabel 3.5. Kelarutan Eter-Eter Selulosa Yang Tergantung Pada Substituen Dan Derajat Substitusi (Menurut Balsler Dan Isennghausen 1975)	72
Tabel 3.6. Sifat-sifat Dan Variasi-Variasi Sifat Yang Dimiliki Oleh Eter-Eter Selulosa Yang Larut Dalam Air (Balsler, Szablikowski 1981).....	77
Tabel 4.1. Jumlah Komponen Lignin dalam Tanaman (%).....	92
Tabel 4.2. Penggunaan alkil lignin, lignin sulfonat, dan lignin dimodifikasi	101

DAFTAR GAMBAR

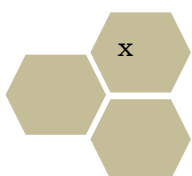
Gambar 1.1.	Skema Reaksi Pembentukan Senyawa Etilena Glikol.....	8
Gambar 1.2.	Skema Reaksi Pembentukan Asetaldehida.....	9
Gambar 1.3.	Skema Rumus Struktur Aseton.....	9
Gambar 1.4.	Skema Reaksi Pembentukan Keton.....	9
Gambar 1.5.	Skema Reaksi Pembentukan Asam Asetat.....	10
Gambar 1.6.	Rumus Struktur Beberapa Asam Alifatik yang memiliki dua atau lebih Gugus COOH.....	10
Gambar 1.7.	Rumus Struktur Asam Maleat.....	11
Gambar 1.8	Skema Reaksi Pembentukan Ester.....	11
Gambar 1.9.	Rumus Struktur Benzena.....	12
Gambar 1.10.	Rumus Bangun Senyawa Turunan Halogen dari Benzena.....	12
Gambar 1.11.	Skema Reaksi Pembentukan Nitro Benzena.....	12
Gambar 1.12.	Rumus Bangun Beberapa Senyawa Aromatik Nitro.....	13
Gambar 1.13.	Rumus Bangun Beberapa Senyawa Aromatik Asam Sulfat.....	13
Gambar 1.14.	Rumus Struktur Fenol.....	13
Gambar 1.15.	Rumus Struktur Beberapa Monomer Fenol.....	13
Gambar 1.16.	Skema Umum Komponen Kimia Kayu.....	18
Gambar 1.17.	Proses Fotosintesa.....	19
Gambar 2.1.	Macam-Macam Struktur Kimia Monosakarida (atom H tidak dicantumkan).....	22
Gambar 3.1.	Struktur Molekul Selulosa. Perhatikan penomoran atom C dan ikatan-ikatan yang ada.....	33
Gambar 3.2.	Pasangan Selobiosa yang Membentuk Molekul Selulosa.....	33
Gambar 3.3.	Bermacam-Macam Cara Melukiskan Struktur Molekul Selulosa.....	35
Gambar 3.4.	Degradasi Selulosa oleh Hidrolisis.....	37
Gambar 3.5.	Proses Dehidrasi Selulosa oleh Panas.....	40
Gambar 3.6.	Variasi selulosa kristalin dan selulosa amorf.....	45
Gambar 3.7.	Diagram sinar-x dari kapas yang menunjukkan dari kapas yang menunjukkan letak lingkaran-lingkaran difraksi 101. 101 dan 102.....	48
Gambar 3.8.	Struktur Submikroskopik Dinding Sel.....	49



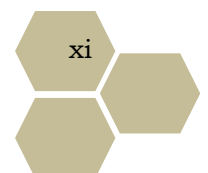
Gambar 3.9.	Ikatan Lateral antara Unit-Unit Glukosa dalam Selulosa.....	50
Gambar 3.10.	Penampang melintang kayu akhir tamarack (<i>Larix lericina</i>) yang menunjukkan lapisan-lapisan dinding sekunder (S1, S2, S3) dan dinding primer (pr/p), dan lamela tengah sejati (M) yang pada sudut-sudut selnya sangat tebal	52
Gambar 3.11.	Peristiwa ballooning pada serat selulosa.....	54
Gambar 3.12.	Struktur Mikrofibril.....	57
Gambar 3.13.	Pelapisa Dinding sel Dewasa	57
Gambar 3.14.	Diagrammatic view of the cell wall of a typical coniferus tracheid from Ward et al. (1964). P- Primary wall, M- Middle lamella, S1- Outer layer of the secondary wall, S3- Inner layer of the secondary wall, W - Warty membrane which lines the cell lumen or.....	58
Gambar 3.15.	Gambaran Skematis Pereaksi dan Produk-Produk Turunan Selulosa.....	59
Gambar 3.16.	Model Struktur Molekul Alkali Selulosa	60
Gambar 3.17.	Mekanisme Reaksi Esterifikasi Selulosa.....	61
Gambar 3.18.	Diagram Alir yang Disederhanakan dari Produksi Selulosa Nitrat Teknis	62
Gambar 3.19.	Diagram Alir yang Disederhanakan dari Produksi Selulosa Nitrat Teknis	63
Gambar 3.20.	Reaksi-Reaksi Primer Dan Sekunder Pembentukan Selulosa Xantat	64
Gambar 3.21.	Diagram Alir Yang Disederhanakan Dari Proses Viskosa.....	65
Gambar 3.22.	Berbagai Mekanisme Reaksi Pembentukan Selulosa Asetat Dengan Adanya Asam Sulfat.....	67
Gambar 3.23.	Diagram Alir Yang Disederhanakan Proses Selulosa Asetat.....	68
Gambar 3.24.	Ester-Ester Selulosa Dengan Berbagai Asam Organik	69
Gambar 3.25.	Mekanisme Reaksi Esterifikas Dan Eterifikasi Selulosa	70
Gambar 3.26.	Struktur CMC.....	73
Gambar 3.27.	Bagan Alir Yang Disederhanakan Dari Produksi Teknis Na-Karboksimetil selulosa	74

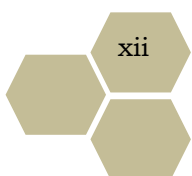


Gambar 3.28. Reaksi-reaksi Trimetilsilasi Selulosa Dan Regenerasi Trimetilsililselulosa.....	78
Gambar 4.1. Serbuk Kayu direaksikan dengan Phloroglucinol, kemudian dengan HCl (Reaksi Wiesner)	88
Gambar 4.2. Komponen dasar pembentuk lignin	90
Gambar 4.3. Pembentukan Lignin dalam daerah kambium diamati dengan indican.....	90
Gambar 4.4. Jalur Metabolik dari Glukosa menjadi Senyawa Induk Fenilpropana Lignin.....	91
Gambar 4.5. Pembentukan Radikal α	92
Gambar 4.6. Pembentukan Radikal β , γ dan δ yang Merupakan Isomer Radikal α	93
Gambar 4.7. Contoh Pembentukan lignin dari Radikal β + Radikal α	93
Gambar 4.8. Contoh Pembentukan lignin dari Radikal β + Radikal β	94
Gambar 4.9. Contoh Pembentukan Lignin dari Radikal β + Radikal γ	94
Gambar 4.10. Ikatan Koniferil Alkohol yang Lain	94
Gambar 4.11. Bagan Struktur Lignin Spruce (Menurut Adler, 1977).....	95
Gambar 4.12. Gugus Phenolik.....	96
Gambar 4.13. Gugus Phenolik OH Pada Ikatan Samping Aromatik.....	97
Gambar 4.14. Gugus OH ikatan samping khususnya pada rantai α	97
Gambar 4.15. Ikatan ether pada ikatan samping khususnya $C\alpha$	98
Gambar 4.16. Gugusan Methoksil	98
Gambar 4.17. Produk-Produk Kimia yang Berasal dari Lignin Teknis	99
Gambar 4.18. Vanilin	103
Gambar 4.19. DMS (Dimetil Sulfida) dan DMSO (Dimetil Sulfoksida).....	104
Gambar 4.20. Rumus Bangun Fenol-Fenol yang terbuat dari Lignin	105
Gambar 5.1. Komponen gula pembentuk hemiselulosa	110
Gambar 5.2. Sebagian Struktur Kimia O-Asetil-4-O-Metilglukoronoxilan dari Kayu Keras.....	112
Gambar 5.3. Rumus Bangun Glukomannan dari Kayu Daun Lebar	112
Gambar 5.4. Sebagian Struktur Kimia Arabinosa -4-O-Metilglukoronoxilan dari Kayu Lunak.....	113



Gambar 5.5. Sebagian Struktur Kimia 0-Asetil-Galakto-Glukomanan Kayu Lunak.....	114
Gambar 5.6. Produk-produk kimia yang dapat diturunkan dari hemiselulosa..	115
Gambar 6.1. Senyawa Fenolik (Pinoresinol, Konidendrin, Pinosilvin).....	141
Gambar 6.2. Senyawa Fenolik (Krisin, Taksifolin, Asam Plikatat).....	141
Gambar 7.1. Akar kuning dan Zat Ekstraksinya	147





PENDAHULUAN

I

A. Gambaran Umum Komponen Kayu

Komponen kimia kayu di dalam kayu mempunyai arti yang penting, karena menentukan kegunaan sesuatu jenis kayu. Juga dengan mengetahuinya, kita dapat membedakan jenis-jenis kayu. Susunan kimia kayu digunakan sebagai pengenalan ketahanan kayu terhadap serangan makhluk perusak kayu. Selain itu dapat pula menentukan pengerjaan dan pengolahan kayu, sehingga didapat hasil yang maksimal. Komponen kimia kayu sangat bervariasi, hal ini dipengaruhi oleh faktor tempat tumbuh, iklim dan letaknya di dalam batang atau cabang

Kayu pada umumnya tersusun dari sebagian kecil jumlah Hidrogen (50%), Karbon (6%), dan Oksigen (44%), serta sebagian kecil Nitrogen dan sedikit unsur lain, unsur logam dalam bentuk ion. Oleh karena itu, hanya sedikit perbedaan antara jenis kayu dalam hal komponen dasarnya.

Komponen kimia penyusun kayu yang terpenting adalah selulosa, hemiselulosa, karbohidrat lain, lignin, ekstraktif, dan abu. Distribusi komponen kimia tersebut dalam dinding sel kayu tidak merata. Kadar selulosa dan hemiselulosa banyak terdapat dalam dinding sekunder. Sedangkan lignin banyak terdapat dalam dinding primer dan lamella tengah. Zat ekstraktif terdapat di luar dinding sel kayu. Komponen penyusun dinding sel adalah komponen kimia yang menyatu dalam dinding sel. Tersusun atas banyak komponen yang tergabung dalam karbohidrat dan lignin. Karbohidrat yang telah terbebas dari lignin dan ekstraktif disebut holoselulosa. Holoselulosa sebagian besar tersusun atas selulosa dan hemiselulosa. Selulosa merupakan komponen terbesar dan paling bermanfaat dari kayu. Jumlah zat selulosa mayoritas 40%, hemiselulosa sekitar 23% dan lignin kurang dari 34%.

Selulosa adalah polisakarida linier yang dibentuk dari unit anhidro glukosa, yang berhubungan satu sama lain dengan 1-4- β ikatan glukosidik dan mempunyai struktur yang rapi. Selulosa merupakan komponen utama penyusun dinding sel tanaman dan hampir tidak pernah ditemui dalam keadaan murni di alam melainkan berkaitan dengan lignin dan hemiselulosa membentuk

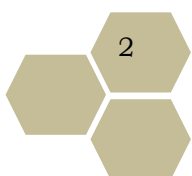
lignoselulosa. Selulosa terdiri atas 15-14.000 unit molekul glukosa Rantai panjang selulosa terhubung secara bersama melalui ikatan hidrogen dan gaya van der Waals. Panjang molekul selulosa ditentukan oleh jumlah unit glukosa di dalam polimer, disebut dengan derajat polimerisasi. Derajat polimerasi (DP) selulosa tergantung pada jenis tanaman dan umumnya dalam kisaran 2.000-27.000 unit glukosa. Struktur dasar atau materi kerangka dari semua dinding sel kayu adalah selulosa yang merupakan 40-50% dari berat kering kayu, Untuk mengisi struktur selulosa, ada bahan lain yaitu hemiselulosa yang tersusun dari kombinasi gula berkarbon 5 dan 6 yang susunannya berbeda dengan selulosa. Selulosa sebagai zat kerangka memberikan kekuatan yang tinggi terhadap struktur kayu yang komplek.

Hemiselulosa mirip dengan selulosa yang merupakan polimer gula. Namun, berbeda dengan selulosa yang hanya tersusun dari glukosa, hemiselulosa tersusun dari bermacam-macam jenis gula. Monomer gula penyusun hemiselulosa terdiri dari monomer gula berkarbon 5 (C-5) dan 6 (C-6), misalnya: xylosa, mannose, glukosa, galaktosa, arabinosa, dan sejumlah kecil ramnosa, asam glukoroat, asam metal glukoronat, dan asam galaturonat. Xylosa adalah salah satu gula C-5 dan merupakan gula terbanyak kedua di biosfer setelah glukosa. Kandungan hemiselulosa di dalam biomassa lignoselulosa berkisar antara 11 % hingga 37 % (berat kering biomassa).

Karbohidrat lain yang terdiri atas tepung dan pektin (zat warna). Tepung atau amilosa terdiri dari α -D- glukosa dan pektin yang dibentuk dari elemen pentosa dengan asam uronik.

Lignin merupakan suatu makromolekul kompleks, suatu polimer aromatik alami yang bercabang-cabang dan mempunyai struktur tiga dimensi yang terbuat dari fenil propanoid yang saling terhubung dengan ikatan yang bervariasi. Lignin membentuk matriks yang mengelilingi selulosa dan hemiselulosa, penyedia kekuatan pohon dan pelindung dari biodegradasi. Lignin sangat resisten terhadap degradasi, baik secara biologi, enzimatik, maupun kimia.

Zat ekstraktif terdiri dari berbagai jenis komponen senyawa organik seperti minyak yang mudah menguap, terpen, asam lemak dan esternya, lilin, alkohol polihidrik, mono dan polisakarida, alkaloid, dan komponen aromatik (asam, aldehid, alkohol, dimer fenilpropana, stilbene, flavanoid, tannin dan quinon). Zat



ekstraktif adalah komponen diluar dinding sel kayu yang dapat dipisahkan dari dinding sel yang tidak larut menggunakan pelarut air atau organik. Kayu teras secara khas mengandung zat ekstraktif jauh lebih banyak dari pada kayu gubal. Zat ekstraktif mudah larut dalam pelarut seperti: eter, alcohol, bensin dan air. Kandungan zat ekstraktif dalam kayu biasanya kurang dari 10%. Kandungan dan komposisi zat ekstraktif berubah-ubah diantara spesies kayu, dan bahkan terdapat juga variasi dalam satu spesies yang sama tergantung pada tapak geografi dan musim. Sejumlah kayu mengandung senyawa-senyawa yang dapat diekstraksi yang bersifat racun atau mencegah bakteri, jamur dan rayap. Selain itu zat ekstraktif juga dapat memberikan warna dan bau pada kayu.

Abu terdiri atas komponen anorganik dan terdapat dalam jumlah kecil. Abu ini berasal terutama dari berbagai garam yang diendapkan dalam dinding sel dan lumen. Komponen abu utama dalam kayu adalah Ca (hingga 50%), K dan Mg, yang diikuti oleh Mn, Na, P dan Cl. Selain itu juga masih terdapat unsur-unsur lain yang disebut sebagai unsur runtu dengan konsentrasi di dalam kayu tidak lebih dari 50 ppm. Mineral tidak hanya terikat dalam dinding sel tetapi juga diendapkan dalam rongga sel parenkim dan dalam serat libriform. Endapan mineral kebanyakan terdiri atas kalsium karbonat, kalsium oksalat dan silikat yang mempunyai bentuk yang berbeda-beda. Kristal yang muncul dalam kayu setelah terserang oleh jamur atau bakteri disebabkan oleh hasil metabolik mikroorganisme tersebut. Kadar abu jarang melebihi 1% dari berat kayu kering

Dari perspektif kimia, bahan alami tersebut dibangun dari berbagai polimer organik, yakni molekul yang terbuat dari ribuan sub unit atau monomer. Struktur dasar atau materi kerangka dari semua dinding sel kayu adalah selulosa yang merupakan 40-50% dari berat kering kayu, yaitu molekul gula linear berantai panjang, termasuk dalam keluarga polisakarida (karbohidrat) yang tersusun dari monomer glukosa (yang termasuk dalam heksosa atau gula berkarbon 6). Untuk mengisi struktur selulosa, ada bahan lain yaitu hemiselulosa yang tersusun dari kombinasi gula berkarbon 5 dan 6 yang susunannya berbeda dengan selulosa.

Lignin merupakan bahan utama penyusun kayu lainnya yang mengisi dinding sel kayu, yaitu molekul polifenol yang strukturnya 3 dimensi dan bercabang banyak, strukturnya kompleks.

Di samping komponen utama terdapat bahan tambahan terdiri dari bahan organik (ekstraktif dan bahan anorganik yang dibentuk oleh jaringan sel yang sudah dewasa walaupun jumlahnya sedikit, namun dapat memberikan pengaruh yang besar pada sifat dan kualitas kayu.

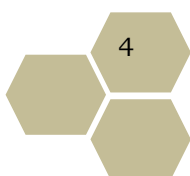
Bahan hayati/bahan alam didefinisikan sebagai komponen atau substansi kimia yang merupakan metabolit sekunder (*secondary metabolites*) yang dapat berupa komponen tunggal/murni hasil isolasi maupun yang masih berupa campuran komponen dalam bentuk ekstrak, sediaan kering dari bagian tertentu atau keseluruhan dari suatu organisme baik tumbuhan mikroba, ataupun hewan yang dieksplorasi dan dimanfaatkan karena efek farmakologis (*pharmacological effect*), efek terapi (*therapeutic effect*), antioksidan (*antioxidative effect*), antibakteri (*antibacterial*), atau kemampuannya sebagai bahan pewarna (*coloring agent*), penyedap (*flavoring agent*), pengharum (*perfuming agent*), pengikat (*fixative agent*), serta karena aktivitas biologis (*biological activity*) lainnya seperti kemampuan sebagai pestisida alami (*natural pesticide*).

B. Kimia Organik

Dasar untuk mempelajari kimia kayu adalah kimia organik. Untuk mengingatkan kembali mengenai kimia organik, maka disini akan diberi sedikit pembahasan mengenai kimia organik. Elemen-elemen yang terpenting di dalam kimia organik adalah karbon, hidrogen, oksigen, nitrogen, sulfur, halogen. Material organik terdiri dari kayu, tumbuh-tumbuhan, minyak dan arang. Bentuk senyawa organik terbagi menjadi dua, yaitu senyawa alifatik dan senyawa aromatik.

1. Senyawa Alifatik

Senyawa alifatik merupakan senyawa karbon yang memiliki ikatan terbuka. Ikatan karbon itu sendiri terbagi menjadi ikatan jenuh dan ikatan tidak jenuh. Senyawa alifatik jenuh merupakan senyawa karbon rantai terbuka yang memiliki ikatan tunggal, sementara senyawa alifatik tidak jenuh adalah senyawa karbon rantai terbuka yang memiliki ikatan rangkap. Senyawa alifatik terdiri dari alkana, alkena dan alkuna.



a. Alkana atau Parafin

Rumus umum alkana adalah C_nH_{2n+2} . Penamaan senyawa alkane berdasarkan jumlah atom C dan memiliki akhiran –ana, seperti yang terlihat pada Tabel 1. Gugus alkil terbentuk melalui pengurangan satu atom hidrogen pada senyawa alkana. Gugus alkil memiliki rumus umum C_nH_{2n+1} . Penamaan gugus alkil sama dengan alkana, hanya merubah akhiran –ana menjadi –il.

Contoh:

metana (CH_4) \longrightarrow metil (CH_3)

Etana (C_2H_6) \longrightarrow etil (C_2H_5), dan seterusnya.

Tabel 1.1. Deret Homolog Senyawa Alkana

Rumus Elektron	Rumus Struktur	Rumus Molekul	Nama
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} : \text{C} : \text{H} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH_4	Metana
$\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \text{H} \ \text{H} \end{array}$	$CH_3 - CH_3$	C_2H_6	Etana
$\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \end{array}$	$CH_3 - CH_2 - CH_3$	C_3H_8	Propana
$\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \end{array}$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	C_4H_{10}	Butana
$\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \end{array}$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	C_5H_{12}	Pentana
$\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \end{array}$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	C_6H_{14}	Heksana
$\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \end{array}$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	C_7H_{16}	Heptana
$\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \end{array}$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	C_8H_{18}	Oktana
$\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \\ : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \end{array}$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	C_9H_{20}	Nonana

$ \begin{array}{cccccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ \text{C} & \text{:C} & \text{:C} & \text{:C} & \text{:C} & \text{:C} & \text{:C} & \text{:C} \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}$ $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Dekana
	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \dots - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Alkana

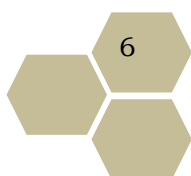
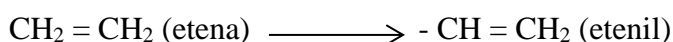
b. Olefin atau Alkena

Alkena membentuk deret homolog dengan rumus total C_nH_{2n} . Pada golongan ini ikatan kimia antara 2 atom karbon terdapat ikatan rangkap, yaitu dua pasang elektron mengikat dua atom karbon. Namun, alkena merupakan senyawa yang tidak larut karena hanya memiliki satu ikatan rangkap. Penamaan suku-suku alkena sama dengan penamaan pada suku-sukualkana, hanya dengan merubah akhiran -ana pada suku alkana menjadi akhiran -ena untuk suku alkena. Beberapa unsur penting untuk alkena dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 1.2. Deret Homolog Beberapa Senyawa Penting pada Alkena atau Olefin

Rumus Elektron	Rumus Struktur	Rumus Molekul	Nama
$ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ \text{C} & \text{:C} \\ \text{H} & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	C_2H_4	Etena Atau etilen
$ \begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ \text{C} & \text{:C} & \text{C} \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$	C_3H_6	Propena Atau Propilen
$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ \text{C} & \text{:C} & \text{C} & \text{C} \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	C_4H_8	Butena Atau Butilen
$ \begin{array}{ccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ \text{C} & \text{:C} & \text{:C} & \text{:C} & \text{:C} \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ CH_3	C_5H_{10}	Pentena Atau Pentilen
	$\text{CH}_3 = \text{CH}_2 - \dots - \text{CH}_2 -$ CH_3	C_nH_{2n}	Alkena

Seperti halnya dengan gugus alkil, maka gugus alkenil (rumus umum $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$) pun terbentuk melalui pemindahan satu atom hidrogen dari alkena, contohnya:



$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ (propen) \longrightarrow $\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ (propenil);
dan seterusnya.

Penamaan suku alkena juga berdasarkan pada posisi ikatan rangkap yaitu dengan menambahkan nomor atom C yang memiliki ikatan rangkap.

Contoh: $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ (2 butena)

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ (1 butena)

c. Alkuna atau Asetilena

Rumus umum alkuna adalah $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Alkuna dapat pula membentuk deret homolog dari senyawa alifatik yang memiliki ikatan rangkap tiga diantara dua atom karbon. Oleh karena itu, alkuna atau asetilena termasuk senyawa yang tidak larut. Deret-deretp terenting dari asetilena dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 1.3. Deret Homolog Beberapa Senyawa Penting pada Alkuna atau Asetilena

Rumus Elektron	Rumus Struktur	Rumus Molekul	Nama
$\text{H}:\text{C}:::\text{C}:\text{H}$	$\text{CH} \equiv \text{CH}$	C_2H_2	Etuna atau Asetilena
$\text{H}:\text{C}:::\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{C} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \text{H}$	$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	C_3H_4	Propuna atau Allilen
$\text{H}:\text{C}:::\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \text{H}$	$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	C_4H_6	Butuna atau Crotonilen
	$\text{CH} \equiv \text{CH}_2 - \dots - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	Alkuna

Gugus alkinil ($\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$) terbentuk dengan mengurangi satu atom hydrogen dari alkuna ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$).

Contoh: $\text{CH} \equiv \text{CH}$ (etuna) \longrightarrow $-\text{C} \equiv \text{CH}$ (etinil)

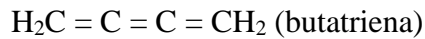
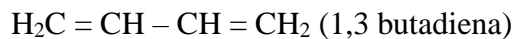
$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ (Propuna) \longrightarrow $-\text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ (Propinil)

$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (Butuna) \longrightarrow $-\text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (Butinil)

d. Senyawa yang Memiliki Ikatan Rangkap Dua lebih dari Satu

Senyawa hidrokarbon yang memiliki dua ikatan rangkap dua (ganda) termasuk ke dalam *alkadiena*, sementara yang memiliki tiga ikatan rangkap dua

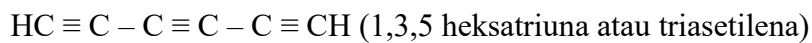
termasuk ke dalam *alkatriena*, dan seterusnya. $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$ (propadiena atau allene)



e. Senyawa yang Memiliki Ikatan Rangkap Tiga lebih dari Satu

Senyawa hidrokarbon yang memiliki dua buah ikatan rangkap tiga termasuk ke dalam *alkadiuna*, sementara yang memiliki tiga buah ikatan rangkap tiga termasuk ke dalam *alkatriuna*, dan seterusnya.

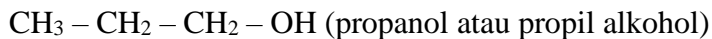
Contoh: $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$ (1,3 butatriuna atau diasetilena)



f. Alkohol monohidrik/bermartabat satu

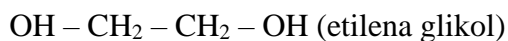
Senyawa organik yang memiliki satu gugus OH disebut sebagai alkohol *monohidrik*. Rumus umum alkohol bermartabat satu adalah $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ atau ROH. R merupakan $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ atau alkil.

Contoh: $\text{CH}_3 - \text{OH}$ (metanol atau metil alkohol)

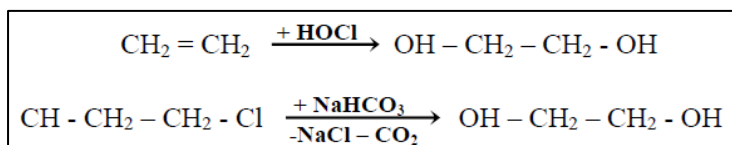


g. Alkohol dihidrik/bermartabat dua

Alkohol bermartabat dua memiliki dua gugus OH, dengan contoh sebagai berikut:

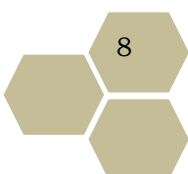


Etilena glikol merupakan senyawa yang sangat penting di dalam alkohol bermartabat dua dan dapat dibuat menurut persamaan pada Gambar 1.1.



Gambar 1.1. Skema Reaksi Pembentukan Senyawa Etilena Glikol

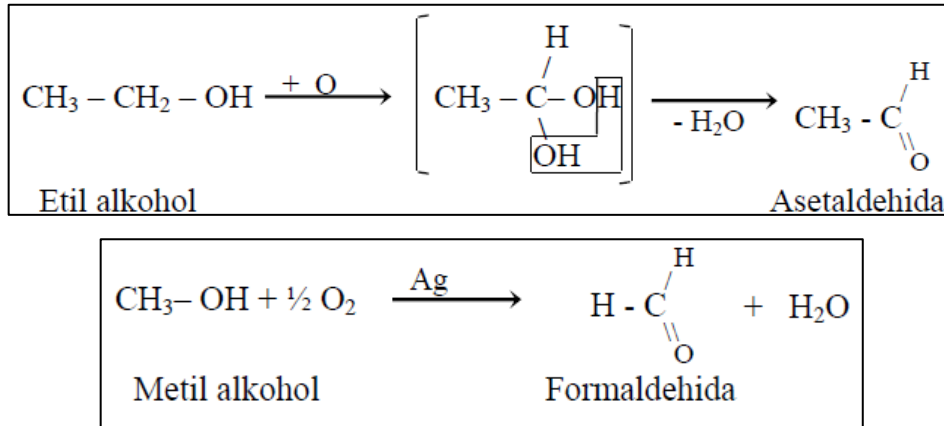
Senyawa-senyawa hidrokarbon yang memiliki tiga atau lebih gugus OH disebut sebagai trihidrik atau polihidrik alkohol.



h. Aldehida

Rumus umum aldehida adalah $R - \overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ yang terbentuk melalui oksidasi

alkohol (Gambar 1.2).

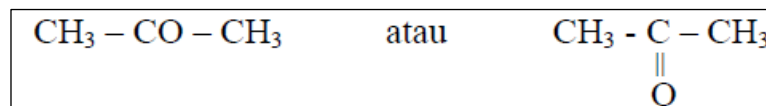


Gambar 1.2. Skema Reaksi Pembentukan Asetaldehida

i. Alifatik Keton

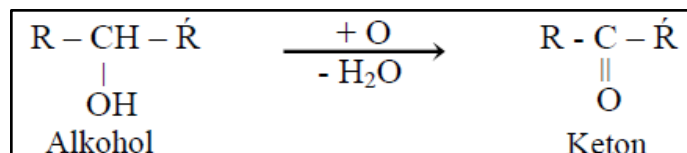
Keton terdiri dari gugusan karbonil $\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} -$ diantara dua alkil ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$).

Adapun rumus umum keton adalah: . Keton yang terpenting adalah aseton (Gambar 1.3).



Gambar 1.3. Skema Rumus Struktur Aseton

Keton dapat terbentuk melalui oksidasi dari alkohol sekunder, seperti yang terlihat pada Gambar 1.4.



Gambar 1.4. Skema Reaksi Pembentukan Keton

j. Asam Alifatik

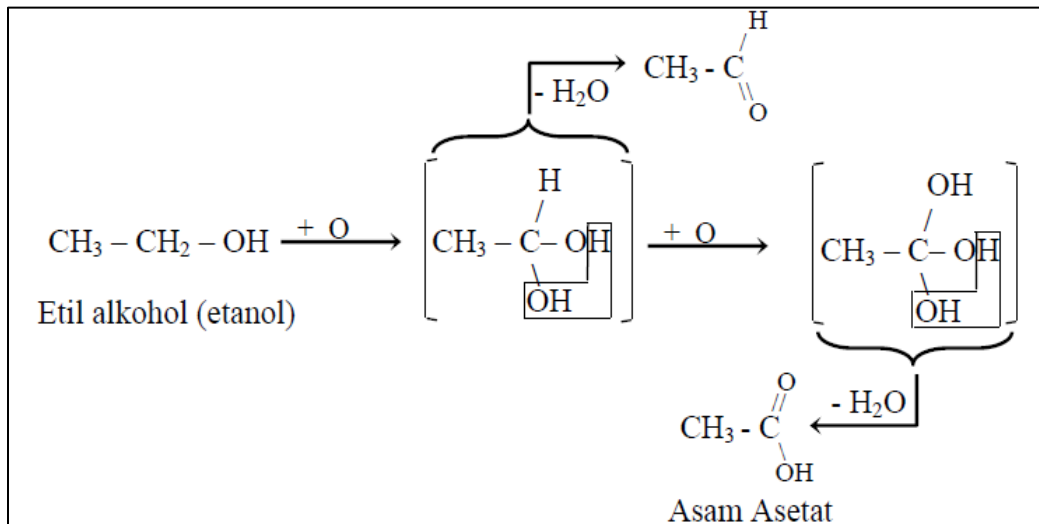
Asam alifatik merupakan turunan yang diperoleh melalui oksidasi alkohol dan mempunyai sekurang-kurangnya satu COOH. Asam karboksilat yang terpenting antara lain:

H – COOH (asam formiat)

CH₃ – COOH (asam asetat)

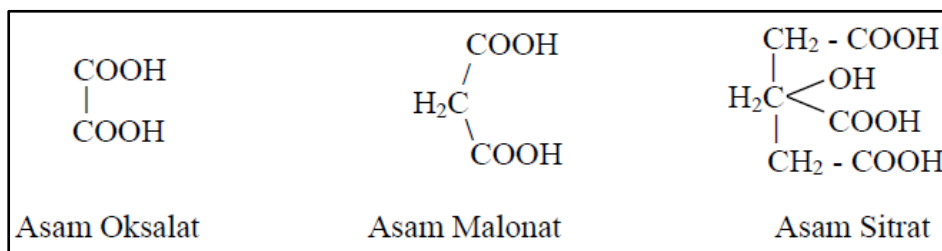
CH₃ – CH₂ – COOH (asam propionat)

CH₃ – CH₂ – CH₂ – COOH (asam butirrat)



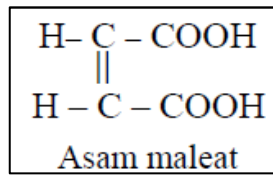
Gambar 1.5. Skema Reaksi Pembentukan Asam Asetat

Berikut ini adalah asam alifatik yang memiliki dua atau lebih gugus COOH (Gambar 1.6).



Gambar 1.6. Rumus Struktur Beberapa Asam Alifatik yang memiliki dua atau lebih Gugus COOH

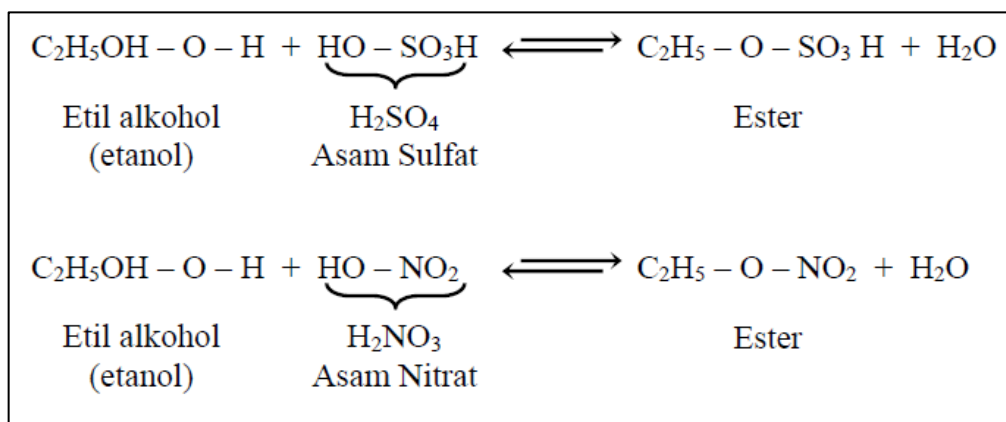
Senyawa asam alifatik yang tidak larut disebut sebagai asam tak larut, misalnya asam maleat (Gambar 1.7).



Gambar 1.7. Rumus Struktur Asam Maleat

k. Ester

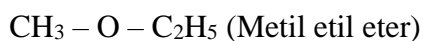
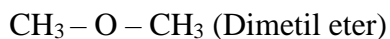
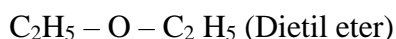
Ester merupakan hasil reaksi antara alkohol dan asam anorganik, seperti yang terlihat pada Gambar 1.8.



Gambar 1. 8 Skema Reaksi Pembentukan Ester

l. Eter

Eter memiliki rumus umum R-O-R'. Beberapa senyawa eter adalah sebagai berikut:

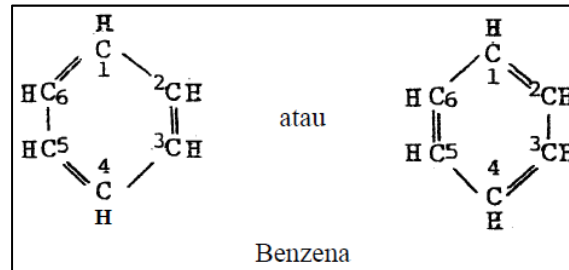


2. Senyawa Aromatik

Semua senyawa yang terdiri dari benzena, turunan benzena atau beberapa ikatan benzena merupakan senyawa aromatik.

a. Benzena

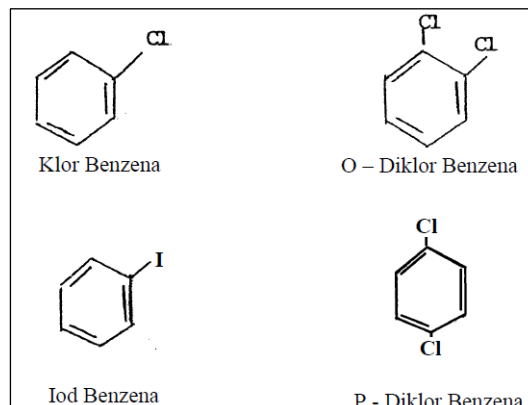
Benzena memiliki rumus molekul C_6H_6 dengan rumus struktur yang terlihat pada Gambar 1.9.



Gambar 1.9. Rumus Struktur Benzena

b. Turunan Halogen dari Benzena

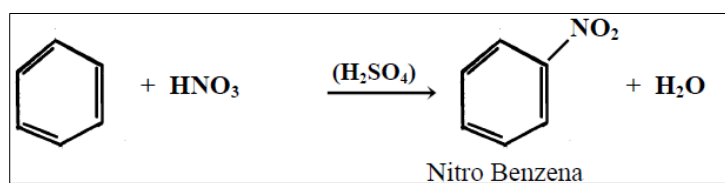
Contoh turunan halogen dari benzena antara lain senyawa klor benzena, O-diklor benzena, iod benzena dan P-diklor benzena. Rumus bangun senyawasenyawa tersebut terlihat pada Gambar 1.10.



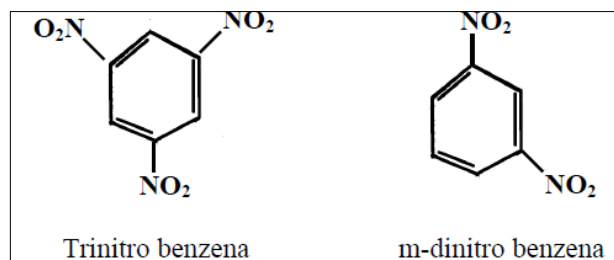
Gambar 1.10. Rumus Bangun Senyawa Turunan Halogen dari Benzena

c. Senyawa Aromatik Nitro

Reaksi antara benzena dengan asam nitrat membentuk nitro benzena (Gambar 1.11). Sementara beberapa senyawa aromatik nitro dapat dilihat pada Gambar 1.12.



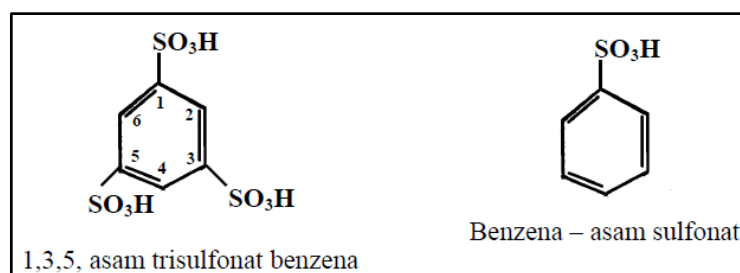
Gambar 1.11. Skema Reaksi Pembentukan Nitro Benzena



Gambar 1.12. Rumus Bangun Beberapa Senyawa Aromatik Nitro

d. Aromatik Asam Sulfat

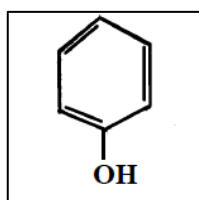
Contoh senyawa aromatik asam sulfat, antara lain: 1,3,5, asam trisulfonat benzena dan asam sulfonat benzena (Gambar 1.13).



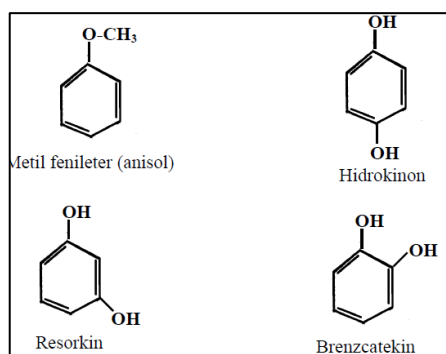
Gambar 1.13. Rumus Bangun Beberapa Senyawa Aromatik Asam Sulfat

e. Fenol

Fenol memiliki rumus struktur seperti tampak pada Gambar 1.14, sementara beberapa monomer fenol dapat dilihat pada Gambar 1.15.



Gambar 1.14. Rumus Struktur Fenol



Gambar 1.15. Rumus Struktur Beberapa Monomer Fenol

Gambar 15. Rumus Struktur Beberapa Monomer Fenol

Rangkuman

- ✓ Komponen kimia penyusun kayu adalah selulosa, hemiselulosa, lignin, ekstraktif, dan abu. Bahan hayati/bahan alam merupakan komponen atau substansi kimia yang merupakan metabolit sekunder (*secondary metabolites*).
- ✓ Senyawa organik terbagi menjadi dua, yaitu senyawa alifatik dan senyawa aromatik.

Pertanyaan

1. Jelaskan komponen kimia kayu!
2. Jelaskan apa yang dimaksud dengan bahan hayati!
3. Jelaskan dua contoh senyawa organik!

KOMPONEN-KOMPONEN KIMIA PENYUSUN KAYU



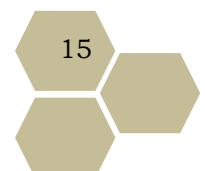
Komponen-komponen atau senyawa kimia yang menyusun kayu dipelajari dalam kimia kayu, meliputi struktur dan sifat-sifatnya, kegunaanya dan pengaruhnya pada penggunaan kayu. Senyawa-senyawa ini berupa senyawa organik, meskipun juga terdapat zat-zat anorganik di dalamnya berupa mineral-mineral. Senyawa-senyawa atau zat-zat ini dalam kayu sebagian terdapat sebagai penyusun dinding sel dan sebagian terdapat sebagai penyusun dinding sel atau rongga-rongga lain yang ada dalam kayu. Zat-zat ini dalam kayu tidak berdiri sendiri-sendiri dalam keadaan murni, melainkan terdapat secara terpadu sebagai penyusun dinding sel dan pengisi rongga sel. Untuk mempelajarinya, senyawa-senyawa tersebut harus dipisahkan satu sama lain atau masing-masing senyawa diisolasi dengan maksud untuk mendapatkan senyawa-senyawa yang murni. Namun hal ini sulit dicapai karena dengan cara-cara isolasi tersebut dapat terjadi :

1. Perubahan-perubahan kimia atas senyawa-senyawa tersebut sehingga senyawa yang terisolasi tidak lagi sesuai dengan zat aslinya dalam kayu.
2. Isolasi senyawa-senyawa tertentu tidak sempurna sehingga masih sedikit tercampur dengan senyawa-senyawa yang lain.

Standar isolasi dalam kimia kayu yang banyak diikuti dewasa ini adalah standar TAPPI (*Technical Association of the pulp and paper Industries*) karena kimia kayu memang erat hubungannya dengan teknologi pulp dan kertas. Tetapi disamping itu ada juga standar-standar yang dikeluarkan oleh laboratorium-laboratorium secara individual.

A. Unsur-Unsur Kimia Penyusun Kayu

Unsur-unsur kimia yang menyusun kayu tidak banyak berbeda untuk semua jenis kayu, yaitu : C, H, dan O, juga N dalam jumlah sedikit. Analisis kimia kayu daun dan kayu jarum menunjukkan presentase unsur C = 49-50%, H = 6%, O = 44-45%, dan N = 0,1-1%. Di samping itu terdapat unsur-unsur mineral dalam jumlah sedikit yaitu : Ca, K, dan Mg yang terdapat dalam abu kayu. Biasanya



kadar abu jarang lebih rendah dari 0,2% atau lebih tinggi 1% dari berat kayu kering tanur.

B. Komponen-Komponen atau Senyawa-Senyawa Organik Penyusun Kayu

Kayu dari segi kimia tidak merupakan zat tunggal melainkan suatu kelompok senyawa yang kompleks yang sifat-sifatnya belum seluruhnya diketahui. Komponen-komponen tersebut dapat dibagi atas 2 golongan besar (gambar 16).

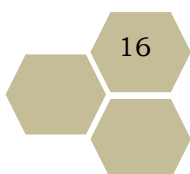
1. Komponen-komponen primer, yaitu: komponen-komponen yang menyusun dinding sel.

Komponen-komponen primer adalah senyawa-senyawa yang merupakan bagian integral dinding sel, artinya menyatu dalam dinding sel, oleh karena itu isolasi senyawa-senyawa ini selalu menyebabkan rusaknya struktur dinding sel/stuktur fisik kayu. Senyawa-senyawa ini terutama mempunyai sifat organik, tetapi ada juga mineral-mineralnya yang ditunjukkan oleh adanya abu jika kayu dibakar. Senyawa-senyawa tersebut terjadi oleh persenyawaan antara C, H, dan O, membentuk senyawa-senyawa yaitu : selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Selain itu juga dapat pectin dalam jumlah sedikit. Pemisahan (isolasi) dan penentuan banyaknya masing-masing komponen secara kuantatif dilakukan dengan pelarut-pelarut dan teknik-teknik khusus. Dalam hal ini jika cara analisisnya berbeda, hasilnya mungkin sedikit berbeda.

Selulosa, hemiselulosa, dan pektin adalah karbohidrat (polisakarida) dan secara bersama-sama disebut holoselulosa. Atas dasar kelarutannya dalam NaOH 17,5% Holoselulosa dapat dipisahkan atas alfa selulosa yang tidak larut, dan beta dan gamma-selulosa yang larut. Alfa selulosa dapat dipandang sinonim dengan selulosa (murni) yang kita sebut sehari-hari, sedang beta dan gamma selulosa merupakan bagian dari hemiselulosa.

Lignin adalah komponen dinding sel yang berbeda dari selulosa dan hemiselulosa, karena lignin bukan suatu karbohidrat, melainkan suatu senyawa aromatik. Struktur dan reaksi-reaksi lignin belum seluruhnya diketahui dan isolasinya juga masih merupakan persoalan.

2. Komponen-komponen sekunder (komponen diluar dinding sel)

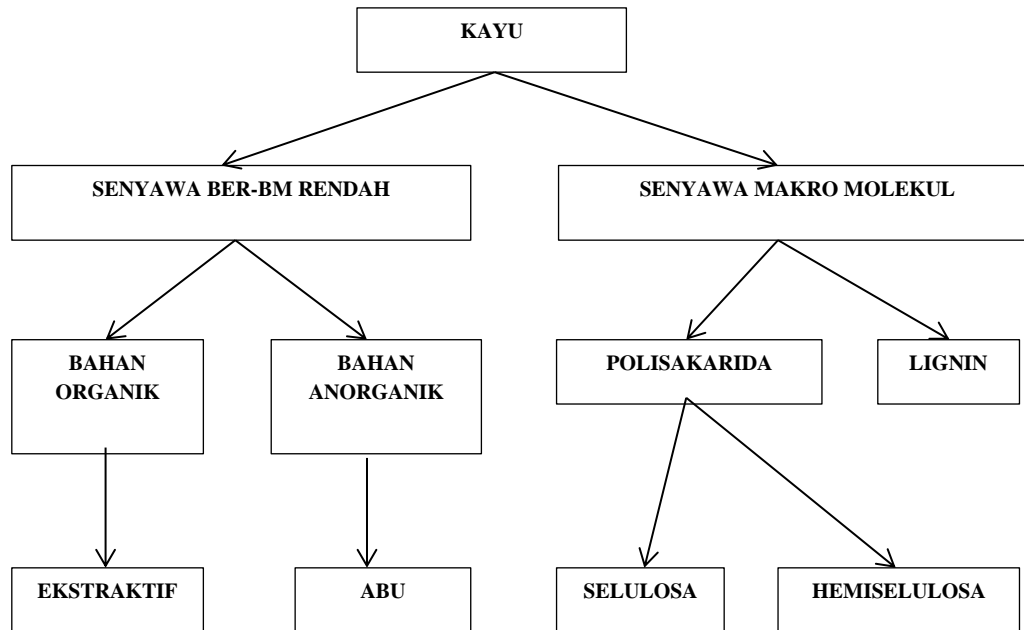


Komponen-komponen ini disebut juga ekstraktif dan atau zat-zat infiltrasi atau komponen luar (*extraneous components*) karena tidak merupakan bagian integral dinding sel tetapi diendapkan dalam rongga sel dan meresap dalam rongga-rongga mikro dalam dinding sel, oleh karena itu komponen-komponen ini mudah dipisahkan dari dinding sel dengan pelarut yang sesuai dengan tidak menimbulkan perubahan pada susunan kimia kayu maupun struktur fisik dinding sel.

Ekstraktif adalah senyawa-senyawa dengan susunan kimia yang berbeda-beda seperti misalnya damar, lemak, lilin, resin, gula minyak, pati, alkaloid, tannin, dan lain-lain. Istilah ekstraktif dipakai karena senyawa-senyawa tersebut dapat diekstraksi dari kayu dengan pelarut-pelarut netral seperti air (dingin/panas), alkohol, benzene, aseton, eter, dan lain-lain perlu pelarut organik.

Persentase ekstraktif berkisar antara 1 – 10% dari berat kayu kering tanur. Kadar ekstraktif kayu tropika biasanya tinggi dan dapat mencapai lebih dari 30%. Variasi kadar ekstraktif ini tidak hanya terdapat antar spesies tetapi juga dalam satu pohon, terutama antara kayu gubal dan kayu teras. Zat-zat anorganik tertentu seperti garam-garam kalium dan endapan-endapan silikat, tidak larut dalam pelarut-pelarut tersebut diatas, tetapi kerap kali dimasukkan dalam ekstraktif karena terdapat dalam rongga sel. Dalam konsep ini semua zat anorganik (mineral/abu) dipandang sebagai ekstraktif.

Demikianlah secara garis besar telah diuraikan tentang komponen-komponen kimia penyusun kayu. Dibawah ini diberikan ikhtisar mengenai komponen-komponen tersebut secara kualitatif, sesudah itu masing-masing komponen akan dibahas secara rinci.



Gambar 1.16. Skema Umum Komponen Kimia Kayu

1. Komponen Primer Kayu (Bagian Integrasi Dinding Sel)

- a. Fraksi karbohidrat (polisakarida) total disebut holoselulosa, antara 60n – 80%, terdiri atas :
 - 1) Selulosa : 40-50% (sama untuk kayu jarum dan kayu daun)
 - 2) Hemiselulosa : 15-18% dalam kayu jarum, dan 22-34% dalam kayu daun.
- b. Lignin : 25-35% dalam kayu jarum, dan 17-25% dalam kayu daun.

2. Komponen Sekunder Kayu (Komponen Luar Dinding Sel Terdapat dalam Rongga Sel) :

- a. Ekstraktif : 1 – 10%
- b. Abu : < 1%

C. Komponen Primer Kayu

Komponen primer kayu terdiri atas 2 golongan yaitu : karbohidrat dan lignin. Golongan yang termasuk karbohidrat adalah : selulosa, hemiselulosa, dan pektin. Secara keseluruhan ketiga zat ini disebut holoselulosa dan termasuk kelompok karbohidrat polisakarida (lihat bagian mengenai karbohidrat). Kadar holoselulosa kayu berkisar antara 60 – 80% dari berat kayu bebas ekstraktif, sisanya terdiri atas lignin. Jadi lignin adalah bagian non karbohidrat dari kayu bebas ekstraktif,

dengan suatu persamaan dapat dilukiskan : Kayu = holoselulosa (karbohidrat) + lignin + ekstraktif.

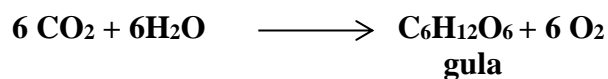
D. Karbohidrat dalam Kayu

Karbohidrat adalah senyawa-senyawa kimia yang terdiri atas C, H, dan O yang terdapat dalam tumbuhan termasuk kayu dan merupakan :

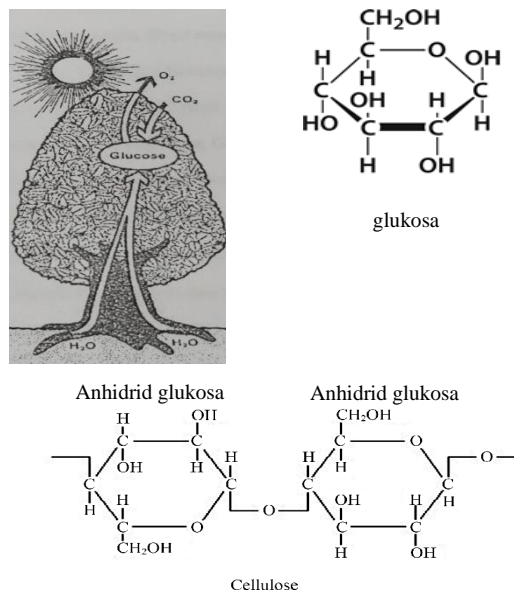
- 1) Kerangka dinding sel
- 2) Cadangan makanan dalam sel-sel tumbuhan dan arena itu merupakan sumber energi.

Pada mulanya karbohidrat merupakan suatu nama yang diberikan bagi gula dengan rumus $C_x(H_2O)_y$, tetapi sebenarnya karbohidrat tidak identic dengan gula, melainkan mencakup senyawa-senyawa yang lebih luas.

Karbohidrat juga merupakan senyawa polihidrofil karena mengandung banyak gugus hidroksil (-OH) yang lazim terdapat di alam, baik sebagai molekul mikro (yaitu: gula), maupun sebagai molekul mikro (yaitu : polisakarida). Gula terbentuk dalam tumbuhan sebagai hasil awal fotosintesis dari :



yang kemudian diubah menjadi bagian tanaman melalui pelbagai proses biosintesis menjadi polisakarida (Gambar 1.17.)



Gambar 1.17. Proses Fotosintesa

Berdasarkan keterangan di atas dapat disimpulkan bahwa karbohidrat mencakup senyawa-senyawa yang lebih luas dari pada gula dan dapat diklasifikasikan dalam 4 kelompok yaitu :

a. Monosakarida

Monosakarida adalah gula sederhana (molekul mikro) dengan rumus umum $(\text{CH}_2\text{O})_n$. Umumnya monosakarida mengandung 5 atau 6 atom C ($n= 5$ atau 6) yang masing-masing berturut-turut diberi nama pentose ($n = 5$) dan heksosa ($n = 6$). $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 =$ pentose : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 =$ heksosa.

Contoh Pentosa : Arabinosa dan Xilosa

Contoh Heksosa : Manosa, Galaktosa, Glukosa, Fruktosa

Monosakarida ini berupa Kristal tak berwarna, rasanya manis, larut dalam air. Zat-zat ini merupakan unit penyusun (monomer) dari polisakarida dinding sel yaitu selulosa dan hemiselulosa dengan proses polimerisasi. Kebanyakan monosakarida terdapat sebagai glikosida atau sebagai unit suatu polisakarida dan jarang ada dalam bentuk bebas dalam tumbuhan.

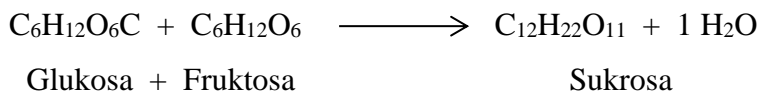
Glukosa adalah monosakarida yang paling banyak terdapat di alam, terdapat dalam buah, atau dapat dibuat dari selulosa/pati dengan hidrolisis dengan asam, atau dengan menggunakan enzim.

b. Disakarida

Disakarida merupakan persenyawaan anatar 2 unit monosakarida dengan rumus umum : $\{(\text{CH}_2\text{O})_n\}_2 - (\text{n} - 1) \text{H}_2\text{O}$.

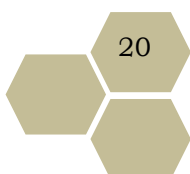
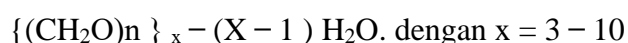
Senyawa ini mirip monosakarida, rasanya manis dan larut dalam air.

Contoh :



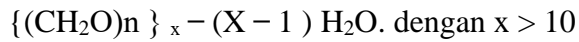
c. Oligosakarida

Oligosakarida adalah polimer monosakarida yang saling dihubungkan dengan ikatan glikosa dengan rumus umum :



d. Polisakarida

Polisakarida adalah polimer monosakarida yang saling dihubungkan dengan ikatan glikosa dengan rumus umum :



Polisakarida dapat berupa :

- 1) Polimer dari pentosa disebut pentosan
Contoh : Araban (polimer arabinose); Xilan (polimer silosa)
- 2) Polimer dari heksosa disebut heksosan
Contoh : Manan (polimer manosa); galaktan (polimer galaktosa); glukon (polimer glukosa); fruktan (polimer fruktosa)
- 3) Campuran antara pentosan dan heksosan sering disebut selulosa

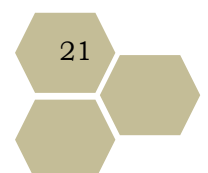
Tabel 2.1 Berikut dapat memberikan gambaran yang lebih jelas tentang polisakarida.

Tabel 2.1. Monosakarida Penyusun polisakarida

Golongan	Polisakarida	Monosakarida penyusun
1. Pentosan	-xilan -araban	- d-xilosa - d-arabinosa
2. Heksosan	-glukan (selulosa dan pati) -manan -galaktan -fruktan	-d-glukosa -d-manosa -d-galaktosa -d-fruktosa
3. Pentosan-Heksosan	-arabogalaktan -xiloglukan	- pentose dan - heksosa

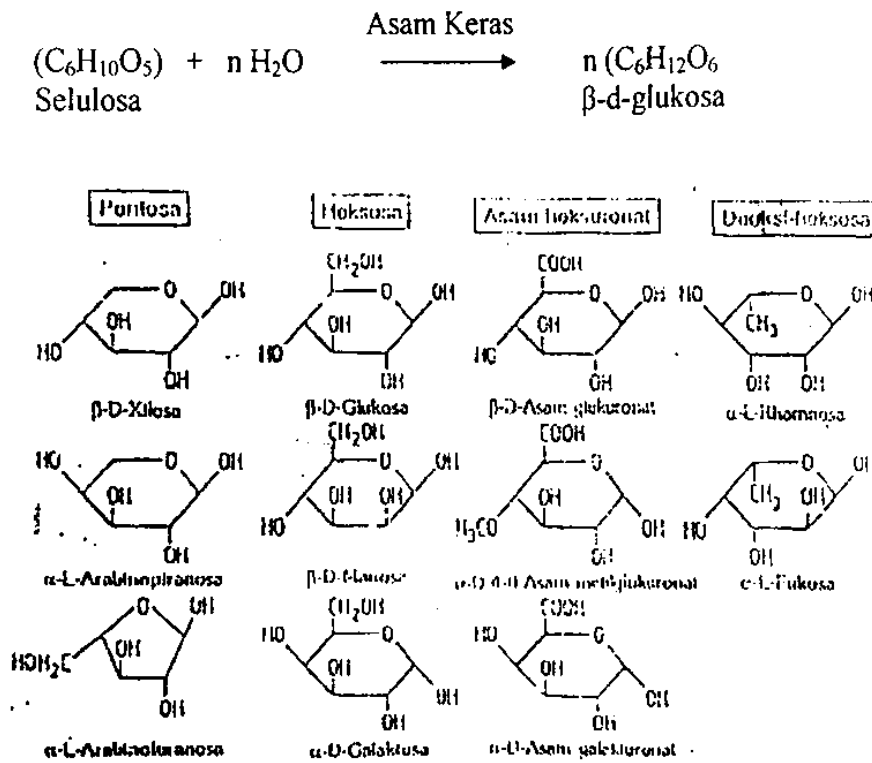
Polisakarida tersebut diatas dapat juga membentuk asam-asam (mempunyai gugus – COOH). Asam-asam tersebut disebut **asam uronat** atau **poliuronida**. Berlainan dengan mono- dan disakarida, polisakarida adalah karbohidrat yang tidak ada rasanya. Rumusnya sering ditulis secara sederhana sebagai $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)_n = \text{Heksosan}$ dan $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n = \text{pentosan}$ dengan **n** yang besar. Sebagai disebut di muka beberapa polisakarida tidak mudah larut dan merupakan kerangka dinding sel. Selulosa dan hemiselulosa termasuk golongan ini.

Lain polisakarida terdapat sebagai cadangan makanan dalam tumbuhan dan dapat direduksi menjadi gula sederhana oleh enzim-enzim yang terdapat dalam tumbuhan. Contoh polisakarida ini adalah pati.



Kedua golongan polisakarida tersebut (pentosan dan heksosan dapat mengalami hidrolis menjadi gula sederhana (monosakarida) apabila diperlukan dengan asam keras.

Contoh :



Gambar 2.1. Macam-Macam Struktur Kimia Monosakarida (atom H tidak dicantumkan)

Rangkuman

Komponen-komponen atas senyawa kimia yang menyusun kayu dipelajari dalam kimia kayu, meliputi struktur dan sifat-sifatnya, kegunaan dan pengaruhnya pada penggunaan kayu. Senyawa ini sebagian besar berupa senyawa organik, dan sebagian kecil senyawa anorganik.

Unsur-unsur kimia yang menyusun kayu tidak banyak berbeda untuk semua jenis kayu, yaitu : C, H, dan O, juga N dalam jumlah sedikit. Analisa kimia kayu daun dan kayu jarum menunjukkan persentase unsur C= 49 -50%, H= 6%, O= 44 – 45%, dan N= 0,1 – 1%. Disamping itu terdapat unsur-unsur mineral dalam jumlah sedikit yaitu : Ca, K, dan Mg yang terdapat dalam abu kayu. Biasanya kadar abu jarang lebih rendah 0,2% atau lebih tinggi dari 1% dari berat kayu kering tanur.

Komponen kimia kayu terdiri dari :

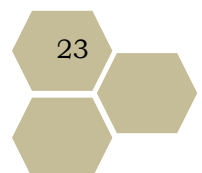
1. Komponen Primer Kayu (Bagian Integrasi Dinding Sel)

- a. Fraksi karbohidrat (polisakarida) total disebut holoselulosa, antara 60 – 80%, terdiri atas :
 - 1) Selulosa : 40-50% (sama untuk kayu jarum dan kayu daun)
 - 2) Hemiselulosa : 15-18% dalam kayu jarum, dan 22-34% dalam kayu daun.
- b. Lignin : 25-35% dalam kayu jarum, dan 17-25% dalam kayu daun.

2. Komponen Sekunder Kayu (Komponen Luar Dinding Sel Terdapat dalam Rongga Sel) :

- a. Ekstraktif : 1 – 10%
- b. Abu : < 1%.

Komponen primer kayu terdiri atas 2 golongan yaitu : karbohidrat dan lignin. Golongan yang termasuk karbohidrat adalah : selulosa, hemiselulosa, dan pektin. Secara keseluruhan ketiga zat ini disebut holoselulosa dan termasuk kelompok karbohidrat polisakarida. Kadar holoselulosa kayu berkisar antara 60 – 80% dari berat kayu bebas ekstraktif, sisanya terdiri atas lignin. Jadi lignin adalah bagian non karbohidrat dari kayu bebas ekstraktif, dengan suatu persamaan dapat dilukiskan : Kayu = Holoselulosa (karbohidrat) + Lignin + ekstraktif.



Karbohidrat adalah senyawa-senyawa kimia yang terdiri atas **C, H, dan O** yang terdapat dalam tumbuhan termasuk kayu dan merupakan :

- 1) Kerangka dinding sel
- 2) Cadangan makanan dalam sel-sel tumbuhan dan arena itu merupakan sumber energi.

Karbohidrat diklasifikasikan atas 4 komponen yaitu : mono sakarida, disakarida, oligosakarida, dan polisakarida.

Pertanyaan

1. Jelaskan pentingnya mengetahui komponen kimia kayu!
2. Sebutkan unsur-unsur dan komponen kimia penyusun kayu!
3. Jelaskan perbedaan komponen primer dan komponen sekunder!
4. Jelaskan perbedaan senyawa organik dan senyawa anorganik yang menyusun kayu!
5. Jelaskan tentang komponen primer penyusun kayu!
6. Jelaskan tentang karbohidrat yang menyusun kayu, dan juga fungsinya!
7. Jelaskan klasifikasi karbohidrat dan berikan contoh masing-masing jenis karbohidrat tersebut!

FRAKSI POLISAKARIDA DINDING SEL (SELULOSA)



Fraksi polisakarida dinding sel hampir seluruhnya terdapat dalam holoselulosa yang terdiri atas selulosa, hemiselulosa, dan paktin. Kadar holoselulosa yang tepat berkisar antara 67 – 73% untuk kayu jarum dan 70 – 82% untuk kayu daun. Perlakukan holoselulosa dengan alkali encer (NaOH 17,5%) akan memberikan 2 fraksi yaitu selulosa yang tidak larut dan hemiselulosa yang larut dan merupakan campuran senyawa yang kompleks.

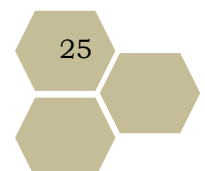
A. Selulosa

Nama selulosa pertama kali digunakan oleh Anselme Payen (ahli kimia perancis) untuk memberi nama kepada sisa yang tinggal apabila jaringan kayu diperlakukan dengan Asam Nitrat (HNO_3), Soda Api (NaOH), atau potash (K_2CO_3). Payen juga menemukan bahwa selulosa terdapat dalam tumbuhan dan bahkan semua selulosa adalah sama apapun asalnya. Pendapat ini didasarkan pada kenyataan bahwa semua selulosa ini memberikan reaksi yang sama apabila diperlakukan dengan bahan-bahan kimia untuk memisahkannya dari lain-lain senyawa. Hal ini berlaku untuk selulosa dari kayu, kapas, bamboo, jerami, dll.

Pada saat ini selulosa mungkin merupakan zat organik yang paling banyak terdapat di alam karena terdapat sebagai kerangka dinding sel semua tumbuhan berbiji, bahkan paku-pakuan, lumut, lichenes dan bakteri. Selulosa juga terdapat dalam kayu fosil, gambut, lignin. Pada hewan selulosa terdapat pada *phallusia mammilaris* sebagai tunisin (selulosa hewan).

Dalam kehidupan sehari-hari, dewasa ini dikenal istilah selulosa teknis/komersial, yaitu hasil pembuburan bahan tumbuhan yang lebih dikenal dengan nama pulp. Tetapi pulp ini bukan selulosa murni karena masih mengandung bahan-bahan non selulosa (atau “kotoran”) seperti lignin, dll, yang kadarnya tergantung pada proses pembuatan pulpnya dan pemurnian selanjutnya.

Seperti diterangkan di muka, selulosa yang secara kimiawi murni adalah suatu karbohidrat, yaitu polisakarida yang mempunyai sifat tidak larut dalam air, larutan-larutan organik, asam encer, dan alkali, oleh karena itu selulosa tumbuhan



bukan selulosa murni, tetapi selalu tercampur dengan zat-zat lain (yaitu : karbohidrat non selulosa) dan lignin.

Pada isolasi dan pemurnian selanjutnya dapat diperoleh selulosa yang praktis bebas dari kotoran (zat-zat non selulosa). Tetapi selulosa yang praktis murni ini sudah mengalami perubahan-perubahan dari keadaan aslinya karena perlakuan-perlakuan dalam isolasi tersebut.

Perubahan-perubahan ini a.1. berupa :

- a. Terputusnya ikatan unit-unit glukosa dalam molekul selulosa sehingga panjang rantai molekul selulosa rata-rata menjadi lebih pendek dari pada selulosa dalam tumbuhan aslinya.
- b. Perubahan sifat-sifat gugus-gugus tertentu pada molekul selulosa.
- c. Terjadinya oksidasi yang mengubah gugus-gugus tertentu dalam molekul selulosa yang diisolasi itu.

Sampai sekarang belum ada cara untuk memisahkan selulosa dari bahan aslinya tanpa menyebabkan perubahan-perubahan tersebut diatas.

B. Sumber-Sumber Selulosa

Selulosa dapat diperoleh dari semua tumbuhan. Proses isolasinya dapat dilakukan dalam laboratorium atau dalam pabrik yaitu dalam pembuatan pulp (=selulosa komersil/teknis). Kedua cara isolasi tersebut mempunyai prinsip yang sama yaitu mereaksikan bahan baku dengan bahan-bahan kimia dalam pabrik yang di harapkan akan melarutkan zat-zat non selulosa dengan sedikit mungkin menimbulkan perubahan pada selulosanya.

Isolasi tumbuhan yang berlignin memerlukan perlakuan yang drastis. Misalnya pemisahan selulosa dari lignin yang dilakukan dalam pabrik pulp dapat berupa :

- a. Proses sulfit dengan menggunakan $\text{Ca}(\text{HSO}_3)$ dan H_2SO_4 .
- b. Proses soda menggunakan NaOH .
- c. Proses sulfat menggunakan $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$.

Ketiganya dilakukan dengan tekanan dan suhu tinggi, diikuti dengan proses pengelantangan (= pemutihan atau bleaching) menggunakan klor atau alkali hipoklorit. Pulp yang diperoleh masih mungkin dimurnikan lagi dengan NaOH

sehingga kadar zat-zat non selulosa semakin rendah, sedangkan kadar selulosanya semakin tinggi (yang dimaksud adalah kadar alfa selulosa).

Selulosa terdapat dalam bentuk serat, misalnya serat kayu (trakeid pada kayu jarum dan serabut pada kayundaun), serat kulit, bahkan kapas sebagai rambut biji. Karena strukturnya yang berbentuk serat, selulosa tumbuhan memegang peranan penting sebagai bahan pembuat kertas dan pakaian. Bentuk serat tersebut memberikan kemungkinan pada selulosa untuk dianyam.

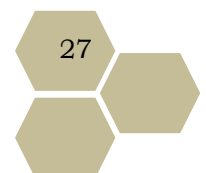
Sejumlah besar pulp/kertas diproduksi dari kayu. Sampai pertengahan abad 19 kertas hamper seluruhnya dibuat dari lenan dan kapas yang merupakan selulosa hamper murni. Dengan kenaikan produksi buku dan surat kabar, keperluan kertas tidak lagi dapat dicukup oleh produksi bahan-bahan tersebut. Sesudah itu kertas umumnya dibuat dari selulosa/pulp kayu.

Selulosa dapat juga diperoleh dari tumbuhan bukan kayu seperti jerami, tebu, jagung, dll. Sumber-sumber serat selulosa tersebut adalah sebagai berikut :

- a. Serat rambut biji : Kapas (*Gossypium*); Kapuk (*Bombax*, *Ceiba pentandra*)
- b. Serat batang : Flax (Lenan : *Linum usitatissimum*); Henep (*Canabis sativa*); Yute atau henep calcuta (*Corchorus capsularis* dan *C. olitorius*); Kenaf (*Hibiscus cannabinus*); Rami/nettle fibers (*Common nettle/Urtica dioica*, Rumput Cina/*Boehmeria nivea*, Rami/*B.tenacissima*); jagung (*Zea mais*); Tebu (*Saccharum officinarum*); Bambu (Bambusa, dll); Sunn henep (*Crotalararia juncea*); Manila henep (*Musa textilis*); Jerami(*Oriza sativa*); Rumput esparto (*Lygeum spartum*).
- c. Serat daun : Henep Selandia Baru (*Phormium cenax*); Henep Manila (*Musa textilis*); sisal atau Henep Zdomingo (*Agave rigida*); Daun Nanas (*Ananas sativus*); Serat Aloe (*Fourcroya foetida*); Palma (*Palmae*).
- d. Serat Buah : Sabut Kelapa (*Cocos nucifera*).
- e. Serat Kayu : Trakeid Kayu Jarum; Serabut kayu daun.

C. Tipe-Tipe Selulosa

Sebagai disebutkan dimuka, selulosa kayu berasosiasikan dengan bermacam-macam “kotoran” yang terdiri atas lain-lain karbohidrat yang disebut hemiselulosa maupun bahan-bahan non karbohidrat seperti lignin, zat-zat mineral, resin, dll. Kotoran ini dapat dihilangkan untuk memperoleh derajat kemurnian



selulosa yang berbeda-beda. Atas dasar kemurniannya, selulosa dapat dibedakan atas berbagai tipe :

1. Selulosa Murni atau Selulosa Sejati

Selulosa kapas disebut juga selulosa murni atau selulosa sejati (pure or true cellulose), karena kadar alfa selulosanya yang tinggi, yaitu 97-99%. Rami dan flax (lenan) juga mempunyai kadar alfa selulosa yang hamper sama dengan kapas. Pada kayu kadar alfa selulosanya lebih rendah (45-50%), pada jerami lebih rendah lagi (30-45%).

Pada kapas zat-zat non selulosa sangat sedikit dan mudah dihilangkan dan karena itu selulosa kapas dapat digunakan sebagai standar untuk menilai kemurnian selulosa-selulosa lainnya. Kapas yang digunakan sebagai standar tersebut diperoleh sebagai berikut :

- 1) Lemak, lilin, dll dihilangkan dari kapas dengan ekstraktif dengan pelarut-pelarut organik.
- 2) Sesudah itu kapas dibersihkan dari zat-zat non selulosa yang lain, terutama pektin, dengan perlakuan dengan alkali encer.
- 3) Kemudian kapas diputihkan dengan hipoklorit atau pemutihan lainnya.

2. Selulosa Alam atau Selulosa Tumbuhan (*Natural of Plant Cellulose*)

Selulosa tumbuhan terutama kayu, yang dibersihkan dari komponen-komponen kayu yang lain, tidak sama dengan selulosa kapas, karena itu disebut selulosa alam atau selulosa tumbuhan yang masih mengandung sejumlah polisakarida non selulosa. Polisakarida ini harus dihilangkan apabila ingin memperoleh fraksi yang sesuai dengan selulosa kapas. Umumnya hal ini tidak mungkin dilakukan.

3. Selulosa Komersial/Teknis (*Pulp*)

Dalam pabrik pulp pemisahan selulosa dari kotoran-kotorannya dilakukan secara komersil, artinya dengan cara yang efisien dan ekonomis yaitu dengan proses pulping dan bleaching (pembuburan dan pemutihan). Kedua proses ini berupa perlakuan fisiss dan kemis yang cukup drastic terhadap bahan baku, sehingga mudah dimengerti bahwa pulp (selulosa) yang dihasilkan relative lebih banyak mengalami kerusakan (al. rantai molekul selulosa terputus-putus jadi pendek-pendek), namun masih juga belum bersih dari “kotoran”. Dengan

pemurnian lebih lanjut dapat diperoleh selulosa yang lebih bersih dari kotoran (kadar alfa selulosa lebih tinggi), hanya rendemennya tentu akan turun.

4. Selulosa Laboratorium

Dalam laboratorium ahli-ahli kimia menggunakan teknik yang berbeda untuk memisahkan selulosa ini, sebab mereka menginginkan untuk memperoleh selulosa sedekat mungkin pada keadaan aslinya. Jadi dengan kerusakan sedikit mungkin. Namun hal ini pada hakekatnya sulit dicapai bagaimanapun baiknya teknik yang digunakan. Hanya karena pemisahan selulosa dalam laboratorium dilakukan secara berhati-hati (perlakuan tidak sama), maka kerusakan selulosanya tidak separah pada pulp dan kebersihannya dari “kotoran” juga lebih tinggi.

a. Holoselulosa

Holoselulosa merupakan salah satu tipe selulosa laboratoris yang diperbolehkan dengan perlakuan yang sangat lunak. Maka semua karbohidrat kayu masih ada didalamnya, sehingga selulosa dari kayu aslinya relative masih belum mengalami kerusakan.

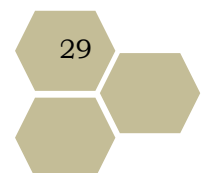
Holoselulosa ini diperbolehkan dengan memperlakukan serbuk kayu, pertama dengan pelarut netral untuk menghilangkan ekstraktifnya sehingga diperoleh serbuk kayu bebas ekstraktif, sesudah itu serbuk ini dihilangkan ligninnya dengan pelarut lignin dan diperoleh holoselulosa (yang berupa serbuk berwarna putih).

Berikut ini diberikan 3 cara untuk memperoleh holoselulosa :

- a. Perlakuan serbuk kayu bebas ekstraktif dengan khlor, diikuti ekstraksi dengan alkohol : mono-etanol-amin.
- b. Perlakuan serbuk kayu bebas ekstraktif dengan khlor, diikuti ekstraksi dengan alkali.
- c. Perlakuan serbuk kayu bebas ekstraktif dengan NaCClO_2 (Na-khlorite) yang diasamkan.

b. Selulosa Cross dan Bevan (Selulosa C & B)

Lain cara isolasi selulosa dalam laboratorium adalah cara Cross dan Bevan yang ditemukan pada tahun 1880 dan kemudian mengalami modifikasi-modifikasi. Secara singkat cara ini dilakukan dengan mengalirkan gas khlor pada serbuk kayu basah yang bebas ekstraktif selama 3 sampai 4 menit, sesudah itu



serbuk dicuci dengan air, larutan SO_2 dan larutan Na_2SO_3 untuk menghilangkan semua lignin. Tetapi sebagian hemiselulosa ikut hilang. Untuk menghilangkan sisa-sisa lignin, klorinasi dan perlakuan dengan Na_2SO_3 perlu diulang berkali-kali sampai serbuk sedikit berwarna merah jambu pada penambahan Na_2SO_3 . Klorinasi yang terlalu lama harus dihindari untuk menghindari kerusakan selulosa.

Selulosa C & B sedikit lebih banyak mengalami kerusakan daripada holoselulosa, tetapi masih lebih utuh dari pada selulosa komersial/pulp. Hampir semua selulosa dari kayu aslinya masih terdapat dalam selulosa C & B. namun sebagian hemiselulosa telah hilang (kebanyakan berupa selulosa dan bukan poliuronida).

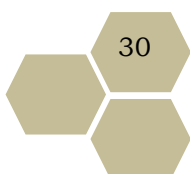
Seperti halnya holoselulosa dan tipe-tipe selulosa yang lain, selulosa C & B juga bukan zat yang homogeny melainkan suatu campuran antara selulosa murni dan karbohidrat (polisakarida) dengan berat molekul lebih rendah (Rantai molekul lebih pendek). Kadar lignin selulosa C & B lebih kurang 0,1 – 0,3%.

c. Alfa, Beta, dan Gamma Selulosa

Penilaian kemurnian suatu tipe selulosa dapat dilakukan dengan mengadakan analisis mengenai kadar selulosa murni yang adadidalamnya, yaitu kadar alfa selulosanya. Apabila suatu tipe selulosa, apakah holoselulosa, pulp atau lainnya, dilarutkan dalam alkali, yaitu NaOH 17% pada suhu 20°C , maka ada bagian yang tidak larut dan ada bagian yang larut. Bagian yang tidak larut disebut alfa selulosa, sedangkan bagian yang larut merupakan campuran antara beta dan gamma selulosa. Apabila bagian yang larut ini dinetralkan (diasamkan), maka beta selulosa akan mengendap, sedangkan gamma selulosa tetap larut.

Dari analisis tersebut di atas dapat disimpulkan bahwa alfa selulosa hanyalah suatu bagian dari suatu tipe selulosa yang tidak larut dalam NaOH 17,5% dan merupakan selulosa murni, sedang beta selulosa merupakan suatu fraksi yang larut dalam NaOH 17,5%, tetapi mengendap apabila larutan dinetralkan. Gamma selulosa merupakan bagian yang tetap larut.

Alfa selulosa biasanya ditentukan secara gravimetris (penimbangan) dimana bagian selulosa yang tidak larut disaring dan kemudian ditimbang. Alfa selulosa sebenarnya tidak merupakan bahan yang homogeny, tetapi mengandung molekul-



molekul selulosa dengan berat molekul yang berbeda-beda tetapi umumnya tinggi (jadi rantai molekulnya panjang-panjang).

Pulp kayu yang belum dikelantang masih mempunyai kadar lignin yang tinggi. Oleh karena itu sebelumnya penentuan kadar alfa selulosa, lignin perlu dihilangkan. Pulp dengan kadar alfa selulosa yang tinggi disebut pulp alfa.

Beta dan gamma selulosa juga dapat ditentukan secara gravimetris, tetapi caranya lebih sukar karena sifatnya seperti gelatin. Pada dasarnya penentuan alfa, beta, dan gamma selulosa adalah sangat empiris dan harus dilakukan dalam keadaan-keadaan yang dikendalikan dengan hati-hati. Sampel harus dihaluskan sebelum pelakuan dan dalam menimbang sampel yang sudah dikeringkan harus digunakan botol-botol tertutup, sebab alfa selulosa yang kering sangat higroskopis. Sebaliknya dalam penentuan alfa, beta, dan gamma selulosa ini konsentrasi NaOH, perbandingan alkali terhadap pulp/bahan selulosa dan lamanya perlakuan tidak begitu kritis, sehingga penyimpanan sedikit tidak akan mempengaruhi hasilnya.

Dapat diterangkan disini bahwa alfa selulosa mengandung molekul-molekul selulosa dengan berat molekul tertinggi. Ini berarti bahwa alfa selulosa mengandung molekul-molekul selulosa yang rata-rata terpanjang, sedang beta dan gamma selulosa molekul-molekulnya lebih pendek. Molekul-molekul beta selulosa tentunya lebih panjang dari gamma selulosa. Itulah sebabnya alfa selulosa tidak larut dalam NaOH 17,5% dan beta selulosa mengendap apabila larutan diasamkan.

Dari kekerasan proses isolasinya mudah dimengerti bahwa kadar alfa selulosa tertinggi terdapat pada holoselulosa, sedangkan yang terendah pada selulosa komersial/pulp. Menurut penelitian, holoselulosa mengandung alfa selulosa 10 – 14% lebih tinggi dari pada pulp komersial dan 5% lebih tinggi daripada selulosa C&B.

Dengan adanya perbedaan kemurnian antara berbagai tipe selulosa tersebut diatas, maka dalam menyebut suatu tipe selulosa perlu digunakan terminology yang tepat dan jelas menyebutkan bahan bakunya dan cara isolasinya. Contoh : pulp sulfit kayu danar, dikelantang; pulp sulfat kayu pinus, dikelantang; Holoselulosa jerami, dan sebagainya.

D. Sifat-Sifat Kimia Selulosa

Sifat-sifat kimia selulosa tidak dapat dipandang tetap, sebab penyimpanan (= pemeraman = aging) selulosa akan mengalami perubahan oleh pengaruh-pengaruh merusak dari panas, cahaya, udara, asam, dll, oleh karena itu sampel-sampel selulosa untuk percobaan-percobaan perlu dilindungi terhadap pengaruh-pengaruh tersebut.

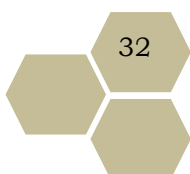
Sifat-sifat kimia selulosa ini penting untuk pembuatan derivat-derivatnya, tetapi kurang penting dari segi pembuatan kertas. Dari segi ini sifat selulosa yaitu dimensi ternyata lebih penting terutama panjang seratnya.

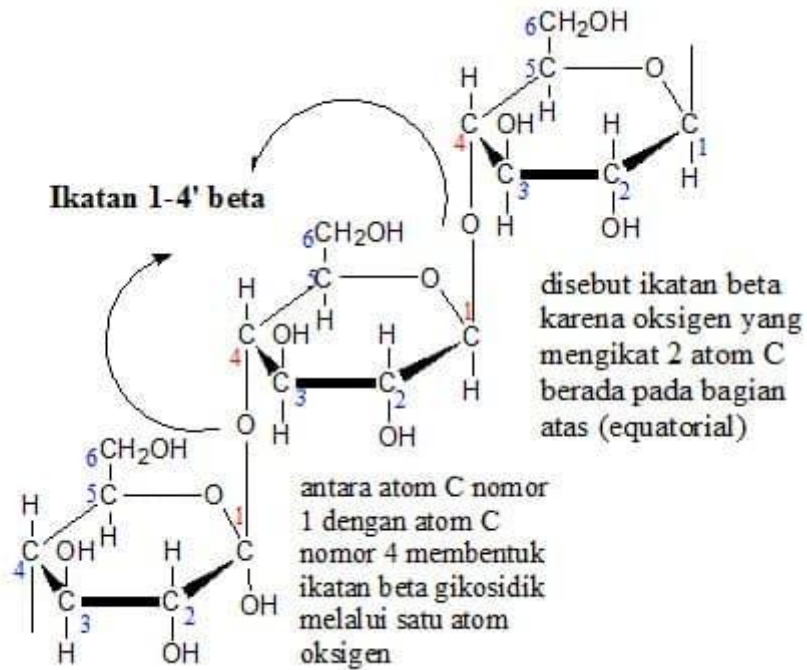
1. Struktur Kimia Molekul Selulosa

Pengetahuan tentang struktur kimia molekul selulosa pertama kali diketahui ketika selulosa secara kuantitatif dapat dihidrolisis menjadi glukosa. Ini menunjukkan bahwa molekul selulosa tersusun atas seri unit-unit (anhidrit) glukosa sehingga struktur molekul selulosa menyerupai rantai dan disebut molekul rantai selulosa. Unit-unit penyusun molekul selulosa adalah β -d-glukosa atau β -d-glukopiranososa yang saling dihubungkan dengan ikatan glikosida untuk membentuk rantai linier tak terputus.

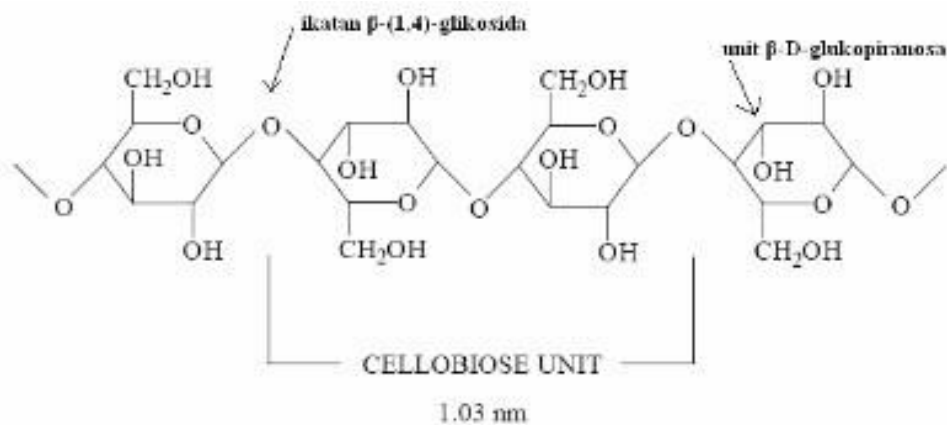
Unit-unit glukosa itu (disebut monomer) saling berhubungan ujungnya atau berpolimerisasi dengan ikatan oksigen β (β linkage) antara atom C no. 1 dari unit glukosa yang satu dengan atom C no. 4 dari unit glukosa berikutnya (Gambar 2.2). Dengan demikian molekul selulosa itu merupakan polimer dari molekul glukosa. Dalam hal ini molekul glukosa merupakan mikromolekul, sedang molekul selulosa merupakan makromolekul. Panjang molekul selulosa ini juga disebut derajat polimerisasi atau disingkat DP, yaitu jumlah molekul glukosa yang membentuk molekul selulosa.

Karena adanya ikatan oksigen glukosa -1,4 antara unit-unit glukosa tersebut, maka dalam molekul selulosa unit yang berulang sebenarnya bukan satu unit glukosa, melainkan dua unit glukosa yang membentuk pasangan selobiosa seperti terlihat pada nomer 4.





Gambar 3.1. Struktur Molekul Selulosa. Perhatikan penomoran atom C dan ikatan-ikatan yang ada



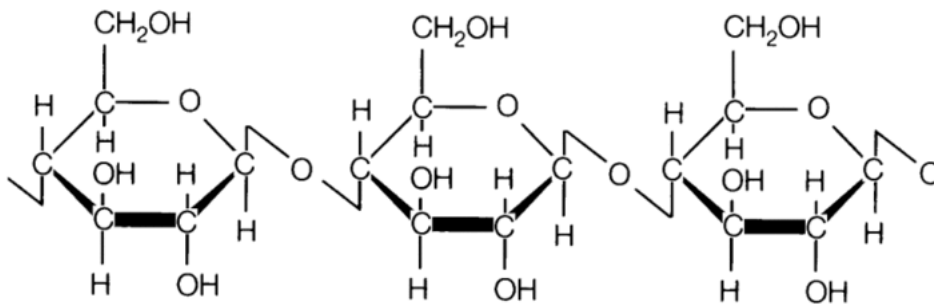
Gambar 3.2. Pasangan Selobiosa yang Membentuk Molekul Selulosa

Karena kesulitan-kesulitan untuk setiap kali menggambar molekul panjang tersebut, maka untuk mudahnya molekul selulosa lazimnya hanya digambarkan sebagai satu garis. Tiap unit glukosa dalam molekul selulosa mengandung 3 gugus hidroksil/alkohol (-OH) yang bebas. Gugus-gugus alkohol ini terdiri atas 2 gugus alkohol sekunder dan satu gugus alkohol primer yang masing-masing secara berturut-turut terdapat pada kedudukan atom C no. 2, 3, dan 6 dalam unit glukosa. Gugus-gugus alkohol ini juga menunjukkan reaksi-reaksi yang khas alkohol yaitu:

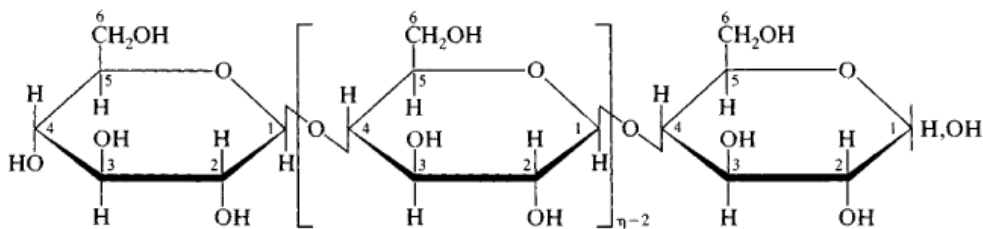
- a) Membentuk alkoholat (R-Ona)

- b) Membentuk ester
- c) Mengalami oksidasi

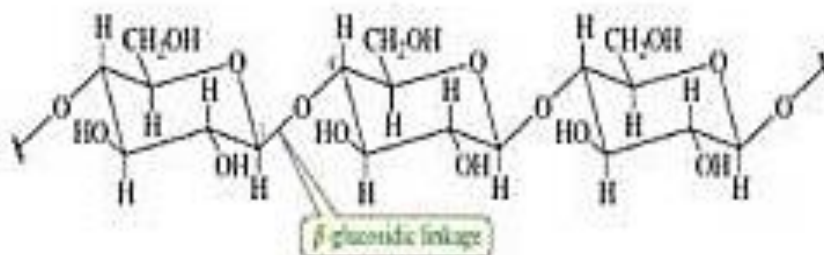
Gugus-gugus inilah yang menyebabkan selulosa mempunyai sifat hidrofil (Higroskopis). Adanya gugus-gugus ini disertai adanya ikatan asetal antara unit-unit glukosa yang peka terhadap asam menerangkan banyak reaksi yang dialami oleh selulosa. Di samping gugus alkohol, selulosa biasanya juga mengandung gugus karboksil (-COOH). Gugus jumlahnya sedikit, kecuali jika selulosa telah mengalami degradasi yang berat. Meskipun sedikit, gugus karboksil ini sudah dapat menyebabkan selulosa bereaksi asam. Gugus karboksil ini mungkin terdapat pada kedudukan atom C no. 2, 3, atau 6.



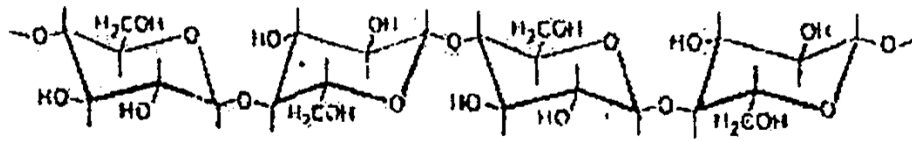
- a. Struktur kimia selulosa konvensional. Atom C semuanya ditulis pada sudut-sudut inti piran.



- b. Sama dengan a dengan atom C tidak ditulis, tetapi diberi nomor. Struktur ini lebih lazim dipakai.



- c. Struktur stereokimia molekul selulosa (struktur terkini)



- d. Sama sengan C, tetapi biasanya atom H tidak ditulis.

Gambar 3.3. Berbagai-Macam Cara Melukiskan Struktur Molekul Selulosa

2. Panjang Rantai (DP) dan Berat Molekul Selulosa

Panjang rantai suatu molekul (DP) berkorelasi dengan berat molekulnya. Makin panjang rantai molekul, makin tinggi berat molekulnya. Banyak usaha telah dilakukan untuk menentukan panjang rantai (atau DP) dan berat molekul (BM) selulosa seperti yang terdapat dalam tumbuhan. Data ini sangat berguna untuk menaksir berapa besarnya degradasi yang terjadi pada isolasi selulosa secara komersial (dalam pembuatan pulp). Tetapi sampai sekarang belum diperoleh data yang dapat dipercaya karena tidak diketahui besarnya degradasi yang terjadi dalam semua cara pulping tersebut.

Data tentang panjang molekul (DP) dan berat molekul (BM) selulosa dalam pulp sangat penting karena adanya hubungan antara panjang molekul (DP) rata-rata dan sifat serat selulosa. Pada umumnya makin panjang molekul rantai selulosa (DP) dalam suatu serat, makin kuat serat itu dan makin tahan terhadap pengaruh merusak oleh panas, kimiakalia, dan serangan-serangan biologis.

Panjang molekul (DP) selulosa tidak seragam, sebab selulosa kayu bersifat polimolekular, artinya terdiri atas molekul-molekul selulosa dengan DP yang berbeda-beda. Selulosa kapas kurang bersifat polimolekular dibandingkan dengan selulosa kayu. Namun, selulosa kapas ini juga mengandung molekul-molekul selulosa yang berbeda-beda panjangnya. Bedanya dengan selulosa kayu adalah bahwa pada selulosa kapas tidak ada molekul berantai pendek dengan DP kurang lebih dari 1400.

Karena sifat selulosa polimolekular, maka tidaklah cukup untuk menilai kualitas selulosa dari DP rata-ratanya saja, tetapi harus juga pertimbangan penyebaran dari panjang rantai (DP) ini. Misalnya dua pulp komersial mungkin

mempunyai DP rata-rata yang tidak banyak berbeda, tetapi distribusi DP-nya mungkin berbeda banyak, dan ini berpengaruh terhadap sifat fisik pulp tersebut. Barangkali DP rata-rata tertimbang merupakan indikator yang lebih baik, tetapi ini menyangkut pengukuran DP yang cukup banyak. Oleh karena itu DP rata-rata kerap kali masih dipakai sebagai indikator tentang kualitas selulosa.

Mengenai cara-cara untuk menentukan DP rata-rata berat molekul selulosa, yang terpenting diantaranya adalah :

- a) Difraksi dengan sinar-X
- b) Pengukuran viskositas larutan selulosa
- c) Cara ultrasentrifugasi
- d) Penentuan gugus ujung (gugus akhir) molekul selulosa.

Cara-cara ini umumnya memberikan hasil yang sama untuk polimer-polimer sederhana DP rendah, tetapi untuk selulosa (DP tinggi) cara-cara ini memberikan hasil yang berbeda-beda. Umumnya cara kedua dan ketiga memberikan hasil yang lebih tinggi. Perbedaan-perbedaan hasil ini disebabkan karena cara pengujian yang memang berbeda atau sampel yang diuji mengandung selulosa yang terdegradasi.

Hasil-hasil pengukuran menunjukkan bahwa DP selulosa kapas sama dengan 15.000, sedang DP selulosa kayu sama dengan 10.000. Berat molekul selulosa diperoleh dengan mengalikan DP-nya dengan 162, yaitu berat molekul satu molekul selulosa. Dengan demikian, maka selulosa dengan DP tinggi mempunyai berat molekul tinggi pula.

Karbohidrat-karbohidrat non-selulosa seperti hemiselulosa mempunyai DP lebih rendah daripada DP selulosa, yaitu :

- a) Hemiselulosa DP= 170
- b) Beta selulosa DP= 140-200
- c) Gamma selulosa DP= 10-140
- d) Xilan dan Manan DP= 150-160.

E. Degradasi Selulosa

Selulosa dalam kondisi tertentu memiliki kekuatan yang baik, tetapi oleh pengaruh fisis dan kimia akan mengalami degradasi/kerusakan. Bentuk degradasi yang lazim terjadi berupa pengurangan DP rata-rata yang berarti terjadinya

pemutusan molekul-molekul rantai selulosa sehingga lebih pendek-pendek, perubahan fisis ini biasanya disertai perubahan kimia molekul-molekul selulosa seperti kenaikan daya mereduksi, atau timbulnya gugus-gugus yang reaktif sepanjang rantai molekul, biasanya berupa gugus karboksil (-COOH), karbonil (-C) atau keduanya.

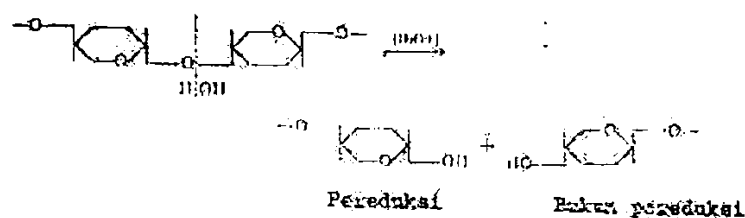
Untuk pembuatan pulp dan kertas degradasi selulosa dan hemiselulosa harus diusahakan sampai minimum agar diperoleh rendemen yang tinggi dan kekuatan mekanik dan fisik yang tinggi pula.

1. Tipe-tipe Degradasi Selulosa

Tipe-tipe degradasi ada beberapa, a.l. hidrolis, oksidasi, degradasi oleh panas, alkali, mikrobiologis, dan mekanis. Di sini hanya akan dibicarakan tiga tipe yang terpenting, yaitu hidrolisis, oksidasi, dan degradasi oleh panas.

a. Hidrolisis

Hidrolisis selulosa terjadi apabila selulosa dibiarkan dalam medium asam untuk waktu yang lama, lebih-lebih jika suhunya tinggi. dalam peristiwa ini selulosa berkurang DP-nya (molekul terputus-putus) dan daya mereduksinya meningkat. Ini disebabkan karena ikatan asetal pada molekul selulosa sangat peka terhadap asam. Hasil degradasi ini dengan sendirinya mempunyai berat molekul yang lebih kecil dan disebut hidroselulosa. Reaksi yang terjadi dapat digambarkan sebagai berikut (Gambar 3.4).



Gambar 3.4. Degradasi Selulosa oleh Hidrolisis

Asam-asam yang dapat mengadakan hidrolisis terhadap selulosa adalah H₂SO₄ dan HCl. Asam oksalat juga cukup aktif, sedang asam-asam organic yang lain tidak. Serangan asam dapat bervariasi menurut kepekatannya dan lamanya serangan.

- a. Serangan yang pertama oleh asam anorganik yang encer cepat dan eras. Serangan ini makin lama makin lemah dan akhirnya tercapai keseimbangan pada waktu DP selulosa mencapai 320.
- b. Pengaruh asam pekat agak berbeda dari asam encer. Misalnya H_2SO_4 pekat 78% menyebabkan selulosa jadi seperti gelatin. HNO_3 pekat membentuk ester dengan selulosa. Selulosa yang dilarutkan dalam H_3PO_4 pekat pada suhu rendah hanya sedikit mengalami hidrolisis.
- c. Jika reaksi dengan asam cukup lama, maka serat-serat selulosa diubah menjadi serbuk berwarna putih atau krem dan dapat diremat-remat. Jika selulosa direaksikan dengan asam keras, maka hasil akhir berupa gula sederhana. Tetapi biasanya hidrolisis tidak sampai sejauh itu. Serat-serat selulosa yang dibiarkan dalam asam yang sedang kekerasannya, akan tetap bentuk seratnya, hanya kadar larutannya dalam air dan alkali bertambah dan kekuatan tarik serat berkurang.

Proses hidrolisis seperti diatas dapat dijumpai sehari-hari, misalnya :

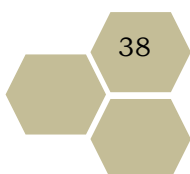
- a. Dalam proses pembuatan kertas, lingkungannya cukup asam, sehingga menyebabkan degradasi serat-serat selulosa.
- b. Bahan-bahan dari selulosa seperti kertas, pakaian, dan lain-lain, jika disimpan lama (aging), terutama pH rendah, akan mengalami degradasi.

b. Oksidasi

Selulosa sangat peka terhadap oksidator seperti kalium permanganat, hydrogen peroksida, dan lain-lain. Oksidasi ini menyebabkan selulosa pecah menjadi zat-zat dengan berat molekul lebih rendah yang sering disebut oksiseleluosa. Mudahnya selulosa teroksidasi disebabkan oleh adanya gugus-gugus alkohol dalam molekulnya.

Bergantung pada kerasnya oksidasi, oksiselulosa mungkin berbentuk serbuk atau serat yang masih utuh. Berbagai macam zat dapat dihasilkan tergantung pada oksidator, keadaan oksidasi, dan atom C atau gugus alkohol yang mana yang mengalami oksidasi. Tetapi pada umumnya terdapat dua tipe oksidasi, yaitu :

- (a) Yang terjadi dalam medium asam dan netral akan menghasilkan selulosa dengan molekul rantai yang terputus-putus, daya mereduksinya naik. Oksiselulosa yang dihasilkan mirip hidroselulosa.



- (b) Yang terjadi dalam medium alkalis menghasilkan oksiselulosa tipe metilen-biru sebab oksiselulosa ini mudah bereaksi dengan metilen biru.

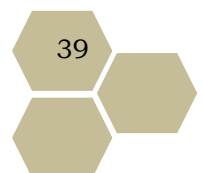
Dari struktur anhidrit glukosa dalam molekul selulosa dapat diperkirakan adanya 6 tipe serangan pada molekul selulosa dalam oksidasi tersebut.

- (a) Serangan terhadap atom C monomer 1, menghasilkan gugus karboksil pada ujung-ujung dengan tidak menyebabkan putusannya lingkaran atom C unit glukosa.
- (b) Serangan terhadap gugus-OH nomor 2 dan 3, membentuk gugus karbonil tanpa memutus lingkaran atom C. yang terjadi adalah oksiselulosa dengan daya mereduksi tinggi.
- (c) Sama dengan butir (b) tetapi dengan memutus lingkaran atom C, membentuk gugus aldehida dengan daya mereduksi tinggi.
- (d) Serangan terhadap gugus aldehida dalam butir (c) di atas untuk membentuk gugus karbonil yang bersifat asam.
- (e) Serangan terhadap gugus-OH pada atom C nomor 6 untuk membentuk aldehida yang mempunyai daya mereduksi tinggi.
- (f) Serangan terhadap gugus aldehida dalam butir (e) untuk membentuk gugus karboksil yang bersifat asam.

Dari uraian diatas tampak bahwa degradasi selulosa oleh oksidasi dapat menghasilkan oksiselulosa dengan struktur kimia yang berbeda-beda. Oleh karena itu nama oksiselulosa sebenarnya kurang tepat dan lebih baik digunakan istilah selulosa teroksidasi.

Dalam praktek, oksidasi selulosa banyak terjadi dalam pembuatan kertas, misalnya pada pengelantangan (pemutihan) pulp dengan klor atau kaporit mudah terjadi degradasi oleh oksidasi. DP selulosa dapat berkurang dari 1.200 menjadi 200 sesudah terkena air klor selama 5 jam pada suhu 20°C. oleh karena itu, intensitas proses dalam pengelantangan pulp (lama pengelantangan dan konsentrasi obatnya) perlu dikendalikan agar tidak banyak merusak selulosanya, melainkan hanya menghasilkan kotoran-kotoran non-selulosa. Lebih baik dilakukan pengelantangan yang agak lama dengan konsentrasi obat yang rendah daripada pengelantangan yang cepat dengan konsentrasi obat yang tinggi.

c. Degradasi oleh Panas (Degradasi Thermal)

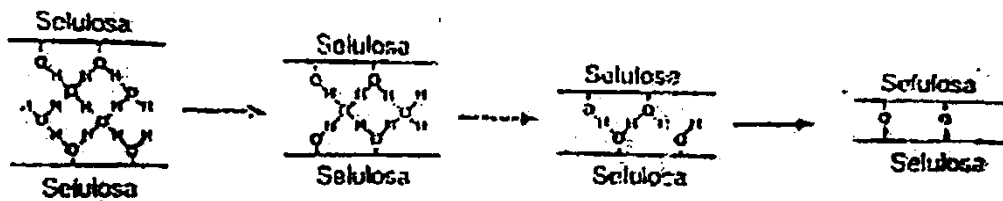


Degradasi selulosa oleh panas dapat dilihat dari dua aspek, yaitu :

(a) Terjadinya Dehidrasi Serat Selulosa

Dalam kondisi tertentu, panas mempunyai pengaruh degradasi yang lebih besar terhadap selulosa daripada pengaruh asam lemah atau oksidator lemah. Serat-serat selulosa yang dikeringkan pada suhu tinggi sesekali atau dikeringkan secara berlebihan akan menurunkan kualitasnya sebagai bahan pembuat kertas karena berkurangnya kemampuan serat untuk mengembang. Penurunan kualitas ini tidak dapat diperbaiki dengan mengembalikan kadar air dalam serat-serat tersebut, jadi sifatnya tak terbalikkan (irreversible). Dalam hal ini panas menyebabkan serat selulosa itu mengalami dehidrasi (kehilangan air) dan jika proses ini berlangsung terlalu jauh akan menyebabkan hilangnya hidroskopisitas selulosa dan berkurangnya kemampuan serat untuk mengembang. Kedua hal ini terjadi karena dalam proses dehidrasi tersebut terjadi hal-hal berikut :

- a.1. Pertambahan ikatan di antara molekul-molekul selulosa yang berdampingan.
- a.2. Pembentukan ikatan-ikatan kimia antara molekul-molekul selulosa yang berdekatan, misalnya dengan pembentukan ikatan eter (Gambar 3.5)



Gambar 3.5. Proses Dehidrasi Selulosa oleh Panas

Berkurangnya kemampuan mengembang jika pulp dipanaskan terlalu lama pada suhu 100°C mungkin sampai 50%. Jika serat-serat selulosa dipanasi pada suhu diatas 200°C untuk waktu yang lama, struktur seratnya sama sekali akan hilang. Bahkan dalam air, kekuatan serat selulosa akan berkurang banyak jika dipanasi 150°C atau lebih.

(b) Terjadinya Pirolisis

Degradasi termal selulosa dapat juga berlangsung melalui dua tipe reaksi, yaitu:

- b.1. Pada suhu rendah : terjadi degradasi berangsur-angsur, dekomposisi, dan pengarangan.

b.2. Pada suhu tinggi : terjadi penguapan cepat disertai pembentukan levoglukosan dan lain-lain produk organik.

Pada suhu rendah antara suhu ambien dan 200°C sulit dibedakan antara degradasi termal dan proses aging selulosa yang biasa. Jika kertas dipanasi pada suhu 38°C selama 6 bulan, aging yang dipercepat ini akan mengurangi kekuatan lipat kertas sebanyak 19%.

Penelitian-penelitian menunjukkan bahwa nitrogen, oksigen, dan air akan memacu degradasi termal selulosa yang menurunkan derajat polimerisasinya. Reaksi-reaksi ini akan menghasilkan suatu oksiselulosa yang pada pemanasan selanjutnya akan terurai menjadi H₂, CO₂, dan CO. Pemanasan di bawah nitrogen juga akan menghasilkan gugus karbonil dan karboksil dalam rantai molekul selulosa.

Pada suhu di atas 250°C terjadi pirolisis selulosa yang cepat dan menghasilkan levoglukosan dan hasil-hasil termolisis seperti arang, ter, dan zat-zat yang mudah menguap.

F. Cara Menentukan Tingkat Degradasi Selulosa

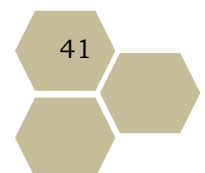
Tingkat degradasi selulosa dapat ditentukan dengan berbagai cara :

a. Pengukuran viskositas larutan selulosa

Viskositas larutan selulosa merupakan petunjuk tentang tingkat degradasi selulosa. Viskositas larutan selulosa yang tinggi (larutan kental) menunjukkan bahwa selulosanya belum banyak terdegradasi, artinya molekul-molekulnya masih panjang-panjang. Sebaliknya, viskositas larutan selulosa yang rendah (larutannya encer) menunjukkan bahwa selulosanya telah mengalami degradasi, molekul-molekulnya pendek-pendek karena terputus-putus.

Agar viskositas larutannya dapat diukur, selulosa harus dilarutkan lebih dahulu. Untuk tujuan ini diperlukan larutan selulosa. Dua pelarut pokok untuk melarutkan selulosa adalah kupramonium dan kuprietilendiamin.

Kupramonium adalah pelarut yang lebih tua dan lebih banyak digunakan. Pelarut ini dibuat dari Cu^{II} dan amoniak menurut standar TAPPI, yaitu 15 gram Cu^{II} dan 200 gram amoniak per liter larutan. Selulosa larut



sebagian dalam Kupramonium ini antara 4 – 5%. Tetapi standar konsentrasi untuk pengujian viskositas selulosa adalah 1%, sehingga larutan ini harus diencerkan menjadi 1%.

Kuprietilendiamin lebih sederhana pemakaiannya dan mempunyai keuntungan adanya pembentukan disperse yang lebih stabil. Dalam cara ini pelarutnya adalah etilendiamin yang dijenuhi dengan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dan diencerkan sedemikian sehingga konsentrasi Cu adalah 0,5 molar (0,5 gr/liter).

Sesudah selulosa dilarutkan dalam salah satu pelarut ini, viskositasnya dapat diukur dengan suatu alat pengukur viskositas.

Dalam cara kuprietilendiamin perlu diperhatikan beberapa hal:

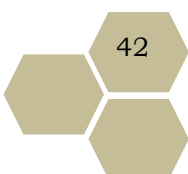
- a.1. Sampel selulosa harus dihaluskan dengan baik
- a.2. Selulosa tidak boleh terkena udara, karena DP-nya akan turun
- a.3. Serat-serat yang masih ber lignin atau teroksidasi akan memberikan hasil yang salah.

Umumnya dapat dikatakan bahwa pulp dengan viskositas tinggi mempunyai kadar alfa selulosa yang tinggi pula. Tetapi mungkin viskositas yang tinggi turun tanpa disertai perubahan kadar alfa selulosa. Baru pada suatu viskositas tertentu, yaitu 20 cp (centipoise), terjadi penurunan yang cepat dari kadar alfa selulosa dengan disertai penurunan viskositas.

Di bawah suatu viskositas tertentu, penurunan viskositas berakibat turunnya kekuatan serat. Tetapi sebenarnya viskositas selulosa dapat dikurangi banyak tanpa mengurangi kekuatannya. Menurut penelitian, kekuatan serat selulosa (kapas, jerami, lenan) tidak terpengaruh sampai DP turun dibawah 600.

- b. Pengukuran bilangan tembaga (Copper Number)

Selulosa yang sudah mengalami degradasi mempunyai daya mereduksi tinggi karena terputus-putusnya rantai molekul selulosa. Daya mereduksi oleh selulosa ini dapat diukur dengan suatu pengujian empiris yang disebut pengukuran bilangan tembaga (Copper Number = CN). Bilangan tembaga dinyatakan dalam jumlah milligram Cu dari $\text{Cu}(\text{OH})_2$ yang direduksi menjadi CuO oleh 100 gram selulosa dalam medium alkalis.



Selulosa yang belum mengalami degradasi akan mempunyai CN yang rendah, karena hanya mempunyai satu gugus pereduksi untuk satu molekul selulosa yang panjang sehingga daya mereduksinya rendah. Sebaliknya selulosa yang terdegradasi berat akan mempunyai CN yang tinggi karena mempunyai gugus pereduksi yang banyak per satuan berat.

Selulosa kapas yang tidak mengalami degradasi mempunyai CN = 0,01 – 0,02 dan praktis dianggap nol. Selulosa terhidrolisis secara lengkap menjadi glukosa, mempunyai CN = 300. Oleh karena itu CN dari hasil-hasil degradasi selulosa terletak diantara kedua nilai CN yang ekstrem itu.

Faedah yang tinggi dari CN adalah untuk menunjukkan adanya degradasi oleh oksidasi. Oksiselulosa mempunyai CN yang sangat tinggi karena gugus pereduksinya sangat banyak. (Baca degradasi oleh oksidasi). Tetapi jika pulp yang sudah teroksidasi diperlakukan dengan basa keras seperti dalam pemurnian pulp dengan alkali, maka CN tidak lagi dapat dipercaya sebagai petunjuk adanya degradasi oleh oksidasi.

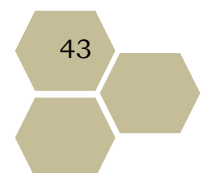
c. Pengukuran kadar larut (kelarutan) selulosa dalam alkali

Untuk tujuan-tujuan tertentu, banyaknya selulosa yang mengalami degradasi dalam suatu contoh pulp perlu ditentukan. Pengujian lazim dan paling luas digunakan adalah kadar larut pulp dalam alkali 1%. Tentu saja dapat digunakan larutan alkali 2%, 3%, atau 4%.

Dalam cara pengujian ini suatu contoh pulp yang sudah dihaluskan dibiarkan dalam larutan NaOH 1% pada suhu 97 - 100°C selama 1 jam, diaduk setiap 20 menit sekali diukur banyaknya pulp yang larut. Pengujian ini digunakan untuk mengukur banyaknya pulp yang mengalami degradasi dalam *pulping* dan *bleaching*. Suatu kenaikan yang nyata dalam kadar larut dalam alkali 1% sesudah *bleaching* menunjukkan adanya *bleaching* yang berlebihan.

G. Struktur Fisik Selulosa

Struktur fisik selulosa yang paling menarik adalah panjangnya rantai molekul yang berkisar antara 500-1000 Angstrom. Lebar molekul yang kira-kira 8,9 Angstrom (1 Angstrom = 10^{-8} cm). Faktor yang berpengaruh atas kekuatan

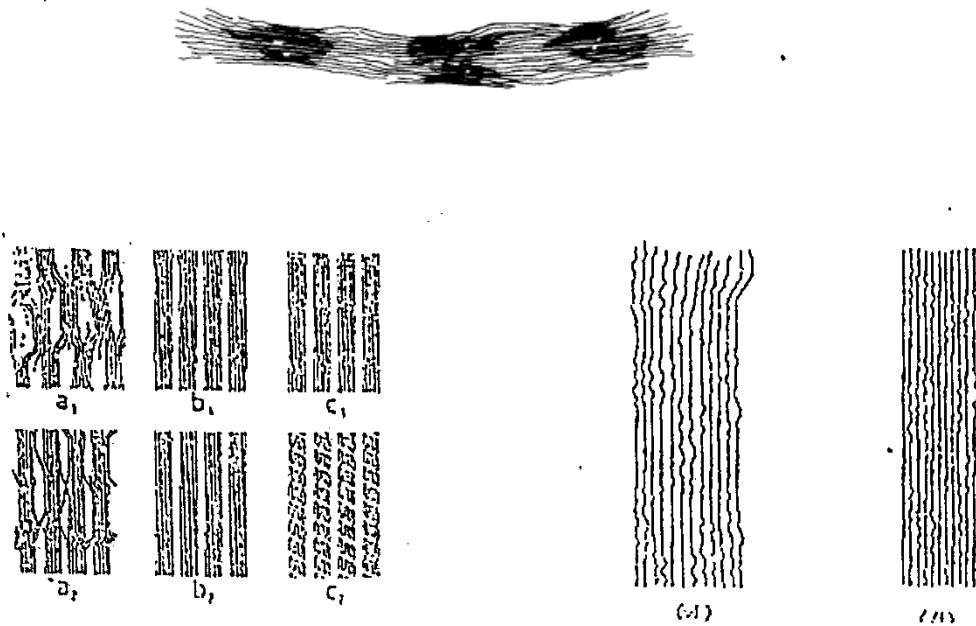


tarik serat adalah struktur masing-masing molekul selulosa yang seperti rantai. Kekuatan tarik serat naik kira-kira sebanding dengan kenaikan DP.

Jika ikatan valensi primer dalam primer dalam molekul selulosa dalam serat kayu kontinu, maka menurut Mark, kekuatan tarik yang sangat tinggi, setara dengan kekuatan tarik logam-logam yang paling berat. Tetapi dalam kenyataannya, serta untuk pembuatan kertas yang berasal dari kayu hanya mempunyai kekuatan tarik 10 gram/mm². Angka ini cukup tinggi, tetapi masih jauh dibawah angka toeritis tersebut di atas. Perbedaan ini disebabkan oleh adanya selulosa kristalin dan amorf dalam serat tersebut yang akan diterapkan di bawah ini.

1. Selulosa Kristalin dan Selulosa Amorf

Ikatan valensi primer dalam serat selulosa tidak meliputi seluruh panjang serat, sedangkan molekul-molekul selulosa tidak teratur secara efektif. Kedua hal di atas dibuktikan oleh analisis dengan sinar-x yang menunjukkan bahwa molekul-molekul selulosa yang menyusun serat terdapat sejajar satu sama lain hanya di beberapa bagian yang disebut daerah kristalin. Di bagian-bagian lain susunan molekul-molekul selulosa umumnya tak teratur, disebut daerah amorf. Perbandingan antara daerah kristalin (disebut juga selulosa kristalin) dan daerah amorf (selulosa amorf) mempunyai pengaruh yang besar atas sifat-sifat reaksi dan sifat-sifat fisik serat selulosa.



Gambar 3.6. Variasi selulosa kristalin dan selulosa amorf

Keterangan :

- A. Garis-garis tebal merupakan daerah kristalin.
- B. Tiga model dasar susunan molekul selulosa dalam unit-unit fibriler (a₁ – c₂) dan variasinya (a₁ – c₂).
 - a. Daerah kristalin dengan rantai molekul peralihan yang berubah dari satu daerah kristalin ke daerah kristalin yang lain.
 - b. Unit fibril dengan urutan daerah kristalin dan amorf.
 - c. Unit-unit fibril dengan rantai molekul yang terlipat.
- C. (A) Daerah amorf tertanam dalam daerah kristalin.
(B) Daerah kristalin tertanam dalam daerah amorf.

Bagian amorf dalam serat selulosa alam tersusun atas bagian-bagian non-selulosa, yaitu hemiselulosa dan lignin. Di samping itu juga terdapat selulosa yang amorf di situ. Umumnya diterima bahwa semua selulosa yang asli dalam tumbuhan hidup adalah amorf, tetapi makin dewasa tumbuhan tersebut makin kristalin selulosa di dalamnya.

Berkley dan Kerr mendapatkan bahwa serat-serat kapas yang diambil dari buah kapas yang sedang tumbuh, tidak atau sedikit sekali menunjukkan adanya

selulosa kristalin dalam serat-serat kayu akan naik sampai sErat itu berumur 12 hari, sesudah itu tidak terjadi perubahan-perubahan.

Perbandingan antara selulosa kristalin dan selulosa amorf dalam serat selulosa dapat ditentukan dengan berbagai cara.

- (1) Dengan cara-cara kimia, misalnya berdasarkan perbedaan derajat hidrolisis oksidasi, asetilasi dalam berbagai bagian serat
- (2) Dengan cara-cara fisika, misalnya dengan pengukuran dengan sinar-X, pengukuran kerapatan dan cara-cara yang berdasar pada daya selulosa mengisap kembali air.

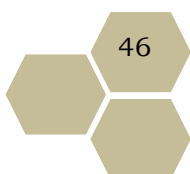
Hasil kedua cara ini berbeda banyak. Umumnya cara-cara kimia menunjukkan persentase selulosa kristalin yang lebih tinggi daripada cara-cara fisika. Ini mungkin disebabkan oleh adanya kristalisasi kembali selulosa selama pengukuran. Penelitian terkini dengan cara fisika menunjukkan persentase selulosa kristalin untuk serat kapas, ramin dan lenan sebesar 60 - 87%, untuk serat kayu 50 - 65% dan untuk rayon viskosa 25 - 40%.

Mengenai sifat-sifat selulosa kristalin dan selulosa amorf dapat disebutkan hal-hal berikut :

- (1) Dalam daerah kristalin serat mempunyai kekuatan maksimum dan tahanan terhadap pengembangan dan pemanjangan.
- (2) Kekuatan tarik selulosa kristalin 15 kali selulosa amorf.
- (3) Di daerah amorf serat mudah diulur dan lentur.
- (4) Selulosa amorf paling kecil tahanannya terhadap hidrolisis dan terhidrolisis seluruhnya jika didihkan dengan HCl 2 molar selama 4 menit.

Degaradasi yang terjadi jika selulosa diperlakukan dengan asam atau oksidator terjadi dalam daerah amorf. Jika selulosa tidak memiliki bagian kristalin, maka ia mudah berdispersi dalam air. Struktur yang kristalin mengikat molekul-molekul air untuk berpenetrasi di antara rantai-rantai molekul selulosa.

Jika sebagian kecil gugus hidroksil dalam selulosa disubstitusi sehingga rantai selulosa dijauhkan satu sama lain, maka hasil akhirnya akan berdispersi dalam air. sebab sekarang molekul-molekul rantai selulosa. Contoh-contoh produk dalam perdagangan yang mempunyai sifat ini adalah metil selulosa dan karboksi metil selulosa.



Selulosa yang seluruh gugus hidroksilnya disubstitusi dengan zat non-populer, tidak dapat lagi berdispersi dalam air, tetapi bersifat lebih plastis dibandingkan dengan selulosa asli, sebab rantai-rantai molekul selulosa kini lebih mudah bergerak satu terhadap yang lain.

2. Pola Susunan Molekul-Molekul Selulosa dalam Dinding Sel

Seperti tersebut di muka, molekul-molekul selulosa berbentuk panjang seperti rantai. Panjang selulosa alam paling sedikit 5000 nm (nanometer, $1 \text{ nm} = 10^3 \text{ um}$) yang sesuai dengan molekul selulosa dengan 1.k. 10.000 unit glukosa (DP = 10.000). Molekul-molekul ini dalam dinding sel tidak tersebar secara acak, melainkan bergabung menjadi berkas-berkas dengan ukuran mulai dari yang terkecil (tidak tampak dengan mikroskop elektron) sampai yang terbesar (tampak dengan mikroskop elektron) sampai yang terbesar (tampak dengan mikroskop cahaya).

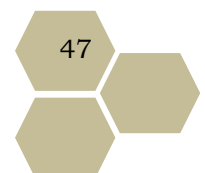
Frey-Wyssling menggambarkan pola susunan molekul selulosa dalam dinding sel dengan mengacu pada pola susunan molekul-molekul selulosa dalam dinding sekunder serat rami (*Borehmeria nivea*) sebagai berikut.

Satu molekul selulosa hanya mempunyai lebar maksimum 8,9 Angstrom dan oleh karena itu tidak dapat dilihat dengan mikroskop elektron. Molekul-molekul ini bergabung menjadi berkas-berkas paling kecil yang disebut mikrofibril elementer (disebut juga misel) dengan lebar maksimum 100 Angstrom dan dapat dilihat dengan mikroskop elektron. Mikrofibril elementer ini pada penampang melintang berisi 1.k. 100 molekul selulosa. Baik molekul selulosa maupun mikrofibril elementer mempunyai struktur pipih seperti pita.

Mikrofibril elementer ini membentuk berkas yang lebih besar yang disebut mikrofibril dengan lebar 1.k. 2000 molekul selulosa. Dengan mikroskop elektron unit terkecil dari berkas-berkas molekul selulosa.

Mikrofibril-mikrofibril bergabung menjadi makrofibril yang lebarnya 0,4 um dan pada penampang melintangnya mengandung 1.k. 500.000 molekul selulosa mengisi penampang melintang serat rami tersebut.

Konsep adanya mikrofibril elementer tidak diterima secara umum, tapi memang diakui adanya unit dengan ukuran antara molekul selulosa dan

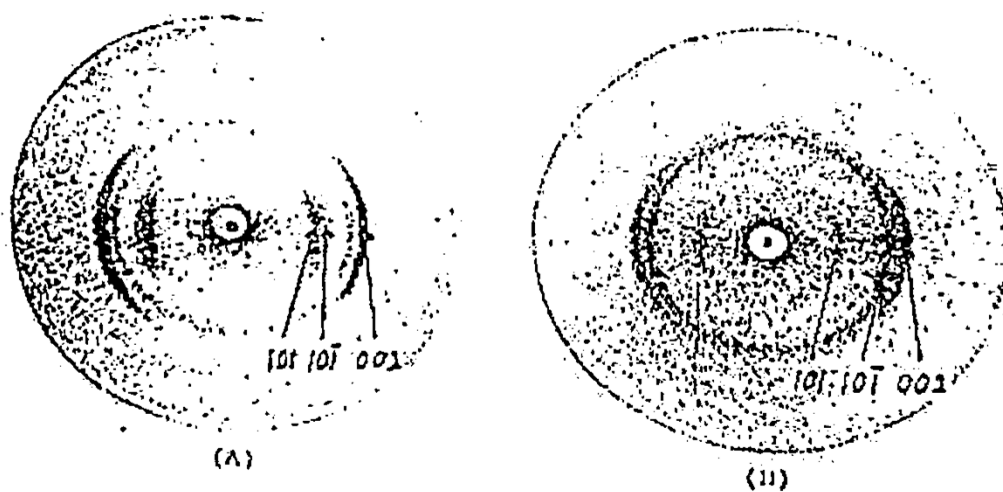


microfibril. Oleh karena itu, dari segi morfologi unit microfibril tetap digunakan sebagai unit dasar (unit terkecil) dinding sel.

3. Kristalinitas Selulosa

Sifat-sifat kristalin selulosa disebabkan oleh susunan yang teratur dari molekul-molekul selulosa di dalam fibril. Molekul-molekul rantai selulosa bergabung sedemikian rupa sehingga unit glukosa terdapat pada jarak-jarak tertentu satu sama lain dan membentuk suatu kisi.

Struktur yang teratur ini dapat ditunjukkan dengan menggunakan sinar-x. Panjang gelombang sinar-x lebih kecil dari pada besarnya molekul selulosa. Oleh karena itu, apabila suatu berkas sinar-x mengenai suatu blok selulosa (misalnya kayu), sebagian sinar itu dapat lewat terus, tetapi sebagian membentur atom atau kelompok atom dan menyebar atau mengalami difraksi. Gelombang cahaya yang terdifraksi ini saling memperkuat maka terjadilah berkas cahaya terdifraksi yang kuat disebut refleksi. Berkas-berkas ini merupakan refleksi sinar-x dari atom-atom atau kelompok atom dan apabila ditangkap dengan kertas foto akan terjadi gambar-gambar difraksi (Gambar 3.7). Dengan mendapatkan pola-pola difraksi semacam itu dari berbagai sudut pada suatu blok selulosa yang sama dapat ditentukan konfigurasi kelompok-kelompok molekul atau susunan molekular selulosa. Karena sisi - sisi dari kisi selulosa itu berbeda-beda dalam berbagai bidang, maka dapat dikatakan bahwa bagian-bagian penyusun kisi itu terbagi secara anisotropik, artinya tidak dalam semua arah sama.

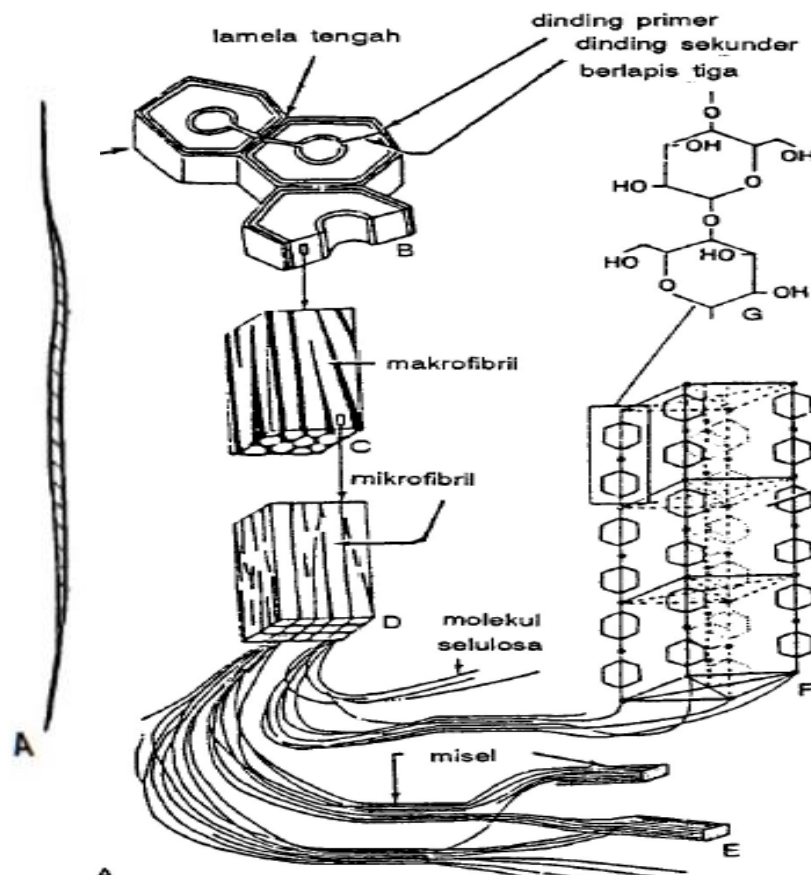


Gambar 3.7. Diagram sinar-x dari kapas yang menunjukkan dari kapas yang menunjukkan letak lingkaran-lingkar difraksi 101. 101 dan 102.

Kisi-kisi selulosa tersebut oleh Sponssior dan Doree digambarkan tersusun atas unit-unit yang disebutnya unit sel selulosa. Unit sel ini bukan suatu sel, melainkan hanya suatu pola susunan unit-unit glukosa yang berulang dalam semua arah untuk membentuk daerah-daerah kristalin dari serat selulosa. Jadi unit sel bukan suatu unit yang bersifat fisik, melainkan hanya suatu jarak antara molekul-molekul selulosa yang selalu berulang sehingga terbentuk suatu kisi yang mengandung bagian molekul-molekul selulosa (lihat Gambar 3.8).

Bentuk unit sel ini mengikuti bentuk kristal monoklin dengan sumbu $a=6,35$ Å sumbu $b=79,0$ Å dan sumbu $c=10,3$ Å sedang sudut $\alpha=84^\circ$. Unit sel terdiri atas 3 pasang molekul rantai selulosa (atau 2 unit selobiosa) keduanya saling sejajar sepanjang sumbu c .

Sepanjang sumbu panjang molekul (sumbu c) unit-unit glukosa diikat oleh valensi primer yang merupakan kekuatan kimia yang paling besar. Sepanjang sumbu-sumbu yang lain unit-unit glukosa diikat dengan gaya-gaya valensi sekunder.



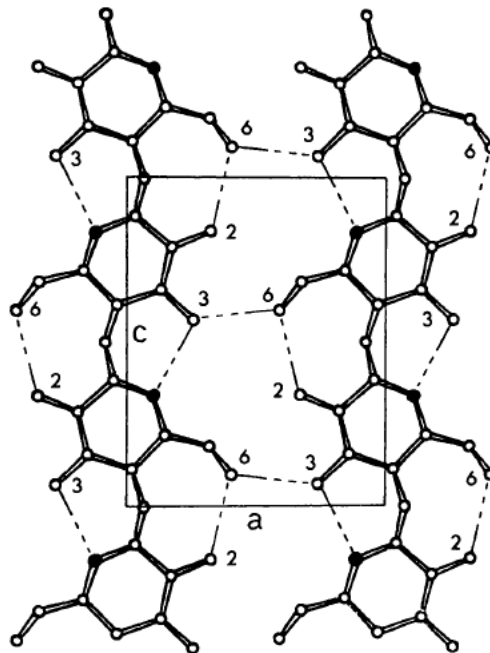
Gambar 3.8. Struktur Submikroskopik Dinding Sel

Keterangan :

- (A) Serat dengan 3 lapisan dinding sekunder
- (B) Suatu fragmen dari lapisan 2 dinding sekunder
- (C) Makrofibril (putih), dan
- (D) microfibril (putih), keduanya diselingi rongga-rongga mikro(hitam) berisi bahan-bahan non-selulosa.

Di sini terdapat dua ikatan hidrogen dalam masing-masing rantai molekul selulosa, yaitu dari O (6) dalam satu unit glukosa ke O (2) H dalam unit glukosa berikutnya dan juga dari O (3) H ke O dalam lingkaran atom C (Gambar 3.9). Rantai-rantai molekul selulosa ini merupakan satu lapisan dalam bidang kristalografi a-c di mana molekul-molekul tersebut diikat dengan ikatan hidrogen (3) dalam satu rantai dengan O (6) H dalam rantai yang lain. Antara lapisan-lapisan ini tidak terdapat ikatan hidrogen, melainkan gaya van der waals yang lemah dalam arah sumbu b.

Letak molekul-molekul selulosa itu kurang lebih sejajar dengan sumbu panjang serat. Oleh karena itu serat mempunyai kekuatan mekanis yang sangat tinggi dalam arah panjangnya. Dalam arah lateral serat lebih lemah juga mengembang lebih banyak adanya ikatan yang telatif lemah dalam arah ini.



Gambar 3.9. Ikatan Lateral antara Unit-Unit Glukosa dalam Selulosa.

4) Struktur Morfologi Selulosa

Serat kapas merupakan selulosa murni dan mempunyai struktur morfologi yang lebih sederhana daripada selulosa kayu. Serat kapas terdiri atas suatu dinding yang mengelilingi suatu rongga sentral yang disebut lumen. Dinding primer sering disebut kutikula.

Dinding sekunder kapas praktis adalah selulosa murni dan terdiri atas beberapa lamela yang masing-masing tebalnya 0,4 um atau kurang. Dinding primer sangat tipis dan mengandung selulosa, pektin dan lilin.

Serat kayu terdiri atas 3 bagian (Gambar 3.10)

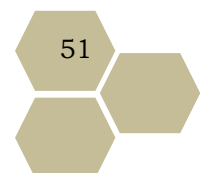
1. Lamela tengah atau bagian interselular.
2. Bagian dinding sel yang terdiri atas dinding primer dan nekunder.
3. Rongga sel.

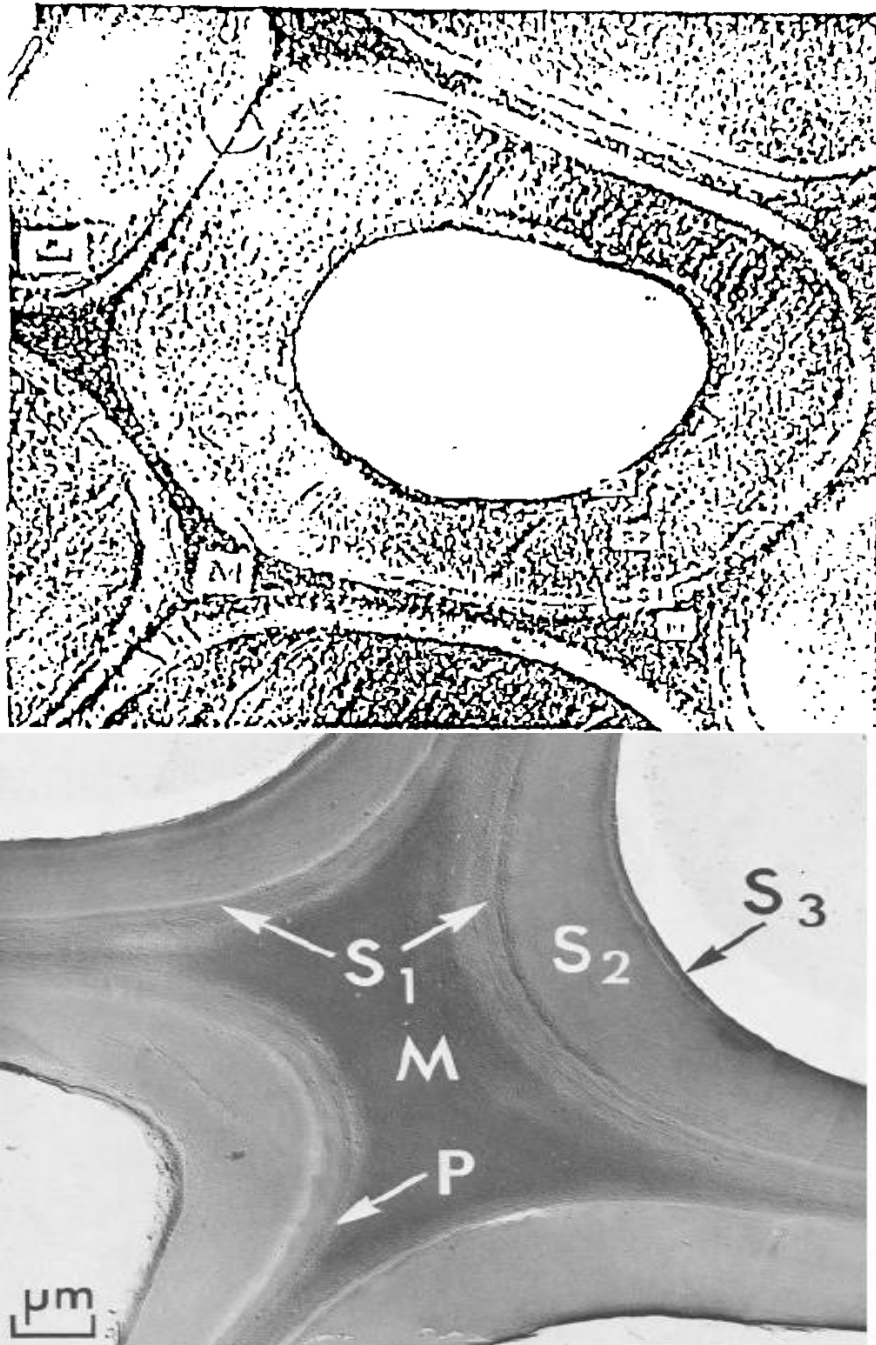
Lamela tengah tersusun atas zat yang isotropis, terutama lignin. Dinding primer dan sekunder terutama terdiri atas selulosa, hemiselulosa, dan sedikit lignin. Dinding sekunder mempunyai tiga lapisan yaitu lapisan luar (lapisan S1, tipis) lapisan tengah (lapisan S2, tebal) dan lapisan dalam kayu akan dibicarakan lebih lanjut.

1. Lamela Tengah Sejati (LTS)

Lamela tengah sejati adalah zat yang terdapat diantara sel-sel berfungsi untuk mengikat sel-sel dan tak terputus di seluruh kayu.

Pada permulaan pertumbuhannya LTS ini tersusun terutama atas pektin, kemudian mengalami lignifikasi yang berat sehingga mengandung bagian terbesar lignin dalam kayu. Karena praktis tidak mengandung selulosa, maka LTS ini bersifat amorf dan isotropik. Dari sudut pembuatan pulp dan kertas LTS tidak mempunyai nilai, bahkan lapisan inilah yang harus dihilangkan dalam proses *pulp-ing* agar serat-serat kayu lepas satu sama lain.





Gambar 3.10. Penampang melintang kayu akhir tamarack (*Larix lericina*) yang menunjukkan lapisan-lapisan dinding sekunder (S1, S2, S3) dan dinding primer (pr/p), dan lamela tengah sejati (M) yang pada sudut-sudut selnya sangat tebal

2. Lamela Tengah Majemuk (LTM)

Lamela tengah majemuk terdiri atas LTS ditambah dinding-dinding primer sel-sel yang berdampingan (Gambar 10). LTM sangat banyak lignin dan bersama dengan lapisan S1 dinding sekunder praktis merupakan semua lignin dalam kayu.

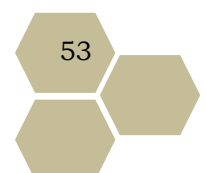
Bailey mendapatkan bahwa LTM mengandung 71% lignin, 14% pentosan (hemiselulosa), dan $\pm 14\%$ selulosa. Meskipun demikian, karena tipisnya, kadar lignin LTM ini hanya 20 - 25% dari lignin total dalam kayu.

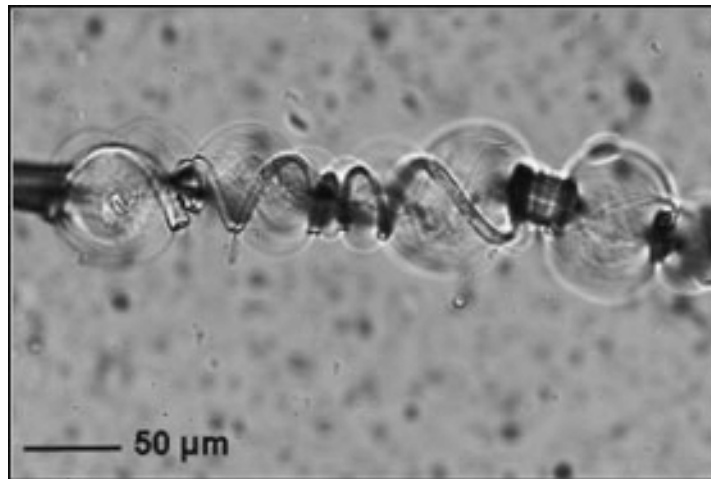
3. Dinding Primer

Dinding primer adalah selaput yang cukup elastis yang mengelilingi bagian luar serat. Dinding ini hanya merupakan sebagian kecil saja dari serat, sebab tebalnya hanya 0,1 - 0,2 um. Tetapi karena dinding ini mengelilingi serat, pengaruhnya atas sifat-sifat permukaan serat sangat besar. Dalam proses *pulping* dan *bleaching* serat-serat kehilangan dinding primer ini dan bagiannya yang masih tertinggal menjadi sangat tidak elastis.

Dinding primer tersusun atas selulosa, hemiselulosa, pektin dan protein. Dinding primer ini mengandung selulosa, kristalin, tetapi kadar ligninnya cukup tinggi sehingga sifatnya isotropic. Karena tingginya kadar lignin, maka dalam tumbuhan dewasa dinding primer sulit dibedakan dari lamela tengah sejati, karena itu LTS dengan dua dinding primer yang mendampinginya disebut lamela tengah majemuk (LTM).

Dalam proses pembuatan pulp dinding primer adalah bagian terakhir melepaskan lignin. Apabila serat-serat pulp disuspensikan dalam larutan kupramonium (pelarut selulosa), terjadi peristiwa *ballooning* karena serat-serat tersebut mengembang serupa balon (Gambar 3.11). Diduga bahwa dalam peristiwa ini dinding primer tidak mengembang sepenuhnya dalam pelarut ini, sedang dinding sekunder mengembang penuh. Akibatnya dinding primer retak dan dinding sekunder mengembang ke luar. Rupanya, dalam larutan kupramonium dinding primer berperilaku sebagai selaput semipermeabel yang dapat dilalui oleh kupramonium untuk berdifusi ke arah dalam dinding sekunder membentuk senyawa selulosa tembaga. Senyawa ini tidak dapat berdifusi kembali melalui dinding primer, maka terjadi tekanan osmose yang tinggi yang mendesak dinding primer.





Gambar 3.11. Peristiwa balloning pada serat selulosa.

4. Dinding Sekunder

Dinding sekunder merupakan bagian yang paling tebal dari dinding sel kebanyakan tipe sel. Dinding sekunder serat kayu mengandung selulosa, hemiselulosa, dan lignin dan bersifat anisotropik. Dinding ini terdiri atas suatu matriks dari mikrofibril-mikrofibril yang teratur, diinterpenetrasi oleh bagian-bagian non-selulosa.

Dinding sekunder lebih elastis daripada dinding primer dan dalam larutan pemasuk pulp akan mengembang sepenuhnya, demikian juga dalam pelarut selulosa. Dinding sekunder terdiri atas lapisan-lapisan yang masing-masing mempunyai susunan mikrofibril yang berbeda. Biasanya dibedakan 3 lapisan, kadang-kadang lebih. Tiap-tiap lapisan mempunyai fungsinya masing-masing.

Lapisan S1 merupakan lapisan terluar, berbatasan dengan dinding primer. Tebalnya 0,2 – 0,3 μm . Kadar ligninnya paling tinggi dan berfungsi untuk melindungi lapisan yang lebih dalam. Selulosa dalam S1 ini rantainya lebih pendek daripada selulosa lapisan-lapisan yang lebih dalam. Dalam *pulping* asam selulosa ini mengalami degradasi, sedang dalam *pulping* alkalis selulosa berantai pendek ini akan terlarut.

Lapisan S2 merupakan bagian yang paling tebal dari dinding sekunder. Pada kayu jarum tebalnya bervariasi antar 1 μm (kayu awal) dan 5 μm (kayu akhir). Lapisan S2 ini memberikan kekuatan longitudinal pada serat. Lapisan S3 adalah tipis, tebalnya $\pm 0,1 \mu\text{m}$.

Di samping ketiga lapisan dalam dinding sekunder ini, di bagian paling dalam dinding sel kayu jarum dan beberapa kayu daun terdapat lapisan berkulit yang merupakan selaput tipis yang amorf. Lapisan ini merupakan suatu endapan yang belum diketahui susunannya.

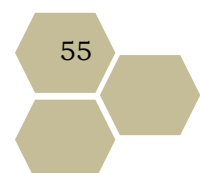
5) Orientasi (Arah) Mikrofibril dalam Lapisan-Lapisan Dinding Sel.

Dalam dinding sel susunan mikrofibril dalam tiap-tiap lapisan tidak sama. Perbedaan-perbedaan orientasi mikrofibril ini dapat menolong dalam membedakan antara dinding primer dan sekunder dalam sel yang dewasa di bawah mikroskop, dan juga untuk mengenali lapisan-lapisan dalam dinding sekunder (lapisan S1, S2, dan S3).

Sebelum ditemukan mikroskop electron. Bailey dan Kerr memperlihatkan dengan mikroskop polarisasi dan pewarnaan dengan iodine (yodium) bahwa dinding sekunder terdiri atas 3 lapisan yang disebut lapisan luar (S1) yang mengelilingi lumen. Konsep ini tidak diterima oleh semua pakar, namun tetap banyak diikuti sampai sekarang. Kebanyakan dinding sekunder trakeid dan serabut yang normal terdiri atas 3 lapisan. Sel-sel pembuluh dan parenkim kadang-kadang mengalami penyimpangan, tetapi penelitian tentang hal ini relatif terbatas.

Apabila suatu penampang melintang kayu diamati di bawah mikroskop polarisasi, maka lapisan S2 tampak gelap. Ini disebabkan karena adanya perbedaan orientasi mikrofibril dalam kristalit-kristalit selulosa ketiga lapisan ini. Pengukuran dengan mikroskop polarisasi ini menunjukkan bahwa mikrofibril dalam S1 dan S3 membentuk spiral yang arahnya kurang lebih tegak lurus sumbu sel, sedang mikrofibril dalam S2 membentuk spiral yang arahnya kurang lebih sejajar (membentuk sudut kecil) dengan sumbu sel. Dinding primer jarang tampak karena sangat tipis dan sulit dibedakan dari lapisan S1. Analisis dengan difraksi sinar-x memperkuat penemuan-penemuan dengan mikroskop polarisasi ini.

Penemuan-penemuan di atas diperkuat lagi setelah adanya mikroskop elektron yang merupakan alat yang paling tepat untuk mempelajari ultrastruktural dinding sel. Di samping dapat mengamati mikrofibril dan sifat-sifat sel secara langsung, mikroskop elektron dapat diatur untuk mempelajari kristalinitas dinding



sel. Dengan bahan-bahan kristalin, sinar elektron dapat menghasilkan pola difraksi seperti yang diperoleh dengan sinar-x.

Foto-foto dengan mikroskop elektron (disebut mikrograf electron) menunjukkan struktur mikrofibril berikut (Gambar 3.12, 3.13, dan 3.14).

Lamela tengah tidak memiliki struktur khusus, paling tidak sepanjang daya pisah mikroskop elektron memungkinkan.

Dinding primer menunjukkan karya anyaman makrofibril yang longgar. Di sini terdapat perbedaan antara permukaan dalam dan permukaan luar. Pada permukaan dalam orientasi mikrofibril melintang, sedang pada permukaan luar tersebar. Dinding primer ini sangat tipis dan tidak tampak adanya lamela-lamela.

Dalam dinding sekunder mikrofibril sangat rapat dan dibedakan lapisan-lapisan berikut :

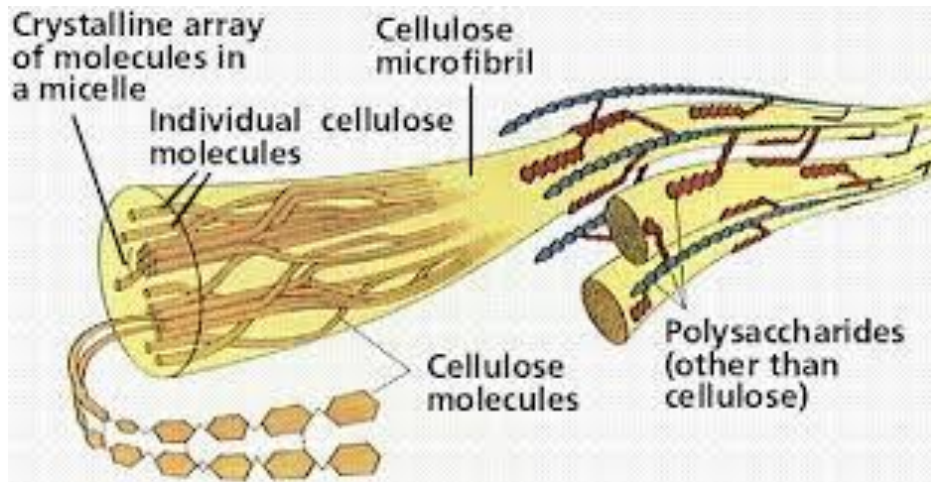
Lapisan S1 yang tipis, terdiri atas beberapa lamella. Lapisan S1 ini memiliki tekstur mikrofibril bersilangan dengan arah spiral bergantian ke kiri (disebut spiral S) dan ke kanan (disebut spiral z). Spiral S berarti spiral naik dengan arah ke kiri dan spiral z dengan arah ke kanan dilihat dari sisi pengamat. Dalam tiap lamela besarnya sudut spiral 50 - 90°.

Lapisan S2 tebal, terutama dalam trakeid kayu akhir dan serat-serat berdinding tebal. Lapisan S2 tersusun atas lamela-lamela, masing-masing lamela tebalnya 600-700 Angstrom (60 - 70 nm). Lamela-lamela yang berturutan ternyata memiliki orientasi (arah) yang sama (tidak bersilangan ke kiri dan ke kanan), namun penyimpangan-penyimpangan juga mungkin ada. Dalam semua lamela arah mikrofibril sangat sejajar satu sama lain dan kurang lebih sejajar dengan sumbu sel, atau membentuk sudut kecil antara 20 - 30°. Orientasi mikrofibril berupa spiral z terdapat dalam trakeid kebanyakan kayu jarum.

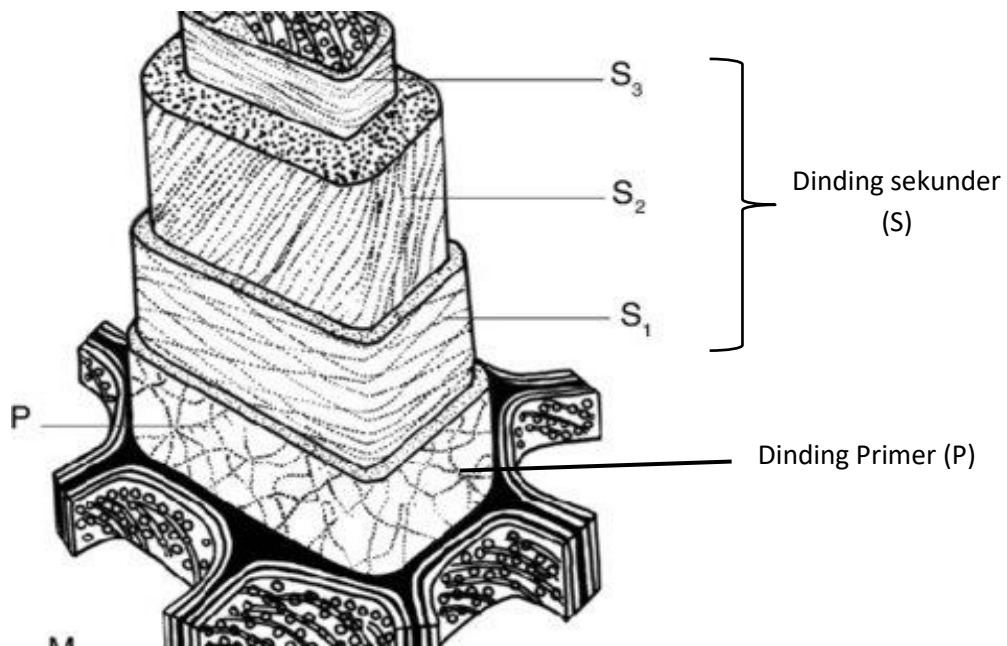
- a. Lapisan S3 biasanya lebih tipis daripada lapisan S1 dan terdiri atas beberapa lamela (sampai 6 lamela). Sudut mikrofibril bervariasi antara 50 - 90° dan orientasinya juga bergantian S dan Z. Tekstur mikrofibrilnya relatif longgar jika dibandingkan dengan S2 dan kerap kali secara khas bersambung dalam berkas-berkas kecil yang saling bersilangan dengan sudut 20 - 30°, kadang-kadang 50°. Lapisan S3 kadang-kadang tidak ada. Peralihan antara lapisan-

~FRAKSI POLISAKARIDA DINDING SEL (SELULOSA)~

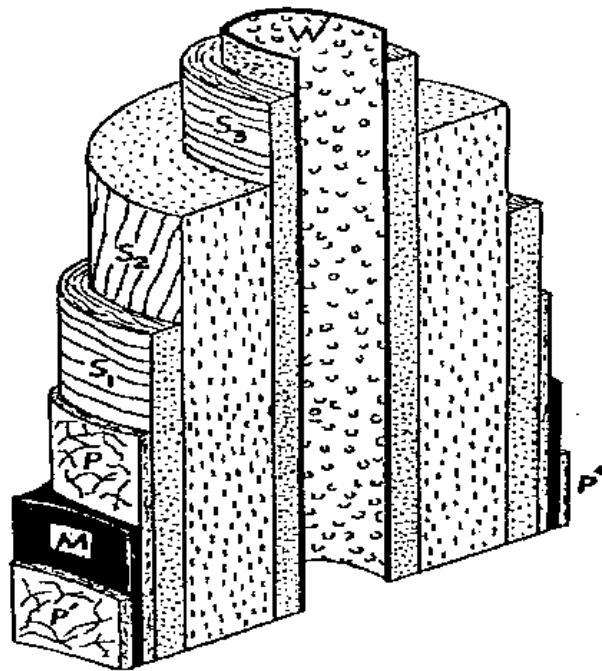
lapisan dinding sel berangsur-angsur. Mungkin antara lapisan S1 dan S2 terdapat beberapa lamela dengan orientasi peralihan.



Gambar 3.12. Struktur Mikrofilbril



Gambar 3.13. Pelapisa Dinding sel Dewasa



Gambar 3.14. Diagramatic view of the cell wall of a typical conifer tracheid from Ward et al. (1964). P- Primary wall, M- Middle lamella, S1-Outer layer of the secondary wall, S3- Inner layer of the secondary wall, W - Warty membrane which lines the cell lumen or

H. Derivat/Turunan Selulosa

Selulosa terutama digunakan kurang lebih dalam keadaan dimurnikan dalam bentuk kertas dan kardus. Tetapi turunan-turunan yang mempunyai sifat-sifat yang berbeda dari selulosa juga digunakan dalam banyak bidang. Dalam beberapa hal turunan-turunan hanya merupakan bentuk antara untuk mengubah bentuk selulosa (misalnya pembuatan benang dan lembaran).

Selulosa dapat dipandang sebagai senyawa polialkohol karena setiap unit glukosa di dalam rantai molekul mengandung tiga gugus hidroksil (\rightarrow 4.2.1). Namun demikian, selulosa merupakan polialkohol dalam keadaan padat, kebanyakan dari gugus OH nya terikat dengan ikatan hidrogen (\rightarrow 4.2.4). Meskipun demikian gugus-gugus OH dapat bereaksi seperti halnya alkohol-alkohol lain yang membentuk berbagai turunan. Maka dimungkinkan pembentukan ester-ester dengan asam-asam anorganik dan organik, ester dengan alkohol-alkohol lain, alkoholat dengan basa, hasil-hasil oksidasi (asam-asam), halogenida, amina, kompleks-kompleks dan sebagainya (Gambar 3.15).

Turunan selulosa diproduksi dengan esterifikasi atau eterifikasi gugus hidroksil dalam polimer selulosa dengan reagen kimia. Menurut karakteristik struktural dari produk reaksi, turunan selulosa dapat dibagi menjadi tiga kategori: selulosa eter, ester selulosa dan ester selulosa eter. Ester selulosa dari aplikasi komersial yang sebenarnya meliputi selulosa nitrat, selulosa asetat, selulosa asetat butarat dan selulosa xantat. Etanol selulosa meliputi metil selulosa, karboksimetil selulosa, etil selulosa, hidroksietil selulosa, sianetil selulosa, hidroksipropil selulosa dan hidroksipropil metil selulosa. Selain itu, ada juga ester dan eter campuran derivatif.

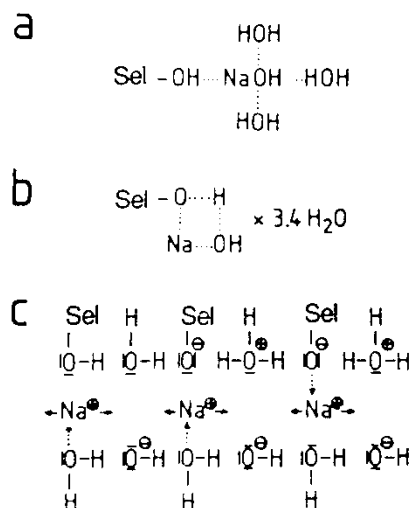
Dari segi teknis turunan selulosa yang paling penting adalah ester dan eter yang lingkup penggunaannya sangat luas. Alkali selulosa memainkan peranan penting sebagai bahan antara untuk pembentukan ester-ester dan eter-eter tertentu. Turunan-turunan oksidatif dan halogen mungkin merupakan hasil-samping yang tidak dikehendaki selama pengelantangan pulp (\rightarrow 10.2.4). Amina alami adalah kitin, bahan pendukung jaringan serangga, laba-laba dan binatang berkulit keras. Kitin terdiri atas rantai-rantai molekul yang terbentuk dari unit-unit asetil glukosamin yang terikat dengan ikatan glikosida $-\beta-$ (1 \rightarrow 4).

	Pereaksi	Produk	Contoh
Selulosa +	Asam anorganik	\rightarrow Ester selulosa	Selulosa nitrat
	Asam Organik	\rightarrow Ester selulosa	Selulosa asetat
	Alkali	\rightarrow Alkali selulosa	Na-selulosa
	Logam Alkali NH ₃	\rightarrow Selulosat	Na-selulosat
	Alkali + CS ₂	\rightarrow Tioester selulosa	Selulosa xantat
	Alkali + alkil klorida	\rightarrow Eter Selulosa	
	Alkali + alkena oksida selulosa	\rightarrow Eter Selulosa	Hidroksietil
	Kompleks logam kadoksena	\rightarrow Kompleks logam selulosa	Kompleks selulosa
	Vinil Monomer + katalisator	\rightarrow Kopolimer Graft	Poliakrilonitril, selulosa

Gambar 3.15. Gambaran Skematis Pereaksi dan Produk-Produk Turunan Selulosa

1. Selulosat dan Alkali-Selulosa

Kebanyakan penelitian yang berkaitan dengan pembentukan alkali selulosa dilakukan dengan natrium hidroksida. Kandungan alkali dalam Na selulosa I naik dengan kenaikan konsentrasi alkali. Dengan 12% NaOH kandungannya sebesar 0.68, dengan 16% NaOH 0,87 dan dengan 19% NaOH dicapai harga maksimum 1 mol/mol $C_6H_{10}O_5$. Struktur kimia Na-selulosa dijelaskan dengan kompleks hidrasi dalam mana molekul air dalam NaOH-hidrat diganti oleh selulosa.



Gambar 3.16. Model Struktur Molekul Alkali Selulosa

Selulosat juga telah diperoleh dengan logam-logam alkali lain (K, Li), NH_3 , dan Ca, menggunakan amonia cair sebagai media reaksi. Alkali selulosa merupakan zat antara yang penting dalam memproduksi kembali selulosa dan eter selulosa. Pengembangan jarak bidang-kisi dan paling tidak penggantian sebagian gugus-gugus OH dengan gugus-gugus ONa masing-masing menaikkan reaktivitas selulosa atau memungkinkan membuat perubahan-perubahan kimia tertentu. Alkali selulosa sensitif terhadap oksigen, yakni panjang rantai molekul berkurang selama penyimpanan dalam udara.

2. Ester-Ester Selulosa

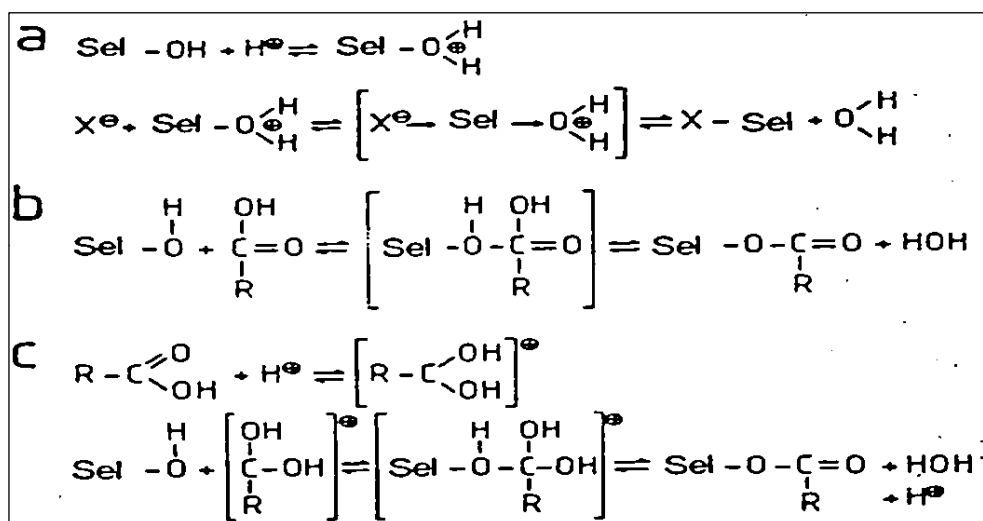
Seperti diutarakan di atas gugus-gugus hidroksil penting untuk perubahan alkohol secara kimia, jadi termasuk selulosa, Gugus-gugus OH alkohol merupakan gugus-gugus polar yang dapat diganti oleh gugus-gugus atau senyawa-senyawa nukleofil dalam larutan asam kuat. Tahap pertama selama substitusi nukleofilik ini adalah pembentukan ion oksonium (Gambar 3.17a). Mekanisme ini

disebabkan oleh reaksi dengan asam-asam anorganik, sedangkan reaksi dengan asam organik berlangsung sesuai dengan adisi nukleofilik (Gambar 3.17b). Adisi alkohol dengan asam organik dapat dipercepat dengan katalisator asam, pada tahap pertama proton terikat pada oksigen yang bersifat elektronegatif dari gugus karboksil. Sekarang atom karbon dari gugus ini terpolarisasi lebih positif, hingga lebih dapat menerima nukleofil molekul alkohol (Gambar 3.17c). Semua langkah di dalam reaksi ini juga berlangsung dalam arah sebaliknya, yakni esterifikasi merupakan reaksi keseimbangan. Proses kebalikan, dikenal dengan *saponifikasi*, dapat ditahan dengan mengganggu keseimbangan sedemikian sehingga pembentukan ester dipercepat dengan pengikatan air pereaksi.

Adanya tiga gugus OH pada setiap unit glukosa memungkinkan pembentukan mono, di, atau triester. Saling pengikatan gugus-gugus OH dengan ikatan hidrogen di dalam struktur supramolekul selulosa dipecah sebagian atau keseluruhan selama esterifikasi. Masuknya gugus ester menghancurkan rantai-rantai selulosa, hingga strukturnya sangat berubah atau bahkan rusak.

a. Selulosa nitrat

Selulosa nitrat adalah salah satu ester yang paling penting karena diproduksi secara komersial untuk berbagai keperluan. Menurut derajat nitrasi, selulosa nitrat ($\text{Rsel} - \text{O} - \text{NO}_2$) larut dalam alkohol, ester atau keton jernih. Larutan-larutan ini digunakan untuk menentukan viskositas dan distribusi DP (derajat polimerisasi).

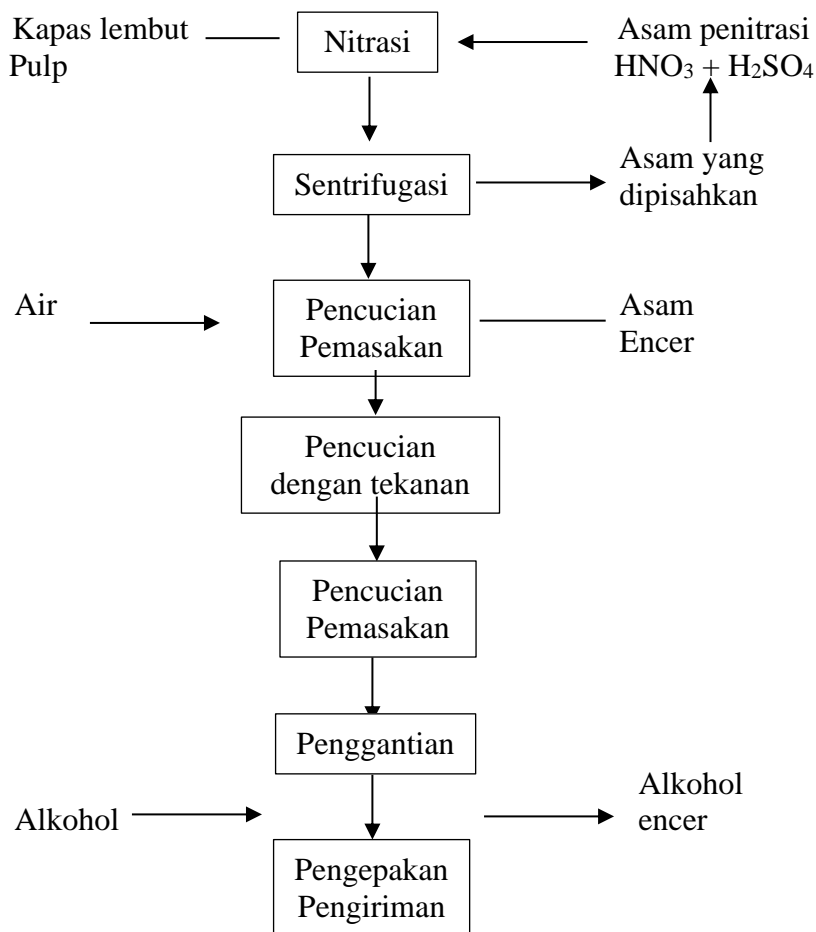


Gambar 3.17. Mekanisme Reaksi Esterifikasi Selulosa

Tabel 3.1. Berbagai Macam Selulosa Nitrat

Kandungan nitrogen %	Derajat substitusi	Pelarut pelarut yang umum	Penggunaan
10,5-11,1	1,8-2,0	Etanol	Plastik, cat laker
11,2-12,2	2,0-2,3	Metanol, ester aseton, metil etil keton	Cat laker, perekat
2,0-13,7	2,2-2,8	Aseton	Bahan peledak

Pada skala komersial digunakan campuran nutrisi yang terdiri dari nitrat dan asam sulfat berair. Bahan awal selulosa adalah pulp berkualitas kimia atau kapas lembut yang disobek-sobek atau dirusak sebelum perlakuan dengan asam-asam campuran dalam bejana nitrasi (Gambar 3.18). Variasi asam penitrasi, waktu perlakuan dan suhu menentukan kualitas yang berbeda dari selulosa nitrat yang dihasilkan.



Gambar 3.18. Diagram Alir yang Disederhanakan dari Produksi Selulosa Nitrat Teknis

Selulosa nitrat yang baru dibuat harus distabilisasi, yakni perlu menghilangkan jejak sisa asam dan gugus-gugus ester lain daripada nitrat yang berasal dari asam-asam tambahan yang digunakan (sulfat, fosfat, asetat). Dalam rentangan teknis dikenal berbagai paten perlakuan dengan magnesium nitrat berair, asam nitrat atau asam-asam organik dan amina. Dalam laboratorium stabilisasi dilakukan dengan air mendidih atau methanol.

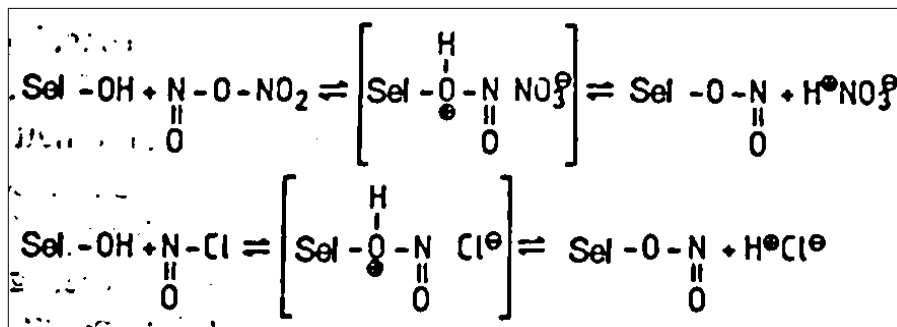
Selulosa nitrat digunakan untuk plastik (seluloid), cat laker, perekat dan bahan peledak (bubuk tanpa asap, dinamit).

b. Ester-ester dengan Asam-asam Anorganik lain

Perlakuan selulosa dengan asam sulfat encerr menghasilkan selulosa sulfat. Mekanisme reaksi dapat dijelaskan sebagai adisi elektrofilik kuat SO_3 , pada gugus-gugus hidroksil deri selulosa diikuti peruraian dari zat antara ion oksonium. Cara lain untuk memperoleh selulosa sulfat adalah reaksi trans-esterifikasi antara butil sulfat dan selulosa dan H_2SO_4 pekat.

Selulosa sulfat larut dalam air dan agak larut dalam DMF, asal DP-nya tidak begitu tinggi. Selulosa sulfat adalah senyawa ionogenik, jadi dapat membentuk garam dan mempunyai sifat-sifat penukar-ion. Ikatan silang dengan epiklorohidrin sebelum sulfatasi menyebabkan selulosa sulfat tidak larut dalam air Ester selulosa yang mengandung fosfor (fosfat, fosfit dan turunannya) diteliti karena kesanggupan untuk digunakan sebagai penghambat terbakarnya tekstil. Selulosa sulfat digunakan sebagai pengental untuk cat laker dan tinta cetak.

Selulosa nitrit dilakukan dengan mereaksikan selulosa dengan dinitrogen tetraoksida (N_2O_4) atau nitrosilklorida ($NOCl$) dalam dimetil formamida (DMF) atau dimetil asetamida (DMAC). Selama reaksi selulosa disolvatasikan dengan pembentukan ester nitrit. Isomer reaktif N_2O_4 adalah nitrosilnitrat.



Gambar 3.19. Diagram Alir yang Disederhanakan dari Produksi Selulosa Nitrat Teknis

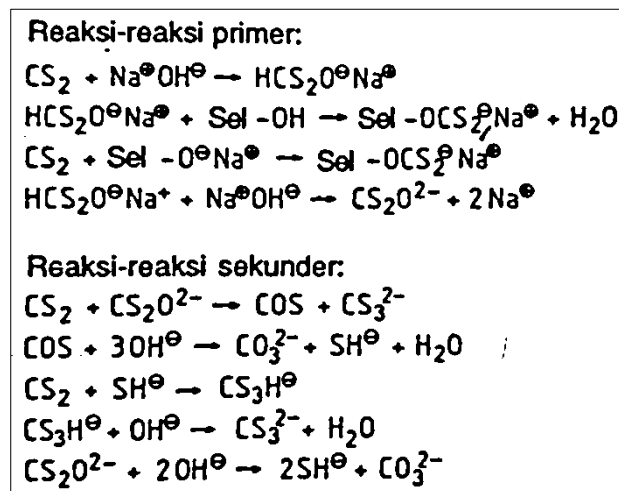
Teknis

Selulosa nitrit sangat sensitif terhadap air karena degradasi rantai turun menjadi DP 200 di dalam waktu 3 jam terjadi dengan adanya air. Selulosa nitrit dimanfaatkan untuk menghasilkan film dan benang. Media regenerasinya adalah alkohol, dan dengan menggunakan alkohol-alkohol yang berbeda dapat diproduksi berbagai bentuk benang

c. Selulosa Xantat

Selulosa xantat merupakan ester dari asam ditiokarbonat (*asam xantogenat*) yang merupakan asam anorganik teoritis yang hanya berada dalam bentuk ester-ester organiknya dan garam-garamnya. Produksi selulosa xantat berawal dari selulosa alkali yang diperlakukan dengan karbon disulfida. Produk yang dihasilkan dari reaksi ini adalah natrium selulosa xantat

Gugus-gugus xantat dapat diikat dengan semua tiga gugus hidroksil dari unit glukosa meskipun kecepatan reaksi pembentukannya dan pemecahannya berbeda. Jadi C₂-OH merupakan gugus yang paling reaktif tetapi ia lebih tidak stabil daripada C₂-OH₆. Selama xantasi juga telah terjadi penurunan DP selulosa.

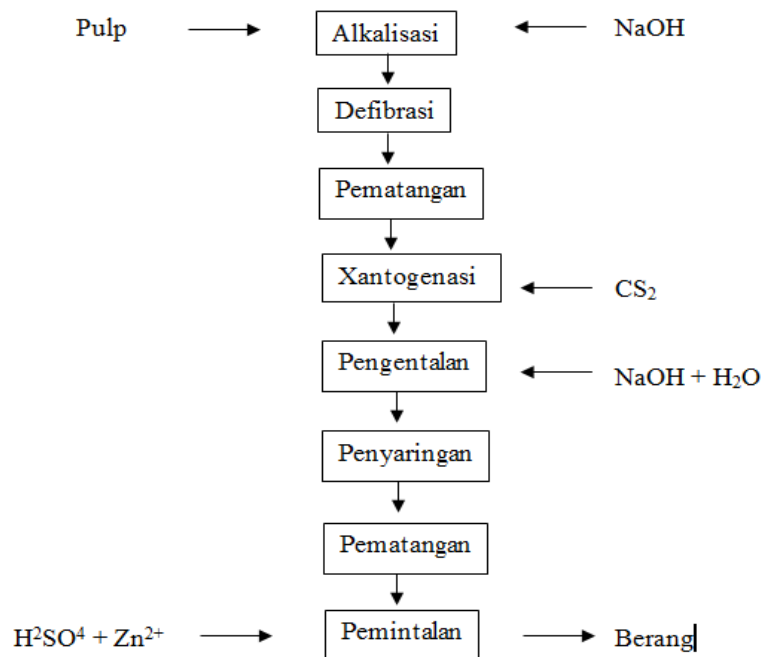


Gambar 3.20. Reaksi-Reaksi Primer Dan Sekunder Pembentukan Selulosa Xantat

Pembuatan xantat dan viskosa dilakukan dengan pemasakan alkali selulosa yang disobek-sobek dimasukkan ke dalam drum yang berputar lambat (*baratte*) yang dikosongkan setelah ditutup. Jumlah terhitung CS₂, dihisap masuk ke dalam drum melalui sumbu berongga yang berlobang-lobang sebelah dalam *baratte*, yang mendistribusikan karbon disulfida senara seragam. Sebagian CS₂, diuapkan

segera dan sisanya didispersikan dalam alkali selulosa. Dalam kebanyakan hal suhu reaksi adalah 26-32°C, dan waktu reaksi 1-1,5 jam. Pada akhir reaksi drum diisi dengan nitrogen, dan sisa karbon disulfida dikeluarkan. Natrium selulosa xantat yang berwarna jingga-kuning dituangkan ke dalam bejana pelarut di mana 40% NaOH ditambahkan. Xantat dilarutkan sambil diaduk dan didinginkan, membentuk larutan kuning yang kental yang disebut viskosa (Gambar 3.21).

Proses yang diutarakan disebut xantasi fasa gas atau xantasi kering. Prosedur alternatif adalah xantasi emulsi atau xantasi basah yang mulai dengan cara yang sama seperti xantasi kering. Setelah penambahan jumlah keseluruhan CS₂ maka seluruh larutan NaOH yang terhitung ditambahkan, dan xantasi lebih lanjut dilakukan dalam. Telah diusulkan juga xantasi dalam larutan benzena dan penambahan basa organik sebagai pemacu. Keuntungan-keuntungan prosedur ini adalah kecepatan reaksi tinggi, distribusi CS₂, lebih seragam di dalam alkali selulosa, keteragaman yang tinggi dari selulosa xantat, dan kelarutan yang lebih baik. Percepatan proses xantasi dan produk yang seragam juga diperoleh jika alkali selulosa yang telah matang lama diperlakukan dengan alkali sebelum sulfidas).



Gambar 3.21. Diagram Alir Yang Disederhanakan Dari Proses Viskosa

Regenerasi natrium selulosa-xantat terjadi dalam penangas asam pengendapan yang mengandung sulfat. Viskosa ditekan melalui jet pemintalan (benang) atau celah (selofan) masuk ke dalam penangas di mana viskosa di-koagulasi dan terurai. Terutama garam menyebabkan koagulasi, sementara asam mengurai xantat. Reaksi yang terakhir berlangsung dalam dua tahap dengan konstanta kecepatan berbeda :

- pembentukan asam selulosa xantogenat
- peruraian asam xantogenat dan regenerasi selulosa.

Koagulasi menentukan sifat-sifat benang. Dengan menggunakan media pengendapan dengan keasaman yang naik maka berbagai langkah koagulasi dapat diperoleh. Koagulasi mulai dengan pembentukan gel yang homogen, diikuti dengan struktur yang membeku, dan akhirnya disintegrasi menjadi fibril-fibril.

d. Selulosa Asetat

Selulosa asetat merupakan ester yang paling penting yang berasal dari asam organik. Selulosa asetat dapat larut dalam pelarut organik. Selulosa asetat digunakan untuk membuat sutera sintesis, asetat, foil, films, pelarut dan pabrik cat laker. Bahkan frame kaca juga sering terbuat dari selulosa asetat. Bila dibandingkan dengan selulosa nitrat, selulosa asetat tidak mudah terbakar.

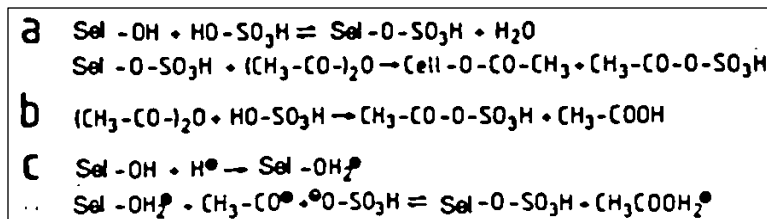
Sifat-sifat teknis selulosa asetat ditentukan oleh derajat substitusi yang berperan terhadap kecocokannya dengan pembuat plastik dan resin-resin cat laker maupun terhadap kelarutannya dalam pelarut. (Tabel 3.2). Kriteria kedua adalah derajat polimerisasi, yang dinyatakan dengan kekentalan, yang mempengaruhi sifat-sifat mekanik produk-produk dan kesanggupan kerjanya. Kekentalan ester selulosa turun selama esterifikasi bahkan setelah pembentukan triester. Penurunan kekentalan dipengaruhi oleh beberapa faktor; kekentalan yang pasti dapat diperoleh dengan pengaturan nisbah asam dengan anhidrida, konsentrasi katalisator dan suhu.

Tabel 3.2. Berbagai Macam Selulosa Asetat

Kandungan asetil %	Derajat substitusi	Pelarut pelarut yang lazim	Penggunaan
13,0-18,6	0,6-0,9	Air	-
22,2-32,2	1,2-1,8	2-Metoksietanol	Plastik, cat laker
36,5-42,2	2,2-2,7	Aseton	Benang, film, fotografi
43,0-44,8	2,8-3,0	Kloroform	Kain, pembungkus, benang

Proses-proses yang digunakan pada skala-komersial dapat dibagi sebagai berikut:

- asetilasi dalam sistem homogen (*asetat larutan*),
- penggunaan asam asetat glasial sebagai pelarut (*proses asam asetat*)
- penggunaan diklorometana sebagai pelarut (*proses metilena klorida*).
- asetilasi dalam sistem heterogen (*benang asetat*)



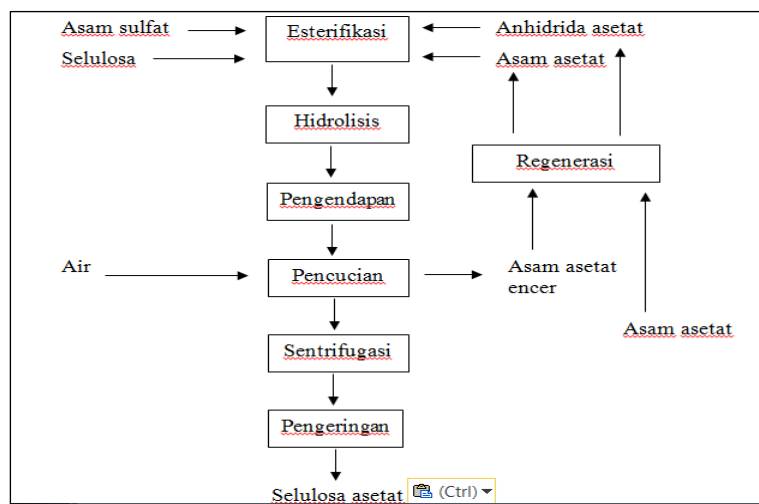
Gambar 3.22. Berbagai Mekanisme Reaksi Pembentukan Selulosa Asetat Dengan Adanya Asam Sulfat

Bahan awal untuk memproduksi selulosa asetat teknis adalah kapas lembut atau pulp kualitas kimia. Setelah aktivasi dengan asam asetat dan selama itu digunakan suhu hingga 50°C, selulosa direaksikan dengan asam asetat glasial (sebagai pelarut untuk triasetat), anhidrida asetat, berlebihan dan asam sulfat dalam peremas yang dingin. Dengan pengaturan suhu degradasi rantai-rantai selulosa diatur untuk memperoleh kekentalan yang diinginkan. Reaksi diakhiri bila selulosa asetat terlalu sempurna dalam media reaksi (Gambar 3.23). Seterusnya reaksi disela dengan penambahan asam asetat encer. Jika triasetat bukan produk yang diinginkan, maka derajat asetilasi distandarkan (hidrolisis), dan disamakan dengan kenaikan suhu dan pengaturan keasaman. Setelah pembersihan larutan dengan penyaringan, selulosa asetat diendapkan dengan penambahan asam asetat encer disertai dengan pengadukan yang kuat. Akhirnya

endapan dicuci dengan air, disentrifugasi atau ditekan untuk menghilangkan air, dan dikeringkan.

Penggunaan diklorometan menghemat H_2SO_4 karena kekuatan larutannya yang lebih baik untuk triasetat, menghasilkan pengaturan suhu yang lebih baik karena titik didihnya lebih rendah, dan menghemat asam asetat encer. Proses heterogen berlangsung paling baik dengan asam perklorat sebagai katalisator, dan dibatasi untuk memproduksi triasetat

Untuk pembuatan benang selulosa triasetat dilarutkan dalam diklorometan metanol (9:1), 2,5⁻ asetat dalam aseton/etanol (8:2). Larutan ditekan melalui jet. Penyatuan benang terjadi dengan penguapan pelarut dalam aliran udara yang dipanasi awal (*proses pemintalan kering*)



Gambar 3.23. Diagram Alir Yang Disederhanakan Proses Selulosa Asetat

Reaksi sekunder terjadi selama asetilasi yang menyebabkan kesukaran-kesukaran dalam pembuatan selulosa asetat lebih lanjut di pabrik. Pertama-tama terdapat kekeruhan (*kabur*) dalam larutan aseton. Ia berasal dari partikel-partikel gel. Partikel-partikel mengandung bagian-bagian benang yang miskin kandungan asetil dan kaya dalam poliosa, terutama dalam xilan.

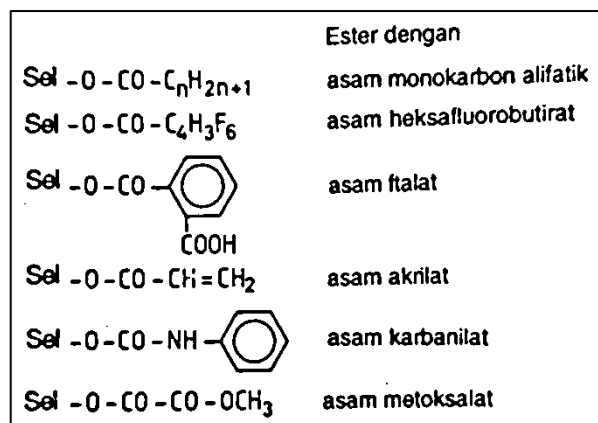
Persoalan kedua adalah perubahan warna selulosa asetat terutama yang berasal dari pulp yang diperlakukan dengan alkali. Dapat ditunjukkan bahwa kesukaran ini disebabkan oleh perubahan-perubahan oksidatif pada molekul-molekul selulosa.

Percobaan-percobaan laboratorium untuk memperbaiki sifat-sifat tertentu (pewarnaan, kekuatan, plastisitas) berkaitan dengan ester-ester campuran, pengikatan silang asetat, atau asetat terpolimerisasi bercabang. Asetilasi parsial pulp diusulkan untuk memperbaiki sifat-sifat kekuatan dan kekuatan basah kertas.

e. Ester-ester dengan Asam-asam Organik lain

Banyak studi dikaitkan dengan esterifikasi selulosa dengan berbagai asam organik (Gambar 3.24). Pada umumnya hasil-hasil ester yang memuaskan diperoleh dengan esterifikasi dengan anhidrida asam atau klorida-klorida asam dalam pelarut yang netral (misalnya piridin).

Ester-ester alifatik selulosa dengan sifat-sifat yang diinginkan (misalnya titik lebur rendah, ketahanan air tinggi), hanya sedikit dari padanya yang diproduksi dalam jumlah yang besar, kebanyakan sebagai ester-ester campuran. Selulosa asetopropionat dan asetobutirat digunakan untuk film, cat laker dan plastik. Produk-produk komersial bervariasi dalam kandungan gugus-gugus asetil dan propionil atau butiril-nya, dan derajat hidrolisisnya tergantung pada tujuannya. Esterifikasi dilakukan masing-masing dengan campuran anhidrida asetat dan propionat atau anhidrida butirat dan asam sulfat sebagai katalisator.



Gambar 3.24. Ester-Ester Selulosa Dengan Berbagai Asam Organik

Sifat-sifat yang menguntungkan dari selulosa valerat dan propiovalerat yang berkaitan dengan titik lebur yang rendah, ketahanan air yang tinggi, stabilitas panas dan kesesuaian dengan resin dan pembuat plastis. Selulosa kaprat juga mempunyai penggunaan yang terbatas sebagai perekat untuk lensa dan sistem optik.

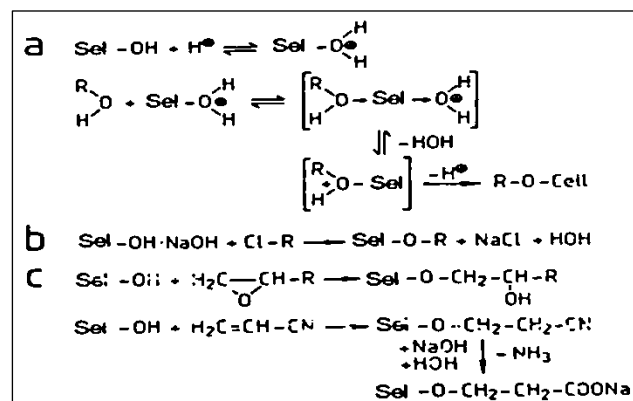
Untuk pewarnaan yang unggul dari benang-benang asetat Rogovin (1967) mengusulkan memasukkan gugus-gugus ester dari asam-asam alifatik tinggi atau asam heksa fluorobotirat. Agar kapas dapat menerima dispersi warna-warna tertentu) dapat dilakukan dengan mengesterifikasi benang-benang dengan setengah ester tereftalat dan diester irimesinat dengan cara memakaikan dengan klorida-klorida asam yang sesuai.

3. Eter Selulosa

Reaksi umum pembentukan eter berlangsung mirip dengan esterifikasi, yaitu dengan pembentukan zat antara ion oksonium. Kelebihan senyawa alkohol menghasilkan pembentukan eter (Gambar 3.25). Seperti dalam selulosa gugus-gugus OH tidak dengan mudah dapat dimasuki. Reaksi menurut bagan ini dengan alkohol yang larut tidak memberikan produk-produk yang memuaskan. Maka bahan awal harus diubah menjadi selulosa alkali (proses yang menggunakan alkali, sintesis eter menurut Williamson) atau paling tidak selulosa harus dibengkakan awal dalam alkali (proses tanpa menggunakan alkali).

Tabel 3.3. Selulosa Eter diperoleh dengan Proses yang Menggunakan Alkali

Rumus	Nama	Tanda
Sel-O-CH ₃	Metilselulosa	MC
Sel-O-C ₂ H ₅	Etilselulosa	EC
Sel-O-C ₃ H ₇	Propilselulosa	PC
Sel-O-C ₆ H ₅	Benzilselulosa	
Sel-O-CH ₂ -COOH	Carboksimetilselulosa	CMC



Gambar 3.25. Mekanisme Reaksi Esterifikas Dan Eterifikasi Selulosa

a. Mekanisme reaksi esterifikasi selulosa

- b. Eterifikasi selulosa dengan menggunakan alkali
- c. Eterifikasi selulosa tanpa menggunakan alkali

Proses pertama berlangsung sebagai reaksi selulosa teralkililasi dengan alkil halogenida (Gambar 3.25). Proses ini digunakan untuk eter-eter seperti metil selulosa, etil selulosa, karboksimetil selulosa dan sebagainya (Tabel 3.3). Reaksi-reaksi samping menghasilkan alkohol-alkohol (metanol, etanol) dan dialkil eter.

Dalam proses tanpa menggunakan alkali hanya jumlah kecil NaOH dibutuhkan masing-masing untuk pembengkakan atau melebarkan kisi, dan untuk mengaktifkan kembali media eterifikasi. Reaksinya merupakan reaksi adisi, dan media eterifikasi epoksida atau senyawa tidak jenuh- α , β (Gambar 3.25c). Produk-produk yang diperoleh dengan reaksi-reaksi ini adalah hidroksialkil selulosa, siano etil selulosa dan karboksietil selulosa (Tabel 3.4).

Karena komponen-komponen eterifikasi dari reaksi-reaksi terakhir merupakan senyawa-senyawa yang sangat reaktif maka berbagai reaksi sekunder terjadi di samping reaksi utama. Ini menghasilkan produk-produk polimer atau perluasan gugus-gugus eter.

Tabel 3.4. Eter-Eter Selulosa Yang Diperoleh Dengan Proses Tanpa Menggunakan Alkali

Rumus	Nama	Tanda
Sel-O-CH ₂ -CH ₂ OH	Hidroksietil selulosa	HEC
Sel-O-CH ₂ -CH(OH)CH ₃	Hidroksi propil selulosa	HPC
Sel-O-CH ₂ -CH(OH)-C ₂ H ₅	Hidroksi butil selulosa	HBC
Sel-O-CH ₂ -CH ₂ CN	Siano etil selulosa	
Sel-O-CH ₂ -CH ₂ -COOH	Karboksietil selulosa	

Pemasukan gugus-gugus eter ke dalam molekul selulosa menghasilkan kesanggupan membengkak atau kelarutan bahkan dalam air dingin. Tipe substituen maupun derajat dan keseragaman substitusi menentukan sifat-sifat eter-eter selulosa tersebut. Dengan substituen hidrofilik dicapai kelarutan dalam air pada derajat substitusi (DS) yang relatif rendah yang dipertahankan hingga substitusi selesai (DS = 3). Substituen hidrofobik menunjukkan kelarutan alkali dan air pada DS yang rendah, dan kelarutan dalam pelarut-pelarut organik pada DS yang tinggi (Tabel 3.5) (Balsler, Iseringhausen 1975). Substitusi gugus-gugus

OH dengan gugus-gugus eter juga menyebabkan kenaikan berat molekul selulosa yang tergantung pada derajat substitusi dan ukuran gugus-gugus eter.

Tabel 3.5. Kelarutan Eter-Eter Selulosa Yang Tergantung Pada Substituen Dan Derajat Substitusi (Menurut Balser Dan Isennghausen 1975)

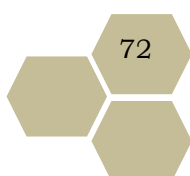
Eter selulosa	4% NaOH	DS untuk kelarutan dalam	
		air dingin	pelarut organic
Metil selulosa	0,4-0,6	1,3-2,6	2,5-3
Etil selulosa	0,5-0,7	0,8-1,3	0,3-2,6
Hidroksietil selulosa	0,5	0,5-1	
Na-karboksietil selulosa	0,5	0,5-1,2	
Sianoetil selulosa			2,0
Benzil selulosa			1,8-2,0

Sifat-sifat reologi maupun sifat-sifat lain, seperti pembentukan file dan kekuatan reket, adalah sangat penting untuk pemakaian eter-eter selulosa secara komersial. Mereka digunakan untuk bahan-bahan pengemulsi, pendispersi dan penstabilasi dalam industri-industri kosmetika, farmasi, makan, kimia dan plastik, sebagai bahan tambahan untuk pabrik kertas dan tekstil, semen dan beton, sebagai warna tambahan dan pengental dalam tinta cetak dan cat laker, sebagai lem terutama untuk kertas dinding dan dalam perekat warna dan sebagai pelindung film dan kertas timah.

Tipe-tipe lain eter-eter selulosa sangat mudah membengkak tetapi merupakan produk-produk yang tidak larut yang digunakan dalam kertas-kertas higienis dan kertas serbet atau sebagai aditif untuk meningkatkan kelembaban tanah. Produk-produk tersebut diperoleh dengan ikatan-silang. Selulosa dan turunan-turunannya dapat diikat-silang dengan perlakuan dengan formaldehida, metilol urea, epiklorohidrin, amina akrilat, triasin, khelat-khelat logam dan sebagainya.

1. Alkilselulosa

Alkilselulosa terutama diproduksi dengan reaksi halida dengan alkil selulosa. Metil selulosa dapat juga diperoleh dari metilasi dengan dimetilsulfat. Namun proses ini terbatas pada percobaan di laboratorium. Pada skala industri Na-selulosa diubah dengan metilklorida.



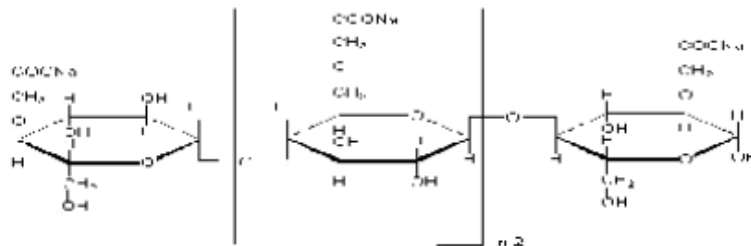
Reaksi dilakukan dalam autoklaf di mana alkali selulosa direaksikan dengan gas CH_3Cl pada $90\text{-}110^\circ\text{C}$ (proses sirkulasi gas) atau CH_3Cl cair pada $60\text{-}70^\circ\text{C}$. Dalam proses sinambung alkali selulosa ditekan dengan penekan uliran-rangkap melalui reaktor sinambung horisontal di mana reaksi dengan CH_3Cl berlangsung. Dalam semua proses hasil-samping metanol dan dimetil-eter dikondensasikan di luar reaktor dalam putaran media eterifikasi

Gugus yang paling reaktif selama metilasi dan etilasi adalah gugus-OH pada C2. Pengaruh ini dijelaskan oleh kenyataan bahwa C2-OH merupakan gugus hidroksil yang paling asam dalam selulosa dan karena itu biasanya bereaksi dengan ion-ion alkoksida (Croon, 1960). Pemutusan OH pada C3 harus ditekan oleh pengaruh induksi terhadap ion alkoksida pada C2. Namun demikian laju perubahan pada C3,naik bila C2 dimetilasi. Atom C6 dimetilasi menurut kedudukannya yang terbuka.

2. Karboksimetil selulosa (CMC)

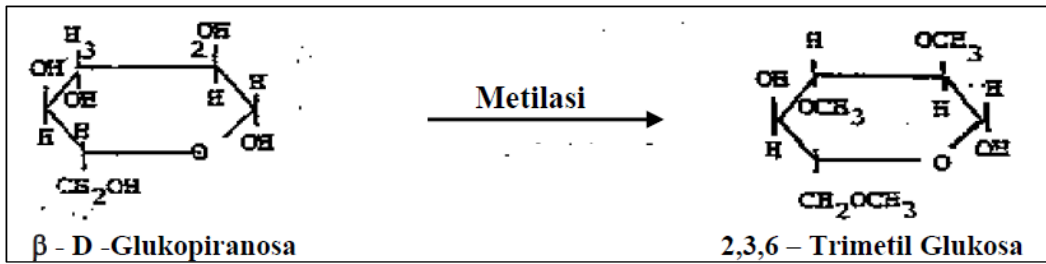
Karboksimetil selulosa (CMC) merupakan turunan dari selulosa yang dikarboksimetilasi, adalah eter polimer linier dengan gugus karboksimetil ($-\text{CH}_2\text{-COOH}$) yang terikat pada beberapa gugus OH dari monomer glukopiranos

.Struktur CMC didasarkan pada β -(14)-D-glucopyranose polymer dari selulosa.

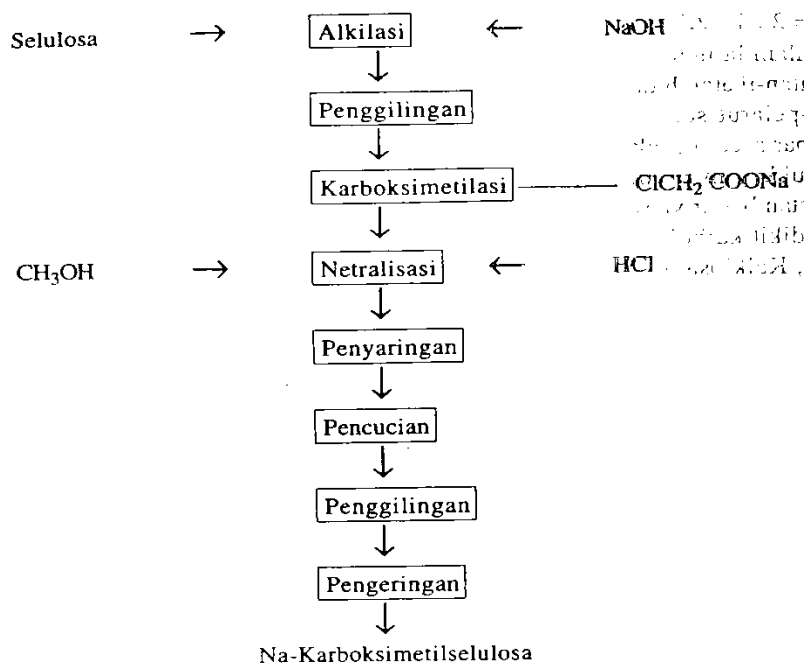


Gambar 3.26. Struktur CMC

Pada molekul glukosa gugus OH yaitu pada atom C- 2, 3 dan 6 dapat dimetilisasi ke atom C- 2, 3, 6 – trimetil glukosa (Eter).



Dalam proses teknis alkali selulosa direaksikan dengan Nu-monokloroasetat dalam peremas dan kemudian dalam drum berputar. Setelah terdispersi dalam metanol dan dinetralisir dengan asam klorida, produk disaring, dicuci dan dikeringkan. Proses sinambung mulai dari pulp kelantang yang dilumatkan yang disemprot dengan NaOH dan kemudian dengan asam monokloroasetat dalam reaktor berputar. Setelah dikeringkan diperoleh Na-karboksimetil selulosa kualitas teknis dengan kemurnian sekitar 68% Metil selulosa larut dalam air dingin. Metil selulosa dan hidroksil metil selulosa (Rsel - O- CH₂OH) digunakan sebagai pengemulsi dan bahan pengikat.



Gambar 3.27. Bagan Alir Yang Disederhanakan Dari Produksi Teknis Na-Karboksimetil selulosa

Percobaan-percobaan yang menggunakan bahan-bahan awal alternatif (pulp yang tidak dikelantang, kayu, pulp dari ampas tebu, tongkol jagung atau

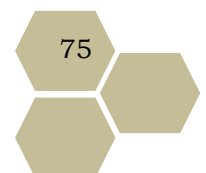
batang/tangkai kapas) menghasilkan kualitas yang sebanding dengan CMC. Derajat substitusi dan sifat-sifat larutan-CMC (kekentalan, tiksotropi) dipengaruhi oleh tipe pulp awal.

Derajat polimerisasi (DP) CMC menunjukkan daya pengentalnya, semakin panjang rantai molekulnya, maka larutannya semakin kental. Derajat substitusi (DS) dan berat molekul merupakan parameter daya guna CMC dan sangat bergantung pada pemilihan media reaksi sintesa dan tahapan proses. Derajat substitusi CMC adalah jumlah rata-rata gugus hidroksil dalam struktur selulosa yang disubstitusi oleh karboksimetil dan gugus natrium karboksimetil pada C-2, C-3 and C-6. Semakin tinggi DS akan menunjukkan kompatibilitasnya dengan komponen lain seperti garam atau pelarut lainnya dan berpengaruh pada viskositas

CMC berupa senyawa anion yang bersifat biodegradable, tidak berwarna, tidak berbau, tidak beracun, memiliki rentang pH sebesar 6,5 sampai 8,0 dan stabil pada rentang pH 2 – 10, serta larut dalam air. CMC sebagai salah satu bahan aditif dan sudah banyak digunakan dalam berbagai industri karena tidak beracun, dan secara umum tidak menimbulkan alergi dan bersifat inert, sehingga relatif sangat aman untuk digunakan atau dikonsumsi.

CMC sudah lama dikembangkan dan mempunyai fungsi sangat luas antara lain digunakan dalam berbagai industri seperti industri kertas, kimia, tekstil, perminyakan, bangunan, deterjen, farmasi, kosmetik dan industri makanan. Kegunaan pengental pada industri tekstil sangatlah luas, misalnya sebagai pengental pada pasta pencapan, bahan pengisi pada proses coating, bahan penguat untuk kain keras (interlining), sebagai kanji pada proses penganjian dan lain-lain.

Khusus di bidang pangan, karboksimetil selulosa dimanfaatkan sebagai penstabil, pengental dan pengemulsi pada bahan pangan. Contoh aplikasinya adalah pada pemrosesan selai, es krim, minuman, saus, dan sirup. Salah satu contoh penggunaan CMC adalah pada pembuatan es krim. CMC digunakan karena mudah larut dalam adonan es krim. Menurut Winarno (1996), air yang sebelumnya berada di luar granula dan bebas bergerak dengan adanya CMC maka tidak dapat bergerak bebas lagi karena terserap dan terikat pada butiran-butiran CMC yang bersifat hidrofil dan terjadi pembengkakan sehingga keadaan larutan



menjadi lebih mantap akibat terjadinya peningkatan kekentalan. Pembentukan larutan yang lebih kental ini diharapkan dapat memperlambat melelehnya es krim. Partikel-partikel akan terperangkap dalam sistem tersebut atau tetap tinggal di tempatnya dan memperlambat proses pengendapan karena adanya pengaruh gaya gravitasi CMC juga dapat menstabilkan minuman berprotein pada pH rendah. Fermentasi menyebabkan terbentuknya asam yang justru akan menyebabkan penggumpalan protein di susu atau susu kedelai. Kompleks CMC-protein akan meningkatkan stabilitas protein pada produk minuman susu asam atau kedelai sehingga akan menghasilkan minuman protein flavor buah dan menstabilkan yogurt. Bentuk alami CMC menunjukkan adanya suatu interaksi di bagian positif protein pada titik isoelektriknya atau dekat dengan titik isoelektriknya. Dari penjelasan tersebut diketahui bahwa penambahan CMC dapat meningkatkan kualitas beberapa produk pangan. Peningkatan kualitas tersebut tentunya akan berpengaruh terhadap peningkatan nilai ekonomi dari produk pangan yang dihasilkan.

3. Hidroksialkilselulosa

Senyawa-senyawa yang paling penting dari tipe ini yang diproduksi dalam skala komersial adalah *hidroksietil* -(HEC) dan *hidroksipropilselulosa* (HPC). Senyawa-senyawa tersebut diperoleh berdasarkan reaksi gas etena oksida atau propena oksida ke dalam Na-selulosa dalam proses yang mirip yang digunakan untuk pembuatan metilselulosa (\rightarrow 17.4.3). Meskipun sekitar 2,5 mol alkena oksida terikat secara acak, pada satu unit anhidroglukosa, derajat substitusi hanya 0,5 karena pembentukan rantai-rantai polioksialkena. Dalam laboratorium hidroksietilasi juga mungkin dengan etena klorohidrin cair.

Hidroksialkilselulosa larut dalam air, alkali encer atau pelarut organik, dan mempunyai sifat-sifat termoplastik dan pembentuk film. Reaksi etena oksida dengan selulosa dengan adanya NaOH terutama dipengaruhi oleh konsentrasi alkali. Laju substitusi sebanding dengan konsentrasi hidrosida di dalam kisaran molar 0,4-1,5. Pada konsentrasi NaOH lebih tinggi laju reaksi pada C2 dan C3 sebenarnya tidak tergantung pada konsentrasi alkali, yang mungkin dapat dijelaskan dengan penghalangan parsial dari gugus-gugus hidroksil sekunder.

Sifat-sifat hidroksietil selulosa dalam larutan berair HEC berkelakuan sebagai rantai yang kaku dan terentang, sedangkan dalam kadoksena ia menunjukkan sifat-sifat molekul lentur yang khas. Air dan dimetilsulfoksida keduanya merupakan pelarut-pelarut untuk HEC, tetapi dalam campuran suatu interaksi kuat dipol-dipol mengurangi interaksi pelarut-HEC dan agregat hidroksietil selulosa. Berbagai studi menunjukkan bahwa sedikit hidroksietilasi pulp meningkatkan sifat-sifat kekuatan tertentu (panjang putus, ketahanan lipat, rentangan) dan stabilitas termal, tetapi mengurangi.

Dalam tahun-tahun terakhir *eter-eter campuran* telah menjadi semakin penting, Eter-eter campuran diperoleh dengan reaksi antara alkali selulosa dengan metil klorida secara simultan dan etena atau propena oksida. Dengan memvariasi jumlah kedua pereaksi produk-produk yang dihasilkan (HEMC, HPMC) dapat diarahkan ke sifat-sifat khususnya (Tabel 3.6) (Savage 1971).

Tabel 3.6. Sifat-sifat Dan Variasi-Variasi Sifat Yang Dimiliki Oleh Eter-Eter Selulosa Yang Larut Dalam Air (Balser, Szablikowski 1981)

Sifat-sifat	CMC		MC		HEC	
	adanya	dipengaruhi oleh	Adanya	dipengaruhi oleh	adanya	dipengaruhi oleh
Aktivitas anion	+	DS, US	-	CM	-	CM
Kelarutan, dingin	+	DS, US	+	US	+	US
Kelarutan, panas	+		-	US, HA	+	US
Aktivitas permukaan	(+)		++		+	
Ketahanan garam Me ⁺	(+)	DS, US, HA	(-)	US, HA	++	
Ketahanan garam Me ⁺⁺	-	Ha, M	+	HA	++	
Kekentalan, reologi	+	DP, DS, US	+	DP, DS, US	+	DP, DS, US
Penahanan air	+	M	+	HA, M	+	M
Stabilitas panas		M		M		M

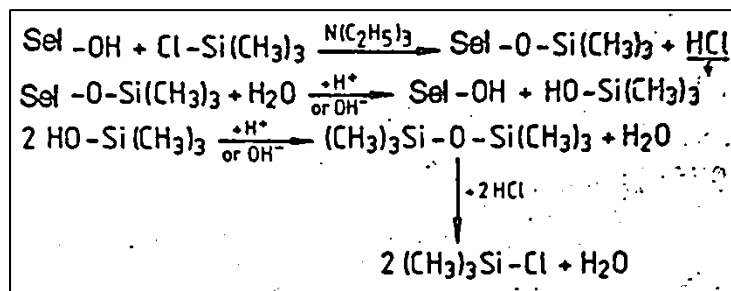
- M = Karboksimetilasi
- HA = Hidroksietilasi
- M = Modifikasi
- DP = derajat polimerisasi
- DS = derajat substitusi
- US = keasamansubstitusi

4. Eter-eter selulosa lain

Sianoetil selulosa diperoleh dengan reaksi akrilonitril dengan selulosa dengan adanya NaOH. Kelarutan dari produk-produk yang dihasilkan tergantung pada derajat substitusi. Sianoetil selulosa yang tersubstitusi sempurna mempunyai kandungan nitrogen 13%, dan larut dalam aseton. Untuk kelarutan dalam alkali

diperlukan DS 0,25-0,5 dan distribusi substituen yang. Pentingnya aktivasi selulosa yang cukup untuk memperoleh substitusi yang seragam pada DS yang rendah. Sifat yang paling penting dari sianoetilselulosa adalah konstanta dielektriknya yang tinggi. Maka ia dipakai sebagai bahan isolasi dan kapasitor. Sianoetilselulosa tersaponifikasi menjadi karboksietil-selulosa jika campuran reaksi mengandung alkali berlebihan.

Tritilselulosa (*trifenilmetilselulosa*) dibuat dengan memanaskan selulosa regenerasi dengan trifenil metil klorida dalam piridin. Produk tersebut teresterifikasi secara eksklusif pada C6, seperti dibuktikan dengan tosilasi (*esterifikasi dengan asam p-toluensulfonat*) dan pemindahan kembali gugus-gugus tosil. Tritilasi yang homogen melarutkan selulosa dalam DMSO yang mengandung SO₂ dan dietilamin, ditambah tritil klorida dan piridin, dan campuran dipertahankan pada 50°C dengan penggoyangan.



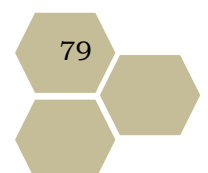
Gambar 3.28. Reaksi-reaksi Trimetilsilasi Selulosa Dan Regenerasi Trimetilsililselulosa

Sintesis 2,3-anhidro-6-0-tritil-selulosa dengan mensaponifikasi tritiltosilselulosa dengan KOH dan Na-metilal dalam metanol absolut. Senyawa ini mengandung cincin-cincin α -oksida.

Eter-eter selulosa lain dengan gugus-gugus aromatik *-fenil selulosa*, *benzilselulosa* dan *benzihidrilselulosa (difenilmetil-selulosa)* - adalah terutama untuk kepentingan ilmiah. Hanya benzilselulosa (*fenilmetilselulosa*) digunakan pada suatu saat sebagai bahan dasar untuk cat laker.

Dengan mereaksikan alkali selulosa dengan etil sulfonat dibuat *sulfoetilselulosa*, berawal dari selulosa mikrokristalin yang berikatan-silang yang diesterifikasi dengan Na-kloroetilsulfonat. Maka mereka memperoleh produk dengan sifat-sifat penukar ion yang baik.

Trimetilsililselulosa (TMS-selulosa) dibuat dengan mereaksikan selulosa dengan trimetilklorosilan dengan adanya amina-amina tersier, TMS-selulosa larut dalam tetrahidrofur dan mudah dapat didesilikasi, hingga menjadi zat antara yang mungkin untuk memproduksi selulosa yang diregenerasi.



Rangkuman

Fraksi polisakarida dinding sel hampir seluruhnya terdapat dalam holoselulosa yang terdiri atas selulosa, hemiselulosa, dan pektin. Kadar holoselulosa yang tepat berkisar antara 65 - 73% untuk kayu jarum dan 70 - 82% untuk kayu daun. Perlakuan holoselulosa dengan alkali encer (NaOH 17,5%) akan memberikan 2 fraksi yaitu selulosa yang tidak larut dan hemiselulosa yang larut dan merupakan campuran senyawa yang kompleks.

Nama selulosa pertama kali digunakan oleh Anselme Payen (ahli kimia Perancis) untuk memberi nama kepada yang tinggal apabila jaringan kayu diperlakukan dengan Asam Nitrat (HNO_3), Soda Api (NaOH), atau potash (K_2CO_3) selulosa terdapat dalam tumbuhan dan bahkan semua selulosa adalah sama apapun asalnya.

Selulosa terdapat dalam bentuk serat, misalnya serat kayu (trakeid pada kayu jarum dan serabut pada kayu daun serat kulit, bahkan dalam kapas sebagai rambut biji. Karena strukturnya yang berbentuk serat, selulosa tumbuhan memegang peranan penting sebagai bahan pembuat kertas dan pakaian. Bentuk serat tersebut memberikan kemungkinan pada selulosa untuk dianyam.

Atas dasar kemurnian, selulosa dapat dibedakan menjadi 4 tipe : selulosa murni (selulosa sejati), selulosa alam (selulosa tumbuhan), selulosa komersial (teknis/pulp dan selulosa laboratoris).

Penilaian kemurnian selulosa membagi selulosa menjadi 3 bagian yaitu alfa selulosa, beta selulosa dan gama selulosa.

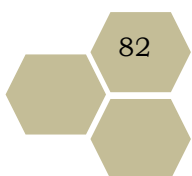
Selulosa tersusun atas β -d-glukosa atau juga β -d-glukopiranososa yang saling dihubungkan dengan ikatan glikosida untuk membentuk rantai linier tak terputus. DP selulosa kapas = 15.000, sedangkan DP selulosa kayu 10.000. Selulosa dengan pengaruh fisis dan kemis dapat mengalami degradasi. Molekul selulosa tidak teratur. secara efektif, terdiri dari daerah kristalin dan amorf.

Turunan selulosa diproduksi dengan esterifikasi atau eterifikasi gugus hidroksil dalam polimer selulosa dengan reagen kimia. Menurut karakteristik struktural dari produk reaksi, turunan selulosa dapat dibagi menjadi tiga kategori: selulosa eter, ester selulosa dan ester selulosa eter. Ester selulosa dari aplikasi

komersial yang sebenarnya meliputi selulosa nitrat, selulosa asetat, selulosa asetat butirat dan selulosa xantat. Etanol selulosa meliputi metil selulosa, karboksimetil selulosa, etil selulosa, hidroksietil selulosa, sianoetil selulosa, hidroksipropil selulosa dan hidroksipropil metil selulosa. Selain itu, ada juga ester dan eter campuran derivatif.

Pertanyaan

1. Jelaskan bagaimana cara memperoleh selulosa dalam kayu!
2. Sebutkan sumber-sumber penghasil serat selulosa!
3. Jelaskan apa yang disebut selulosa mumi!
4. Jelaskan apa yang dimaksud selulosa komersial!
5. Bagaimana cara memperoleh holoselulosa?
6. Jelaskan tentang alfa, beta, dan gamma selulosa!
7. Jelaskan tentang sifat-sifat kimia selulosa!
8. Jelaskan tentang degradasi selulosa!
9. Jelaskan bagian dinding sel kayu!
10. Jelaskan apa yang dimaksud turunan selulosa!
11. Jelaskan salah satu contoh turunan selulosa dan manfaatnya?



LIGNIN

IV

Anselme Payen (1938), mengamati bahwa kayu bila ditambah dengan Asam Nitrat pekat, akan kehilangan sebagian zatnya, meninggalkan sisa padat dan berserat yang dinamakan “Selulosa”. Sedangkan zat yang terlarut dan reaksi di atas di mana mempunyai kandungan karbon yang tinggi dari pada sisa serat tersebut disebut "Lignin". Istilah lignin ini telah dikenalkan oleh De Candolle (1819) dengan mengambil dan bahasa latin untuk kayu (Lignum).

Pada pembuatan pulp secara teknis Peter Klasson (1897), memperoleh lignin yang disebut **Lignin Klasson**, dimana diperoleh setelah penghilangan polisakarida dari kayu yang diekstraksi (bebas ekstraktif/damar) dengan hidrolisis dengan asam sulfat 72%.

Asam-asam lain dapat juga digunakan untuk hidrolisis, tetapi metodenya mempunyai kekurangan yang serius yaitu bahwa struktur lignin berubah secara ekstensif selama hidrolisis.

Lignin adalah suatu polimer yang kompleks dengan berat molekul tinggi, tersusun atas unit-unit fenil propan. Lignin adalah suatu fenol, walaupun tersusun atas karbon, hidrogen dan oksigen, lignin bukan merupakan karbohidrat seperti halnya selulosa.

Lignin sangat stabil dan sukar dipisahkan dan mempunyai bentuk yang bermacam-macam, karenanya susunan lignin yang pasti di dalam kayu tidak menentu.

Lignin bersifat termoplastis, artinya lignin akan menjadi lunak dan dapat dibentuk pada suhu yang lebih tinggi dan keras kembali apabila menjadi dingin.

Sifat termoplastis ini menjadi bahan perekat dalam pembuatan papan keras (hard board/papan buatan).

A. Terdapatnya Lignin dalam Kayu

Lignin ditemukan dalam hampir semua tanaman baik pada Gymnospermae maupun Angiospermae. Tumbuhan primitif seperti jamur, bakteri, alga/ganggang, dan lumut tidak mengandung lignin.

Ritter dan Kurt (1925), Scharay-Rad (1983), telah menunjukkan secara makroskopis bahwa lignin di dalam kayu terletak terutama dalam lamela tengah (40-60%), dinding sel primer (10-60%), dan dinding sekunder (20-30%).

Di antara sel-sel (lamela tengah), lignin berfungsi sebagai perekat untuk mengikat sel-sel bersama-sama.

Di dalam dinding sel, lignin sangat erat hubungannya dengan selulosa, dan berfungsi untuk memberikan ketegaran pada sel. Selulosa berfungsi sebagai kerangka, dengan demikian lignin menaikkan sifat-sifat kekuatan mekanik sedemikian rupa sehingga tumbuhan yang besar seperti pohon yang tinggi dapat tetap kokoh berdiri. Ketegaran yang diberikan oleh lignin merupakan faktor penentu sifat-sifat kayu (dibandingkan dengan kapas, yang seluruhnya terdiri dari selulosa).

Lignin juga berpengaruh dalam memperkecil perubahan dimensi Schubung dan perubahan kandungan air kayu dan juga lignin mempertinggi sifat racun kayu yang membuat kayu tahan terhadap serangan cendawan dan serangga.

Di dalam kayu lignin merupakan bahan yang tidak berwarna, apabila lignin bersentuhan dengan udara, terutama sinar matahari, maka (bersama-sama dengan karbohidrat-karbohidrat tertentu) lama kelamaan lignin cenderung menjadi kuning. Karenanya kertas koran yang terbuat dari serat-serat yang diperoleh secara mekanis (tanpa bleaching) dengan lignin yang belum dipisahkan, tidak akan berumur panjang karena kecenderungannya untuk menjadi kuning. Kertas koran juga kasar, massanya besar dan kekuatannya rendah, karena serat-seratnya yang kaku, dimana memiliki ikatan antar serat yang rendah.

Faktor-faktor tertentu yang mempengaruhi kadar lignin kayu (Soenardi, 1976) :

Kadar lignin dalam kayu gubal lebih tinggi daripada dalam kayu teras (sebaliknya kadar selulosa).

Serabut kayu awal mengandung lebih banyak lignin daripada serabut kayu akhir, sebab lamela tengahnya relatif lebih tebal (secara proporsional).

a) Jari-jari kayu mengandung lebih banyak lignin daripada serabut/trakeid.

B. Lignifikasi dan Delignifikasi

1. Delignifikasi

Delignifikasi adalah proses penghilangan lignin dan kayu untuk memperoleh holoselulosa. Orang yang pertama menggunakan pengertian holoselulosa untuk produk yang dihasilkan setelah lignin dihilangkan dari kayu melalui proses delignifikasi adalah Ritter dan Kurth (1933). Delignifikasi yang ideal adalah penghilangan total lignin tanpa perusakan terhadap polisakarida oleh bahan kimia, namun tidak ada prosedur delignifikasi yang dapat memenuhi persyaratan tersebut. Dijelaskan oleh Casey (1960), ada dua metode yang digunakan untuk memperoleh holoselulosa yaitu metode klorin dan klorit.

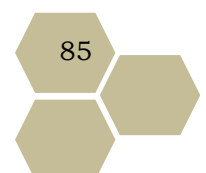
Metode klorin (Cl_2), pada metode ini serbuk kayu ukuran 40-60 mesh yang bebas ekstraktif dan kering udara diklorinasi dengan gas klor pada water bath dengan suhu rendah selama 5 menit kemudian diekstraksi dengan monoetanolamin 3% dalam etanol 96%, maka terdapat endapan yang tidak larut yang dinamakan holoselulosa.

Metode klorit (ClO_2), pada metode ini serbuk kayu diperlakukan dengan asam asetat (pH 4) dan natrium klorit ($NaClO_2$) pada suhu $78^\circ C$ selama 5-6 jam, dan hasil akhir berupa holoselulosa yang berwarna putih atau putih kekuning-kuningan.

Selanjutnya holoselulosa ini dianalisis lebih lanjut untuk mendapatkan selulosa (bagian yang tidak larut) dan hemiselulosa (bagian yang larut/larutan).

2. Lignifikasi

Lignifikasi adalah proses terbentuknya lignin. Proses lignifikasi menurut Haygreen dan Bowyer (1982) adalah sebagai berikut : bahwa sel kayu yang baru dibentuk mempunyai selubung yang tipis seperti selaput, kaya akan pektin disebut dinding primer, dalam perkembangannya sel akan membesar dan dinding sel akan semakin menebal dengan ditambahkan bahan-bahan pada sisi dalam dinding sel (sisi rongga sel), akhirnya cairan yang terdapat dalam dinding sel menjadi hilang dan sel mempunyai dinding yang menebal dan terdapat rongga di tengahnya. Pengendapan yang terus menerus menyebabkan penebalan dinding sel secara berangsur-angsur, bahan-bahan yang diendapkan adalah selulosa, hemiselulosa dan lignin. Sebelum menjadi bagian dinding sel, molekul selulosa



yang diletakkan sejajar satu sama lain, dimana berkas selulosa ini diselubungi oleh hemiselulosa dengan berat molekul rendah membentuk unit yang lebih besar disebut microfibril. Selulosa terdapat di dalam dinding sel dalam bentuk microfibril yang diletakkan secara berlapis-lapis. Ikatan kimia hidrogen antar molekul selulosa yang berdekatan berfungsi untuk memperkuat struktur microfibril. Hemiselulosa yang berantai pendek dengan berat molekul rendah yang merupakan bagian struktur dinding sel, merupakan agen penghubung yang menghubungkan atau mengikat microfibril bersama-sama, peranan ini diduga hanya bersifat sementara sebelum proses lignifikasi. Dalam peran ini hemiselulosa terdapat dalam ruang antar microfibril dan dalam beberapa hal mungkin terdapat dalam arah microfibril yang tersusun pada daerah amorf yang longgar. Lignin terdapat dalam dinding sel yang diendapkan diantara dan ke dalam microfibril selama dan sesudah proses penebalan dinding sel berlangsung.

C. Metode Isolasi Lignin

Metode isolasi lignin dilakukan dengan dua cara :

1. Menghilangkan Semua Bagian Kayu Bukan Lignin.

Cara ini terlebih dahulu dilakukan dengan melarutkan bahan ekstraktif kayu secara ekstraksi dengan alkohol-benzena, sedangkan untuk kayu yang kaya dengan bahan penyamak biasanya terlebih dahulu dilakukan ekstraksi dengan air, selain itu dapat pula dilakukan ekstraksi lanjutan dengan alkali encer. Kemudian bagian karbohidrat kayu dapat dihidrolisa dengan asam sebagai berikut :

Prosedur Klakson (hidrolisa dengan asam sulfat), yaitu mula-mula direaksikan dengan asam sulfat 72% pada suhu 15°C kemudian diencerkan sampai 3% dan hidrolisa berlangsung beberapa jam.

Prosedur Willstatter (hidrolisa dengan asam klorida), yaitu mula-mula direaksikan dengan HCl 40% kemudian diencerkan dan dinetralisir, terakhir dimasak dan akhirnya hasil filtrasi berupa lignin.

Pada kedua cara hidrolisa ini, lignin bisa berubah bentuknya, sedikit banyak atas pengaruh asam (terutama asam sulfat), dalam reaksi kondensasi yang terjadi.

Selanjutnya dengan prosedur isolasi memakai asam sulfat, sebagian lignin dengan berat molekul rendah akan turut larut dalam larutan. Pengaruh asam ini

juga berlaku pada pentosan dan hemiselulosa yang membentuk furfural. Furfural ini akan berkondensasi dengan group phenolis dari lignin.

Lignin Klasson bila dibandingkan dengan lisan Willstatter lebih berubah bentuknya dibanding lignin asli di dalam tanaman.

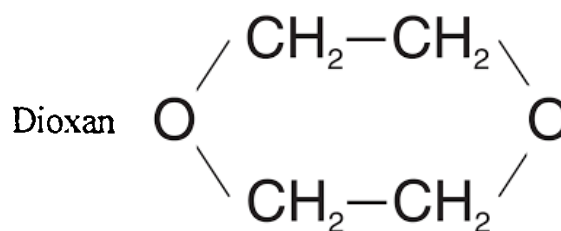
Sampai sekarang belum ada prosedur yang paling cocok untuk isolasi lignin seperti aslinya di dalam tanaman. Karena itu semua bentuk lignin hasil isolasi disebut dengan mencantumkan nama prosedur (proses) yang dipakai. Misalnya lignin klasson, dsb.

2. Dengan Melepaskan Lignin dari Komponen Kayu lainnya baik tanpa atau diikuti Perubahan Kimia

Pada cara ini lignin dalam tanaman terikat pada hemiselulosa (ikatannya sampai sekarang belum bisa diterangkan macamnya) dimana ikatan tersebut tidak bisa secara langsung dipecahkan dengan suatu bahan pelarut. Misalnya, dengan metode **Brauns**, sedikit sekali (2%) bagian lignin yang bisa dilepaskan dengan ekstraksi bertingkat memakai etanol. Bagian tersebut tidak cukup memberikan gambaran yang representatif dari kadar lignin tanaman.

Untuk mendapatkan hasil yang baik, lebih dahulu perlu dilakukan tindakan berupa hidrolisa secara kimia atau cara mekanis untuk melepaskan sistem ikatan lignin-hemiselulosa ini dan kemudian baru dilakukan ekstraksi yang melepaskan lignin dari ikatannya.

Prosedur yang paling cocok, misalnya menurut Bjorkman. Mula-mula serbuk kayu digiling dengan campuran toluol, lalu bubuk kayu dikeringkan dan selanjutnya diekstraksi dengan dioxan, yang bisa melarutkan lignin sampai 40%. Dari larutan dioxan tersebut dapat diperoleh lignin yang dikenal sebagai **Lignin Bjorkman** atau **Lignin MWL (Milled Wood Lignin)**, katalisator yang digunakan biasanya HCl.



D. Metode Penentuan Lignin Secara Kuantitatif

- Metode Langsung, yaitu lignin ditentukan sebagai sisa (cara Klasson, Bjorkman, dsb).
- Metode Tidak Langsung, dimana kandungan lignin :
 - Dihitung sesudah penentuan polisakarida
 - Ditentukan dengan metode Spektrofotometri dengan sinar ultra violet. Bahan yang diteliti dilarutkan dalam campuran asetyl bromid dan asam cuka, selanjutnya diikuti dengan penyinaran ultra violet pada 280 nm.
 - Merupakan hasil reaksi lignin dengan bahan chemikalia pengoksidasi. Contoh : menggunakan $KMnO_4$, terutama dalam menentukan sisa lignin pada proses pulping. Cara ini dikenal sebagai penentuan bilangan Kappa, yaitu suatu satuan untuk menentukan hasil dan proses pulping.

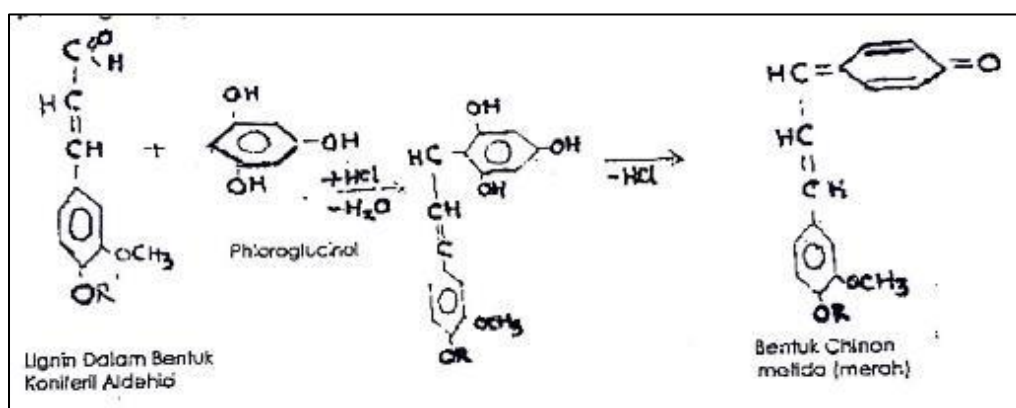
$$\% \text{ Lignin} = 0,15 \times \text{Bil. Kappa.}$$

E. Reaksi/Uji Warna

Adalah suatu cara untuk mendeteksi adanya kandungan lignin. Kesulitannya adalah terdapatnya ekstraktif yang mirip struktur lignin (bentuk phenol).

1) Reaksi Wiesner

Kayu direaksikan dengan Phloroglucinol, terakhir dengan HCl, terjadi warna merah pada kayu. Warna merah karena reaksi dengan gugus koniferil aldehid pada lignin (ky. D. jarum).



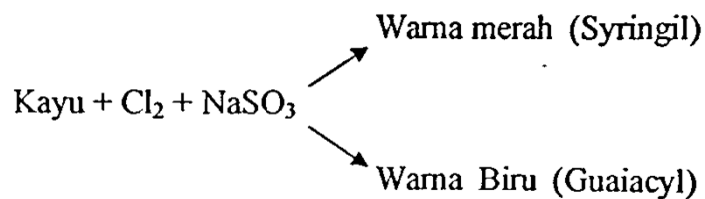
Gambar 4.1. Serbuk Kayu direaksikan dengan Phloroglucinol, kemudian dengan HCl (Reaksi Wiesner)

2) Test Maule

Mula-mula bahan penelitian (serbuk kayu) direaksikan dahulu dengan KMnO_4 , dan HCl (ikatan khlor), kemudian bahan tadi dicuci dengan uap amoniak hingga terjadi warna merah. Test Maule ini berhasil baik terutama pada lignin dengan kandungan syringil (lignin kayu daun lebar), sedangkan untuk kayu daun jarum kurang baik (tidak terjadi reaksi/perubahan warna). Untuk itu test warna ini dapat dipergunakan untuk membedakan jenis kayu daun jarum dan daun lebar.

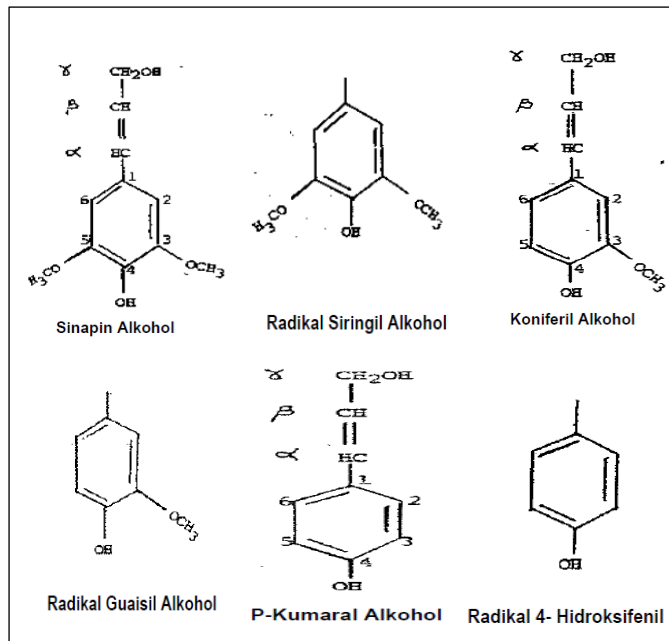


3) Reaksi dengan Air Khlor dan Natrium Sulfit



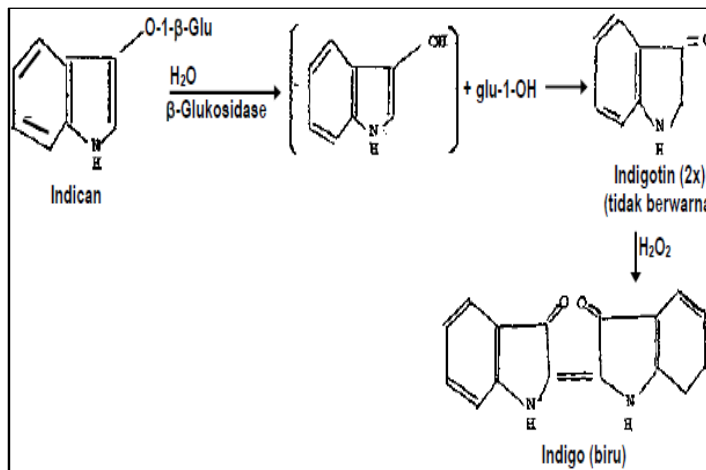
F. Biosintesa Lignin

Studi dengan Karbon **Radioaktif** (^{14}C) menegaskan bahwa p-Hidroksi sinamil alkohol (p-Hydroxysinamil alkohol) yang terdiri p-Koumar alkohol (1), Koniferil alkohol (2), dan Sinapil alkohol (3), merupakan senyawa induk (precursor) primer dan merupakan unit pembentuk semua lignin. Ketiga komponen ini merupakan turunan fenil propan (Propil alkohol), dimana masing-masing berhubungan dengan 4-Hidroksipenil-radikal (1), Syringil-radikal (2), dan Guaiacyl-radikal (3). Ketiga komponen ini kurang larut dalam air. Oleh karena itu komponen tersebut terdapat dalam tanaman dalam bentuk glukosid yang larut dalam air dan juga dapat berpindah-pindah di dalam tanaman tersebut. Glukosid dari ketiga alkohol ini disebut p-koumar-glukosid (1), koniferin-glukosid (2), dan siringin-glukosid (3).



Gambar 4.2. Komponen dasar pembentuk lignin

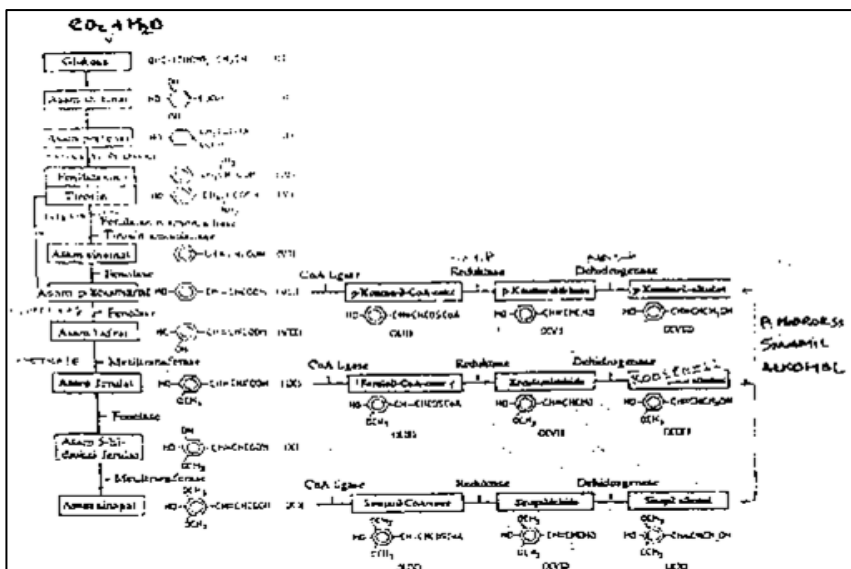
Pada tempat-tempat dimana lignin terbentuk, alkohol ini berpindah ke komponen lignin (Sinapil alkohol, koniferil alkohol, dan p-kumar alkohol) dengan bantuan/melalui β -glukosidase. Kegiatan seperti ini dapat diamati dengan indican dalam daerah kambium.



Gambar 4.3. Pembentukan Lignin dalam daerah kambium diamati dengan indican

Biosintesa lignin, dimulai dengan **glukosa** (I) yang diperoleh dari fotosintesis. Glukose ini diubah menjadi **asam shikimat** (II), senyawa antara dari yang disebut *jalur asam shikimat*. Dua asam amino aromatik **L-fenilalanin** (IV) dan **L-tirosin** (V) dibentuk berdasarkan aminasi reduktif melalui **asam prefenat**

(III) sebagai senyawa akhir dari jalur tersebut. Pada sisi lain zat-zat tersebut adalah zat-zat awal ("kelompok asam amino") untuk metabolisme enzimatik fenil propanoid (jalur asam sinamat) yang menghasilkan tidak hanya tiga sinamil alkohol melalui turunan asam sinamat teraktivasi, tetapi juga komponen ekstraktif seperti flavonoid atau stilben. Asam- asam amino dideaminasi oleh deaminase (fenilalanin amonia liase dan tirosin amonia liase) menjadi **asam sinamat** yang sesuai (VI, VII). Langkah-langkah utama lebih lanjut adalah **hidroksilasi** (oleh fenolase (hidroksilase)) dan **metilase** (oleh O- metiltransferase) menghasilkan **asam p-koumarat** (VI), **asam kafeat** (VIII), **asam ferulat** (IX), **asam 5-hidroksi-ferulat** (X), dan **asam sinapat** (XI). Satu sebab mengapa proporsi unit-unit siringil lebih tinggi dalam lignin kayu keras dari pada dalam kayu lunak, diperkirakan afinitas 4-o-metil transferase angiospermae yang lebih tinggi terhadap asam 5-hidroksi-ferulat dibandingkan dengan transferase gimnospermae. Keteraturan produksi lignin ternyata juga dikendalikan sejak dini oleh aktivitas deaminase yang berbeda pada berbagai keadaan dalam hal faktor faktor seperti cahaya dan keseluruhan hormone. **Sinamil alkohol** (XVIII-XX) akhirnya dibentuk oleh aktivasi enzimatik (CoA ligase) dan reduksi (NADP reduktase, NADP hidrogenase) asam-asam yang sesuai melalui koenzim-A tioester (XII-XIV) dan aldehida (XV-XVII). Untuk jelasnya dapat dilihat pada gambar berikut.



Gambar 4.4. Jalur Metabolik dari Glukosa menjadi Senyawa Induk Fenilpropana Lignin

Lignin kayu lunak semata-mata hanya terdiri unit-unit guaiaci propil, dan lignin kayu keras terdiri sebagian guaiacil dan syringil propil. Akan tetapi, dalam

penyesuaiannya dengan sumber-sumber lain, unit-unit syringil ditemukan juga dalam lignin kayu lunak. Jumlah komponen lignin dalam lignin tanaman diberikan pada Tabel 4.1 di bawah.

Tabel 4.1. Jumlah Komponen Lignin dalam Tanaman (%)

Lignin dari	Unit-Unit P-Kumar	Unit-Unit Syringil	Unit-Unit Guaiacil
Kayu Lunak	14	6	80
Kayu Keras	4	43	53
Rumput	30	20	50

Keterangan : Nilai-nilai dalam tabel ini tidak pasti.

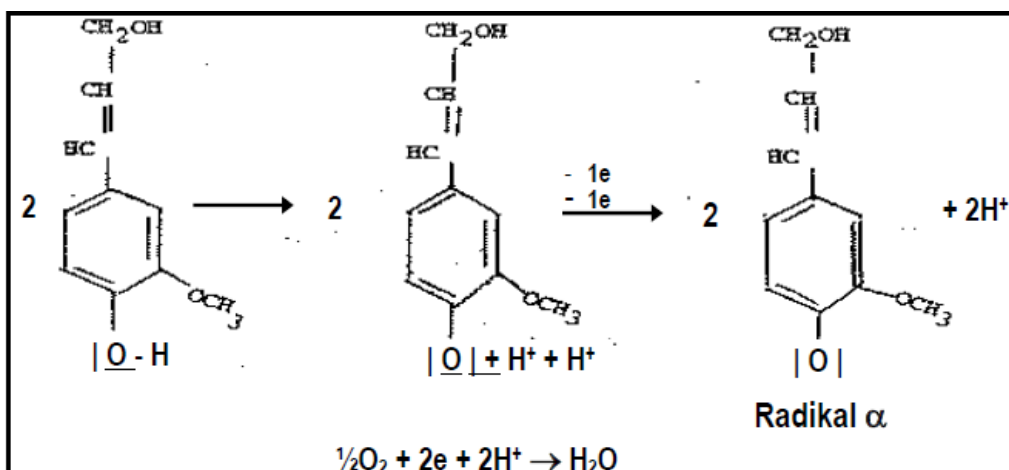
Deviasi yang signifikan harus dipertimbangkan

Sumber : BFH-Hamburg dalam Scharay-Rad (1985)

G. Pembentukan Makromolekul Lignin

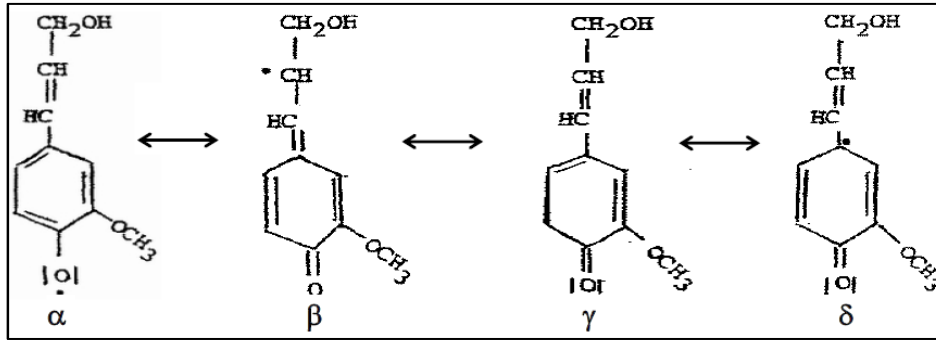
Kombinasi antara komponen-komponen lignin dapat terjadi baik melalui ikatan eter dan/atau dengan karbon ke ikatan karbon. Prinsip-prinsip ikatan adalah sebagai berikut

- Dengan oksidasi enzim (dehidrasi) satu elektron pada gugus phenolik OH bergeser/berpindah dan terbentuklah radikal α



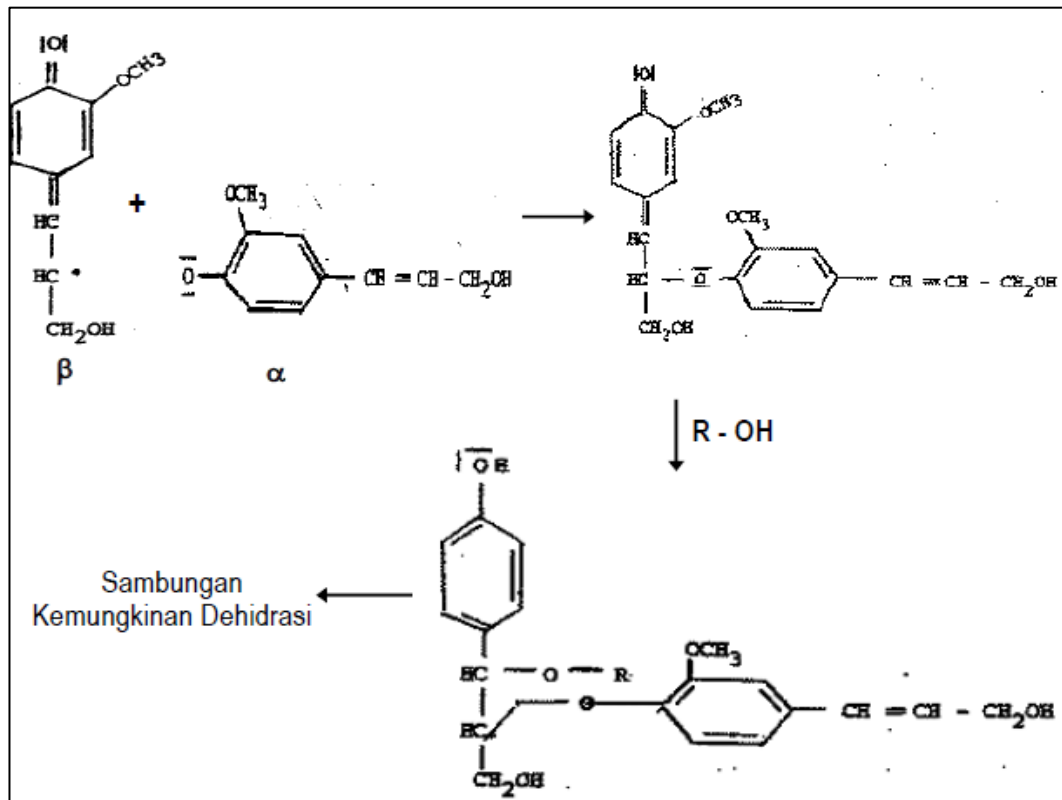
Gambar 4.5. Pembentukan Radikal α .

Radikal α dapat terjadi dalam bentuk mesomer yang berbeda (radikal β , γ dan δ)



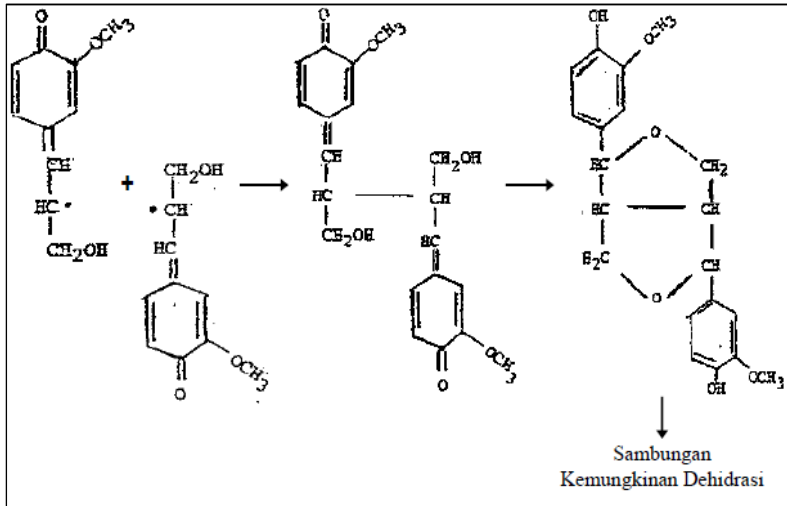
Gambar 4.6. Pembentukan Radikal β , γ dan δ yang Merupakan Isomer Radikal α .

- b) Dengan kombinasi dua radikal, terbentuk dimer baru yang stabil yang mempunyai karakter/sifat phenolik.

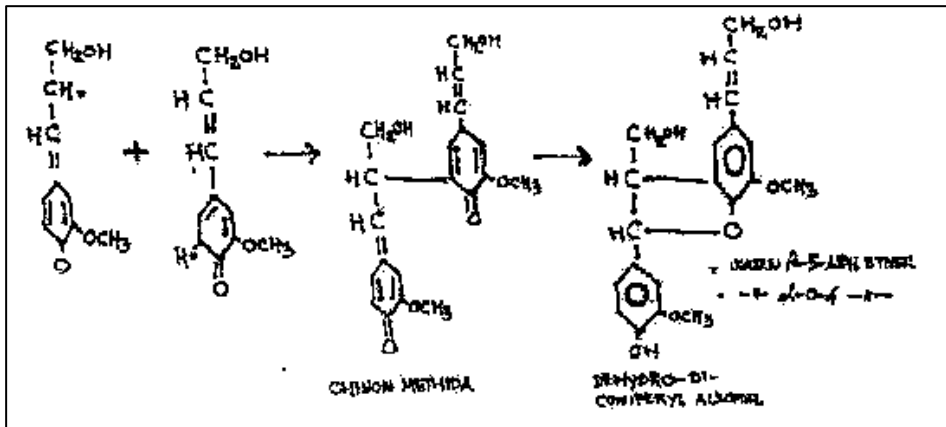


Gambar 4.7. Contoh Pembentukan lignin dari Radikal β + Radikal α

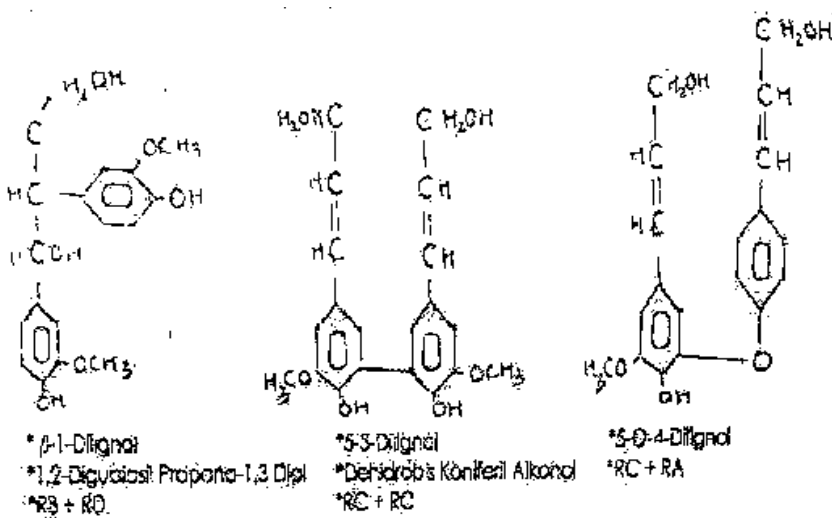
~LIGNIN~



Gambar 4.8. Contoh Pembentukan lignin dari Radikal β + Radikal β



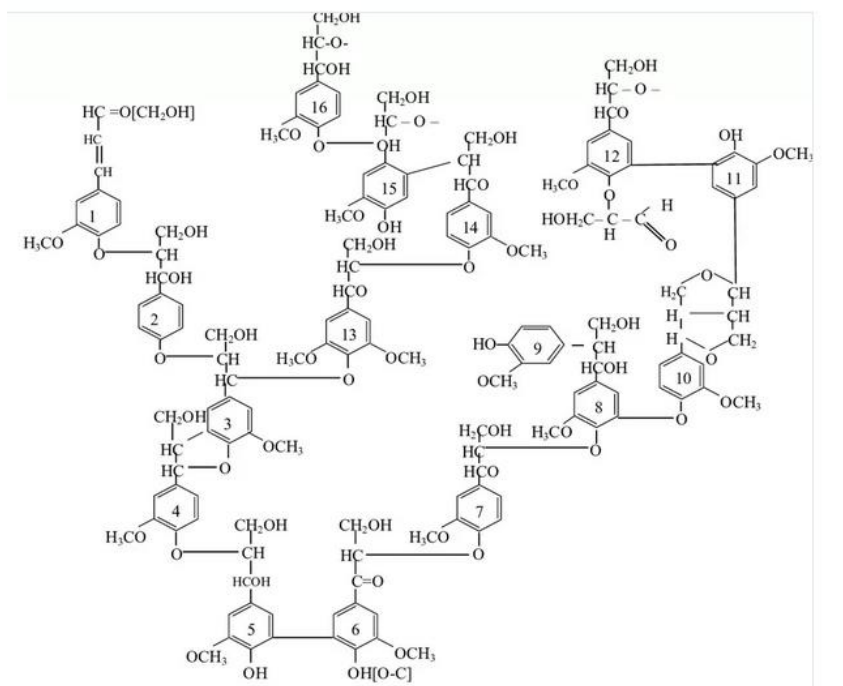
Gambar 4.9. Contoh Pembentukan Lignin dari Radikal β + Radikal γ



Gambar 4.10. Ikatan Koniferil Alkohol yang Lain

H. Model Struktur Lignin

Model struktur lignin pertama dikemukakan oleh Freudenberg (1964), didasarkan pada konsep polimerisasi, dihidrogenatif, dan dipenuhinya semua data analitik yang terdapat pada saat itu. Di bawah ini digambarkan bagan lignin Spruce oleh Adler (1977), yang meliputi 16 unit C-9 (fenil propana) yang penting, terutama diperoleh dari hasil percobaan degradasi oksidatif.



Gambar 4.11. Bagan Struktur Lignin Spruce (Menurut Adler, 1977)

I. Sifat Fisika Lignin

- ✓ Lignin bersifat sedikit hidrophile
- ✓ Sedikit kembang susut
- ✓ Tidak berserat
- ✓ Tidak elastis
- ✓ Tidak larut air
- ✓ Tidak ada definisi titik lebur ($\pm 90^{\circ}\text{C}$, bisa bersifat plastis)

J. Sifat Kimia Lignin

Sifat kimia lignin seperti karbohidrat, karena ada gugusan fungsional. Gugusan reaktif lignin pada gagasan sebagai berikut :

- 1) Gugus phenolik

- 2) Gugus phenolik OH pada ikatan samping aromatik
- 3) Gugus OH ikatan samping, khususnya pada rantai α
- 4) Ikatan ether pada ikatan samping khususnya $C\alpha$
- 5) Gugusan methoksil (OCH_3)

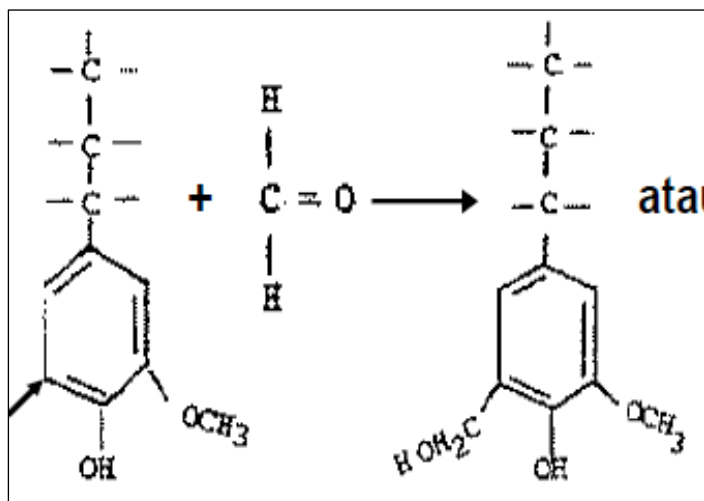
♦ Dasar perbandingan reaktif gugus OH fenolik :

- Gugus phenolik OH mudah diputuskan dari rantai aromatik secara oksidasi, sebagai contoh pada reaksi pemutihan dengan chlor atau chlordioksida.
- Gugus phenolik OH pada rantai aromatik dapat mengalami aktifitasi pada atom hidrogen C3 dan C5.

Contoh sifat kimia lignin :

2) Gugus phenolik

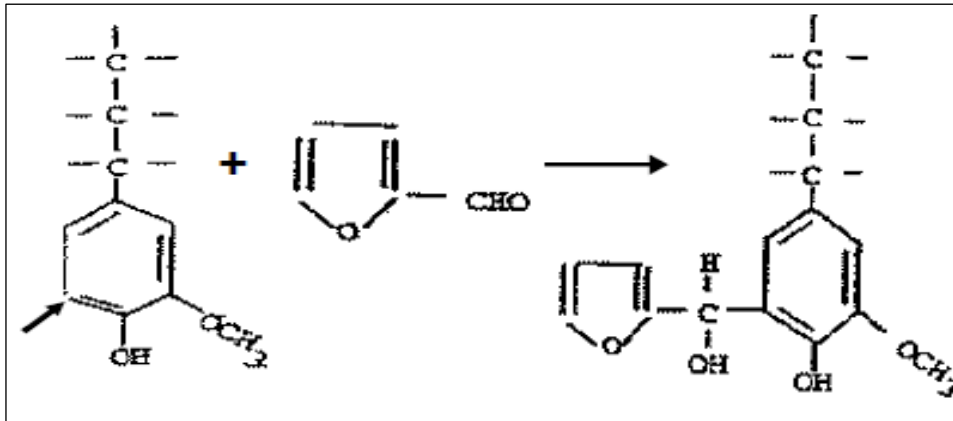
➤ Kondensasi dengan formaldehida



Gambar 4.12. Gugus Phenolik

3) Gugus phenolik OH pada ikatan samping aromatik

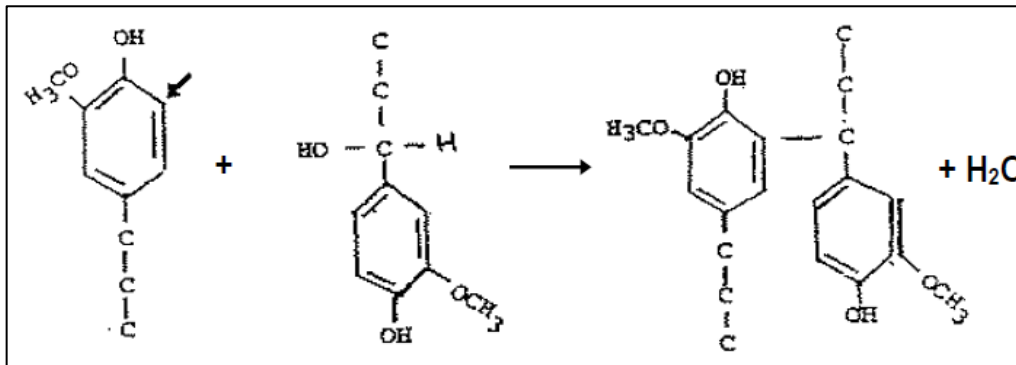
- Kondensasi terjadi pada atom C5 yang berdekatan dengan gugus OH phenolik.
- Kondensasi dengan Furfural



Gambar 4.13. Gugus Phenolik OH Pada Ikatan Samping Aromatik

3) Gugus OH ikatan samping, khususnya pada rantai α .

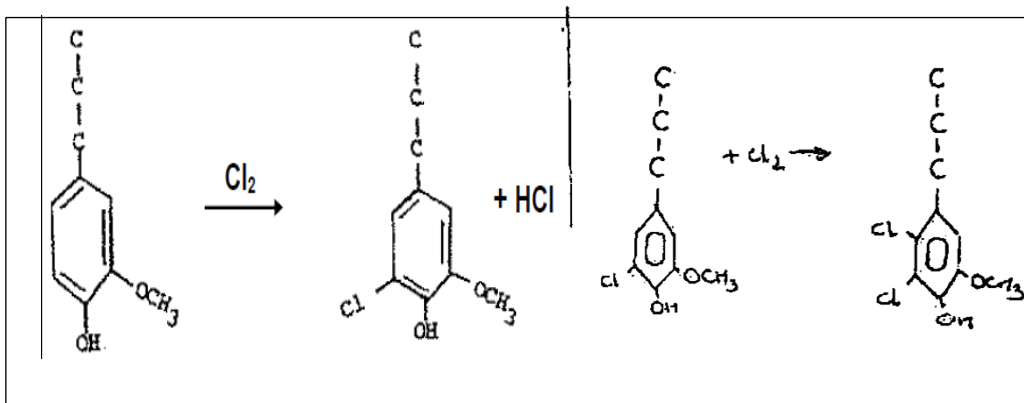
- Gugus-gugus OH, terutama sekali dalam posisi α mampu bereaksi dengan hidrogen yang reaktif.
 - Reaksi ini penting untuk kondensasi lignin dibawah pengaruh asam.
- Reaksi dengan Benzyl Alkohol



Gambar 4.14. Gugus OH ikatan samping khususnya pada rantai α

4) Ikatan ether pada ikatan samping khususnya $C\alpha$

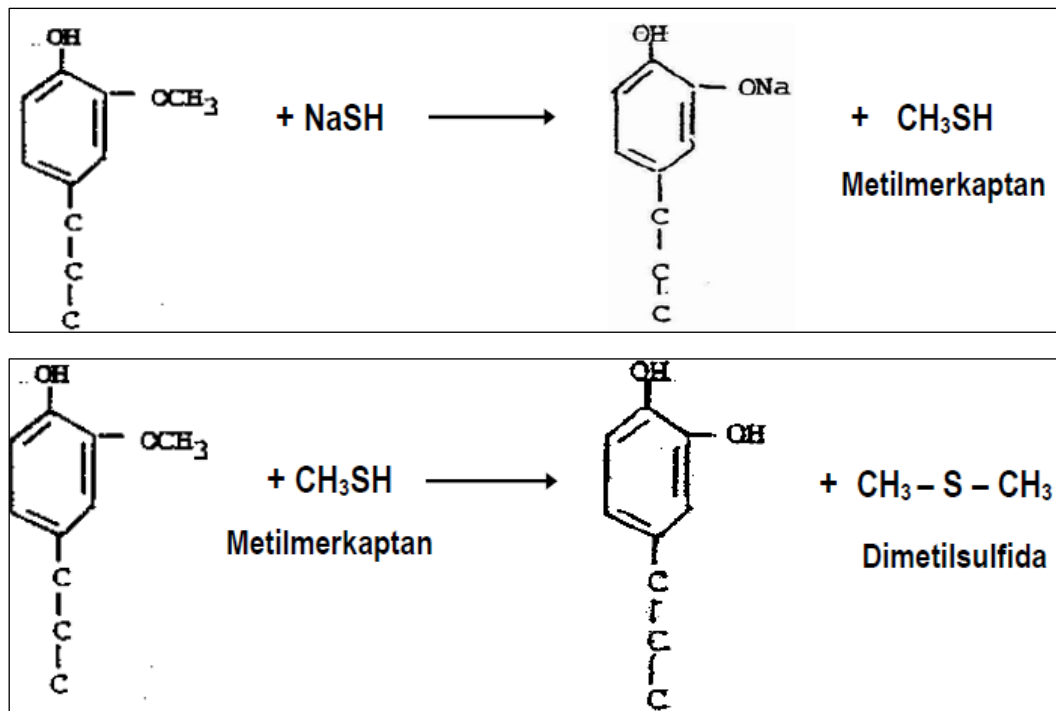
- Reaksi kondensasi pengaruh asam (Lignin klason) an kondensasi lignin dengan zat ekstraktif phenolik.
- Reaksi dengan Chlor pada tahap awal pemutihan pulp \longrightarrow digunakan untuk pencucian dalam industri pulp.



Gambar 4.15. Ikatan ether pada ikatan samping khususnya Ca.

5) Gugusan Methoksil (OCH₃)

- Methoksil adalah gugusan karakteristik dari lignin, dalam kehadiran alkali, terutama alkali metal -hidrogen sulfit → CH₃ terpisah.

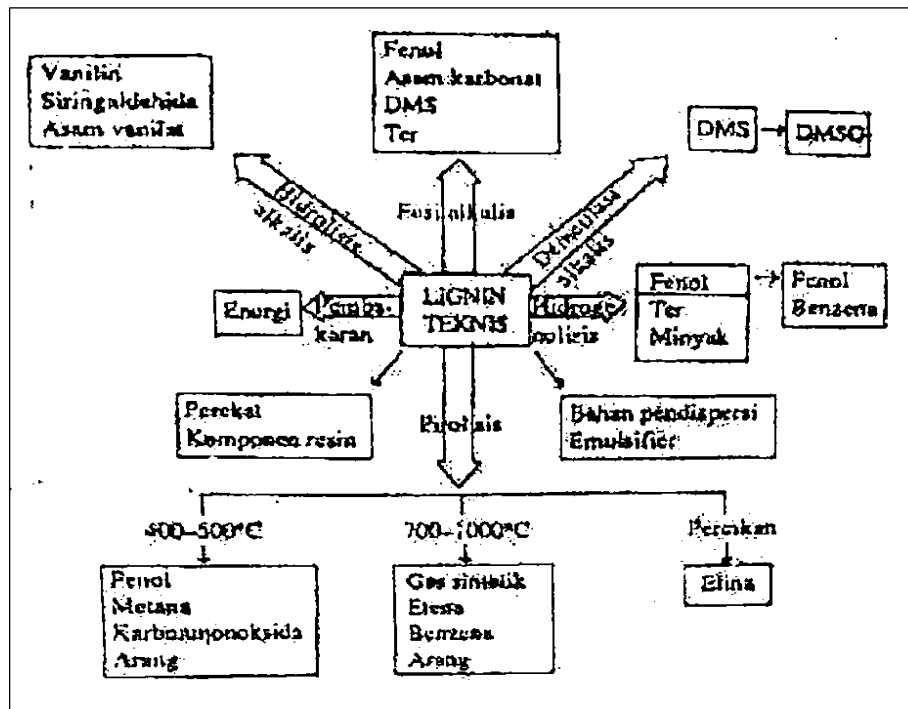


Gambar 4.16. Gugusan Methoksil

K. Kegunaan Lignin Teknis

Lignin teknis berasal dari proses secara teknis dalam pembuatan pulp dan kertas. Lignin yang berasal dari proses kraft disebut lignin kraft atau sulfat, yang berasal

Produk-produk yang dihasilkan dari lignin teknis dapat dilihat pada gambar 4.17 di bawah ini.



Gambar 4.17. Produk-Produk Kimia yang Berasal dari Lignin Teknis

Secara garis besar produk-produk yang dihasilkan dari lignin teknis dikelompokkan dalam 4 kelompok,, yaitu :

1. Lignin sebagai komponen sisa dalam pulp mekanik, pulp semi-kimia rendemen tinggi, dan pulp kimia yang tidak dikelantang
2. Lignin sebagai bahan bakar/energi
3. Lignin sebagai produk polimer
4. Lignin sebagai sumber bahan-bahan kimia berat molekul rendah.

Ad 1. Lignin sebagai komponen sisa pembuatan *pulp*

Sebagai lignin yang tertinggal dalam pulp dan kertas merupakan cara penggunaannya yang secara langsung sebagai bahan yang menyertai serat, hingga meniadakan persoalan-persoalan isolasi dan penggunaan berikutnya. Kandungan lignin dalam pulp rendemen tinggi berguna, misalnya untuk mencangkok polimer-polimer hidrofilik seperti asam akrilat untuk menaikkan sifat-sifat kertas. Kemajuan dalam pengelantangan yang melindungi lignin dan teknik-teknik baru untuk hidrofilisasi lignin tersisa dalam pulp akan menentukan masa depan dari pulp dengan kandungan lignin tinggi.

Ad 2. Lignin sebagai bahan bakar/energi

Penggunaan utama lignin pada saat ini masih sebagai sumber energi. Nilai kalori $\pm 23,4$ MJ/kg merupakan faktor ekonomi dikaitkan dengan tingginya harga gas dan minyak.

Ad 3. Lignin sebagai produk polimer

Penggunaan lignin sebagai bahan polimer atau sebagai bahan awal untuk memproduksi bahan-bahan kimia berat molekul rendah saat ini banyak digunakan baik secara komersial maupun masih dalam skala laboratorium/percontohan.

Sebagai contoh : Alkali lignin dapat dipulihkan dari lindi bekas dengan rendemen yang tinggi dengan cara pengasaman (pH hingga 8-9) dan penyaringan lignin yang mengendap sebagai garam asam. Setelah pelarutan ter garam dalam air dan pengendapan ulang dengan asam sulfat encer panas, maka lignin yang dihasilkan menjadi larut hanya dalam larutan alkali. Kenyataan ini merupakan hambatan yang berat untuk penggunaan secara teknis. Untuk menghindari kerugian karena ketidak larutan dalam air, maka lignin-lignin alkali diubah menjadi sulfonat-sulfonat yang larut dalam air dengan sulfonasi. Untuk banyak penggunaan lebih disukai turunan lignin yang dimurnikan yang dihasilkan baik sebagai asam-asam sulfonat atau sebagai garam-garam, cara sulfonasi dapat dilakukan dengan berbagai cara.

Lignin teknis dan produk-produk yang dimodifikasi telah mendapatkan penggunaan yang luas. Biasanya penggunaan didasarkan pada sifat-sifat pendispersian, perekatan/pengikatan dan aktif permukaan dari produk produk lignin. Produknya dikarakteristisasi misalnya oleh derajat sufonasi, jumlah fungsional (gugus karboksil, karbonil, hidroksil alkohol, dan fenol), rata-rata berat molekul, dan harga tegangan permukaan. Tabel 4.2 menyajikan tentang penggunaan lignin.

Tabel 4.2. Penggunaan alkil lignin, lignin sulfonat, dan lignin dimodifikasi (Fengel, 1984)

Karakteristik	Penggunaan
Dispersan, untuk :	Hitam karbon, insektisida, herbisida, pestisida, lempung, zat warna, pigmen, keramik
Pengemulsi, penstabil, campuran, untuk :	Tanah, permukaan jalan, aspal, lilin, minyak dalam air, karet, sabun, lateks, buih api
Penyaring logam, untuk :	Industri air, mikro nutrisi pertanian
Aditif, untuk :	Lumpur pengeboran, beton, penggilingan semen, pembersih industri, bahan penyamak, karet, plastik vinil
Pengikat dan perekat, untuk :	Butiran pakan ternak, tinta cetak, mineral, pelapis, pengecoran logam, biji besi
Pereaksi, untuk :	Urea-formaldehida, fenol, furan, epoksida, uretan
Lain-lain	Koagulan protein, Pelindung koloid dalam ketel uap, resin penukar ion, penangkap oksigen, komponen dalam pengembang plat negatif untuk baterai penyimpan

Lindi sulfit bekas atau lignin sulfonat kasar digunakan dalam stabilisasi permukaan jalan berkerikil (mengurangi debu), dan stabilisasi tanah sebagai pengikat mineral, dan sebagai bahan pengikat untuk butiran pakan ternak (dalam hal ini kandungan gula dan bahan anorganik menambah gizi pakan ternak).

Penggunaan lignin sulfonat secara tradisional meliputi pemakaiannya sebagai bahan penyamak atau sebagai pembantu penyamak yang digabung dengan bahan penyamak krom, sebagai inti pengeboran logam, dan pengikat biji logam dan sebagai koloid pelindung untuk mencegah pembentukan kerak dalam sistem ketel uap dan sistem pipa-pipa.

Lignin sulfonat yang dimurnikan digunakan dalam lumpur pengeboran sumur minyak, untuk memantau fluiditas an sifat-sifat religi lumpur, digabung dengan pengaruh stabilisasi dan pemisahan terhadap kontaminasi ion-ion logam, hingga mencegah flokulasi.

Lignin sulfonat dan lignin kraft tersulfonasi digunakan sebagai aditif dalam industri semen dan beton. Senyawa tersebut digunakan sebagai bahan penggiling untuk semen atau sebagai aditif beton untuk meningkatkan sifat-sifat campuran dan untuk memungkinkan memperpanjang waktu pengerasan. Kekuatan tekan dan

ketahanan beton yang mengeras naik, dan dalam hal beton pra-tekan lignin ditambahkan untuk meningkatkan kekuatan rekatan antara baja dan beton

Sifat-sifat dispersi dari lilin sulfonat digunakan sebagai pendispersi untuk keramik, lempung, bahan zat warna, pigmen, insektisida, herbisida, dan karbon hitam.

Digunakan sebagai perekat resin thermoseting dan plastik, lignin dapat menggantikan komponen fenol hingga 70%. Untuk perekat kayu lapis, papan buatan, dsb.

Ad 4. Lignin sebagai sumber bahan kimia berat Molekul Rendah

Karena sifat utama aromatik dan alifatik lignin ia dapat digunakan sebagai anbet untuk sejumlah bahan kimia yang sekarang berasal dari minyak bumi dan gids sam Persaingan dalam produksi skala besar dengan petrokimia dibatasi oleh makalah ekonomi (prosesnya mahal) dan teknologi. Hal ini dikarenakan lignin mengandung karbohidrat yang terlarut dan sejumlah bahan anorganik yang cukup besar, terutama belerang Sehingga perlu langkah pemurnian. Untuk itu perlu katalisator yang tahan terhadap belerang. Prosedur fraksionasi dan permainan diperlukan setelah degradasi karena bahan yang diperoleh merupakan campuran yang kompleks dari sejumlah komponen.

Produk-produk yang penting antara lain :

a) Vanilin

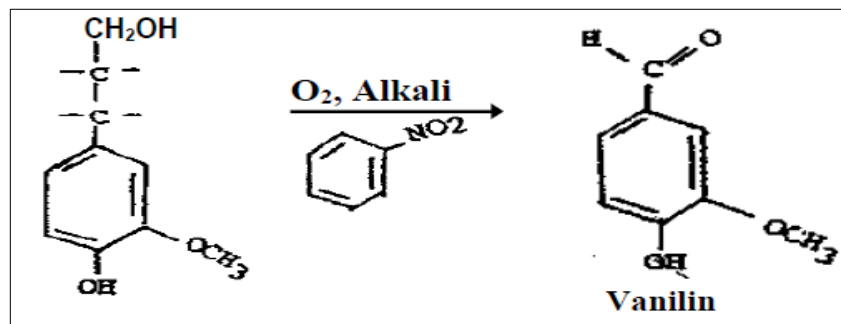
Diperoleh dari lignin sulfonat kayu lunak setelah pemekatan lindi dan penghilangan sebagian besar karbohidrat dengan fermentasi.

Hidrolisis alkalis menurut proses **Howard-Smith** didasarkan atas pemanasan lindi selama 2 - 12 jam suhu 100 - 165°C dengan adanya natrium hidroksida (atau kapur) dan vanilin yang dibentuk diperlakukan dengan ekstraksi dengan benzena setelah larutan reaksi ditambah dengan karbon dioksida. Pemurnian dapat dilakukan dengan destilasi vakum dan rekristalisasi. Produksi vanilin hanya menguntungkan dari lignin sulfonat kayu lunak produksinya 5-10% bahkan sampai 30%, karena lignin kayu keras mengandung siringaldehida yang sukar dipisahkan (perlu biaya mahal).

Disamping vanilin produk lain yang dilasilkan adalah : kalsium oksalat, asam vanilat, aseto vanilon, siringaldehida atau asetosiringon.

Penggunaan yang ada kaitannya dengan vanilin antara lain :

- Pemakaian etil vanilat sebagai penyerap UV pada sediaan terbakar sinar matahari dan plastik.
- Sebagai pengawet dan penyedap bahan makanan.
- Komponen obat-obatan.
- Dietil anida dari asam vanilat sebagai analeptik untuk pernafasan dan pengatur tekanan darah.
- Pemakaian vanilin untuk sintesa L-dihidroksi-fenilalanin (L-dopa) yang digunakan dalam menangani penyakit parkison.
- Poliester, polimernya dibentuk dari kondensasi turunan diester atau hidroksi etil eter dari asam vanilat, tapi belum bisa bersaing dengan produksi polister konvensional

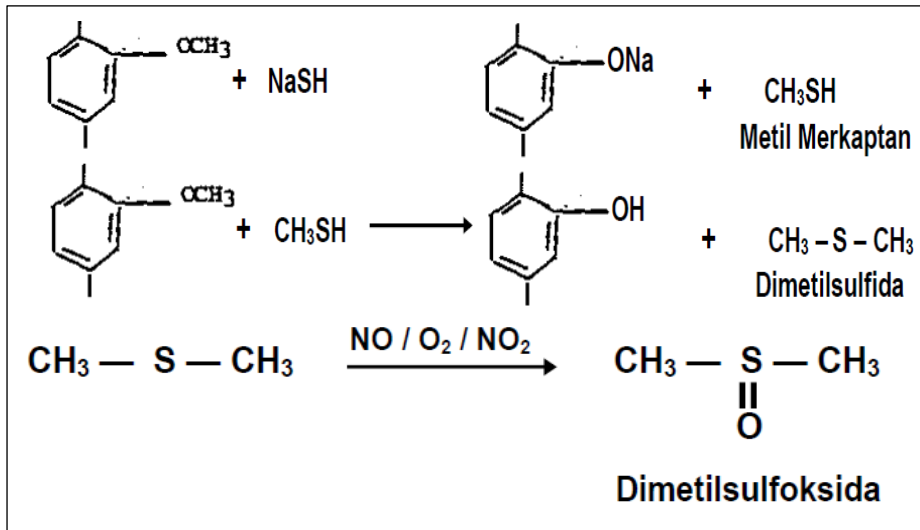


Gambar 4.18. Vanilin

b) DMS (Dimetil Sulfida) & DMSO (Dimetil Sulfoksida)

Diperoleh dari lindi lignin kraft kayu lunak dan kayu keras, juga lignin soda dan lignin sulit.

Reaksi dasar adalah demetilasi nukleofilik jon-ion sulfida diperlukan untuk pembentukan **metil merkapan (MM)**, sebagai senyawa antara. Pada langkah kedua ion merkaptida menyerang gugus metoksil yang lain, membentuk DMS.



Gambar 4.19. DMS (Dimetil Sulfida) dan DMSO (Dimetil Sulfoksida)

DMS dan MM digunakan sebagai bahan berbau untuk gas alam, tetapi juga sebagai pelarut dan media reaksi dalam reaksi dalam sintesa organik.

Turunan DMS adalah DMSO, suatu cairan dengan sifat-sifat melarutkan yang sangat baik. Digunakan misalnya sebagai pelarut untuk bahan biologi dan farmasi, dalam pembuatan serat sintetis, sebagai media ekstraksi yang selektif dalam petrokimia, sebagai senyawa-senyawa untuk herbisida, insektisida, obat-obatan, dan berbagai bahan kimia obat-obatan.

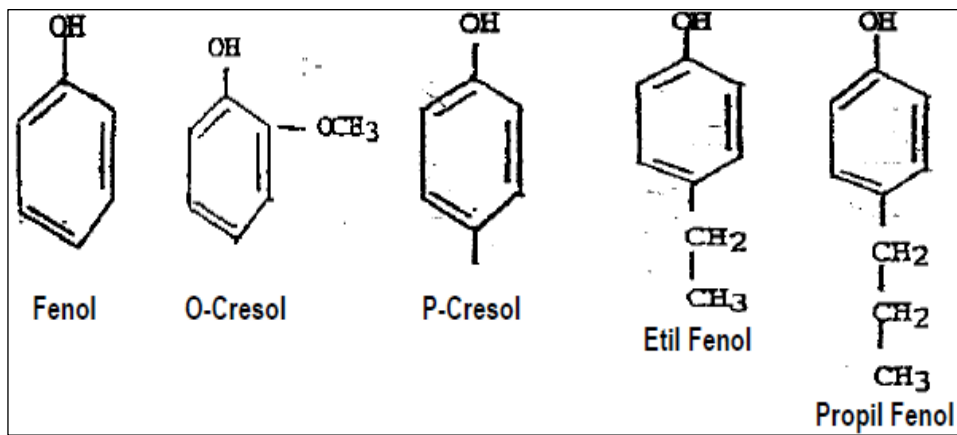
Sebab-sebab yang membatasi dibandingkan dengan produk sintetis dan minyak bumi dan gas adalah sbb :

- Struktur kimia lignin dan turunan lignin yang kompleks.
- Ketidakteraturan dan polidispersitas lignin.
- Jumlah kotoran yang tinggi.
- Kandungan belerang yang cukup besar dalam lignin kraft dan lignin sulfonat.
- Biaya yang tinggi untuk pemurnian dan pemrosesan lignin kasar.

c) Fenol - Fenol yang Terbuat dari Lignin

Metoda untuk pembuatan fenol adalah hidrogenolisis dibawah tekanan dan temperatur tinggi. Namun demikian metoda ini secara teknis tidak digunakan untuk menghasilkan fenol dari lignin karena hasilnya rendah. Selain itu, isolasi

berbagai fenol dari campuran fenol memerlukan biaya yang mahal berikutnya. Fenol-fenol yang dapat dibuat dari lignin terlihat pada Gambar 4.20.



Gambar 4.20. Rumus Bangun Fenol-Fenol yang terbuat dari Lignin

Rangkuman

Lignin adalah suatu polimer yang kompleks dengan berat molekul tinggi, tersusun atas unit-unit fenil propan. Lignin adalah suatu fenol, walaupun tersusun karbon, hidrogen dan oksigen, lignin bukan merupakan karbohidrat seperti halnya selulosa.

Bahwa lignin di dalam kayu terletak terutama dalam lamela tengah (40-60%), dinding sel primer (40-60% dan dinding sel sekunder (20-30%).

➤ Diantara sel-sel (lamela tengah), lignin berfungsi sebagai perekat untuk mengikat sel-sel bersama-sama.

Didalam dinding sel, lignin sangat erat hubungannya dengan selulosa, dan berfungsi untuk memberikan ketegaran pada sel. (Selulosa berfungsi sebagai kerangka, dengan demikian lignin menaikkan sifat-sifat kekuatan mekanik sedemikian rupa sehingga tumbuhan yang besar seperti pohon yang tinggi dapat tetap kokoh berdiri.

Delignifikasi adalah proses penghilangan lignin dari kayu untuk memperoleh Holoselulosa, sedangkan Lignifikasi proses pembentukan lignin dalam tanaman p-Hidroksi sinamil alkohol (p-Hydroxizimt alkohol) yang terdiri p-Kounar alkohol (1), Koniferil alkohol (2), dan Sinapil alkohol (3), merupakan senyawa induk (precursor) primer dan merupakan unit pembentuk semua lignin. Ketiga komponen ini merupakan turunan fenil propan (Propil alkohol), dimana masing masing berhubungan dengan 4-Hidroxiphenil-radikal (1). Syringil-radikal (2), dan Guaicil-radikal (3). Dalam bentuk glukosid.

Secara garis besar produk-produk yang dihasilkan dari lignin teknis dikelompokkan dalam 4 kelompok, yaitu :

1. Lignin sebagai komponen sisa dalam pulp mekanik, pulp semi-kimia rendemen tinggi, dan pulp kimia yang tidak dikelantang
2. Lignin sebagai bahan bakar/energi
3. Lignin sebagai produk polimer
4. Lignin sebagai sumber bahan-bahan kimia berat molekul rendah

Pertanyaan

1. Jelaskan perbedaan lignin dan selulosa
2. Jelaskan terdapatnya dan kegunaan lignin bagi tanaman!
3. Jelaskan lignifikasi dan delignifikasi!
4. Gambarkan komponen pembentuk lignin tanaman!
5. Bagaimana cara penggabungan radikal pembentuk lignin sehingga menjadi lignin!
6. Jelaskan produk-produk yang bisa dihasilkan dari lignin teknis!

HEMISELULOSA (POLIOSA)

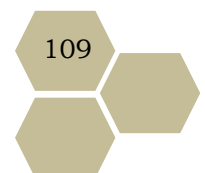


Istilah Hemiselulosa dikemukakan oleh E.Schulze (1891), yang beranggapan bahwa polisakarida ini merupakan pendahulu selulosa. Hemiselulosa diartikan juga sebagai selulosa molekul rendah. Sedangkan istilah poliosa untuk menyebut polisakarida non selulosa.

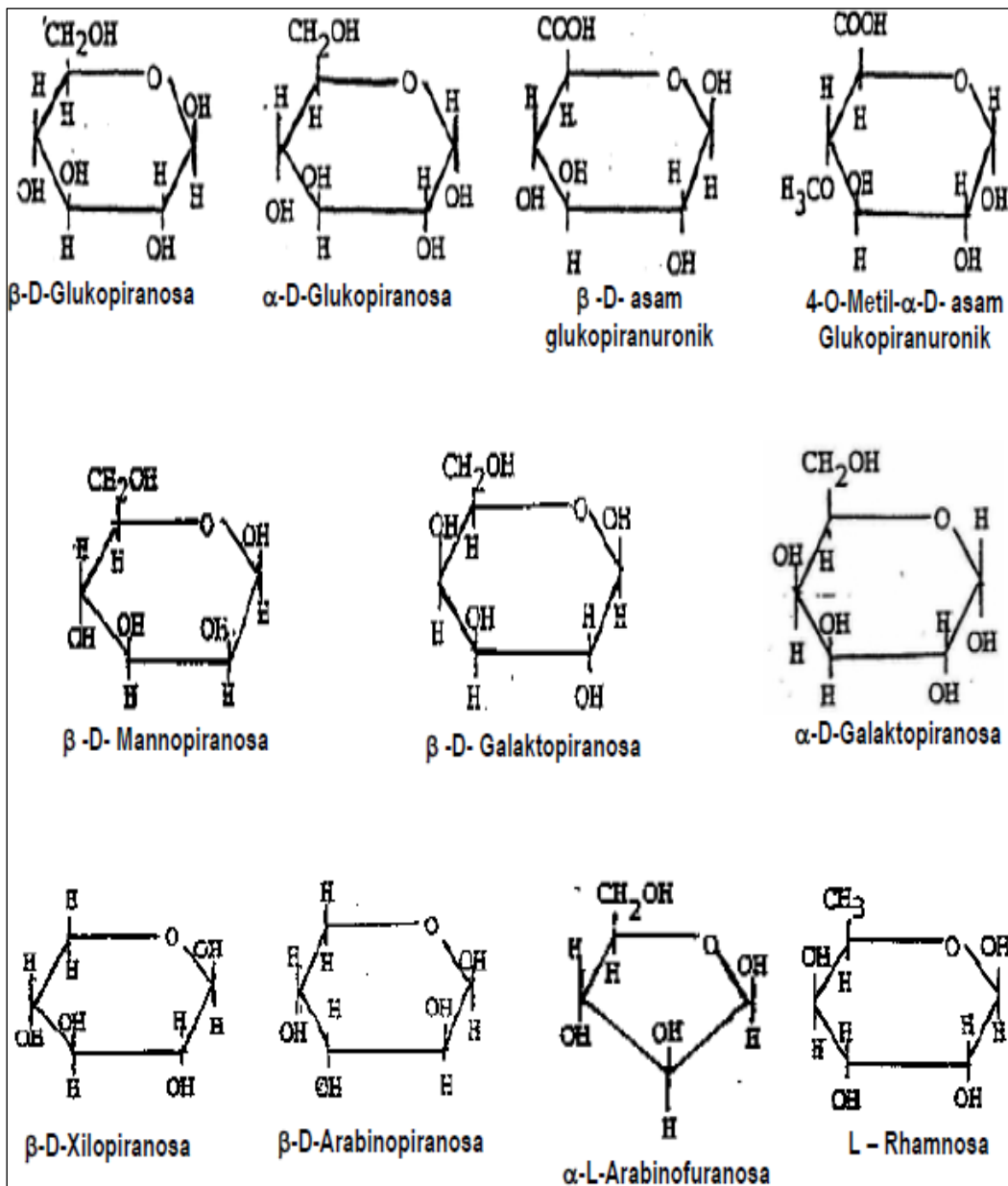
Hemiselulosa merupakan polimer karbohidrat amorf yang berasosiasi dengan selulosa dan lignin, senyawa ini adalah heteropolisakarida Hemiselulosa bukanlah zat antara dalam pembentukan selulosa yang homopolisakarida. Seperti halnya selulosa, fungsi hemiselulosa sebagai bahan pendukung dalam dinding sel.

Hemiselulosa nisbi mudah dihidrolisis oleh asam menjadi komponen penyusunnya, yang terdiri dari D-glukosa, D-manosa, D-xilosa, L-arabinosa, sejumlah kecil L-ramnosa, disamping Asam D-glukuronat, asam 4-O-metil-D-glukuronat, dan asam D-galakturonat. Kebanyakan hemiselulosa menunjukkan DP hanya sampai 200.

Poliosa berbeda dengan selulosa karena komposisi berbagai unit gula, karena rantai molekul yang lebih pendek, dan karena percabangan rantai molekul. Unit gula (gula anhidro) yang membentuk poliosa dapat dibagi menjadi kelompok seperti : Pentosa, Heksosa, Asam Heksuronat dan Deoksi-Heksosa (dapat dilihat pada gambar 5.1). Rantai utama poliosa dapat terdiri hanya atas satu unit (homopolimer) misal xilan, atau terdiri atas dua unit atau lebih (heteropolimer) misal glukomannan. Beberapa unit selalu atau kadang-kadang merupakan gugus samping rantai utama tulang punggung) misal asam 4-O-metil glukuronat, galaktosa.



Hemiselulosa pada tanaman dibentuk dari senyawa-senyawa di bawah ini :



Gambar 5.1. Komponen gula pembentuk hemiselulosa

Deskripsi singkatan-singkatan untuk pemberian nama pada unit gula penyusun hemiselulosa, yaitu :

Gal = Galaktosa
Xy = Xilosa
Ara = arabinosa
Glu = Glukosa
Ma = Manosa
Rha = Rhamnosa
Arap = Arabinopiranososa

Me = Metil
A = Asam (asam uronik)
Xilp = Xylopiranososa
P = Piranososa
F = Furanosa
U = Uronat
Araf = arabinofuranosa

Contoh :

β -D-Glup = β -D-Glukopiranososa

β -D-Glup A = β -D-Asam Glukopiranuronik

4-0-Me- D-Glup A = 4-Metil-D-Asam Glukopinuronik

Me-Gla-U = asam 4-0-metil glukuronat

A. Hemiselulosa Kayu Daun Lebar/Kayu Keras

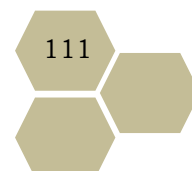
Hemiselulosa kayu daun lebar terdiri dari : Glukuronoksilan dan Glukomannan. Xilan merupakan hemiselulosa yang dominan untuk semua kayu keras.

1. Glukuronoksilan

Sering disebut xilan. Khodam dalam kayu keras mencapai 15-30%. Sebagai komponen utama adalah 0-asetil-4-0-metil-glukurono- β -D-xilan.

Dengan ekstraksi langsung antara kayu dengan KOH, polisakarida ini dapat diisolasi dengan hasil 80-90%, sedangkan isolasi dengan NaOH hasilnya akan berkurang. Xilan 10-20% yang tersisa dalam kayu kemungkinan tidak mampu mendifusi keluar dari dinding sel.

Kebanyakan xilan yang diisolasi dari berbagai kayu keras mempunyai nisbah sekitar 10:1 (Xil: Me-GluU), yaitu rata-rata pada setiap unit xilosa kesepuluh terikat dengan gugus samping asam 4-0-metil-glukuronat. Banyak gugus -OH pada C2 dan C3 dari unit xilosa disubstitusi dengan gugus 0-acetil. Ujung pereduksi xilan mengandung kombinasi unit xilosa, rhamnosa dan asam galakturonat dengan urutan sebagai berikut : β -D-Xilp-1 \rightarrow 4- β -D-Xilp-1 \rightarrow 3- α -Rhap-1 \rightarrow 2- α -D-GalpU-I \rightarrow 4- β -D-Xil. Struktur ini kelihatannya menyebabkan molekul xilan tahan terhadap alkali, karena asam galakturonat membuatnya stabil setelah unit pereduksi dari xilosa dihilangkan. Struktur xilan disajikan pada gambar 5.2.



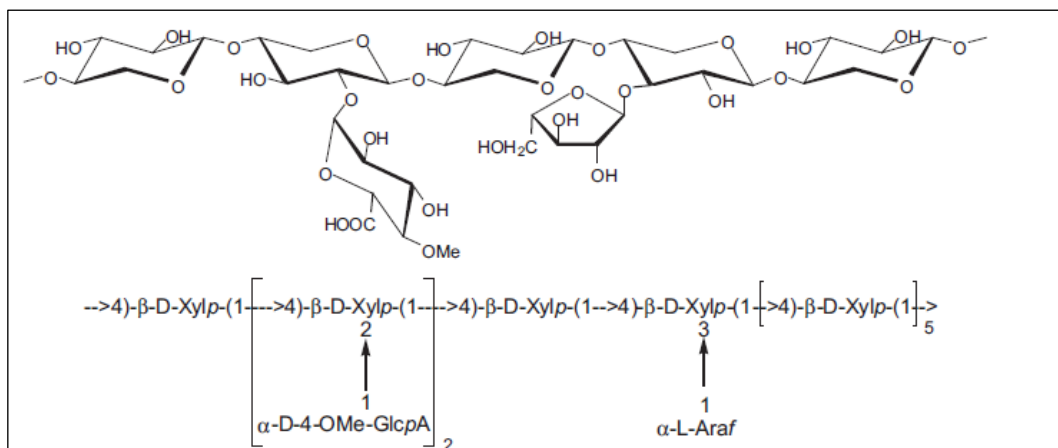
B. Hemiselulosa Kayu Lunak (Daun Jarum)

Pada dinding sel sekunder, kayu lunak mempunyai kadar lignin yang lebih tinggi dari kayu keras, oleh karena itu tidak seperti kayu keras, ketika direaksikan dengan alkali pada kayu lunak tidak menunjukkan perubahan. Untuk isolasi hemiselulosa kayu lunak, biasanya lignin dieliminasi dengan asam klorida (HCl). Hasilnya holoselulosa, ekstraksi dengan Kalium Hidroksida memberikan satu campuran dari dua hemiselulosa yaitu asidik **arabinoxilan dan galaktoglukomanan**.

1. Arabino--4-0-metilglukuronoxilan

Arabinoglukuronoxilan dalam kayu lunak mencapai 5-10%. Perbedaan xilan kayu keras dengan kayu lunak adalah tidak adanya gugus asetil dan adanya unit arabinofuranosa yang terikat dengan ikatan glukosidik α -(1 \rightarrow 13) dengan rantai utama xilan. Xilan kayu lunak adalah **Arabino-4-0-metilglukuronoxilan**. Walaupun demikian dapat larut dalam air karena banyaknya 4-0-asam metilglukuronik dan ikatan samping arabinosa.

Xilan kayu lunak mempunyai bagian antara 4-0-metil glukuronat lebih tinggi dari kayu keras. Dalam kebanyakan kayu lunak nisbah Xil : Me-gluU = 5-6 : 1, kadang-kadang 3-4 : 1. Perbandingan Xil : Ara = 6-0 : 1. Perbandingan rata-rata untuk tiga komponen Xil : Me-gluU : Ara = 8 : 1,6 : 1. Molekul xilan kayu lunak lebih pendek dari xilan kayu keras.



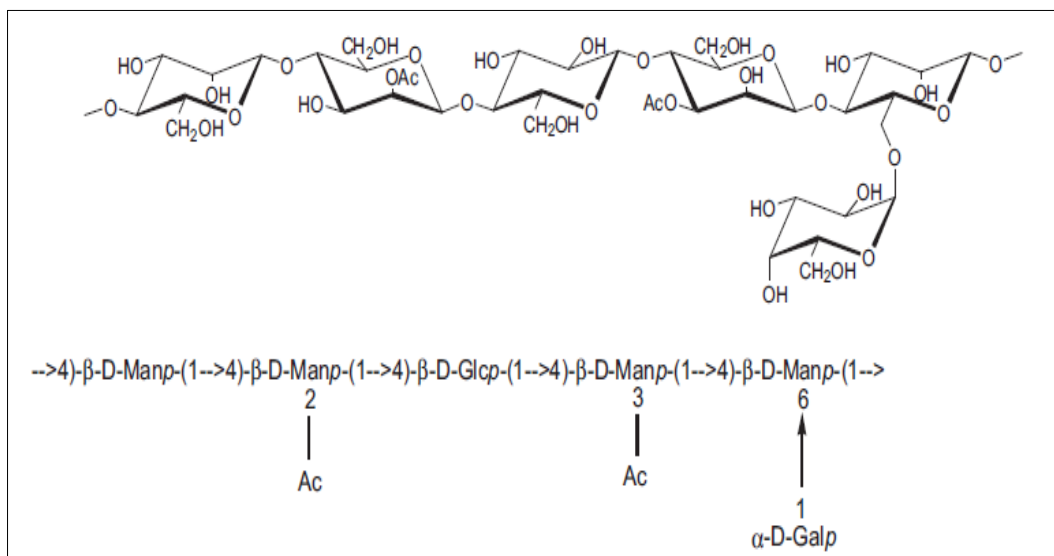
Gambar 5.4. Sebagian Struktur Kimia Arabinosa -4-O-Metilglukoronoxilan dari Kayu Lunak

2. Galaktoglukomanan

Kayu lunak mengandung 20-25% manan yang terdiri atas rantai utama glukomanan yang mengikat gugus asetil dan sisa galaktosa. Karena itu poliosa ini merupakan 0-asetil-galakto-glukonanan. Strukturnya linear atau sedikit bercabang, terbuat dari β -D-glukopirana dan β -D-manopirana dengan ikatan (1 \rightarrow 4). Residu β -D-galaktopirana sering membentuk rantai samping tunggal pada tulang punggung, dengan ikatan (1 \rightarrow 6). Pada kedudukan C2 dan C3, unit manosa dan glukosa sering tersubstitusi oleh gugus asetil, rata-rata 1 gugus per 3-4 unit heksosa.

Galaktoglukomanan mudah dihidrolisis oleh asam terutama pada ikatan antara galaktosa dengan rantai utama. Tetapi gugus asetil (estar) lebih mudah dihidrolisis dalam suasana basa.

Terdapat perbedaan manan yang diisolasi dengan air dan ekstraksi alkali. Galaktomanan yang larut dalam air mempunyai nisbah 3 : 1 : 1 (Man : Glu : Gal), sedangkan yang larut dalam alkali mempunyai nisbah 3 : 1 : 0,2. Nisbah manosa, glukosa, dan galaktosa harus dipandang sebagai harga rata-rata, karena terdapat variasi yang mungkin tergantung pada cara pemisahan. Struktur 0-asetil-galakto-glukomanan disajikan di bawah ini.

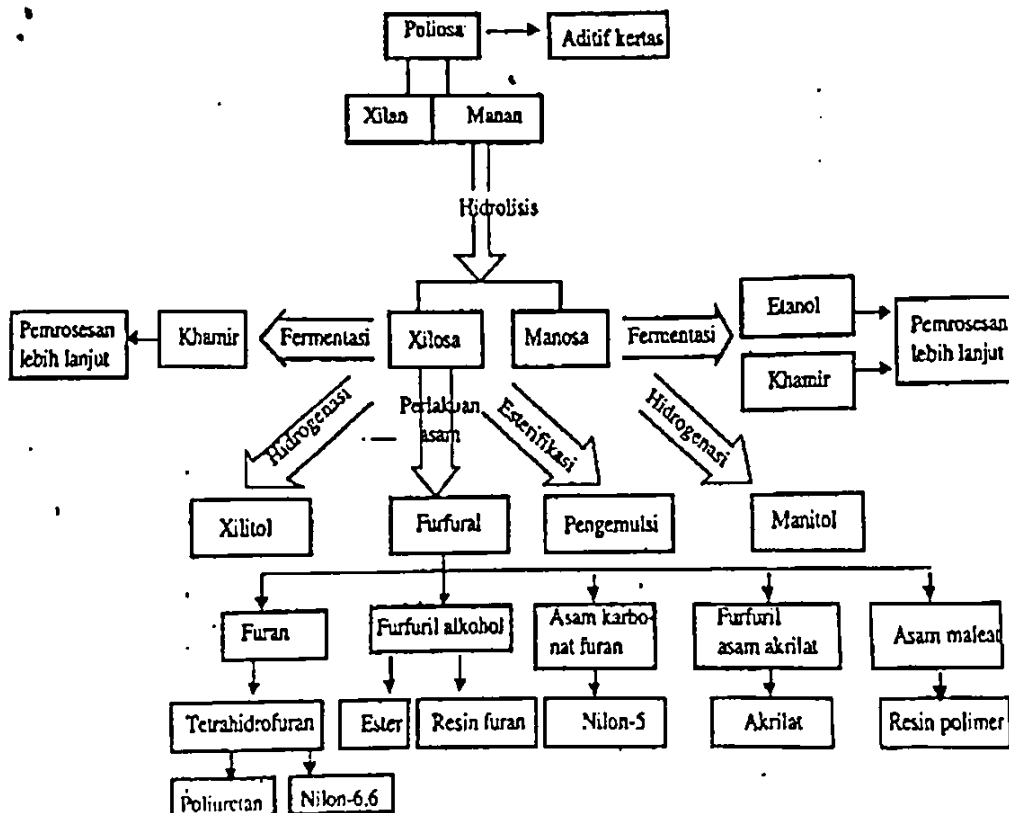


Gambar 5.5. Sebagian Struktur Kimia 0-Asetil-Galakto-Glukomanan Kayu Lunak

C. Manfaat Hemiselulosa (Poliosa)

Pesona dalam **kayu keras** besarnya 25 - 35% dengan pentosan (terutama xilan) menemukan poliosa yang dominan, sedangkan dalam kayu lunak besarnya 5- 15% dengan heksosan (tenutana manan) merupakan poliosa yang dominan.

Fungsi poliosa dalam pulp dan kertas dipergunakan sebagai bahan perekat alami yg meningkatkan ikatan antar serat. Campuran di bawah ini menunjukkan jalur-jalur ntuk produk dari poliosa.

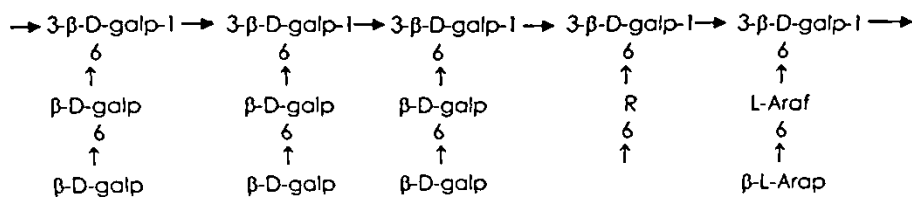


Gambar 5.6. Produk-produk kimia yang dapat diturunkan dari hemiselulosa

Dari gambar di atas dijelaskan hal-hal sebagai berikut :

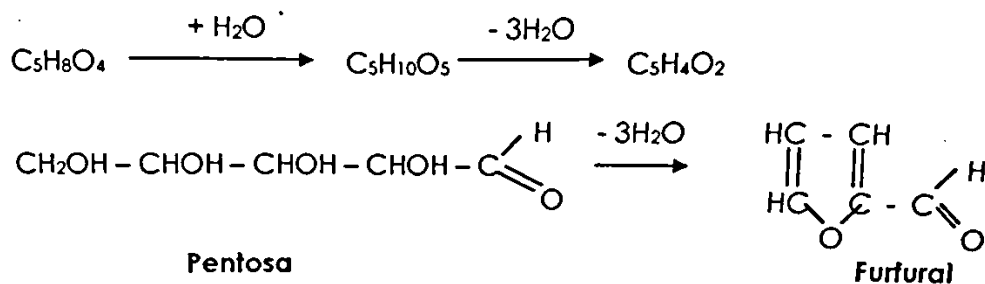
1. Xilan kayu keras lebih mudah dihidrolisis dan diekstraksi dari pada kayu lunak karena sebagian sangat dekat dengan selulosa.
2. Untuk pemrosesan gula dari poliosa hanya heksosan yang dapat difermentasi secara industri untuk menghasilkan etanol.
3. Dari Pentosa dan Heksosa dapat diproduksi khamir dan protein.

4. Di Amerika Serikat khamir pakan ternak di produksi dari fermentasi lindi sulfid bekas dengan khamir *Torula* menghasilkan rendemen 50%. Kandungan vitamin dari pertumbuhan khamir pada larutan gula kayu sebanding dengan khamir pembuatan bir. Protein yang berasal dari kayu mempunyai kualitas nutrisi yang tinggi, sebanding dengan kualitas protein daging dan susu.
5. Di Finlandia proses PEKILO digunakan untuk memfermentasi lindi sulfid bekas dengan mikroorganisme *Parcilomyces variati*. Khamir berserat yang diperoleh mempunyai kandungan protein 60% untuk pakan ternak.
6. Dan proses ekstraksi beberapa menit dengan uap jenuh suhu 180-200°C pada serpih kayu keras, kemudian didefibrasi, dan akhirnya dicuci dengan air atau larutan alkali encer, bahan serat akhir, yang masih mengandung lebih dua pertiga lignin total, mempunyai reaktivitas kimia dan biokimia yang tinggi digunakan sebagai bahan papan serat batu sebagai bahan dasar untuk hidrolisis asam dan/atau enzimatis. Diperoleh hampir seluruhnya glukosa di samping sisa lignin yang aksesibilitasnya tinggi. Komponen kimia yang larut adalah xilosa. Kandungan xilosa 70-80%, bahan ini dimurnikan menjadi kristal xilosa dengan rendemen 8%, dapat digunakan sebagai makanan tetes gula kayu. Kristal xilosa dapat diubah menjadi **Xilitol** dengan cara Hidrogenasi katalitik, dapat digunakan sebagai pemanis non-kariogenik, yang sangat baik untuk penderita diabetes dibanding pemanis glukosa. Poliol gula lainnya adalah Manitol dengan rendemen 20% dalam produksi sorbitol diperoleh dari hidrogenasi fruktosa atau manosa.
7. **Larch Arabino Galaktan**, dapat diekstraksi dari spesies *Larch* genus *Larix* dalam jumlah hingga 25% menghasilkan Larch Arabino Galaktan yang larut air, merupakan bahan tidak beracun untuk suatu produksi, emulsi kekentalan rendah yang stabil, dapat digunakan sebagai pengikat tablet. Rumus Bangunnya adalah :



R = β -D-Galaktopiranososa atau jarang, L-Arabinofuranosa atau D-Asam Uronik glukopiranososa

8. **Furfural**, Produk hidrolisis dehidrogenasi xilosa, merupakan senyawa yang dapat diturunkan dari xilan. Didapatkan dari sisa-sisa hasil pertanian seperti : tongkol jagung, ampas tebu, kulit sejenis gandum. Rendemen furfural 15-25% (kayu keras 6%, kayu lunak 11%). Digunakan sebagai pelarut dalam industri desinfektan atau pengawet, pelarut dalam penyuling minyak bumi, sebagai pelarut yang reaktif dalam produksi dan pemrosesan resin fenol. Furfural sebagai bahan dasar dalam sintesis nilon. Dari furfural dapat diperoleh **Furfuril Alkohol**, yang diperoleh dengan hidrogenasi. Kemudian dipolimerisasi dengan cara kondensasi yang bersifat asam menghasilkan **Resin Furan**, produk ini adalah cairan dengan kekentalan yang bervariasi dipergunakan misalnya untuk memproduksi plastik yang diperkuat. Untuk memperoleh pentosa Furfural dipindahkan dengan menambahkan air ke dalam pentosa (xilosa dan arabinosa) dan terakhir dengan "Splitting off" air ke dalam furfural.



9. **Poliuretan dan Nilon 6,6**, dapat diproduksi melalui zat antara furan dan Tetrahidrofuran (THF). THF adalah pelarut yang berharga, terutama untuk Polivinil klorida (PVC), dan produk primer untuk sejumlah senyawa Furan.
10. **Tetrahidro Furfuril Alkohol dan Dihidropiran**, dapat dipakai sebagai bahan awal untuk plastik seperti Poliester dan Poliamida.

Rangkuman

Hemiselulosa merupakan polimer karbohidrat amorf yang berasosiasi dengan selulosa dan lignin, senyawa ini adalah heteropolisakarida. Hemiselulosa bukanlah zat antara dalam pembentukan selulosa yang homopolisakarida. Seperti halnya selulosa, fungsi hemiselulosa sebagai bahan pendukung dalam dinding sel,

Poliosa berbeda dengan selulosa karena komposisi berbagai unit gula, karena rantai molekul yang lebih pendek, dengan DP sampai 200, dan karena percabangan rantai molekul. Unit gula (gula anhidro) yang membentuk poliosa dapat dibagi menjadi kelompok seperti : Pentosa, Heksosa, Asam Heksuronat dan Deoksi-Heksosa.

Hemiselulosa kayu daun lebar terdiri dari Glukuronoksilan dan Glukomanan. Xilan merupakan hemiselulosa yang dominan untuk semua kayu keras. Hemiselulosa kayu daun jarum terdiri dari arabinoksilan dan galaktoglukomanan.

Pertanyaan

1. Apa perbedaan selulosa dengan hemiselulosa?
2. Jelaskan hemiselulosa kayu keras!
3. Jelaskan hemiselulosa kayu lunak!
4. Jelaskan tentang furfural!

KOMPONEN ORGANIK (EKSTRAKTIF) DAN ANORGANIK KAYU

VI

A. Ekstraktif

Ekstraktif mencakup sejumlah senyawa kimia yang luas meskipun terdapatnya dalam kayu, biasanya dalam jumlah yang kecil. Jumlah ekstraktif dalam kayu lunak dan kayu keras kandungannya berbeda.

Komponen-komponen dinding sel terdapat juga sejumlah zat-zat yang disebut bahan tambahan atau ekstraktif kayu. Meskipun komponen-komponen tersebut hanya memberikan saham beberapa persen pada massa kayu, tetapi dapat memberikan pengaruh yang besar pada sifat-sifat dan kualitas pengolahan kayu. Beberapa komponen seperti ion-ion logam tertentu, bahkan sangat penting untuk kehidupan pohon.

Zat-zat berat molekul rendah berasal dari golongan senyawa kimia yang sangat berbeda hingga sukar untuk membuat sistem klasifikasi yang jelas tetapi komprehensif. Klasifikasi yang mudah dapat dibuat dengan membaginya ke dalam zat organik dan anorganik. Bahan organik lazim disebut ekstraktif. Sebagian bahan anorganik secara ringkas disebut abu. Dalam hal analisis adalah lebih tepat untuk membedakan antara zat-zat berdasarkan kelarutan dalam air dan dalam pelarut organik.

Istilah ekstraktif kayu meliputi sejumlah besar senyawa yang berbeda yang dapat diekstraksi dari kayu dengan menggunakan pelarut polar dan nonpolar. Dalam arti yang sempit ekstraktif merupakan senyawa-senyawa yang larut dalam pelarut organik. Tetapi senyawa-senyawa karbohidrat dan anorganik yang larut dalam air juga termasuk dalam senyawa yang dapat diekstraksi.

Sifat dan komposisi kimia kayu merupakan informasi yang dapat digunakan sebagai pertimbangan untuk menunjang industri pengolahan kayu seperti plywood, pulp dan kertas, rayon, kayu energi, papan serat, keawetan kayu dan pengerjaan lainnya.

Bagian yang larut dalam pelarut organik jumlahnya hanya beberapa persen dalam kayu pohon yang berasal dari daerah sedang, tetapi konsentrasinya dapat

menjadi jauh lebih tinggi dalam bagian tertentu, misal dalam pangkal batang, kayu teras, akar, bagan luka. Jumlah ekstraktif yang relatif tinggi diperoleh dalam kayu tropika dan subtropika tertentu.

Kandungan dan komposisi ekstraktif berubah-ubah di antara spesies kayu tetapi juga terdapat variasi yang tergantung pada tapak geografi dan musim. Komposisi ekstraktif dapat digunakan untuk determinasi kayu-kayu tertentu yang sukar dibedakan secara anatomi. Ekstraktif terkonsentrasi dalam saluran resin dan sel-sel parenkim jari-jari ini, jumlah yang rendah juga terdapat dalam lamela tengah, interseluler dan dinding sel trakeid dan serabut libriform.

Komposisi ekstraktif berubah selama pengeringan kayu, terutama senyawa-senyawa tak jenuh, lemak dan asam lemak terdegradasi. Fikta ini penting untuk produksi pulp karena ekstraktif tertentu dalam kayu segar mungkin menyebabkan noda kuning (gangguan getah) atau penguningan pulp. Ekstraktif dapat juga mempengaruhi kekuatan pulp, perekat dan pengerjaan akhir kayu maupun sifat-sifat pengeringan.

Industri pulp dan kertas, komponen kimia kayu seperti selulosa dan zat ekstraktif dapat memberi petunjuk tentang rendemen, kebutuhan bahan kimia serta kondisi pengolahan yang sesuai. Untuk industri papan semen kandungan polisakarida mempengaruhi daya rekat semen terhadap kayu, sedangkan dalam industri plywood kandungan ekstraktif mempengaruhi daya rekat antar lembar finir.

Sejumlah kayu mengandung senyawa-senyawa yang dapat diekstraksi yang bersifat racun dan mencegah bakteri, jamur dan rayap. Ekstraktif iain dapat memberikan warna dan bau pada kayu.

Salah satu ekstraktif disebut resin. Resin dipandang sebagai campuran senyawa-senyawa yang berbeda dan bersifat mencegah terjadinya kristalisasi.

Senyawa-senyawa berikut dapat bersifat sebagai komponen resin :

Terpena, lignan, stilbena, flavonoid dan aromatik lain. Di samping senyawa-senyawa tersebut, senyawa organik lain yang terdapat dalam ekstraktif : lilin, lemak, asam lemak dan alkohol, steroid dan hidrokarbon tinggi.

1. Penggunaan Ekstraktif

Komponen-komponen ekstraktif kayu dan kulit terdiri atas sejumlah besar senyawa kimia sejak semula ada perhatian dalam penggunaan senyawa-senyawa tersebut untuk tujuan yang berbeda misalnya sebagai penyamak, zat warna, bahan pewangi atau perbekalan angkatan laut (noval stores). Beberapa ekstraktif kayu dan kulit kayu merupakan sumber berharga untuk produk-produk khusus yang dapat diperoleh dari pohon-pohon di samping produk-produk yang berasal dari komponen-komponen kayu makromolekul.

Dari segi penggunaan praktis ekstraktif dapat dibagi menjadi kelompok-kelompok sebagai berikut :

1. Perbekalan angkatan laut (noval stores).
2. Ekstraktif kayu yang diperoleh dengan cara ekstraksi pelarut.
3. Ekstraksi kulit kayu yang diperoleh dengan cara ekstraksi pelarut.
4. Bahan-bahan kimia daun daunan.

Bahan ekstraktif ini berasal dari pohon yang hidup, kayu, kulit kayu dan daun-daunan. Penggunaan yang disebut daun-daunan teknis (campuran bahan daun dan ranting). Senyawa-senyawa yang didapat berharga seperti minyak atsiri, protein daun klorofil dan karotenoid maupun pakan temak dapat diperoleh dari daun-daunan dengan teknik yang berbeda.

Penggunaan resin kayu yang bertalian dengan pembangunan kapal layar pada awalnya menimbulkan istilah umum perbekalan kapal laut (noval stores) untuk rosin, terpentin dan minyak tall yang merupakan kelompok ekstraktif yang paling penting pada saat ini yang dikaitkan dengan produksi secara komersial. Perbekalan angkatan laut diperoleh baik dengan penyadapan pohon-pohon pinus hidup (gum noval stores), dengan ekstraksi pelarut dan tonggak-tonggak pohon koniver atau sebagai hasil samping dari pembuatan pulp kraft kayu lunak dan pinus (wood noval stores).

Cara yang paling tradisional dalam pembuatan noval stores adalah dengan penyadapan pinus hidup (*Pinus spec.*), yang menghasilkan getah oleoresin dengan dua komponen utama rosin dan terpentin. Di Amerika noval stores didapat dari jenis pohon slash pine (*Pinus elliotni*) dan longleaf (*Pinus palustris*) yang menghasilkan oleoresin. Di Indonesia dihasilkan dari *Pinus merkusii*.

Hasil dari oleoresin kasar (getah kasar) berjumlah antara 2,4 dan 4 kg pertahun air sadapan. Kenaikan produksi resin dapat diperoleh dengan menanam pinus genetik baru. Dalam pinus ini didapat bentuk jenis pinus kayu ringan. Jumlah terpentin dan resinnya 7 sampai 8 kali lebih tinggi daripada kayu yang tidak diperlakukan.

Rendemen terpentin dan oleoresin yang disadap pada umumnya antara 18 dan 25%. Münvakva terdiri atas α -pinen (60-70%). β -pinen (20-35%) dan terpena-terpena lain seperti kamfena atau 3-karena (5-12%) Terpentin kayu yang diperoleh dengan mengekstrak tunggak-tunggak dan akar-akar berbeda dari terpentin yang disadap dalam kandungan α -pinen yang lebih tinggi (70-80%).

Asam-asam lemak (terutama terdapat dalam kayu sebagai estera) dan asam-asam resin tersaponifikasi selama pembuatan pulp alkalis dan dipulihkan dengan cara menyendoki sabun dan lindi hitam yang disebut sabun minyak tall. Minyak tall kasar diperoleh dengan pengasaman lindi yang mengubah garam-garam asam menjadi asam-asam bebas. Kebanyakan minyak kasar dibersihkan dengan destilasi vakum. Hasil maupun komposisi minyak tall tergantung beberapa faktor seperti spesies kayu, proporsi kayu teras, umur kayu, waktu penebangan kayu, letak geografis, waktu penyimpanan serpih dan kondisi pembuatan pulp. Rendemen antara 30 dan 50%kg/ton pulp untuk kebanyakan spesies pinus di Amerika Utara dan Skandinavia.

Penyusun utama minyak tall kasar adalah asam-asam resin (rosin), asam-asam lemak dan senyawa-senyawa netral (bahan tidak dapat disaponifikasi). Perbandingan rata-rata, masing-masing 30-50% asam-asam resin dan asam-asam lemak, di samping sekitar 10% senyawa tak dapat disaponifikasi (Sanderman 1960). Asam-asam resin yang penting adalah asam abietat, asam neoabietat dan asam palmitat. Asam-asam lemak utama adalah asam oleat dan lenoleat. Bagian minyak netral adalah hidrokarbon, alkohol-alkohol tinggi dan sterol.

Terpena-terpena kayu yang mudah menguap dicairkan setelah pembuatan pulp sulfat sebagai terpentin sulfat dengan hasil 3-6 l/ton pulp. Besarnya tasil terpentin sulfat kebanyakan tergantung pada waktu penyimpanan serpih disamping faktor-faktor yang telah disebut yang berkaitan dengan hasil minyak tall. Pada umumnya terpentin sulfat mempunyai komposisi yang sebanding

terpentin dalam oleoresin yang disadap. Semula terpenin diproduksi hanya dengan ekstraksi kayu dan penyadapan

Minyak tall kasar digunakan misalnya sebagai minyak inti, bahan pengapung, dan untuk memproduksi bahan aktif permukaan. Fraksi asam resin dan minyak tall dipakai dalam *sizing* (pelapisan kertas untuk mengontrol penyerapan air, namun juga digunakan sebagai komponen dalam perekat sintetik dan pelapis permukaan). Akhirnya asam-asam rosin digunakan dalam pabrik karet sintetik, cat dan pernis dan dalam sintesis bahan kimia dan farmasi. Asam-asam lemak digunakan dalam memproduksi resin alkid, sebagai komponen deterjen dan sabun dan sebagai bahan kimia antara.

Pada saat sekarang penggunaan utama komponen-komponen terpenin seperti α - dan β -pinen adalah untuk pembuatan pewangi yang digunakan terutama sebagai aditif sabun dan deterjen. Banyak bahan kimia seperti mentol, mirsena atau kamfor dapat disintesis dari komponen-komponen terpenin. Sejumlah kecil terpenin digunakan sebagai insektisida, desinfektan dan perekat.

Produk lain getah berupa gula maple (*Acer saccharum*) dipanen di Kanada dalam jumlah sekitar 13.000 ton/tahun yang merupakan 75% dari produk sirup maple kebutuhan dunia. Komponen-komponen utama sirup maple adalah vanilin, siringaldehid, dihidrokoniferilalkohol dan isomaltol.

Lateks merupakan hasil alam yang disadap secara komersial dari kulit kayu pohon karet (*Hevea brasiliensis*). Spesies ini banyak ditanam di daerah tropika dan pembengkakan sekitar 99% produk karet alam dunia. Lateks diubah menjadi karet dengan vulkanisasi dan karet digunakan terutama setelah penambahan pigmen, pengisi, bahan pelunak dan aditif lain.

Meskipun sejumlah ekstraktif dapat diisolasi dari kayu dan kulit maupun daun, buah dan akar dengan ekstraksi pelarut, hanya beberapa kelompok dari senyawa-senyawa ini yang digunakan secara komersial dan penting adalah polifenol. Dari segi kimia kelompok ini dapat dibagi menjadi tanin yang dapat dihidrolisis dan tanin kental (flobafena) maupun asam-asam fenolat. Pada umumnya senyawa-senyawa ini dapat diekstraksi dengan air pada suhu antara 80-120°C dari kayu teras dan kulit kayu.

Sumber ekstrak tanin yang penting adalah kayu querbracho (*Schinopsis lorentzii*, *schinopsis balansae*) dan Chestnut (*Castaanea sativa*), dan kulit dari sejumlah spesies akasia (*Acacia decurrens*, *acacia mearnsii*).

Tanin chestnut termasuk kelompok tanin yang dapat dihidrolisis dan hanya menyumbang 5-10% produk industri dunia keseluruhan. Ekstrak kulit disebut wattle atau mimosa dan ekstrak kayu dari querbracho adalah tanin kental diproduksi dalam jumlah 250.000 ton/tahun di seluruh dunia. Tanin kental juga dapat diperoleh dari kulit sejumlah pinus (*Pinus radiata*, *P. patula*, *P. elliotti*, *P. taeda*), spesies hemlock (*Tsuga canadensis*, *Tsuga heterophylla*) dan Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*).

Penggunaan tradisional tanin adalah pemasakan kulit. Meskipun pemakaian tanin ini didominasi oleh penggunaan bahan tanin sintetik. Jumlah kecil tanin sintetik dapat digunakan dalam suspensi lempung, mineral, pigmen, zat warna dan pestisida.

Penggunaan yang paling memberikan harapan pada saat ini dan di masa akan datang adalah penggantian fenol dan resin fenol formaldehid untuk memproduksi kayu lapis, papan partikel dan gelagar berlapis. Tanin yang dimodifikasi dari kulit Pinus brutia akhir-akhir ini berhasil digunakan sebagai komponen dalam resin-resin formaldehid.

Ekstraksi asam fenolat kasar dari kulit kayu lunak diteliti mengenai kecocokannya sebagai bahan dispersi, komponen lumpur pengeboran, dan sebagai bahan awal untuk peleburan alkali dan hidrogenolisis untuk menghasilkan misalnya floroglusinol dan katekin.

Ekstraksi asam plikatat termasuk kelompok lignan dapat diekstraksi dari red cedar (*Thuja plicata*) dengan hasil hingga 5%. Ekstraktif ini telah terbukti berguna untuk penggunaan seperti logam pengompleks dan pembersih elektro. Flavonoid dihidrokuersetin dan kuersetin yang dapat dari kayu dan kulit Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) dan western larch (*Larix occidentalis*) kemungkinan besar cocok untuk sebagai antioksidan, zat warna, fungisida dan farmasi.

Lilin-lilin dapat diekstraksi dari kulit pohon konifer dan pohon gugur daun. Sifat kimianya adalah ester dari asam lemah dengan alkohol-alkohol tinggi. Dari segi teknis lilin-lilin kasar dapat juga meliputi sejumlah komponen-komponen lain

seperti alkohol, steroid dan asam-asam dikarboksilat dan digunakan sebagai pelitur, ski pelumas dan sabun.

Sejumlah kayu tropika mempunyai kandungan ekstraktif berwarna yang tinggi yang dapat diekstraksi dengan air, alkohol dan eter. Kayu-kayu ini diklasifikasikan menjadi kelompok-kelompok seperti kayu biru, kayu merah atau kayu kuning. Seperti kayu yang terkenal adalah : kayu biru -Campeche (*Haematoxylon campechinum*). Kayu merah -Pernambuc (*Caesalpinia echinata*), Brazilette (*Haematoxylon brasilenense*), Sibukau (*Caesalpinia sappan*), kayu kuning - Fustik (*Clorophora tinctoria*).

Bersama-sama dengan sejumlah pabrik zat warna, warna-warna yang berasal dari kayu merupakan bahan pewarna yang paling penting untuk kapas, wool, kulit sampai adanya kemajuan dalam warna-warna sintetik. Kecuali untuk sejumlah pemakaian khusus senyawa-senyawa tersebut pada saat ini secara industri tidak penting lagi.

2. Susunan Kimia Bahan Ekstraktif Kayu

Perbedaan susunan kimia kayu berdasarkan fungsi bahan ekstraktif dalam kayu adalah sebagai berikut :

- Bahan ekstraktif primer, meliputi karbohidrat, asam amino, protein dan enzim kayu. Senyawa ini digunakan tanaman untuk melakukan pertukaran zat. Zat ekstraktif primer umumnya lebih tinggi pada kayu gubal dan ke arah kayu teras kandungannya semakin rendah. Hal ini karena kayu gubal bagian yang hidup dan kayu teras bagian yang mati. Maka kadar bahan ekstraktif primer tertentu lebih tinggi pada kayu gubal. Zat ekstraktif primer biasanya mempunyai ikatan pada dinding sel semua jenis tanaman mempunyai fungsi dalam kaitannya dengan tanaman.
- Bahan ekstraktif sekunder, senyawa-senyawa demikian umumnya diperlukan tanaman secara mutlak untuk melakukan pertukaran zat. Hampir semua bahan ekstraktif yang berpengaruh pada sifat-sifat kayu digolongkan dalam bahan ekstraktif sekunder yang disebut juga sebagai zat ekstraktif kayu teras, karena terdapat dalam jumlah kadar yang tinggi pada kayu teras. Misalnya hidrokarbon, fenol, alkaloid, lignan dan flavonoida dan lain-lain.

3. Ekstraktif Dapat Dibagi Menjadi 2 Fraksi

Fraksi Lipofilik dan fraksi hidrofilik, walaupun batasannya kurang jelas, yang termasuk **fraksi lipofilik** pertama adalah terpena merupakan kelompok senyawa alami yang tersebar luas. Secara kimia zat-zat ini dapat diturunkan dari isoprena. Dua satuan isoprena atau lebih membentuk mono, seskui, di, tri, tetra dan politerpena asam.

Kedua asam alifatik : asam lemak jenuh dan tak jenuh tinggi terdapat dalam kayu terutama dalam bentuk esternya dengan gliserol (lemak dan minyak) atau dengan alkohol tinggi (lilin). Asam asetat dihubungkan dengan poliosa sebagai ester. Asam di dan hidroksi karboksilat terutama terdapat dalam garam kalsium.

Ketiga alkohol : kebanyakan alkohol alifatik dalam kayu terdapat sebagai komponen ester, sedangkan sterol aromatik, termasuk dalam steroid, terutama sebagai glikolisa. Cara pemisahannya ialah diekstrak dengan pelarut nonpolar seperti etil, eter, atau diklorometana.

Fraksi hidrofilik meliputi senyawaan fenolik tannin, lignan, stilbena, karbohidrat terlarut, protein, vitamin, garam anorganik. Senyawa aromatik : komponen mineral kayu dari daerah iklim sedang terutama adalah unsur-unsur kalium, kalsium dan magnesium. Unsur-unsur lain dalam kayu tropika, misalnya silikon, dapat merupakan komponen anorganik utama.

Senyawa aromatik (fenolat) : senyawa yang paling penting dari kelompok ini adalah tanin yang dapat dibagi menjadi tanin yang dapat dihidrolisa dan senyawa flobafen terkondensasi. Senyawa fenolat lain adalah misalnya stilbena, lignan dan flavonoid, dan turunannya. Senyawa sederhana yang diturunkan dari metabolisme lignin juga termasuk dalam kelompok kimia ini.

Komponen lain : mono dan disakarida terdapat dalam kayu hanya dalam jumlah yang sedikit tetapi terdapat dalam persentase yang tinggi dalam kambium dan dalam kulit bagian dalam. Jumlah sedikit amina dan etena juga terdapat dalam kayu.

Keistimewaan fraksi-fraksi ini terdapat pada jenis-jenis tertentu. Misalnya kayu laryx mengandung 20-30% arabinogaktan, dan jenis Rhizophora memiliki sekitar 30% tanin. Banyak jenis kayu yang mempunyai kadar resin yang tinggi contohnya asam resin (damar) banyak terdapat pada jenis-jenis Dipterocarpaceae,

resin berfungsi patologis melindungi terhadap kerusakan, ada dalam saluran resin, dan fisiologis (ada dalam sel jari-jari, lemak sebagai cadangan energi sering ada pada kayu daun).

Senyawa-senyawa ekstraktif ini dapat dibedakan berdasarkan bahan pelarut yang digunakan :

- Larut dalam benzen, berupa hidrokarbon, terpena dan steroida, senyawa karboksiklis dan heterosiklis yang tidak terikat pada karbohidrat. Dalam golongan ini terdapat monoterpena, terpena, seskiterpena, terpena dan politerpena bebas. Selain itu berupa lemak, asam dan lilin.
- Larut dalam eter, senyawa-senyawa ini golongan pertama tetapi umumnya gugusan yang hidrofil umumnya COOH atau hanya KOH. Tetapi sering juga dalam larutan eter terdapat senyawa-senyawa pertama yang terbentuk glukosida, jika jumlah karbohidratnya sedikit dan disebut tidak polar, fenol biasanya larut dalam eter.
- Larut dalam aseton, glukosida-glukosida fenol yang mempunyai banyak gugusan OH umpamanya tanin, saponin dan lain-lain.
- Larut dalam campuran aseton/air (9:1) berupa karbohidrat bebas, glukosida yang sukar larut dalam aseton murni, alkaloida, asam amino serta enzim (jika belum rusak).

4. Ekstraktif Kayu Lunak

Ekstraktif kayu jarum umumnya terdapat pada saluran resin, baik yang membentuk formasi vertikal maupun horizontal. Jika terdapat pada kayu gubal, tekanan aliran ekstraktif biasanya tinggi, sehingga mudah disadap Setelah sel parenkim mati, dan kedudukan sel sudah berubah menjadi kayu teras, terjadi banyak perubahan kimiawi. Ekstraktif berpenetrasi ke dalam kayu teras termasuk juga ke dalam trakeida, dan terjadi sintesis fungisida atau senyawa fenolik lainnya. Kadar ekstraktif naik dan 4% menjadi 14% untuk jenis tertentu.

Ekstraktif dalam saluran getah sering disebut juga oleoresin, terdiri dari sekitar 50% asam resin (pada pinus mencapai 70-80%), 20-30% monoterpena atsiri, dan sisanya berupa terpenoid dan ester asam lemak. Resin dalam parenkim terutama berupa ester asam lemak dan lilin serta sterol. Sebaliknya kopal memiliki kadar terpena lebih tinggi (70%) dibanding kadar resinnya,

Terpena dan turunannya merupakan kelompok besar senyawa yang tersebar luas dalam tumbuhan dan binatang. Banyak yang berasal dari bunga dan rempah-rempah yang memiliki bau wangi, bau dan rasa termasuk dalam senyawa tersebut. Karakteristik kimia terpena secara umum adalah komposisinya yaitu unit-unit isoprena (2-metil butadiena).

Menurut jumlah unit isoprena yang terikat dalam terpena dibagi menjadi beberapa kelas : monoterpena (2 unit), seskuiterpena (3 unit), diterpena (4 unit), sesterterpena (5 unit), triterpena (6 unit). Unit isoprena terikat menurut aturan isoprena yang berarti bahwa ekor satu unit terikat dengan kepala senyawa berikutnya. Aturan ini dapat diikuti sampai 5 unit, sedangkan banyak struktur triterpena harus diterangkan dengan komposisi dua seskuiterpena dengan ikatan ekor dengan ekor.

Ekstraktif kayu lunak mengandung semua kelas terpena dari monoterpena hingga tri- dan tetraterpena, kecuali untuk sesterterpena yang merupakan kelas yang sangat jarang. Dalam kayu keras terutama terdapat terpena tinggi, monoterpena hanya terdapat dalam beberapa kayu keras tropika. Monoterpena dapat dibagi menjadi senyawa asiklik, monosiklik dan bisiklik. Semua jenis dapat diperoleh dalam fraksi volatil (mudah menguap) kayu lunak yang diisolasi dengan destilasi uap. Minyak kayu mudah menguap (terpentin) terutama mengandung monoterpena. Yang paling penting adalah α dan β - pinena dan liminena yang kenyataannya terdapat pada semua kayu lunak, tetapi Δ^3 - karena, kamfena, mirsena dan β -flandrena yang tersebar luas.

Komponen lain dari minyak kayu lunak yang mudah menguap adalah senyawa yang dimasukkan dalam seskuiterpena. Diantara senyawa-senyawa tersebut adalah senyawa asiklik farnesena dan nerolidol, germakrena monosiklik. Kadenena, din, murolena bisiklik dan longifolena yang lebih kompleks. Senyawa-senyawa tersebut terdapat dalam spesies pinus dan spruce.

a. Lemak, Lilin dan Komponen-Komponennya

Lemak didefinisikan sebagai ester asam karbonat tinggi (asam lemak) dengan gliserol sedangkan lilin adalah ester lemak dengan alkohol tinggi. Lemak dan dapat diekstraksi dari kayu dengan pelarut organik (dietil eter, petroleum eter,

aseton) kandungan lemak berkisar 0,3-0,4%, sedangkan lilin sekitar 0,08-0,09% (didasarkan pada kayu kering).

Disamping minyak dan lilin, asam lemak bebas dan alkohol juga merupakan komponen ekstraktif. Kebanyakan asam lemak yang berada dalam ekstraktif kayu merupakan gabungan yang dominan adalah esterifikasi dengan gliserol. Di antara gliserida (lemak) maka trigliserida merupakan yang dominan bila dibandingkan dengan mono dan gliserida. Persentase asam lemak bebas sangat lebih tinggi dalam kayu teras daripada dalam kayu gubal.

b. Senyawa Fenolat

Ekstraktif kayu juga merupakan jumlah besar berbagai senyawa fenolat, sehingga pembagian lebih lanjut juga diperlukan bagi senyawa-senyawa tersebut. Beberapa dari senyawa-senyawa ini merupakan sisa dan hasil samping bisentesa lignin.

Di antara fenol sederhana yang dapat diisolasi dari ekstraktif spruce (*Picea abies*) adalah vanilin, p-hidroksibenzaldehida, koniferil alkohol, guaiasil gliserol, p-etilfenol, maupun koniferin dan siringin.

Kelompok kedua adalah lignan yang merupakan senyawa-senyawa yang terdiri atas dua unit fenilpropana yang diikat dengan cara yang berbeda. Sejumlah senyawa tersebut menunjukkan struktur dimer yang juga terdapat dalam molekul lignin. Banyak lignan seperti yang diidentifikasi dalam ekstra spesies picea, pinus larix abies dan tsuga mengandung cincin tetrahidrofuran, seperti pinoresinol, larisiresinol, matairesinol, konidendrin dan liovil. Lignan tujaplikatin, plikatin, asam plikat dan plikatinaftol diperoleh dalam kayu teras kayu Western red cedar (*Thuja plicata*) dan dianggap berkaitan dengan jalur biokomia seperti yang dinyatakan dalam.

Kelompok senyawa aromatik berikutnya adalah stilbena, merupakan senyawa yang terdapat dalam kayu pinus. Senyawa tersebut, terutama 4-hidroksistilbena, 4-metoksistilbena, pinosilvin mono- dan dieter, menyebabkan kayu berwarna gelap karena cahaya dan kesulitan selama pembuatan pulp asam.

Katekin juga merupakan unit struktural tanin terkondensasi atau flobafena. Flobafena diekstraksi dari berbagai kayu konifer dengan hasil 0,2-6%. Namun demikian ekstraksi tersebut menunjukkan kandungan metoksil yang tinggi.

5. Ekstraktif Kayu Daun

Umumnya ekstraktif berada dalam sel parenkim jari-jari yang berhubungan dengan pembuluh. Selain resin, ada juga lemak lilin dan sterol yang susunannya beragam.

6. Kimia ekstraktif

Senyawa kimiawi, zat ekstraktif dibagi menjadi 3 subgolongan, yaitu senyawa alifatik (terutama lemak dan lilin), b. terpena dan terpenoid, serta c. senyawa fenolik.

a. Kelompok alifatik

Kelompok alkana dan alkohol rekatif sedikit. Kelompok ini bersifat lipofilik dan mantap. Asam lemak mungkin ada dalam keadaan bebas, berupa asam linoleat, asam oleat dan asam linoleat, atau terikat berupa ester (trigliserida atau lilin). Baik asam jenuh maupun tak jenuh mungkin ada dalam kayu.

b. Terpena terpenoid

Sebagian besar dan berbagai klas senyawa organik bahan alam yang terdapat dalam sekunder metabolit tanaman merupakan terpena yang mencakup mono, seskui, di, tri dan senyawa poli-terpenoid. Nama terpen diberikan terhadap senyawa yang mempunyai perumusan molekul $C_{10}H_{16}$ yang secara etimologi berasal dari pohon terebinth, *Pistacia terebinthus*. Tanaman konifer, eucalyptus dan buah jeruk kaya terpen volatil dengan berat molekul rendah. Volatilitas mereka yang mudah dikenal dalam tanaman yang berbau harum dan di samping itu terpen mudah sekali diisolasi dengan cara distilasi dari daun, batang dan bunga, yang kemudian dikenal dengan minyak 'essential' atau disebut juga minyak atsiri. Banyak minyak atsiri yang digunakan untuk berbagai keperluan seperti sebagai pengharum makanan, parfum, obat-obatan dan sebagainya. Meskipun banyak minyak atsiri merupakan senyawa terpenoid, namun demikian pengertian tersebut tidak berlaku umum karena terdapat senyawa non terpenoid filiage dan bunga juga volatil dan berbau harum.

Kebanyakan senyawa terpenoid terdapat bebas dalam jaringan tanaman, tidak terikat dengan senyawa-senyawa lain, tetapi banyak diantara mereka yang terdapat sebagai glikosida, ester dan asam organik dan dalam beberapa hal terikat

dengan protein. Anggota yang rendah (senyawa C₁₀ dan C₁₅) sering diperoleh dengan cara destilasi uap dari tanaman segar atau kering, sedangkan anggota yang lebih tinggi (C₂₀ atau lebih) biasanya diisolasi dengan cara ekstraksi dengan pelarut kemudian dipisahkan dan dimurnikan dengan cara kristalisasi, distilasi dan kromatografi.

Penemuan peranan asam mekvalonat (asam 3-metil-3,5 dihidroksi pentanoat) dalam biosintesis senyawa steroid membuka jalan para peneliti untuk menguak sintesis sebagai senyawa terpenoid. Asam mevalonat, senyawa enam atom karbon yang diturunkan dari kondensasi tiga molekul asam asetat merupakan progenitor pokok dan universal senyawa terpenoid yang membentuk satu isopren dengan cara pelepasan air dan karbon dioksida secara bersamaan.

Monoterpen

Geranial pirofosfat merupakan senyawa pembentuk monoterpen. Percobaan dengan senyawa yang berlabel pada tanaman tingkat tinggi menunjukkan bahwa asam mevalonat merupakan bagian senyawa yang diturunkan dari isopentenil pirofosfat. Dalam tanaman tingkat tinggi *Ceratocystis moniliformis* menghasilkan monoterpena yang erat hubungannya dengan asam mevalonat yang berlabel.

Sebelum siklisasi dapat terjadi, trans-geranil pirofosfat harus berubah menjadi cis-geranil pirofosfat = neril pirofosfat. Biosintesis sejumlah monoterpen tak beraturan, seperti artemisia yomogi, dan santolina alkohol dan asam krisanfenat, merupakan komponen insektisida piretrum yang kuat, dibentuk berdasarkan kondensasi dua molekul dimetilalil pirofosfat. Substitusi alifatik nukleofilik menghasilkan krisanfenil pirofosfat dan pembukaan cincin menghasilkan berbagai alkohol pada reaksi yang diinisiasi oleh solvolisis terhadap pirofosfat.

Sesquiterpen

Bila panjang rantai, maka jumlah kemungkinan siklisasi dan modifikasi sekunder bertambah. Hal ini tercermin dalam sejumlah besar senyawa yang diisolasi dari semua bagian tanaman maupun binatang. Variasi struktur sangat besar terutama di dalam seri sesquiterpen dan diterpen.

Dehidrasi farnesol menghasilkan farnesen. Furan farnesen terdeteksi pada semut dan ketela rambat yang terkena infeksi oleh *Ceratocystis fimbriata*, gugus etil pada hormon juvenil ternyata berasal dari asam propinoat yang dihasilkan dari sintesis bemolog metil dari asam mevalonat. Hormon juvenil mempunyai fungsi mencegah metamorfosa larva dan dalam perkembangan serangga menjadi dewasa. Senyawa-senyawa sejenis hormon juvenil berguna sebagai insektisida.

Senyawa diterpen

Diterpen asiklik

Telah dibicarakan di muka penggabungan empat satuan C_5 pirofosfat membentuk senyawa C_{20} . Dalam bentuk yang paling sederhana, sebagai hasil langsung proses tetramerasi, yaitu keteraturan isoprenoid, yang terdiri atas empat satuan C_5 yang terangkat kepala dengan ekor.

Geraniol (sebagai pirofosfatnya) dapat dipandang sebagai senyawa induk primer dan kelompok besar senyawa terpenoid $-C_{20}$ atau yang dikenal sebagai diterpen. Dengan berbagai cara siklisasi dan reaksi tata ulang, disertai dengan oksidasi, maka geraniol dapat diubah menjadi berbagai struktur yang membentuk beratus-ratus senyawa yang terdapat di alam yang terdistribusi sangat luas pada tanaman yang tinggi tingkatannya dan jamur.

Diterpen asiklik (misal senyawa-senyawa C_{20} yang sama dengan osimen, geraniol, farnesen, farnesol dan sebagainya) adalah jarang terdapat di alam. Kenyataan bahwa pelipatan senyawa induk tak jenuh dapat melakukan reaksi siklisasi dengan melibatkan ikatan rangkap dan jarang membentuk senyawa rantai terbuka. Geraniol telah ditemukan sebagai konstituen minyak jasmir, pitol distribusi secara universal pada tanaman yang hijau sebagai komponen klorofil dalam mana ia berada dalam bentuk ester, dan sebagai bagian komponen vitamin E dan K. Asal pitol tidak dapat diragukan lagi merupakan hasil biosintesis terpenoid yang berasal dari mevalonate. Terbukti bahwa tumbuhan muda jagung dapat menggunakan geraniol dan geraniol linalool pada sintesis sisa pitol dari klorofil.

Diterpen mono siklis

Yang paling banyak diketahui dan penting dari senyawa isoterpenoid C₅ mono siklis di alam adalah vitamin A1 atau retinol. Retinol tidak terdapat pada tanaman tetapi merupakan konstituen umum pada organisme hewan vertebrata, dalam mana ia dibentuk dengan pemecahan karotenoid -C₄₀. Retinol (pada dasarnya dalam bentuk ester dengan asam lemak) dihasilkan dengan pemecahan secara oksidasi terhadap karotenoid yang paling tidak memiliki satu cincin yang diturunkan dari β-ionon proses terjadinya dalam usus dan retinol yang terbentuk disimpan dalam hati dan dalam jaringan lemak.

Rumus umum terpena ialah (C₁₀H₁₆)_n kelompok ini dibagi lagi menjadi monoterpena (n=1), seskuiterpena (n=1,5), diterpena (n=2), triterpena (n=3), tetraterpena (n=4), dan politerpena (n>4).

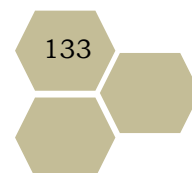
Contoh terpenoid antara lain poliprenol. Terpenoid dapat mengandung gugus fungsi hidroksi, karbonil, karboksil dan ester. Yang dimaksud dengan terpenin dalam kayu jarum sesungguhnya terdiri dari monoterpena dan turunan hidroksinya serta sedikit seskuiterpena.

Yang termasuk diterpena dapat mempunyai banyak ikatan ganda dua berkonjugasi. Struktur seperti ini mudah berpolimerisasi dan menyebabkan masalah “pitch” dalam proses pembuatan pulp.

Asam resin merupakan campuran triterpena trisiklik, yang menjadi kekhasan ialah gugus fungsi -COOH. Mengingat sifat asam karboksilat yang hidrofiik, senyawa ini mudah larut dan tersabunkan. Asam resin terbagi menjadi 2 jenis, yaitu:

1. Jenis pimarit (substituen metil dan vinil pada C-7)
2. Jenis abietat (gugus isopropil pada C-7). Adanya konjugasi ikatan ganda menyebabkan jenis ini lebih reaktif terhadap isomerisasi, oksidasi, dan reaksi adisi.

Sterol adalah triterpena yang mungkin dijumpai dalam ekstraktif. Cirinya adalah gugus -OH pada C-3. Sebagaimana lazimnya alkohol, sterol dapat membentuk ester dan juga penyebab dalam "pitch". Contoh dari kelompok politerpena ialah poliprenol.



c. Senyawa fenolik

Golongan ini sangat heterogen penggolongannya dibuat menurut 5 kelas :

1. Tanin terhidrolisis : senyawa ini terdapat pada kulit acasia. Produk hidrolisisnya yaitu asam galat (no. 1) asam elegat (no.2), dan glukosa.
2. Tanin terkondensasi, yang disebut juga flavonoid, atau polifenol dengan ciri $C_6C_3C_6$. Banyak terdapat pada kayu bakau dan *Ecucalyptus*, contohnya krisin (no. 3), taksifoli (no 4,5,6).
3. Lignan merupakan dimer dari 2 unit fenilpropana. Contohnya ialah no. 7-9 (asam plikatat, pinoresinol, konidendrin).
4. Stilbena memiliki konjugasi ikatan ganda dua, karena itu bersifat reaktif (contoh no. 10 pinosilvin).
5. Tropolon memiliki kekhasan berupa cincin karbon beranggota 7, contohnya no. 11 (β -tujaplisin pada *Cupressaceae*).

Semua senyawa fenolik tersebut umumnya terkonsentrasi dalam kayu teras dan kulit dan dapat mempunyai sifat fungisida. Menurut penelitian, pinosilvin dan taksifolin dapat menghambat proses pembuatan pulp. Tropolon bersifat aromatik hingga mampu mengkompleks ion logam berat (ion Fe^{++}). Kompleks besi ini menyebabkan masalah korosi dalam ketel pemasak pulp.

Keragaman kadar dan susunan resin

Keragaman kadar resin dan susunannya di dalam batang tergantung pada daerah tempat tumbuh, umur, faktor genetik, demikian juga lokasi pada batang teras atau gubal. Semakin lama kayu disimpan, semakin menurun kadar ekstraktifnya. Untuk proses pulp sulfit hal ini menguntungkan, karena dapat menurunkan masalah pitch, tetapi untuk proses sulfat merugikan karena menurunkan produksi terpentin.

Reaksi yang mungkin terjadi selama penyimpanan ialah a) reaksi enzimatik dan b) oksidasi oleh udara. Semua reaksi itu tergantung pada kondisi penyimpanan. Salah satu akibatnya ialah ekstratif lebih bersifat hidrofilik. Banyak pengalaman menunjukkan bahwa kayu bulat lebih awet kalau direndam. Reaksi enzimatik dan oksidatif tersebut lebih cepat jika kayu disimpan dalam bentuk serpih. Penyimpanan serpih yang terlalu lama, menyebabkan hidrolisis polisakarida, karena itu rendemen pulp menurun.

6. Pengaruh Positif dan Negatif Zat Ekstraktif Kayu

a. Pengaruh positif ekstraktif kayu

- Mempengaruhi warna kayu (corak dan dekoratif kayu)
- Dapat meningkatkan ketahanan kayu terhadap pelapukan (perusak) oleh faktor biologis
- Dapat mempengaruhi sifat keawetan karena zat ekstraktif bersifat fungisida atau insektisida menjadi faktor utama yang dapat menentukan keawetan alam kayu,,mempunyai bau dan rasa yang khas.
- Dapat digunakan untuk mengenal suatu jenis kayu
- Dapat meningkatkan ketahanan kayu terhadap serangan (gangguan) jamur dan kimia (fenol).

b. Pengaruh negatif ekstraktif kayu

- Terpentin dan resin menyebabkan aglutinasi dan penodaan (pengotoran) pada permukaan kayu selama proses mekanis
- Resin juga mengganggu penetrasi bahan kimia dan serpih menyebabkan bintik-bintik hitam pada kertas dan menyumbat lubang pada kasa kawat mesin kertas
- Penol dan tanin mengganggu penggumpalan lignin selama proses pulping (dengan asam sulfit) penol juga menyebabkan warna hitam pada papan di tempat pemakauan
- Penol dan alkaloida juga menyebabkan dermatitis pada pekerja kayu
- Karbohidrat molekul rendah mengganggu setting semen dalam pembuatan (produksi) yang mengganggu bahan dasar semen kayu (papan semen, wo kayu)
- Tanin dan glukosa dalam kayu menyebabkan kesakitan dalam perekatan
- Senyawa-senyawa lemak dan minyak mengurangi permeabilitas dan higroskopis dari kayu sehingga mempersulit dalam pengawetan. Tetapi sifat mengembang dan menyusut kayu kecil
- Asam galik dan eligik menyebabkan warna hitam kebiru-biruan pada pisau gergaji.

Senyawa-senyawa dari zat ekstraktif ini mempunyai efek samping :

- Bahan- bahan organik dapat menyebabkan korosif pada pisau dan gergaji pada mesin gergaji yang digunakan
- Memberi reaksi pewarnaan dengan logam
- Sebagian bersifat racun
- Memberi perubahan warna oleh cahaya

7. Bahan ekstraktif terbagi menjadi :

- a. Resin
- b. Minyak atsiri
- c. Minyak lemak
- d. Bahan pewarna
- e. Bahan penyamak
- f. Bahan karet
- g. Alkaloid
- h. Gom
- i. Lain-lain (seperti biji asem, ganja, lilin, lebah, madu).

a. Resin (damar, arpus, harsa)

Bahan ini merupakan suatu kelompok bahan kimia yang diperoleh sebagai hasil sekresi tanaman. Susunan kimianya sangat kompleks, sifat fisiknya hampir sama dan tak larut dalam air.

Resin adalah suatu kelompok bahan yang diperoleh sebagai hasil sekresi tanaman yang susunan kimianya sangat kompleks, berbentuk padat transparan atau opak, berwarna dari kuning muda sampai coklat, hitam atau merah, rapuh, mengkilap dan pada umumnya tidak larut dalam air

b. Damar (gum damar, resin damar harsa, damar mata kucing, damar mata gelap)

Damar adalah sekresi dari pohon Shorea, Vatica, Dryobalanops dan lain-lain yang termasuk dalam famili Dipterocarpaceae. Komposisinya adalah 23% asam damar $C_{54}H_{77}O_3$, 40% damar resin $C_{11}H_{17}O$ (larut dalam alkohol), dan 23% damar resin $C_{31}H_{52}O$. Damar larut dalam alkohol, kloroform, eter, karbon disulfida, benzena, dan sebagian larut dalam minyak terpenin.

Damar perdagangan dikenal klasifikasi berdasarkan lokasi, misalnya damar Jakarta, damar Padang dan damar Pontianak. Selain itu dikenal pula damar mata kucing dengan kelas A sampai F, dan kelas abu-abu. Klasifikasi didasarkan pada bitir, A paling kasar dan F paling halus.

Kegunaan damar adalah untuk korek api, kembang api, plastik, plester, pernis, lak dan sebagainya. Larutannya dalam kloroform atau xilena dapat dipakai untuk mengawetkan hewan dan tumbuhan guna pemeriksaan mikroskop.

c. Gondorukem (kolofoni, sionka, resin, pine resin, kucing)

Jenis pinus dapat dirangsang untuk mengeluarkan resin jika pohonnya dilukai. Getah atau oleoresin ini dikumpulkan, dan selanjutnya diolah untuk dipisahkan komponennya. Komponen yang atsiri adalah terpentin, dan komponen padatnya disebut gondorukem atau rosin. Rosin adalah campuran asam-asam resin antara lain sebagai isomer dari anhidrida asam abietat $C_{19}H_{29}COOH$ abietat anhidrida $C_{40}H_{58}O_3$, dan hidrokarbon (zat tak tersabun). Selain itu penyadapan oleoresin juga dapat diperoleh dari kayu pinus yang diolah dengan proses kraft. Terpentin terutama tersusun dari mono terpena dan seskuiterpen. Produksi terpentin dan gondorukem dapat ditingkatkan dengan paraquat (garam 1,1-dimetil-4,4-bipiridinium). Sumber gondorukem di Indonesia adalah pohon *Pinus merkusii*.

Di Indonesia sudah ada ketentuan mutu gondorukem secara kuantitatif dengan dasar titik leleh, wama baku BPHH dan persen transmisi. Gondorukem berwarna gelap digunakan untuk pembuatan minyak resin, juga digunakan dalam industri linoleum dan vernis gelap. Gondorukem warna gelap digunakan sebagai bahan sizing dalam industri kertas. Warna gondorukem yang pucat lebih disukai dalam pembuatan sabun. Kegunaan lain adalah untuk pelapis (penyalut), bahan penggosok senar alat gesek, bahan pencampur dalam proses penyolderan, dalam pembuatan cat, tinta cetak, semen kertas, bahan pelitur kayu, plastik, bahan penolak air untuk karton dan sebagainya.

d. Kopal (damar minyak, kauril kopal, loba, masihu, buah damar penggal, damar madalu, damar cukur)

Jenis getah ini disadap dari pohon *Agatis* disebut kopal buah atau diambil dari batang disebut buah putih. Buah putih adalah kopal yang keluar dengan sendirinya dari pohon yang digali dari tanah disebut buah coklat. Komponen utamanya adalah pinena dan alkohol yang bersifat atsiri, serta sebagian kecil resin. Kegunaannya adalah untuk cat, vernis, lak merah, email, bahan sizing, bahan pelapis untuk tekstil, tinta, perekat dan minyak pengering.

e. Jernang (jernang beruang, jernang mundai, jernang kuku, getih badak, getih warak)

Sumbernya ialah getah pohon *Daemonorops* famili *Palmae*. Komponen utama berupa resin drako, $C_{20}H_{44}O_2$. Kegunaannya adalah sebagai bahan pewarna keramik, marmer, alat-alat bata/kayu, dalam industri kertas, cat dan farmasi (pembuatan gigi).

f. Kemenyan (benzoid gum, benzoid Sumatra, benyamin gum,latan jabi)

Getah kemenyan disadap dari pohon *styrax benzoid* dan *S. tonkinensis*, famili *Styraceaceae*. Komposisi kimia berupa eter benzoid dari alkohol lutanol, $C_{17}H_{16}O_4$ atau alkohol lain, di samping benzaldehida, vanilin, asam sinamat, dan sterol. Manfaat dari sumber alam ini ialah sebagai bahan baku asam benzoat dan asam sinamat, sebagai obat batuk, obat luka, dalam industri vernis dan kosmetik.

g. Minyak atsiri (minyak eteris, essential oil, minyak terbang)

Berbagai minyak atsiri yang merupakan hasil pengolahan hasil hutan ialah minyak akar wangi (species *Andropogon*, famili *graminae*), minyak cendana, minyak nilam, minyak eukaliptus, minyak gandapura, minyak kamfer, minyak kayu putih, minyak lawang, minyak sereh. Minyak atsiri tersebut dimanfaatkan mulai dari bidang farmasi, minyak wangi/kosmetik lainnya, zat citarasa, insektisida dan lain-lain.

h. Minyak lemak

Dalam kelompok ini termasuk minyak jarak (*Ricinus communis*), minyak kemiri, minyak tengkawang, dan minyak wijen. Minyak jarak digunakan sebagai pelentur dalam lak dan nitroselulosa. Farmasi (obat pencahar), minyak pelumas

dan hidraulik. Minyak lainnya digunakan dalam bahan pangan, industri kosmetik, sabun, minyak lampu dan minyak pengering.

i. Bahan penyamak

Ekstraktif fenolik yang penting secara niaga ialah tannin. Tanin diekstrak dari kulit bakau atau pohon segawe, trengguli, wangkal, pilang, tingi (*Ceriops togal*). Di Afrika, tanin diambil dari pohon akasia. Selain untuk penyamak, tanin juga digunakan untuk bahan kimia, penyepuhan, tinta, fotografi dan farmasi.

Gambir (*Terra japonica*, *Pale catechu*) diekstrak dari daun dan cabang pohon *Uncaria* dan *Anodendron molucanum*, famili rubiaceae, buah pohon *areca catechu*, dan dari kulit pohon *Ceriops candeelcana*. Komponen utamanya ialah Katekol (tanin terkondensasi). Gambir digunakan sebagai pengganti tannin, digunakan untuk obat (astringen), memperkuat jala ikan, dalam industri tekstil, kapas dan wol.

j. Bahan seperti karet

Sebagai produk serupa karet meliputi getah perca, getah hangkang, ketiau dan jelutong. Getah diekstrak dari daun atau disadap dari jenis *Palaquium* dan *Sapotaceae*. Kegunaannya berkisar dari bahan insulasi kabel, pembuatan gigi, zat penolak air, industri permen, perekat, vernis dan cat.

k. Gom (gum, perekat alam)

Gom adalah garam dari asam-asam organik, bersifat larut dalam air, dan bila terhidrolisis akan menghasilkan gula. Sumber gom arabik adalah dari *acacia senegal* dan jenis akasia lainnya. *Strcula*, *Cerotonia*, dan *Swietenia*. Gom banyak digunakan sebagai perekat, sizing untuk industri kimia, korek api, tinta, penyalut obat, pemantap koloid.

l. Alkaloid

Termasuk dalam kelompok ini ialah kina (*Cinchona*), ganja (*Canabis sativa*). yang banyak digunakan dibidang farmasi. Yang dimaksud dengan alkaloid adalah senyawa nitrogen siklis yang bersifat basa lemah dan terdapat dalam tanaman. Alkaloid ditemukan pada abad XIX dan merupakan senyawa organik pertama yang bernilai basa, sedangkan amino baru ditemukan kemudian. Oleh karena itu disebut alkaloid (menyerupai alkali). Alkaloid mempunyai sifat

faal yang khas, kebanyakan berbentuk hablur, akan tetapi agak larut dalam aseton, alkohol dan sebagainya. Dalam asam akan terbentuk garam yang larut dalam air. Ada beberapa reaksi warna yang menentukan macam reaksi unik dimana alkaloid atau turunannya membentuk hablur yang khas bila dilihat dengan mikroskop. Salah satu tanaman yang mengandung alkaloid adalah pohon kina.

B. Komponen Anorganik Kayu (Abu)

Komponen mineral di dalam kayu dikenal sebagai abu berkisar 0,2- 4% yang tinggal jika kayu dibakar. Sebagian dari senyawa mineral ini tidak ditemukan lagi dalam abu jika suhu pembakaran melebihi 900°C.

Umumnya kayu yang berasal dari daerah tropika mempunyai kadar yang lebih tinggi (hingga 4%) dibandingkan kayu yang berasal dari daerah yang beriklim sedang (0,2-1%).

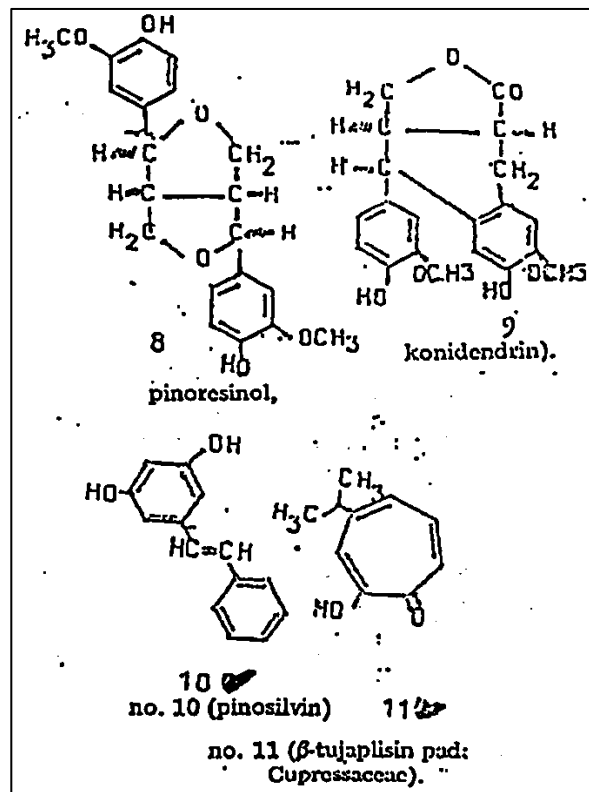
Dalam abu menurut Simatupang (1988), terdapat terutama oksida dari kalsium, kalium, natrium, magnesium dan besi. Kadarnya adalah CaO = hingga 50%, K₂O = 10- 30%, MgO = 5 - 10%, Fe₂O = 0,5 – 2%, dan Na₂ = kurang dari 10%. Di samping itu terdapat kation-kation dari 11 elemen yaitu Ba, Al, Fe, Zn, Cu, Ti, Pb, Ni, Co, Ag, dan Mo dalam kadar rendah sekali (kurang dari 50 ppm).

Komponen oksida logam yang paling banyak dijumpai di dalam abu kayu menurut Syahri (1991) adalah kalsium oksida yang dapat mencapai 56-75% komponen ini dijumpai di dalam dinding sel dan sel-sel parenkim sebagai kristal kalsium oksalat. Kalium karbonat dan kalsium oksalat merupakan sumber kalsium oksida dari abu kayu. Oleh karenanya abu kayu baik sekali untuk pupuk dan bahan baku pembuatan sabun. Kadar kalium berkisar 10-30% dari total abu kayu.

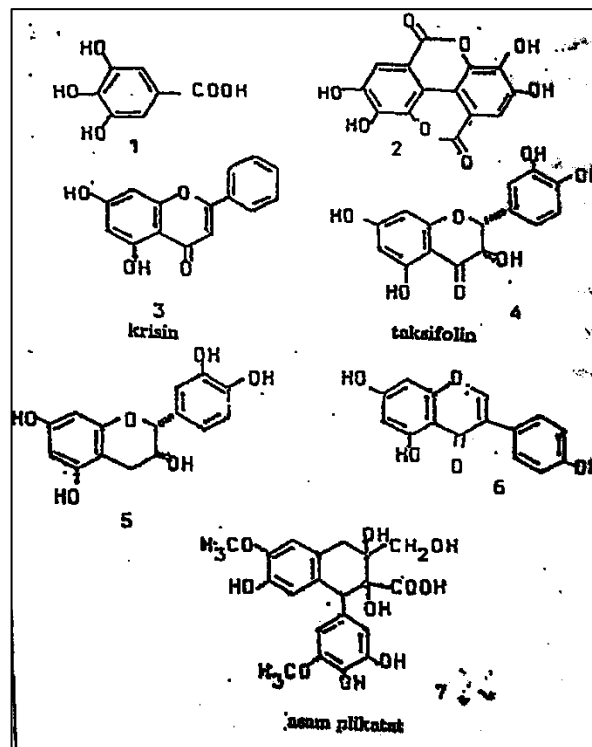
Beberapa tanaman ada yang mengumpulkan beberapa logam tanpa diketahui untuk apa. *Pinus sylvestris* mengumpulkan emas. Hal ini dapat dipergunakan untuk mendeteksi tempat-tempat di mana logam tersebut terdapat.

Kadar SiO₂ yang tinggi dalam kayu menyebabkan kayu sukar dikerjakan karena menyebabkan pisau atau gergaji mudah tumpul (misalnya kayu ulin, bambu, dsb.).

Dalam kayu (terutama kayu jati) sering dijumpai butir-butir (kemungkinan CaCO₃/Kapur atau Ca HPO₄) berwarna putih dalam celah kayu, hal ini dapat merendahkan kualitas kayu.



Gambar 6.1. Senyawa Fenolik (Pinoresinol, Konidendrin, Pinosilvin)



Gambar 6.2. Senyawa Fenolik (Krisin, Taksifolin, Asam Plikatat)

Rangkuman

Ekstraktif mencakup sejumlah senyawa kimia yang luas meskipun terdapatnya dalam kayu, biasanya dalam jumlah yang kecil. Jumlah ekstraktif dalam kayu lunak dan kayu keras kandungannya berbeda.

Sejumlah kayu mengandung senyawa-senyawa yang dapat diekstraksi yang bersifat racun dan mencegah bakteri, jamur dan rayap. Ekstratif lain dapat memberikan warna dan bau pada kayu.

Berdasarkan fungsinya dalam pohon, ekstraktif dibagi dua, yaitu bahan ekstraktif primer, meliputi karbohidrat, asam amino, protein dan enzim kayu. Senyawa ini digunakan tanaman untuk melakukan pertukaran zat. Kemudian Bahan ekstraktif sekunder, senyawa-senyawa demikian umumnya diperlukan tanaman secara mutlak untuk melakukan pertukaran zat. Hampir semua bahan ekstraktif yang berpengaruh pada sifat-sifat kayu digolongkan dalam bahan-bahan ekstraktif sekunder yang disebut juga sebagai zat ekstraktif kayu teras, karena terdapat dalam jumlah kadar yang tinggi pada kayu teras. Misalnya hidrokarbon, fenol, alkaloid, lignan dan flavonoida dan lain-lain.

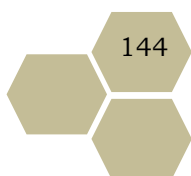
Ekstraktif dibagi menjadi 2 fraksi, yaitu fraksi lipofilik dan fraksi hidrofilik. walaupun batasannya kurang jelas, yang termasuk **fraksi lipofilik** yang meliputi terpena, asam alifatik, dan alkohol.

Fraksi hidrofilik meliputi senyawaan fenolik tanin, lignan, stilbene, karbohidrat terlarut, protein, vitamin, garam anorganik, dan senyawa aromatik.

Komponen mineral di dalam kayu dikenal sebagai abu berkisar 0.2 - 4%, yang tinggal jika kayu dibakar. Sebagian dari senyawa mineral ini tidak ditemukan lagi dalam abu jika suhu pembakaran melebihi 900°C. Dalam abu terdapat terutama oksida dari kalsium, kalium, natrium, magnesium dan besi. Kadarnya adalah CaO = hingga 50%, K₂O = 10- 30%, MgO = 5 - 10%, Fe₂O = 0,5 – 2%, dan Na₂ = kurang dari 10%. Di samping itu terdapat kation-kation dari 11 elemen yaitu Ba, Al, Fe, Zn, Cu, Ti, Pb, Ni, Co, Ag. dan Mo dalam kadar rendah sekali (kurang dari 50 ppm).

Pertanyaan

1. Apa guna mengetahui zat ekstraktif dalam teknologi pengolahan hasil?
2. Apa hubungan zat ekstraktif dengan ketahanan kayu?
3. Apa guna ekstraktif yang bersifat positif dan apa yang bersifat negative?
4. Ektraktif dapat dibagi dalam beberapa subgolongan, sebutkan!
5. Sebutkan beberapa contoh zat ekstraktif yang dihasilkan dari getah dan apa gunanya!
6. Jelaskan komponen mineral dalam kayu.!



BAHAN HAYATI

VII

A. Pengenalan Secara Singkat

Bahan alam secara khusus diartikan sebagai segala material organik yang dihasilkan oleh alam yang telah dipelajari dan dibuktikan baik secara empiris maupun secara tradisional melalui pengalaman penggunaan turun temurun memiliki khasiat tertentu untuk kesehatan baik dalam bentuk segar, sediaan kering, ekstrak, maupun senyawa tunggal hasil pemurnian. Pada era modern ini ada kecenderungan pola hidup yang mengarah pada penggunaan bahan-bahan alami sebagai zat berkhasiat baik untuk pengobatan, perawatan kesehatan dan kebugaran, kosmetika, makanan fungsional, maupun untuk produk perawatan tubuh sehari-hari. Fenomena ini semakin meningkatkan pamor bahan alam sebagai pilihan karena dinilai lebih aman atau memiliki efek negatif yang lebih rendah. Nilai ekonomis beberapa bahan alam pun semakin meningkat yang diikuti dengan semakin berkembangnya berbagai penelitian untuk mengembangkan produk-produk yang berbasis pada bahan alam. Saat ini, bidang penelitian dan industri bahan alam menjadi salah satu bidang yang prospektif dan memiliki masa depan yang baik karena kebutuhan akan bahan ini semakin meningkat.

Untuk itu, pengenalan mengenai teknologi, metode-metode atau teknik-teknik dasar penelitian dan pemanfaatan bahan alam menjadi produk yang lebih bernilai tinggi menjadi sangat perlu untuk mahasiswa teknologi industri pertanian. Sudah barang tentu, pengenalan dasar-dasar bahan alam ini perlu diberikan sebagai landasan dalam mempelajari proses lanjut dari pemanfaatan bahan alam. Pada bab ini dijelaskan mengenai pengertian dasar bahan alam dan juga metabolit sekunder atau fitokimia yang merupakan komponen utama dari bahan alam. Selain itu juga dijelaskan mengenai agroindustri pengolahan bahan alam beserta contoh dan prospeknya.

B. Ruang Lingkup Kimia bahan hayati

Ruang lingkup dari kimia bahan hayati ada beberapa yaitu :

1. Pengertian Bahan Alam (*Natural Products*)

Secara harfiah bahan alam dapat diartikan sebagai bahan-bahan yang bersumber dari alam (*natural resources*), seperti hasil budidaya pertanian, hasil perikanan darat dan laut, hasil hutan, ataupun asil tambang atau bahan mineral. Tetapi dalam bidang-bidang ilmu terkait kimia organik, farmasi, dan ilmu pangan, bahan alam (*natural products*) pada umumnya mengacu pada metabolit-metabolit sekunder baik dalam bentuk sediaan kering, ekstrak, ataupun senyawa tunggal yang bersumber dari makhluk hidup, baik tumbuhan, hewan (terutama hewan laut), maupun mikroorganisme. Di Indonesia, istilah ‘bahan alam’ lebih umum digunakan daripada ‘produk alam’ atau ‘produk alami’ sebagai padanan untuk *natural products*.

Samuelsson (1999) mendefinisikan *natural products* sebagai produk yang dihasilkan oleh alam yang meliputi: (1) seluruh organisme (tumbuhan, hewan, dan mikroorganisme) yang telah diproses secara sederhana dengan tujuan untuk pengawetan, seperti pengeringan, (2) bagian dari organisme seperti daun, bunga, atau organ tertentu dari hewan, (3) ekstrak dari organisme atau bagian organisme, serta (4) komponen tunggal (alkaloids, coumarins, flavonoids, lignans, glycosides, terpenoids, steroids, dll.). Dalam praktiknya, istilah *natural products* lebih banyak didefinisikan sebagai senyawa metabolit sekunder, dengan bobot molekul (BM) rendah yang dihasilkan oleh organisme tertentu yang tidak diperuntukkan sebagai nutrisi pokok dalam proses pertumbuhannya, tetapi lebih bersifat sebagai komponen penunjang, seperti sebagai alat perlindungan atau sebaliknya sebagai media penarik perhatian terhadap organisme lain (Cannell, 1998).

Dengan demikian, bahan alam dapat didefinisikan sebagai komponen atau substansi kimia yang merupakan metabolit sekunder (*secondary metabolites*) yang dapat berupa komponen tunggal/murni hasil isolasi maupun yang masih berupa campuran komponen dalam bentuk ekstrak, sediaan kering dari bagian tertentu atau keseluruhan dari suatu organisme baik tumbuhan mikroba, ataupun hewan yang dieksplorasi dan dimanfaatkan karena efek farmakologis

(*pharmacological effect*), efek terapi (*therapeutic effect*), antioksidan (*antioxidative effect*), antibakteri (*antibacterial*), atau kemampuannya sebagai bahan pewarna (*coloring agent*), penyedap (*flavoring agent*), pengharum (*perfuming agent*), pengikat (*fixative agent*), serta karena aktivitas biologis (*biological activity*) lainnya seperti kemampuan sebagai pestisida alami (*natural pesticide*).

Sebagai contoh yang mudah adalah bahan pewarna alami, yaitu produk pewarna yang dihasilkan dari proses isolasi, ekstraksi, ataupun pengeringan bagian tertentu dari suatu bagian tumbuhan. Contoh pewarna alami dalam bentuk senyawa tunggal adalah berberine, sumber warna kuning yang dapat diisolasi dari beberapa tanaman, seperti akar kuning (*Arcangelisia flava*, Gambar 7.1) atau berberry (*Berberis vulgaris*). Selain memberikan efek warna kuning, berberine juga memiliki kemampuan memberikan berbagai efek farmakologi dan terapi (Imanshahidi and Hosseinzadeh, 2008).



Gambar 7.1. Akar kuning dan Zat Ekstraksinya

Ekstrak kunyit yang mengandung curcuminoids juga dapat digunakan sebagai pewarna kuning dalam bentuk ekstrak selain juga memberikan efek farmakologi (Anand et al., 2007). Selain itu serbuk cabe kering juga merupakan contoh pewarna merah dalam bentuk sediaan kering yang mengandung capsaicin sebagai bahan aktifnya yang juga memiliki efek farmakologi. Bahan alam tidak terbatas pada sumber-sumber organisme di darat saja tapi juga dari organisme yang hidup di air, sebagai contohnya beberapa senyawa terpenoids, flavonoids, dan saponins

juga telah diisolasi dari timun laut (*Stichopus japonicus*) serta memiliki berbagai macam efek farmakologi (Husni, 2011).

Dalam pemanfaatannya, komponen atau substansi-substansi kimia bahan alam diproses menjadi produk lanjutan baik sebagai bahan baku untuk produk lanjutannya atau produk jadi dengan standarisasi, keamanan, serta kepraktisan dalam penggunaan dan cara konsumsinya untuk meningkatkan nilai ekonominya. Obat, bahan obat, nutraceuticals, functional foods, nutritional supplements, produk herbal, aroma terapi, pewarna alami, bumbu alami, parfum serta berbagai produk lokal dengan istilah tertentu seperti jamu di Indonesia, merupakan contoh pemanfaatan bahan alam dengan memberikan sentuhan teknologi untuk meningkatkan guna (*function*) dan nilainya (*value*).

Dari segi pemanfaatannya bahan alam berbeda dengan bahan alam lainnya, seperti bahan pangan (*food* atau *nutritional food*), dimana ditujukan untuk memenuhi kebutuhan nutrisi pokok (karbohidrat, lemak, protein, asam amino), atau produk perikanan, produk kerajinan, bahan tambang, produk minyak dan gas, dan lain sebagainya, dimana sama-sama menggunakan bahan yang dihasilkan oleh alam. Inilah yang membedakan bahan alam dengan bahan dari alam (*natural sources*) lainnya.

2. Metabolit Sekunder dan Fitokimia

Seperti telah dijelaskan sebelumnya bahwa komponen utama dari bahan alam adalah metabolit sekunder, maka metabolit sekunder sendiri dapat didefinisikan sebagai senyawa dengan berat molekul rendah yang ditemukan dalam jumlah minor pada organisme yang memproduksinya karena tidak berfungsi sebagai komponen esensial dalam metabolisme atau penopang pokok dari kelangsungan hidup dari organisme tersebut, melainkan lebih berfungsi sebagai penunjang seperti agen pertahanan diri, perlawanan terhadap penyakit atau kondisi kritis, ataupun berperan sebagai hormon.

Sementara itu, ada istilah lain yaitu fitokimia (*phytochemicals*). Dari asal usul katanya, maka terdiri dari phyto dan chemicals. Fito (phyto) dalam bahasa latin berarti tumbuhan, sedangkan chemicals berarti bahan-bahan kimia. Secara harfiah dapat dikatakan fitokimia adalah bahan-bahan atau senyawa-senyawa kimia yang dihasilkan oleh tumbuhan. Dalam penggunaannya terutama dalam

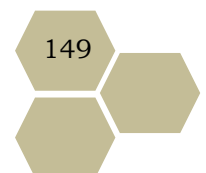
bidang kimia bahan alam, fitokimia diartikan sebagai metabolit sekunder yang khusus dihasilkan oleh tumbuhan. Dengan demikian dapat didefinisikan bahwa fitokimia adalah senyawa kimia non nutrisi yang memiliki fungsi-fungsi proteksi atau pertahanan yang diproduksi di dalam sel tumbuhan.

Sementara itu, metabolit primer adalah molekul dengan BM tinggi serta memiliki struktur yang relatif sama di setiap organisme, seperti karbohidrat, lemak, protein, vitamin, dan asam nukleat. Meskipun metabolit primer juga merupakan bahan yang diproduksi oleh alam, tetapi secara umum tidak disebut sebagai bahan alam, namun lebih dekat sebagai nutrisi atau bahan pangan (foods).

3. Agroindustri Bahan Alam

Seorang petani yang menanam jahe, kemudian memanen dan membersihkannya, lalu menjualnya, sudah dapat dikatakan melakukan kegiatan industri (industri primer). Seorang ibu yang membeli jahe di pasar, kemudian mengolahnya menjadi ekstrak jahe instan lalu menjualnya dalam kemasan yang sederhana tentunya juga merupakan kegiatan industri, dan dapat diklasifikasikan dalam industri sekunder. Sebuah pabrik jamu yang mendatangkan jahe dalam skala besar kemudian mengolahnya menjadi minuman jahe instan dengan kemasan modern yang menarik juga termasuk dalam industri sekunder. Sebuah laboratorium yang menyediakan jasa analisis kualitas produk (kandungan nutrisi atau metabolit) kepada perusahaan pengolahan jahe tadi juga dikategorikan sebagai sebuah industri (industri jasa/industri tersier). Lebih jauh lagi, sebuah laboratorium yang melakukan riset mendalam untuk meneliti mengenai senyawa metabolit sekunder dari jahe, aktivitas biologis atau efek farmakologisnya, kemudian menciptakan sebuah formula produk yang terstandar dan kemudian menjualnya kepada perusahaan lain untuk diproduksi dalam skala besar maka laboratorium tadi telah melakukan kegiatan industri kuartier (*quaternary industry*).

Dari ilustrasi dan penjelasan di atas, dapat ditarik sebuah benang merah bahwa industri merupakan sebuah kegiatan untuk memperoleh pendapatan (*income*) baik dengan menjual produk maupun jasa, termasuk di dalamnya lisensi atau disain produk. Industri sekunder dicirikan dengan adanya usaha pengolahan (*processing*) untuk menciptakan nilai tambah (*added value*) dari bahan bakunya. Sedangkan industri primer tidak melakukannya, walaupun ada nilai tambah yang



diciptakan, persentasenya sangat kecil. Industri tersier memberikan pelayanan jasa (*service*), sedangkan industri kuartier menghasilkan dan menjual lisensi atau disain produk.

Dengan demikian, agroindustri atau industri agro atau industri pertanian dalam lingkup khusus pemanfaatan bahan alam ini dapat didefinisikan sebagai kegiatan industri yang ditujukan untuk menghasilkan pendapatan dengan cara menciptakan nilai tambah dari suatu bahan alam, baik yang diperoleh melalui proses budidaya/pertanian ataupun dengan cara mengambil secara langsung dari alam (ekstraktif). Dengan demikian produk bahan alam adalah salah satu output atau produk dari kegiatan agroindustri.

Di sisi lain, produk bahan alam juga dapat berperan sebagai input atau material agroindustri, jika produk tersebut diproses lanjut menjadi produk dengan nilai tambah yang lebih tinggi. Dengan demikian, berdasarkan bahan bakunya, maka agroindustri dapat mencakup area yang sangat luas, yaitu produk kimia non pangan (karet, lipid, fiber beserta turunan-turunanannya), produk pangan, produk bioindustri (enzim), produk perikanan dan peternakan, produk hasil hutan, dan juga produk bahan alam atau *natural product* (*pharmaceuticals, herbal medicine, nutraceuticals, functional foods, nutritional supplements* serta berbagai produk bahan dasar).

Kegiatan industri memiliki lingkup yang sangat luas, yaitu mencakup material, teknologi pengolahan, mesin dan peralatan, sumber daya manusia, modal, manajemen, perencanaan, sampai pemasaran. Teknologi industri ditujukan untuk menciptakan sistem produksi, baik dari sisi manajemen maupun teknologi prosesnya, yang efektif dan efisien atau dengan kata lain memiliki produktivitas tinggi dalam kegiatan menghasilkan nilai tambah dari bahan yang diprosesnya. Untuk mencapai tujuan itu, maka pemahaman mengenai segala aspek yang berkaitan dengan sistem produksi itu harus dikuasai, mulai dari sifat dan jenis material, teknologi proses, mesin dan peralatan, pengendalian mutu, riset dan pengembangan, sampai dengan spesifikasi sumber daya manusia yang dibutuhkan.

C. Manfaat Bahan Hayati

Bahan hayati memiliki peran dalam kehidupan kita sehari – hari, berikut beberapa peran dari bahan hayati.

1. Bahan hayati Nabati sebagai Budi Daya Pangan

Sumber daya alam nabati sebagai tanaman budidaya pangan dapat dimanfaatkan sebagai sumber karbohidrat, protein, lemak, dan vitamin. Tanaman sebagai sumber karbohidrat, seperti: padi, ubi, jagung, dan kentang. Tanaman sebagai sumber lemak, antara lain: kacang tanah, kelapa, dan kelapa sawit. Tanaman sebagai sumber protein, diantaranya adalah kedelai, kacang hijau, serta jenis kacang-kacangan yang lainnya. Sedangkan tanaman yang merupakan sumber vitamin, yaitu: sayur-sayuran.

2. Bahan hayati nabati sebagai budi daya sandang

Sumber daya alam hayati yang digunakan dalam kehidupan sehari-hari sebagai sumber bahan sandang atau bahan pakaian, antara lain adalah serat rami sebagai bahan dasar rayon, kapas sebagai bahan dasar katun, dan serat sisal sebagai bahan dasar linen.

Seiring dengan berkembangnya teknologi, inovasi sebagai bahan dasar kain dari tumbuhan didapat juga dari serat nanas dan pisang serta tanaman-tanaman yang memiliki kandungan selulosa (serat tumbuhan) yang tinggi. Pakaian yang asalnya dari bahan tumbuhan, biasanya memiliki nilai jual yang tinggi, karena produksinya yang terbatas dan perlakuan bahannya yang khusus. Selain itu, mempunyai sifat-sifat yang hampir sama, yaitu: kuat, mudah kusut, padat, dan tahan penyeterikaan.

3. Bahan hayati nabati sebagai komoditas kayu olahan

Sebelum manusia mengenal perkakas rumah tangga dari besi, alumunium, dan sejenisnya, manusia telah memanfaatkan berbagai jenis kayu sebagai bahan baku untuk menopang kehidupan. Pemanfaatan kayu olahan digunakan untuk pembuatan mebel, seperti kayu jati dan kayu-kayu yang lain yang telah dibudidayakan dari hutan, seperti: meranti, rotan, rasamala, dan bambu.

4. Bahan hayati nabati sebagai bahan obat-obatan

Selain digunakan sebagai sandang, pangan, dan bahan baku, tanaman sebagai sumber daya alam nabati bagi manusia juga dapat digunakan sebagai obat-obatan. Tanaman yang digunakan sebagai bahan obat-obatan biasanya dikenal dengan istilah apotek hidup, tanaman-tanaman ini misalnya kumis kucing, jahe, kunyit, kencur, dan temu lawak, termasuk bunga Rosella.

5. Sumber daya alam nabati sebagai keperluan industri

Selain digunakan sebagai sandang, pangan, dan bahan baku, obat-obatan tanaman sebagai sumber daya alam nabati bagi manusia juga dapat digunakan sebagai keperluan industri. Tanaman yang digunakan sebagai bahan keperluan industri antara lain seperti teh, kopi, tebu, tembakau, lada, gambir, vanili, dan sebagainya.

D. Pengembangan Bahan Hayati

1. Etnobotani

Untuk mengungkapkan pemanfaatan tumbuhan oleh masyarakat lokal/etnis maka lahirlah disiplin ilmu yang disebut dengan etnobotani. Secara harfiah etnobotani berasal dari kata *ethnos*= etnis; dan *botani*= tumbuhan, sehingga sering diartikan sebagai bidang ilmu yang mengkaji hubungan antara etnis dengan tetumbuhan. Secara empiris ilmu etnobotani telah ada sejalan dengan perkembangan peradapan manusia, namun istilah etnobotani sendiri pertama kali dikenal dalam dunia ilmu pengetahuan pada tahun 1895 yang diperkenalkan oleh Harshberger. Salah satu yang dianggap cukup representatif merekam tetumbuhan dalam lanskap Jawa adalah relief pada susunan batu yang membentuk kaki terbenam candi Borobudur (Kartawinata 2010). Di Indonesia secara fisik etnobotani ada sejak tahun 1983, dengan diresmikannya Museum Etnobotani di Herbarium Bogoriense

Dalam prakteknya etnobotani menekankan bagaimana mengungkap keterkaitan budaya masyarakat (antropologi) dengan sumber daya tumbuhan (botani) di lingkungannya secara langsung ataupun tidak langsung. Hal tersebut mengutamakan persepsi dan konsepsi budaya kelompok masyarakat dalam mengatur sistem pengetahuan anggotanya menghadapi tumbuhan dalam lingkup

hidupnya. Disiplin ilmu etnobotani berasosiasi sangat erat dengan ketergantungan manusia pada tumbuh-tumbuhan, baik secara langsung maupun tidak langsung dalam memenuhi kebutuhan hidupnya (Walujo 2009).

Filosofi yang mendasari pemikiran ahli etnobotani tentu bagaimana cara pandang seorang ahli tumbuh-tumbuhan (botanis) berlaku sebagai seorang etnograf dan sebaliknya seorang etnolog mampu memahami tumbuhan, bagaikan seorang ahli botani. Etnobotani harus mampu mengungkapkan keterkaitan hubungan budaya masyarakat, terutama tentang persepsi dan konsepsi masyarakat dalam memahami sumber daya nabati di lingkungan dimana mereka bermukim. Pemaparan etnobotani harus diungkapkan “tempatan” (emik) untuk kemudian secara taat asas dibuktikan dari latar belakang ilmiah (etik). Pendekatan emik adalah pendekatan berdasarkan sudut pandang masyarakat, sedangkan pendekatan etik adalah pendekatan berdasarkan sudut pandang ilmu pengetahuan. Pendekatan emik bertujuan untuk memperoleh data mengenai pengetahuan masyarakat tentang objek yang sedang diamati menurut kacamata dan bahasa mereka, tanpa harus diuji kebenarannya (Martin 1995; Walujo 2004; Chevalier dkk. 2014) Untuk pengembangan ilmu maka etnobotani sebaiknya dilakukan dengan multidisiplin ilmu meliputi disiplin Botani murni, seperti taksonomi, ekologi, sitologi, biokimia, fisiologi, tetapi juga ilmu sosial terutama antropologi budaya dan ilmu-ilmu lain dari Pertanian Kehutanan maupun Hortikultura yang banyak memperhatikan persoalan perbanyakan, budidaya, pemanenan, pengolahan, ekonomi produksi, dan pasar (Walujo 2008).

Saat ini, perkembangan penelitian etnobotani mengalami kemajuan di seluruh dunia, namun fokusnya bervariasi. Penelitian etnobotani di Asia lebih diarahkan pada pendokumentasian pengetahuan tumbuhan obat, sedangkan di Afrika lebih diarahkan pada pengetahuan pertanian tradisional yang dipadukan dengan program pengembangan wilayah pedalaman. Walaupun demikian bila ditelusur dari publikasi yang ada kemajuan penelitian etnobotani paling banyak terjadi di Amerika. Lebih dari 50% publikasi penelitian yang dihasilkan berasal dari Benua Amerika sisanya berasal dari dengan wilayah lain (Cotton 1996). Hal tersebut menunjukkan bahwa penelitian di negara kita (Indonesia) masih

tertinggal dari negara lainnya, padahal sejak jaman dahulu Indonesia terkenal dengan tanaman rempah dan jamu-jamuan, serta keragaman bahan pangan lokal.

Etnomedisin merupakan salah satu bidang kajian etnobotani yang berkembang dengan pesat, khususnya di daerah Asia Tenggara termasuk Indonesia. Etnomedisin adalah persepsi dan konsepsi masyarakat lokal dalam memahami kesehatan atau studi yang mempelajari sistem medis etnis tradisional (Bhasin 2007; Daval 2009). Pada awal etnomedisin merupakan bagian dari ilmu antropologi kesehatan (Bhasin, 2007) dan mulai berkembang pada pertengahan tahun 1960-an (McElroy, 1996). Studi etnomedisin dilakukan untuk memahami budaya kesehatan dari sudut pandang masyarakat (emic view), kemudian dibuktikan secara ilmiah (etik) (Walujo, 2009).

Purwanto (2002) menyatakan bahwa penggunaan data tentang tumbuhan obat tradisional yang berasal dari hasil penyelidikan etnomedisin merupakan salah satu cara yang efektif dalam menemukan bahan-bahan kimia baru yang berguna dalam pengobatan terutama dari segi waktu dan biaya. Beberapa obat yang berasal dari pengetahuan lokal antara lain: (1) kuinin diadaptasi dari pengetahuan suku asli Incas yang telah lama menggunakan Chinchona sebagai obat malaria; (2) reserpin yang berasal Rauwolfia serpentina telah lama digunakan penduduk India sebagai obat untuk menurunkan tekanan darah.

Pada saat ini penelitian etnomedisin banyak ditujukan untuk menemukan senyawa kimia baru yang berguna dalam pembuatan obat-obatan modern penyakit berbahaya, seperti obat kanker. *Hoya* sp. dan *Dischidia* sp. merupakan tanaman yang dimanfaatkan oleh tumbuhan obat di pasar Kabanjahe Sumatera Utara sebagai obat kanker. Hal ini menunjukkan bahwa masih banyak pengetahuan lokal pemanfaatan tumbuhan obat oleh etnis di Indonesia belum terpublikasi dengan baik.

Penelitian etnomedisin maupun etnobotani sudah banyak dilakukan, namun masih terkonsentrasi pada etnis tertentu. Sebagian besar penelitian etnomedisin terkonsentrasi daerah pulau Jawa khususnya Kasepuhan maupun Baduy, dan daerah Bali. Khusus penelitian etnomedisin di Bali dihubungkan dengan lontar husodo (Suryadharma 2005), dan loloh (Sujarwo dkk. 2015). Penelitian-penelitian tersebut sebagian besar hanya mendokumentasikan pemanfaatannya dan terpisah

secara parsial antara satu kajian ilmu dengan kajian ilmu yang lainnya, atau bahkan kajian saling over lapping antar satu peneliti dengan peneliti lainnya. Ristoja (Riset Tumbuhan obat dan Jamu) sejak tahun 2010 telah mencoba menkomplilasi dan membuat database penelitian tumbuhan obat yang telah dilakukan di Indonesia sehingga dapat ditentukan kebijakan yang lebih tepat.

2. Bahan Hayati Dalam Industri Modern

Bahan hayati saat ini sudah mulai dikembangkan dalam berbagai industri, berikut perkembangan bahan hayati di berbagai industri.

a. Minyak atsiri (*Essential Oils*)

Minyak atsiri sebagai salah satu jenis bahan alam organik (dapat diperbaharui), telah lama dikenal dan dimanfaatkan oleh sebagian besar masyarakat Indonesia dan dinikmati pula oleh bangsa lain. Diversifikasi produk alami yang selama ini dikembangkan di bidang minyak atsiri ternyata tidak pernah berhenti dan hingga kini perkembangannya terus terjadi. Hal ini merupakan suatu fakta yang menggembirakan karena dengan cara ini kelestarian alam ikut terjaga. Kekayaan alam hayati berupa minyak atsiri yang dihasilkan bangsa Indonesia sudah terkenal di seluruh dunia. Minyak atisir adalah minyak yang diperoleh dari bagian tanaman seperti akar, batang, daun, biji, buah dan sebagainya yang bersifat mudah menguap (volatil/atsiri) yang diperoleh dengan bermacam cara, seperti penyulingan, pengepresan dan ekstraksi. Sekitar 200 jenis minyak atsiri yang diperdagangkan secara internasional, 12 jenis di antaranya berasal dari Indonesia. Minyak atsiri tersebut adalah minyak sereh wangi, minyak nilam, minyak pala, minyak cengkeh, minyak kenanga, minyak akar wangi, minyak cendana, minyak kayu manis, minyak jahe, minyak kemukus, minyak massoia dan minyak lengkuas.

Indonesia sebagai negara tropis mempunyai keanekaragaman hayati seperti minyak atsiri (*Essential Oil*) yang sangat beragam, banyak manfaat dan dapat digunakan di berbagai bidang industri. Tanaman penghasil minyak atsiri diperkirakan berjumlah 150 – 200 spesies, termasuk famili *Pinaceae*, *Labiatae*, *Compositae*, *Lauraceae*, *Myrtaceae*, dan *Umbelliferaceae*. Minyak atsiri dapat bersumber pada setiap bagian tanaman yaitu daun, bunga, buah, biji, batang, kulit dan akar atau *rhizome*. Minyak atsiri adalah zat berbau yang terkandung dalam

tanaman. Minyak ini disebut juga minyak menguap, minyak eteris, minyak *esensial* karena pada suhu kamar mudah menguap. Istilah *esensial* dipakai karena minyak atsiri mewakili bau dari tanaman asalnya.

Minyak atsiri secara umum digunakan sebagai bahan pengikat (*fixatif*) dalam pembuatan parfum, pewangi, kosmetika, farmasi, bahan penyedap (*flavoring agent*) dalam industri makanan dan minuman. Selain itu minyak atsiri juga digunakan sebagai bumbu seperti cengkeh dan kemukus. Hampir semua atsiri bersifat antibakteri. Beberapa atsiri yang dapat digunakan sebagai antiseptik juga punya fungsi yang lebih spesifik seperti minyak sereh terkenal dengan fungsi anti nyamuknya, minyak pala anti-inflamatori, minyak kayu putih sebagai anti iritasi, jahe sebagai stimulan, analgesik, anti radang, minyak jeruk purut sebagai anti depresi dan gaharu sebagai anti rematik. Tren pemakaian produk-produk organik turut mengangkat pamor minyak atsiri terutama produk untuk perawatan tubuh, menambahkan minyak jenis ini memberi keharuman pada produk mereka.

Minyak atsiri secara umum digunakan sebagai bahan pengikat (*fixatif*) dalam pembuatan parfum, pewangi, kosmetika, farmasi, bahan penyedap (*flavoring agent*) dalam industri makanan dan minuman. Selain itu minyak atsiri juga digunakan sebagai bumbu seperti cengkeh dan kemukus. Hampir semua atsiri bersifat antibakteri. Beberapa atsiri yang dapat digunakan sebagai antiseptik juga punya fungsi yang lebih spesifik seperti minyak sereh terkenal dengan fungsi anti nyamuknya, minyak pala anti-inflamatori, minyak kayu putih sebagai anti iritasi, jahe sebagai stimulan, analgesik, anti radang, minyak jeruk purut sebagai anti depresi dan gaharu sebagai anti rematik. Tren pemakaian produk-produk organik turut mengangkat pamor minyak atsiri terutama produk untuk perawatan tubuh, menambahkan minyak jenis ini memberi keharuman pada produk mereka.

Pengolahan minyak atsiri dapat dilakukan oleh industri kecil sampai industri besar. Secara umum industri kecil di Indonesia baru dapat melakukan penyulingan sedangkan pemisahan atau fraksinasi diharapkan dilakukan pada industri besar sehingga dapat dihasilkan minyak atsiri yang menonjolkan kekhasan. Industri minyak atsiri di Indonesia sudah ada sejak jaman penjajahan namun kualitas dan kuantitas tidak jauh berkembang. Hal ini disebabkan karena cara pengolahan yang masih tradisional. Bau khas minyak atsiri ditentukan oleh

cara pengolahan sehingga beberapa pembeli menginginkan atsiri yang diolah secara tradisional seperti destilasi. Oleh karena itu, untuk mempertahankan kualitas dengan tidak menghilangkan ciri khas beberapa pengusaha mengganti material ketel dari bahan biasa dengan bahan stainless steel.

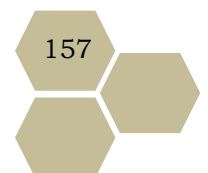
Di Indonesia ada lebih dari 40 jenis tanaman yang dapat dimanfaatkan sebagai sumber penghasil minyak atsiri. Beberapa contoh tanaman penghasil minyak atsiri berdasarkan bagian tanaman yang menjadi sumber minyak atsiri antara lain:

- a. Daun : nilam, cengkeh, sereh wangi, jeruk purut, salam, kayu putih, mentha, gandapura, kemangi, kemuning, kenikir, seledri dll.
- b. Bunga : cengkeh, kenanga, sedap malam, melati, srigading, angkana cempaka kuning, srikanta, dll.
- c. Buah : jeruk, adas, jintan, ketumbar, kemukus, dll.
- d. Biji : pala, lada, kasturi, kapulaga, seledri, kosambi, dll.
- e. Batang/kulit batang : kayu manis, cendana, akasia, sintok, lawang.
- f. Akar : akar wangi, kemuning
- g. Rimpang: jahe, kunyit, kencur, lengkuas, temulawak, temu hitam, lempuyang, temu putri, jeringau, bangel, baboan, dll.

b. Produk Farmasetik (*Pharmaceuticals*)

Ketersediaan bahan hayati obat merupakan salah satu aspek yang perlu diperhatikan dalam bidang farmasi saat ini. Suatu obat yang diberikan per oral ketersediaan hayatinya sangat tergantung beberapa faktor di antaranya adalah kelarutan dan laju absorpsi obat tersebut dalam saluran cerna. Obat yang diberikan per oral, akan dilarutkan dalam media berair di saluran cerna sebelum diabsorpsi. Perbaikan kelarutan dan kecepatan disolusi untuk obat yang sukar larut merupakan langkah pertama untuk meningkatkan ketersediaan hayati obat (Bekers et al., 1991; Loftsson dan Brewster, 1996).

Keaneragaman hayati yang ada di Indonesia menawarkan sekitar 30.000 spesies tumbuhan yang diantaranya terdapat 940 spesies tumbuhan yang digunakan sebagai tanaman obat dan 250 spesies tanaman obat yang digunakan dalam industri obat herba lokal. Adapun beberapa tanaman obat maupun hasil hewan-hewan beserta kegunaannya adalah sebagai berikut.



- Pohon Kina (*Cinchona calisaya*, *cinchona officianlis*), yang kulitnya mengandung alkaloid kina (*quinine*) yang dapat berguna untuk membantu menyembuhkan malaria.
- Madu dari lebah yang dapat berguna untuk meningkatkan daya tahan tubuh manusia
- Buah megkudu (*Morind citrifolia*) yang dapat berguna untuk menurunkan tekanan darah tinggi
- Buah merah (*Pandanus conoideus*) yang dapat digunakan sebagai obat kanker, kolesterol maupun diabetes.
- Ular, bagian daging dan lemaknya dipercaya dapat mengobati penyakit kulit seperti gatal-gatal.

Indonesia mempunyai sekitar seribu spesies tanaman obat. Tanaman obat tersebut dapat ditanam di rumah sebagai tanaman obat keluarga (toga). Selain itu, teknologi yang terus berkembang membantu industri jamu atau obat tradisional untuk mengetahui manfaat dari setiap bagian tanaman yang berkhasiat. Penggunaan tanaman sebagai obat ini lebih aman dan mengurangi efek samping. Contoh beberapa tanaman obat yang sering digunakan yaitu tanaman jahe, kencur, temulawak, daun sirih, kayu putih, buah mengkudu dan alang- alang. Oleh karena itu perkembangan bahan hayati dalam dunia farmasi masih terus dilakukan hingga saat ini.

c. Produk Kosmetik (*Cosmetics*)

Kosmetik yang digunakan perempuan banyak memanfaatkan keanekaragaman flora di Indonesia. Misalnya minyak bunga melati dan bunga kantil digunakan untuk parfum. Ekstrak lidah buaya untuk shampo. Ekstrak bunga mawar untuk aroma bedak. Ekstrak teh hijau, bengkoang dan kelapa juga sering digunakan dalam berbagai jenis produk kosmetik.

Salah satu manfaat menguntungkan lain dari adanya keanekaragaman hayati di Indonesia adalah dapat dijadikan sebagai bahan pembuatan kosmetik. Beberapa perusahaan kosmetik di Indonesia dapat dengan mudah mendapatkan bahan-bahan yang dapat dijadikan sebagai kosmetik di Indonesia dengan contoh lainnya yaitu urang-aring, pandan, minyak kelapa, mangkohan, lidah buaya dapat digunakan sebagai pelumas maupun penghitam rambut.

d. Produk Nutrasetik (*Nutraceuticals*)

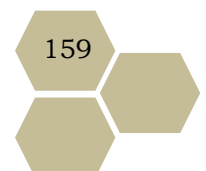
Nutrasetika adalah suatu bahan yang memiliki efek farmakologi terhadap tubuh, berasal dari bahan yang biasanya digunakan sebagai makanan, baik sebagai bahan utama maupun sebagai rempah-rempah, misalnya tanaman jintan hitam yang dapat digunakan sebagai bahan aktif dalam sediaan nutrasetika adalah minyaknya (Septi, 2012). Berikut adalah beberapa manfaat nutrasetika dalam kefarmasian (Lockwood, 2007):

- Terapi obat dapat mendepleksi nutrisi dalam tubuh, Nutrisi atau nutrasetika diperlukan untuk koreksi depleksi.
- Penyakit dapat mendepleksi nutrisi dalam tubuh, Memerlukan nutrasetika untuk mencukupi kebutuhan tubuh.
- Lingkungan dapat mendepleksi nutrisi tubuh, Asupan nutrasetika cukup diperlukan.
- Penuaan/aging dapat mengurangi nutrisi tubuh, Nutrasetika diperlukan untuk meningkatkan level dalam tubuh.
- Obat mempunyai efek yang tidak diinginkan, agar efek ini berkurang maka dosis obat perlu dikurangi, Nutrasetika dapat meningkatkan efek obat sehingga dosis obat dapat dikurangi dengan pemakaian bersama nutrasetika.
- Resiko terkena penyakit meningkat dengan berkurangnya nutrisi dalam tubuh, Nutrasetika diperlukan untuk mencegah/menghambat kondisi yang tidak diinginkan/penyakit.

e. Produk Herbal di Indonesia

Pengembangan bahan hayati tidak hanya untuk obat dan kecantikan tetapi juga mengembangkan produk lokal yang sudah turun-menurun dilakukan di Indonesia yang identik disebut sebagai jamu. Indonesia dikenal sebagai negara dengan keanekaragaman hayati yang sangat lengkap. Hal ini menyebabkan Indonesia menjadi negara yang sangat potensial untuk menemukan berbagai pengobatan herbal terbaik di dunia. Di mana tanaman herbal dapat tumbuh subur di Indonesia. Tanaman herbal merupakan bahan utama dalam pembuatan jamu. Jamu adalah salah satu minuman tradisional yang masih ada hingga saat ini.

Jamu merupakan minuman sekaligus obat yang terbuat dari bahan-bahan alami seperti tumbuhan, daun-daunan, akar tanaman, dan buah. Ada pula yang



terbuat dari beberapa bagian hewan seperti empedu kambing dan telur ayam kampung. Berdasarkan pada bahan yang alami yang digunakan, jamu terbagi menjadi beberapa jenis seperti beras kencur, kunyit asem, jahe merah, gula asem, rosella dan alang-alang. Masingmasing jenis tersebut memiliki manfaat yang berbeda, misalnya beras kencur yang terbuat dari bahan seperti beras, kencur, jahe, dan gula merah yang biasa diminum oleh anak-anak untuk menambah daya tahan tubuh serta meningkatkan nafsu makan.

Penggunaan obat tradisional di Indonesia merupakan bagian dari budaya bangsa dan banyak dimanfaatkan oleh masyarakat sebagai salah satu upaya untuk menanggulangi masalah kesehatan. Pengetahuan mengenai tanaman obat memiliki karakteristik berbeda-beda pada suatu wilayah. Pengetahuan tentang pemanfaatan tanaman obat tersebut merupakan warisan budaya bangsa berdasarkan pengetahuan dan pengalaman yang diwariskan secara turun-temurun hingga ke generasi sekarang sehingga tercipta berbagai ramuan tumbuhan obat yang merupakan ciri khas pengobatan tradisional Indonesia (Jhonherf, 2007).

Jamu dapat dinaikkan kelasnya menjadi obat herbal terstandar (OHT) dengan syarat bentuk sediaanya adalah berupa ekstrak serta dengan bahan dan proses pembuatan yang terstandar. Selain itu untuk dapat dikategorikan sebagai OHT, harus melewati uji praklinis seperti uji toksisitas (keamanan), kisaran dosis, farmakodinamik (kemanfaatan), dan teratogenik (keamanan terhadap janin). Uji praklinis ini meliputi uji secara *in-vitro* maupun *in-vivo*, dengan uji *in-vivo* dilakukan terhadap hewan uji seperti pada mencit, tikus, kelinci, atau tingkat yang lebih tinggi. Sedangkan uji *invitro* dilakukan pada sebagian organ yang terisolasi, kultur sel, ataupun mikroba. Riset *in-vitro* bersifat parsial, dalam arti baru diuji pada sebagian organ atau pada cawan petri, sehingga efek keseluruhan terhadap tubuh belum dapat diamati.

Fitofarmaka merupakan kategori dan status tertinggi dari produk bahan alam. OHT dapat dinaikkan statusnya menjadi fitofarmaka setelah melalui uji klinis pada manusia. Dosis dari hewan uji dikonversi ke dosis aman bagi manusia. Dari uji klinis inilah didapatkan kesamaan efek antara hewan coba dengan pada manusia. Sebuah produk yang belum teruji secara klinis bisa saja ampuh ketika diuji pada hewan coba, tetapi tidak ampuh ketika diujicobakan pada manusia. Uji

klinis dapat terdiri dari atas *single center* yang dilakukan di laboratorium penelitian dan *multi center* di berbagai lokasi agar lebih objektif.

Rangkuman

Bahan alam dapat diartikan sebagai bahan-bahan yang bersumber dari alam (*natural resources*), seperti hasil budidaya pertanian, hasil perikanan darat dan laut, hasil hutan, ataupun asil tambang atau bahan mineral. Tetapi dalam bidang-bidang ilmu terkait kimia organik, farmasi, dan ilmu pangan, bahan alam (*natural products*) pada umumnya mengacu pada metabolit-metabolit sekunder baik dalam bentuk sediaan kering, ekstrak, ataupun senyawa tunggal yang bersumber dari makhluk hidup, baik tumbuhan, hewan (terutama hewan laut), maupun mikroorganisme.

Manfaat bahan hayati yaitu sebagai budi daya pangan, sebagai budi daya sandang, sebagai komoditas kayu olahan, sebagai bahan obat-obatan dan Sumber daya alam nabati sebagai keperluan industri.

Etnobotani berasal dari kata *ethnos*= etnis; dan *botani*= tumbuhan, sehingga sering diartikan sebagai bidang ilmu yang mengkaji hubungan antara etnis dengan tetumbuhan

Bahan hayati dikembangkan sebagai minyak atsiri (*Essential Oils*), produk farmasetik (*Pharmaceuticals*), produk kosmetik (*Cosmetics*), produk nutrasetik (*Nutraceuticals*) dan produk herbal di Indonesia.

Pertanyaan

1. Jelaskan apa yang dimaksud dengan bahan hayati!
2. Jelaskan manfaat bahan hayati!
3. Jelaskan apa yang dimaksud dengan etnobotani!

ANALISIS BAHAN HAYATI

VIII

A. Pemilihan dan Penyiapan Bahan Hayati

1. Pengantar

Pemilihan dan penyiapan bahan menjadi faktor penting dalam kegiatan penelitian dan produksi bahan alam. Karena kegiatan ini adalah fase awal dari rangkaian pekerjaan, maka kesalahan yang terjadi pada fase ini dapat berakibat fatal dan berantai pada fase-fase pekerjaan selanjutnya. Pembahasan pada bab ini meliputi tahap seleksi, identifikasi, koleksi, pengeringan, dan penyimpanan.

2. Pemilihan Bahan

a. Seleksi

Seleksi atau penentuan jenis bahan tanaman atau bahan alam lainnya merupakan tahap yang sangat penting dalam sebuah pekerjaan dengan bahan alam. Ketepatan dalam pemilihan jenis bahan alam, baik dari sisi jenis atau spesies, usia atau tahap pertumbuhan, bagian atau organ, tempat atau lokasi tumbuh, maupun musim pemanenan bahan menjadi faktor penting yang mempengaruhi hasil pekerjaan baik dari segi jenis produk yang dihasilkan, rendemen, maupun mutu dan kemurniannya.

Hal ini penting dipahami oleh pelaku eksperimen bahwa metabolisme dan biosintesis metabolit sekunder maupun metabolit primer dari suatu individu atau organisme sangat dipengaruhi oleh fase pertumbuhan dan faktor lingkungan atau tempat tumbuhnya seperti musim, kadar air, intensitas paparan sinar matahari, kondisi tanah (pH, alkalinitas, keberadaan senyawa makro, mikro, dan mineral lainnya, mikroorganisme, dsb.). Pada beberapa keluarga tanaman yang mampu menghasilkan senyawa fenolik, secara umum pada fase muda senyawa asam fenolik cenderung lebih banyak diproduksi, sedangkan pada fase yang lebih tua produksi metabolit sekunder akan dominan pada produksi flavonoid. Oleh karena itu, tahapan ini membutuhkan pertimbangan, pengetahuan dan landasan yang kuat dalam penentuan jenis bahan sehingga tujuan daripada eksperimen dapat tercapai sesuai harapan

Pertimbangan dalam penentuan jenis bahan yang akan digunakan dapat didasarkan pada beberapa hal, seperti pengalaman penggunaan turun temurun oleh nenek moyang yang terbukti berkhasiat pada penyakit atau gangguan kesehatan tertentu atau berdasarkan pada data kemotaksonomi dari keluarga atau family tertentu yang secara logika diyakini mengandung komponen tertentu.

Pendekatan lainnya yang dikenal sebagai pendekatan yang lebih modern adalah pemilihan jenis material berdasarkan pengujian atau *screening* untuk aktivitas tertentu yang menjadi target atas beberapa kandidat bahan, yang kemudian diseleksi berdasarkan kekuatan aktivitasnya. Bahan dengan potensi kekuatan yang paling tinggi dipilih untuk ditelusuri lebih lanjut melalui tahapan-tahapan ekstraksi, isolasi, kuantifikasi, serta pengujian berbagai aktivitas biologis.

b. Identifikasi

Identifikasi dan konfirmasi guna memastikan ketepatan atau autentikasi dari spesies yang dijadikan sebagai material mutlak diperlukan. Kehadiran seorang ahli taksonomi sangat dibutuhkan untuk memastikan dan menjamin bahwa spesies yang menjadi target memang tepat dan lengkap dengan data taksonominya (spesies, genus, famili, ordo, dan kelasnya). Selain itu informasi mengenai waktu/tanggal dan tempat koleksi/pengambilan bahan juga harus lengkap sebagai satu kesatuan informasi dari sampel atau *voucher specimen*. Sampel dari bahan yang sudah dikeringkan harus disimpan sebagai koleksi dalam sebuah herbarium. Hal ini penting jika di kemudian hari diperlukan untuk konfirmasi atau kebutuhan lainnya.

3. Penyiapan Bahan

a. Pemanenan (Koleksi) Bahan

Koleksi atau pengumpulan bahan dilakukan untuk mendapatkan jumlah bahan yang cukup untuk memenuhi target dari penelitian. Bahan yang dikoleksi dapat berupa keseluruhan atau bagian tertentu saja dari suatu organisme. Sebagai contoh pada tanaman, dapat hanya diambil untuk bagian daun, batang, kulit batang, bunga, buah, akar, umbi, atau bagian tertentu lainnya disesuaikan dengan lokasi di mana metabolit sekunder yang menjadi target itu berada.

Sebaiknya dalam mengkoleksi bahan diambil bahan yang sehat dan bersih, artinya tidak terkontaminasi dengan penyakit, seperti bakteri, jamur, virus, serangga, tanaman lain, atau debu/kotoran yang mungkin mengandung mineral tertentu. Hal ini penting diperhatikan, karena beberapa senyawa dari kontaminan-kontaminan tersebut dapat mengganggu kemurnian bahan, sehingga menghasilkan data yang kurang akurat apalagi untuk penelitian-penelitian yang sifatnya adalah analisis kuantitatif.

b. Pengeringan

Pengeringan penting dilakukan untuk bahan yang baru saja dipanen/dikoleksi. Pengeringan bertujuan untuk mencegah pertumbuhan mikroba dan jamur serta menghambat aktivitas enzimatis yang dapat menyebabkan degradasi metabolit, misalnya melalui reaksi hidrolisis dan glikosidasi. Pengeringan secara sederhana dapat dilakukan dengan menghampar bahan pada ruangan yang tidak terpapar sinar matahari langsung tetapi dengan aerasi/ventilasi yang cukup sehingga kondisinya tidak lembab.

Kondisi yang lembab dapat memacu pertumbuhan jamur dan fermentasi mikroorganisme lain. Sedangkan paparan sinar matahari langsung perlu dihindarkan untuk mencegah terjadi efek radiasi sinar ultraviolet yang dapat memacu reaksi-reaksi kimia yang mendegradasi senyawa metabolit. Sebaiknya sebelum dilakukan pengeringan, bahan dicuci/dibersihkan dahulu untuk menghilangkan zat-zat pengotor/ kontaminan.

Khusus untuk daerah tropis dengan tingkat kelembaban yang tinggi, maka pengeringan dengan alat oven juga dianjurkan. Pengeringan dengan oven sebaiknya dilakukan pada suhu yang tidak terlalu tinggi. Suhu sekitar 35°C dengan bantuan alat vakum dirasa cukup untuk pengeringan dengan waktu yang sedikit lebih panjang. Suhu yang terlalu tinggi dikhawatirkan akan mempengaruhi konsistensi beberapa metabolit yang ada, terutama metabolit-metabolit yang tidak tahan panas.

Pengeringan dengan metode lain salah satunya adalah dengan menggunakan *freeze dryer* atau dikenal dengan istilah *lyofilisasi*. Metode pengeringan ini menggunakan prinsip sublimasi, yaitu membekukan bahan sehingga air yang terkandung di dalamnya akan membeku dan pada saat yang sama diberikan

kondisi dengan tekanan yang rendah sehingga air akan berubah menjadi gas dan dikeluarkan. Dalam hal ini air tidak melalui fase cair dahulu sebelum menjadi gas, melainkan langsung menyublim dari padat menjadi gas. Melalui metode ini bahan akan terhindar dari perlakuan panas, sehingga sifat kimia senyawa metabolit lebih stabil.

Bahan yang telah dikeringkan sebaiknya disimpan pada tempat yang kedap udara dan pada kondisi yang tidak lembab serta pada suhu yang dingin. Bahan dapat dimasukkan ke dalam kantong plastik berkait (*zipper bag*) dan dimasukkan dalam lemari es. Menyimpan bahan dalam waktu yang terlalu lama juga tidak direkomendasikan, karena dikhawatirkan dapat merubah susunan/komposisi senyawa metabolit pada bahan tersebut.

c. Pengecilan ukuran

Pengecilan ukuran adalah memotong-motong bahan menjadi bagian-bagian yang lebih kecil. Pengecilan ukuran dapat dilakukan dengan menggunakan gunting, pisau, alat penggiling, blender, mortar atau yang lainnya. Sebaiknya bahan yang akan digiling sudah dalam bentuk bahan kering, sehingga mempermudah penggilingan. Pengecilan ukuran dimaksudkan untuk beberapa tujuan, yaitu:

- 1) Menyeragamkan ukuran dan menjadikan bahan yang akan diekstrak menjadi lebih homogen. Misalkan pada bahan yang berupa daun, maka ada bagian yang lunak dan ada bagian yang keras (tulang daun), sudah tentu kedua bahan tersebut berbeda masa jenisnya. Ketika campuran bahan tersebut ditimbang, maka campuran bahan yang mengandung bagian tulang daun yang lebih banyak maka akan memiliki bobot yang lebih berat. Hal semacam ini akan mengganggu keseragaman sampel, terutama jika sampel yang akan diuji melalui beberapa pengulangan. Untuk itu sebaiknya pada saat pengecilan ukuran, bagian-bagian yang akan mengganggu keseragaman dapat dipisahkan, sehingga didapatkan bahan yang seragam, baik jenis/bagian maupun ukurannya.
- 2) Memperluas bidang permukaan. Semakin kecil ukuran bahan maka bidang permukaannya semakin luas dan akan meningkatkan bidang kontak antara bahan dengan pelarut pada proses ekstraksi. Dengan demikian akan

meningkatkan efektivitas dan efisiensi proses ekstraksi untuk mendapatkan ekstrak yang lebih banyak dengan kandungan senyawa metabolit yang lebih beragam

- 3) Meningkatkan penetrasi dari pelarut untuk masuk ke dalam sel. Mekanisme proses ekstraksi adalah merusak dinding sel dan membiarkan pelarut merusak dan masuk ke dalam sel sehingga dan kontak langsung dengan senyawa yang diekstrak untuk kemudian dengan adanya kedekatan sifat polaritas maka pelarut dapat membawa senyawa tersebut keluar bersama untuk dipisahkan dari jaringan yang menghasilkannya. Melalui proses penggilingan maka semakin banyak sel-sel pada jaringan yang terbuka sehingga meningkatkan penetrasi pelarut masuk ke dalam sel.

B. Eksraksi Bahan Hayati

1. Pengantar

Pada bab ini dijelaskan metode ekstraksi untuk metabolit sekunder selain minyak atsiri. Penjelasan metode ekstraksi kedua jenis bahan tersebut dipisahkan karena di antara keduanya memiliki sifat-sifat kimia dan fisik yang berbeda sehingga perlakuannya pun berbeda agar produk hasil ekstraksi yang diperoleh terjaga mutu serta rendemennya. Pada ekstraksi minyak atsiri, bahan yang akan dipisahkan adalah senyawa-senyawa yang mudah menguap (volatile atau senyawa terbang) dan beberapa senyawa di antaranya cukup sensitif atau mudah rusak dengan perlakuan panas. Sementara itu, ekstraksi senyawa metabolit sekunder non minyak atsiri (pada umumnya berwujud padat (solid) pada suhu ruang), menggunakan pendekatan teknik ekstraksi yang berbeda dalam rangka untuk mendapatkan rendeman yang maksimal dengan mutu yang tetap terjaga. Kesesuaian sifat kepolaran dan perlakuan panas serta tekanan akan dapat meningkatkan efisiensi dan rendemen proses ekstraksi senyawa metabolit sekunder. Meskipun demikian, ada juga senyawa metabolit sekunder non atsiri yang tidak stabil pada suhu tinggi. Dalam hal ini, pendekatan teknik ekstraksinya tetap harus menggunakan teknik ekstraksi tanpa perlakuan panas.

2. Ekstraksi

Prinsip proses ekstraksi dimulai dengan proses pembukaan jaringan atau dinding sel dengan perlakuan panas, yang dilanjutkan dengan proses penarikan senyawa target menggunakan pelarut organik yang sesuai, berdasarkan prinsip kedekatan sifat kepolaran/polaritas dari senyawa dan pelarut. Berbagai macam pelarut organik ataupun air dapat digunakan untuk ekstraksi. Selain itu juga ada metode ekstraksi tanpa pelarut yaitu dengan metode supercritical fluid extraction (SFE). Melalui metode ini, fungsi pelarut sebagai extractant digantikan oleh gas karbondioksida yang bersifat inner, sehingga metode ini lebih ramah lingkungan karena tidak menghasilkan limbah pelarut organik. Ekstraksi dengan pelarut sangat berhubungan dengan dua tipe ekstraksi, yaitu ekstraksi padatan-cairan (*solid-liquid extraction*) dan juga ekstraksi cairan-cairan (*liquid-liquid extraction*).

Ekstraksi padatan-cairan berarti pengambilan atau pemisahan senyawa metabolit dari suatu matriks bahan padat yang berupa bagian tertentu atau keseluruhan bagian bahan tanaman dengan menggunakan pelarut tertentu. Sedangkan ekstraksi cairan-cairan adalah pengambilan atau pemisahan senyawa metabolit yang sudah terlarut sebelumnya pada suatu bahan pelarut dengan cara mencampurkannya dengan pelarut lain yang bersifat *immiscible* (tidak dapat bercampur baik) dengan pelarut awal tetapi memiliki kemiripan tingkat polaritas dengan senyawa yang akan dipisahkan, sehingga senyawa-senyawa target dapat terlarutkan atau terkumpul pada pelarut baru tersebut. Metode ini disebut juga sebagai metode fraksinasi yang akan dibahas tersendiri.

Pada proses ekstraksi, bahan yang akan diekstrak kontak secara langsung dengan pelarut. Selama itu akan terjadi proses yang berlangsung secara dinamik yang secara umum dapat dikelompokkan menjadi tiga fase, yaitu: pelarut akan merusak dinding sel dan jaringan, serta masuk ke dalam sel, setelah itu pelarut akan melarutkan senyawa-senyawa metabolit, dan akhirnya pelarut bersama senyawa metabolit yang terlarut dikeluarkan atau dipisahkan dari bahan atau biomassa penghasilnya. Oleh karena itu penggilingan atau pengecilan ukuran dan juga peningkatan temperatur sangat diperlukan untuk mempercepat fase-fase tersebut. Selanjutnya pelarut harus dipisahkan dari senyawa metabolit yang terlarut di dalamnya melalui proses evaporasi untuk menghasilkan ekstrak kasar,

baik dalam bentuk cairan kental atau padatan (solid). Beberapa metode dalam ekstraksi yaitu

a. Maserasi

Maserasi merupakan metode ekstraksi yang paling sederhana dan kuno. Meskipun demikian, metode ini masih secara luas digunakan karena beberapa kelebihan seperti biaya yang murah, peralatan yang sederhana, serta tanpa perlakuan panas sehingga menjadi pilihan tepat untuk ekstraksi senyawa-senyawa yang tidak tahan panas (termolabile).

Prosedur maserasi adalah dengan merendam bahan baku yang telah disiapkan (dikeringkan dan digiling) ke dalam pelarut yang sesuai pada suatu bejana dan ditempatkan pada suhu ruang dan ditunggu untuk beberapa waktu, Pengadukan secara kontinyu atau berkala juga dapat dilakukan untuk mempercepat proses ekstraksi. Proses ekstraksi dapat dihentikan jika telah diperoleh titik jenuh (*equilibrium*) antara konsentrasi senyawa metabolit pada larutan ekstrak dengan konsentrasi senyawa metabolit pada bahan. Setelah selesai maka larutan ekstrak dapat disaring dengan kertas saring untuk memisahkan dengan bahan asalnya.

Untuk meningkatkan rendemen, maka prosedur di atas dapat diulangi hingga dua atau tiga kali dengan menggunakan sisa/ampas bahan hasil ekstraksi tahap pertama. Hal ini dimungkinkan karena pada ekstraksi tahap pertama, tepatnya pada saat titik equilibrium di mana kesetimbangan konsentrasi tercapai, masih ada sisa senyawa metabolit yang tertinggal pada bahan dan masih berpeluang untuk diambil kembali dalam rangka meningkatkan rendemen totalnya.

Kelemahan metode maserasi adalah kurang efisien dari segi waktu dan rendemen. Satu kali ekstraksi memerlukan waktu sekitar 1 hari sampai dengan satu minggu, tergantung pada jenis bahan yang diekstrak, semakin kuat jaringan dan dinding sel pada bahan maka membutuhkan waktu yang lebih panjang. Selain itu, maserasi juga membutuhkan pelarut dengan volume yang lebih banyak, dan peluang hilangnya senyawa metabolit selama proses juga lebih banyak, karena menempel pada bahan, menempel pada kertas saring, menempel pada bejana, dll. Ada kemungkinan terjadinya perubahan struktur kimia dari metabolit yang tidak stabil karena lamanya proses dan kontak dengan air atau pelarut.

b. Perkolasi

Perkolasi dan maserasi memiliki persamaan sama-sama tidak memerlukan panas dalam proses ekstraksinya. Alat utamanya adalah perkolator, yaitu sebuah bejana berbentuk silindris atau kerucut terbalik yang dilengkapi dengan lobang atau kran di bagian ujung bawahnya. Proses perkolasi sendiri dilakukan dengan melarutkan senyawa metabolit pada suatu bahan yang akan diekstrak dengan cara mengalirkan pelarut yang sesuai pada matriks bahan atau sampel yang telah dipak atau ditata pada perkolator sehingga senyawa metabolit terikat dengan pelarut dan mengalir keluar dari bejana untuk ditampung.

Prosedur ini dapat diulangi berkali-kali sampai dirasa mulai tidak efisien lagi dikarenakan metabolit yang terbawa terlalu sedikit yang terlihat dari perubahan warna larutan ekstrak atau dari hasil tes dengan bahan kimia tertentu (reagent) untuk mendeteksi dan memastikan apakah masih ada senyawa yang terikat apa tidak. Metode ini sudah tentu tidak membutuhkan proses filtrasi, karena ekstrak sudah tersaring pada perkolator.

Metode ini hanya efektif untuk bahan-bahan dengan tingkat kelarutan yang tinggi terhadap pelarut. Atau dengan kata lain, metode ini efektif jika senyawa metabolit di dalam bahan mudah terlarut dalam pelarut yang digunakan. Untuk itu, pemilihan jenis pelarut memegang peranan sangat penting di sini. Perkolasi juga memungkinkan untuk diaplikasikan pada skala yang lebih besar, seperti pada industri. Jika menginginkan proses yang lebih efisien dengan rendemen yang lebih tinggi, maka penggunaan pelarut panas juga dimungkinkan asalkan tidak merusak senyawa, terutama senyawa yang labil pada suhu tinggi (thermolabile).

Selain hal di atas, ada beberapa kelemahan mendasar dari metode perkolasi. Kelemahan pertama adalah volume pelarut yang dibutuhkan tentu lebih banyak, karena dilakukan secara kontinyu dan tanpa adanya waktu kontak yang lama. Selain itu, karena sampel bahan dipak pada bejana perkolator, maka ada kemungkinan packing tersebut tidak homogen, ada bagian yang padat tetapi ada juga yang kurang padat. Sudah tentu pada bagian padat akan lebih sulit bagi pelarut untuk melewatinya sehingga kemungkinan senyawa metabolit yang tertinggal pada bagian itu menjadi cukup tinggi. Kelemahan lain yang perlu diatasi adalah masalah sumbatan pada perkolator yang disebabkan terlarutnya

beberapa jenis resin yang menggumpal serta sifat bahan tanaman yang mudah hancur dan larut sehingga menyumbat perkolator.

c. Ekstraksi dengan Reflux

Ekstraksi dengan reflux saat ini menjadi metode ekstraksi yang paling banyak diterapkan. Metode ini dinilai sebagai metode yang murah dan simpel dengan rendemen yang cukup tinggi, jika dibandingkan dengan metode maserasi atau perkolasi. Reflux berarti pelarut yang diputar kembali atau di-recycle secara kontinyu melalui pengkondensasian berulang pada sebuah alat kondensor. Pada metode ini bahan yang akan diekstrak direndam pada pelarut dalam sebuah bejana/labu yang biasanya berbentuk bulat yang kemudian ditempatkan pada sebuah pemanas (dapat menggunakan *water bath*, *heating mantle*, atau *hot plate*). Bagian atas labu ada sebuah lubang yang dihubungkan dengan alat pendingin balik (kondesor). Lubang pada bejana tersebut juga berguna untuk memasukkan dan mengeluarkan bahan, pelarut, maupun hasil ekstraknya.

Selama proses pemanasan, pelarut akan mendidih dan menguap. Pada fase ini pelarut panas akan merusak jaringan dan dinding sel yang kemudian berpenetrasi ke bagian dalam sel dan melarutkan senyawa-senyawa metabolit yang kemudian terlarut bersama pelarut. Pada saat pelarut mendidih, maka zat-zat yang terlarut akan tertinggal di dalam labu ekstraksi. Sementara itu, pelarut akan mendidih, menguap dan mengalir dengan bergerak ke atas menuju kondensor. Pada saat yang sama, karena dialiri dengan fluida dingin, maka suhu kondensor jauh di bawah suhu uap pelarut. Dengan demikian uap pelarut akan cepat mengalami kondensasi (pendinginan dan berubah wujud menjadi cair kembali) yang kemudian mengalir ke bawah lagi menuju labu ekstraksi. Proses ini berlangsung secara kontinyu sampai mekanisme pemanasan dihentikan.

Melalui metode seperti ini, maka akan menghemat penggunaan pelarut, karena proses ekstraksi dilakukan secara berkelanjutan. Selain itu, rendemen ekstrak yang dihasilkan juga lebih tinggi, dikarenakan proses ekstraksi berlangsung pada suhu tinggi sehingga mempercepat kerusakan sel dan jaringan tumbuhan serta mempercepat proses pelarutan. Salah satu kelemahan metode ini adalah pada penggunaan suhu tinggi yang berpotensi mendegradasi beberapa senyawa yang tidak stabil pada temperatur tinggi. Selain itu, tentu saja biaya energi yang lebih

besar karena diperlukan dalam proses pemanasan dan juga proses pendinginan pada kondensor.

d. Ekstraksi dengan Soxhlet

Ekstraksi dengan soxhlet juga termasuk salah satu metode yang paling banyak digunakan karena tingkat kepraktisan dan kenyamanannya. Prinsip ekstraksi dengan metode soxhlet adalah dengan mengekstrak bahan yang sudah dihaluskan dan dibungkus pada selembar kertas saring kemudian dimasukkan ke dalam alat soxhlet yang sebelumnya telah ditempatkan pelarut pada labu soxhlet yang berada di bagian bawah. Persis di bawah labu soxhlet tersebut ditempatkan sebuah heating mantle atau hot plate untuk memanaskan labu soxhlet.

Ketika soxhlet dipanaskan, maka pelarut pada labu soxhlet akan menguap dan terkondensasi kembali karena adanya sistem pendingin (kondensasi) pada bagian atas, sehingga mencair kembali dengan menyiram dan merendam bahan dalam bungkus kertas saring tadi. Akibatnya adalah pelarut tersebut akan mengekstrak bahan/sampel dan melarutkan senyawa metabolitnya. Setelah beberapa saat, maka larutan ekstrak akan mencapai volume tertentu, dan dengan mekanisme soxhlet maka larutan tadi akan terpompa dan mengalir ke bawah menuju bagian labu soxhlet. Pada saat yang sama, labu dalam kondisi panas, sehingga larutan tersebut akan kembali menguap dengan meninggalkan ekstraknya pada labu dan hanya pelarutnya yang menguap kembali untuk dikondensasi kembali. Proses ini berlangsung secara kontinyu sehingga menyebabkan sampel secara terus menerus terkena efek mekanik dan kimia dari pelarut yang menyebabkan proses ekstraksi berjalan lebih cepat dan efisien.

Alat ekstraksi soxhlet sendiri didesain dan dibuat pertama kali oleh Franz von Soxhlet pada tahun 1879 di Jerman. Orang yang sama yang menjelaskan pertama kali mengenai keberadaan gula (laktosa) pada susu. Beliau jugalah yang pertama kali mampu memisahkan protein pada susu (casein, albumin, dan globulin). Pada mulanya soxhlet didesain untuk mengekstrak lemak dari bahan padat. Pada dasarnya soxhlet merupakan perkolator yang didesain dapat bekerja secara kontinyu tanpa harus menuang pelarut secara manual dan berulang-ulang.

Kelebihan utama soxhlet adalah sistem kerjanya yang kontinyu. Dengan prinsip seperti itu maka proses ekstraksi dapat dilakukan dengan lebih cepat.

Selain itu jumlah pelarut yang digunakan juga dapat diminimalisasi. Sedangkan untuk kelemahannya adalah sekali lagi karena prosesnya melibatkan panas yang cukup tinggi, yaitu pemanasan sampai titik didih pelarut maka resiko kerusakan senyawa metabolit yang sensitif terhadap panas juga cukup tinggi.

e. Ekstraksi dengan Ultrasonikasi

Sebenarnya metode ini merupakan pengembangan dari metode maserasi. Jika pada maserasi bahan dimasukkan pada labu atau bejana dan kemudian proses ekstraksi dipercepat dengan pengadukan, maka pada metode ini proses pengadukan digantikan dengan pemberian gelombang ultrasonik, yaitu gelombang suara yang memiliki frekuensi yang tinggi (20.000 Hz), frekuensi di atas ambang batas kemampuan telinga manusia menangkap gelombang suara.

Prosedur pada metode ekstraksi dengan ultrasonikasi ini adalah dengan memasukkan bahan atau sampel pada sebuah labu (biasanya *erlenmeyer*) yang telah berisi pelarut yang sesuai. *Erlenmeyer* tersebut ditempatkan pada alat ultrasonikasi berupa *water bath* yang di bagian bawahnya dipasang alat penghasil gelombang suara ultrasonik. Gelombang ultrasonik tersebut akan menghasilkan efek getaran dengan frekuensi yang kuat terhadap bahan sehingga menimbulkan efek tekanan mekanis pada sel dan jaringan. Dampak dari efek ini adalah terbukanya dinding sel dan terlarutnya senyawa metabolit pada pelarut. Kerusakan sel akan mempercepat kelarutan senyawa metabolit sehingga akan meningkatkan rendemen dari ekstrak yang dihasilkan.

Alat ultrasonik dilengkapi dengan pengatur suhu. Suhu operasinya dapat dinaikkan hingga 60°C. Operasi dengan suhu lebih tinggi tentu saja meningkatkan kinerja proses ekstraksi. Efisiensi dari ekstraksi sangat ditentukan oleh beberapa faktor, antara lain adalah frekuensi gelombang suara, suhu operasi, jenis pelarut, dan juga perbandingan antara sampel dan pelarut yang digunakan. Karena peralatan yang cukup rumit, maka metode ini jarang digunakan untuk ekstraksi skala besar. Meskipun peralatan yang digunakan cukup mahal, tetapi metode ini sangat praktis dan sesuai diaplikasikan untuk mengekstrak senyawa-senyawa yang tidak stabil pada suhu tinggi.

f. Ekstraksi dengan Pelarut Bertekanan (*Pressurized Solvent Extraction*)

Ini merupakan metode yang paling efisien, presisi, terukur, tetapi juga paling rumit di antara metode-metode ekstraksi konvensional yang lain. Ekstraksi dengan pelarut bertekanan membutuhkan peralatan yang cukup kompleks. Komponen utama adalah sebuah sel ekstraksi (*extraction cell*) yang ditempatkan pada sebuah oven. Sel ini sebagai tempat meletakkan sampel sehingga ketika diberikan tekanan yang kuat, posisinya akan tetap stabil. Oven berfungsi untuk memanaskan sel dan sampel yang akan diekstrak. Komponen lainnya adalah pompa pelarut dan juga tabung nitrogen bertekanan, serta tabung penampung larutan ekstrak.

Prinsip kerja dari metode ini adalah ketika sampel telah ditempatkan pada sel ekstraksi maka pelarut dengan volume tertentu akan dipompa menuju sel dan mengisi seluruh sel sehingga merendam sampel bahan. Setelah itu sel akan dipanaskan dan diberikan tekanan menggunakan gas nitrogen pada skala tertentu serta pada periode tertentu. Parameterparameter kontrol tersebut (suhu, tekanan, dan waktu) dapat diprogram secara akurat. Setelah dinyatakan cukup maka katup output akan dibuka dan seketika larutan ekstrak akan didesak oleh gas nitrogen bertekanan, maka serta merta larutan ekstrak akan terpisah dari matriks sampel bahan dan akan ditampung pada labu penampung. Setelah itu sampel kembali disiram dengan pelarut baru untuk keperluan pembilasan, sehingga senyawa metabolit yang tertinggal dapat diambil secara maksimal. Proses terakhir adalah pengaliran gas nitrogen kembali terhadap sampel guna mengeringkan sampel tersebut.

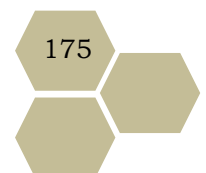
Metode ekstraksi dengan pelarut bertekanan ini juga disebut sebagai ekstraksi dengan pelarut yang dipercepat (*accelerated solvent extraction*). Suhu yang diberikan pada metode ini pada umumnya melebihi suhu ekstraksi konvensional lainnya. Untuk mencegah agar pelarut tidak menguap pada temperatur tersebut, maka pemberian tekanan tinggi mutlak diperlukan untuk menjaga pelarut tetap berada pada wujud cairnya. Dengan prinsip seperti dijelaskan di atas, maka metode ini cocok untuk digunakan pada proses-proses ekstraksi yang membutuhkan kecepatan dan melibatkan jumlah sampel dengan jenis yang banyak.

Metode ini memiliki banyak keunggulan, seperti program ekstraksi yang dapat diatur secara detail dan akurat, sehingga memungkinkan penggunaan pelarut yang sangat minim dan tentunya akan berdampak positif bagi lingkungan. Selain itu rendemen ekstrak yang dihasilkan juga cukup tinggi yang diperoleh dalam waktu singkat dengan usaha yang lebih sedikit. Meskipun demikian, metode ini juga cukup rumit dalam hal persiapan sebelum melakukan ekstraksi yaitu harus merancang dan menyiapkan kondisi optimal ekstraksi seperti temperatur yang sesuai, waktu ekstraksi yang efisien, pelarut yang paling efektif, serta tekanan yang tepat.

3. Fraksinasi Ekstrak Bahan Alam

Fraksinasi berasal dari kata fraction atau bagian, secara harfiah dapat diartikan sebagai mekanisme untuk memilah-milah atau memisah-misahkan suatu kumpulan/kesatuan menjadi beberapa bagian (*fraction/part*) atau lebih mudahnya dapat dikatakan sebagai proses pembagian kelompok. Sebuah ekstrak dari suatu bahan tanaman dapat mengandung puluhan atau ratusan senyawa. Melalui proses fraksinasi maka misalkan dari sebuah ekstrak yang mengandung 100 senyawa dapat dibagi menjadi empat fraksi/kelompok (fraksi A, B, C, dan D), dengan masing-masing anggotanya sekitar 25 jenis senyawa. Setelah itu dapat dilakukan pembagian kelompok tahap ke dua, dengan melakukan fraksinasi pada kelompok target/terpilih. Misalkan berdasarkan hasil pertimbangan atau hasil pengujian bahwa fraksi B menjadi fraksi terpilih, maka fraksi B difraksinasi kembali untuk dibagi menjadi lima fraksi/kelompok yang lebih kecil (sebagai contoh: B1, B2, B3, B4, dan B5), di mana masing-masing fraksi memiliki senyawa sekitar 5 jenis. Kemudian dilakukan pengujian lagi untuk mendapatkan fraksi yang terpilih. Andaikan fraksi B3 menjadi fraksi terpilih, maka fraksi B3 dengan anggotanya yang berjumlah 5 jenis senyawa, secara teknis cukup memungkinkan untuk dilakukan pemisahan dari salah satu senyawanya misalkan B3-2 (senyawa nomor 2 dari dari lima senyawa anggota fraksi B3).

Ada berbagai macam tujuan dari fraksinasi. Fraksinasi dapat ditujukan untuk mendapatkan fraksi (bagian) tertentu dari suatu ekstrak, dimana bagian itulah yang merupakan fraksi aktif, dan perlu dipisahkan dari fraksi lainnya yang kurang aktif. Tujuan lainnya adalah dalam rangka mendapatkan ekstrak yang lebih



murni, sehingga perlu dihilangkan senyawa-senyawa lain yang mengotori atau mengganggu. Fraksinasi juga diperlukan ketika akan melakukan isolasi atau pemisahan satu senyawa metabolit sekunder tunggal. Dengan fraksinasi maka proses pemisahan senyawanya menjadi lebih mudah seperti diilustrasikan pada penjelasan di atas. Fraksinasi dapat dilakukan dengan metode berikut

a. Fraksinasi dengan *liquid-liquid extraction*

Fraksinasi dengan *liquid-liquid extraction* adalah pemisahan sekelompok senyawa dari kumpulan senyawa dalam sebuah ekstrak yang telah dilarutkan pada suatu pelarut dengan cara menambahkan jenis pelarut lain yang memiliki polaritas berbeda dan tidak dapat bercampur antara keduanya (*immiscible*). Pada umumnya fraksinasi dengan metode ini dilakukan dengan menggunakan labu pemisah (*separating funnel*).

Hadirnya dua pelarut (pelarut awal dan pelarut tambahan) yang berbeda sifat, baik polaritas maupun masa jenisnya, pada sebuah sistem dalam labu pemisah menyebabkan terbentuknya dua fase/fraksi yang terpisah pada bagian atas dan bawah. Kedua fase tersebut terbentuk setelah kedua pelarut beserta ekstrak yang ada di dalamnya itu dicampur dengan cara dikocok dan kemudian didiamkan selama beberapa saat. Fase bagian atas ditempati oleh pelarut yang memiliki masa jenis lebih rendah, dan fase bagian bawah ditempati oleh pelarut dengan masa jenis lebih tinggi. Senyawa-senyawa dari ekstrak tersebut akan bergerak dan terpisah dengan dua kecenderungan mengikuti kedekatan sifat dari senyawa dengan pelarutnya. Sejumlah senyawa akan bergabung bersama fase bagian atas dan ada sejumlah senyawa lainnya akan bergabung dengan fase bagian bawah.

Penggunaan labu pemisah memungkinkan kedua fase/fraksi tersebut dapat dipisahkan dengan mudah. Dengan demikian akan diperoleh dua fraksi yang berbeda, di mana masing-masing fraksi memiliki anggota senyawa yang berbeda jenisnya. Dengan demikian sebuah proses fraksinasi telah dilakukan.

Setelah masing-masing fraksi tersebut dipisahkan maka tahap selanjutnya adalah pengentalan atau pengeringan fraksi dengan cara evaporasi menggunakan evaporator untuk memisahkan pelarut dari fraksi ekstraknya. Biasanya hasil proses evaporasi menggunakan *rotary vacuum evaporator* berupa

pasta atau cairan kental. Untuk mengeringkannya dapat menggunakan freeze dryer sehingga akan didapatkan fraksi ekstrak berbentuk padatan (solid).

b. Fraksinasi dengan kolom kromatografi

Teknik fraksinasi lainnya adalah dengan metode kromatografi kolom. Pada dasarnya, prinsip kerjanya hampir sama dengan liquid-liquid extraction, yang membedakan adalah media yang digunakan. Pada fraksinasi dengan kromatografi kolom, maka proses pembagian fraksinya dilakukan pada sebuah kolom dengan menggunakan prinsip-prinsip kromatografi di mana sama-sama mengaplikasikan prinsip tingkat kepolaran/polaritas, prinsip yang sama seperti pada liquid-liquid extraction.

Pada kromatografi kolom dikenal fase gerak (*mobile phase*) dan fase diam (*stationary phase*). Untuk memahami teknik ini, maka perlu dijelaskan lebih detail mengenai prinsip kerja dari kromatografi.

4. Isolasi Senyawa Metabolit Sekunder

Isolasi dalam bidang bahan alam adalah usaha untuk memisahkan sebuah senyawa metabolit sekunder dari suatu ekstrak atau fraksi ekstrak dari suatu bahan. Proses isolasi senyawa metabolit sekunder harus didahului dengan ekstraksi untuk mendapatkan ekstrak dengan komposisi senyawa yang masih kompleks, dan juga diikuti dengan fraksinasi untuk memperoleh fraksi dengan komposisi senyawa yang lebih sederhana. Jika telah diperoleh sebuah fraksi dari ekstrak yang telah terpilih berdasarkan target senyawa yang diinginkan maka proses isolasi dapat dilakukan.

Proses isolasi senyawa metabolit sekunder dapat dilakukan dengan berbagai metode. Metode paling umum adalah menggunakan teknik kromatografi. Teknik kromatografi untuk isolasi senyawa dapat diaplikasikan pada beberapa jenis media. Dua media yang paling umum digunakan adalah dengan kolom kromatografi dan menggunakan kromatografi lapis tipis atau thin layer chromatography (TLC). Dengan kolom kromatografi memungkinkan untuk mendapatkan sebuah senyawa tunggal dengan jumlah yang cukup besar, tetapi dengan TLC hanya akan diperoleh dalam jumlah yang terbatas walaupun dapat dilakukan dengan lebih cepat dan mudah.

Kromatografi kolom dan TLC menggunakan prinsip kerja yang sama, yaitu memisahkan sekumpulan senyawa berdasarkan perbedaan polaritasnya. Kromatografi kolom menggunakan sebuah kolom atau tabung kaca sebagai tempat pemisahannya, sedangkan pada TLC menggunakan sebuah lapisan tipis sebagai tempat pemisahannya. Kromatografi kolom dan TLC sama-sama melibatkan dua jenis fase dalam mekanisme pemisahannya, yaitu fase gerak (mobile phase) dan fase diam (stationary phase). Fase gerak berupa pelarut (solvent atau eluent) yang dapat bergerak/mengalir karena adanya pengaruh gaya, seperti gaya kapilaritas, gaya gravitasi/potensial, gaya tekan, dan lainnya tergantung pada jenisnya. Sedangkan fase diamnya adalah sesuatu yang tidak bergerak atau statis yang difungsikan sebagai media/jalur tempat berjalan/bergeraknya setiap senyawa yang akan dipisahkan.

Dengan perbedaan polaritas pada setiap jenis senyawa maka akan terjadi perbedaan kecepatan pergerakan senyawa tersebut. Dengan mekanisme demikian akan dapat dipisahkan beberapa jenis senyawa yang pada awalnya terkumpul menjadi satu. Prinsip kromatografi menjadi pilihan dalam metode pemisahan/separasi ketika metode atau cara lain sudah tidak memungkinkan, seperti metode filtrasi atau sentrifugasi yang lebih mudah karena memanfaatkan sifat fisik dari senyawanya. Sedangkan kromatografi adalah metode yang cukup rumit dan memakan biaya, karena membutuhkan beberapa bahan dengan harga yang tidak murah dan juga kurang aman bagi lingkungan karena menghasilkan sampah pelarut.

Ada beberapa jenis fase diam dalam kromatografi. Pada dasarnya ada dua golongan fase diam, yaitu yang bersifat polar dan yang bersifat non polar. Contoh yang bersifat polar yaitu silica gel, sedangkan yang non polar adalah ODS (octadecylsilane) yang merupakan modifikasi dari silica gel. Pada kromatografi kolom, fase diam tersebut diisikan pada kolom/tabung dan dipak dengan penambahan pelarut sehingga membentuk fase gel. Sedangkan pada TLC, fase diamnya dilapiskan pada sebuah bidang datar rata yang sifatnya inert, seperti kaca atau alumunium. Untuk pelarut atau solvent dapat digunakan beberapa macam pelarut organik baik secara individu maupun campuran/kombinasi dari beberapa pelarut. Beberapa pelarut yang umum digunakan antara lain: metanol, kloroform,

dan akuades. Pelarut pada sistem kromatografi disebut juga sebagai eluent karena difungsikan sebagai media untuk elusi atau mengalirkan suatu bahan. Jadi solvent atau eluent memiliki makna yang hampir sama. Berikut prinsip isolasi

a. Prinsip Kromatografi

Kromatografi diambil dari bahasa Romawi, yaitu *chroma* (warna) dan *graph* (gambaran/pola). Dalam aplikasinya pada bidang bahan alam, secara sederhana kromatografi dapat didefinisikan sebagai sebuah metode pemisahan atau lebih tepatnya pengurutan berdasarkan tingkat polaritas dari komponen-komponen yang pada awalnya terkumpul dalam suatu bahan alam, yang didasarkan oleh penampakan secara grafis pada sebuah media perambatan. Media perambatan di sini diartikan sebagai fase diam (*stationary phase*), di mana komponen-komponen tadi akan terurut atau terposisikan secara berurutan pada media ini karena terbawa oleh adanya fase gerak (*mobile phase*) yang berjalan dari ujung satu menuju ujung lainnya dari suatu fase diam yang disebabkan oleh adanya gaya kapilaritas atau gaya lainnya, misalkan gaya gravitasi/potensial atau tekanan.

Kromatografi dapat diibaratkan sebagai sebuah proses seleksi, baik itu seleksi alam dalam kehidupan makhluk hidup di muka bumi, atau lebih sederhananya seperti seleksi masuk perguruan tinggi oleh calon-calon mahasiswa yang merupakan lulusan siswa-siswa tingkat SLTA. Mereka akan masuk pada perguruan tinggi, fakultas, atau program studi yang disesuaikan dengan nilai ujian masuknya. Bagi yang mendapat nilai tinggi akan mendapatkan kesempatan untuk masuk pada perguruan tinggi atau program studi favorit sesuai dengan kapabilitasnya. Sedangkan bagi yang mendapatkan nilai rendah, tentunya akan tinggal pada perguruan tinggi atau program studi yang grade-nya lebih rendah, sesuai dengan kapabilitasnya. Walaupun penggambaran ini tidak sepenuhnya tepat, tapi cukup untuk menjelaskan dengan cara yang lebih mudah dan sederhana dari sebuah proses kromatografi.

Dalam hal ini, sekumpulan atau asosiasi perguruan tinggi negeri dapat dikatakan sebagai fase diam (*stationary phase*), sedangkan untuk *mobile phase*-nya adalah proses ujian masuk itu sendiri, yang dimulai dari fase pendaftaran,

ujian, sampai pengumuman. Sedangkan siswa-siswa lulusan SLTA diibaratkan sebagai senyawa-senyawa metabolit sekunder yang akan dipisahkan sesuai dengan kapabilitasnya.

Begitu fase pendaftaran ujian dimulai, berarti proses kromatografi berjalan, sampai nanti pada fase pengumuman hasil. Setelah proses selesai maka akan tampak sebuah peta klasifikasi atau penempatan lulusan-lulusan SLTA tadi (yang sekarang sudah menjadi mahasiswa) pada perguruan tinggi atau program studi sesuai dengan grade atau nilai ujian masuk yang mereka hasilkan.

Mekanisme kromatografi didasarkan pada prinsip perbedaan polaritas. Dengan kromatografi, suatu kelompok senyawa dapat diurutkan atau dipisahkan dari yang paling polar sampai yang paling kurang polar. Perbedaan polaritas komponen kimia ini disebabkan oleh gugus fungsi yang dimilikinya. Sebagai contoh jika sebuah komponen memiliki gugus fungsi hidroksil (-OH) yang melimpah, maka komponen itu akan cenderung bersifat polar. Sedangkan yang memiliki gugus metoksil (CHO), akan cenderung ke arah polaritas yang rendah karena adanya atom karbon.

b. Tipe Kromatografi

Berdasarkan sifat kepolaran dari fase diamnya (stationary phase), teknik kromatografi dibedakan menjadi dua tipe, yaitu fase normal (normal phase atau disingkat sebagai NP) dan fase terbalik (reversed phase atau disebut sebagai RP). Kromatografi dengan teknik NP mengurutkan komponen dari yang paling polar ke yang paling kurang polar, sedangkan kebalikannya, teknik RP mengurutkan dari yang kurang polar ke yang paling polar. Masing-masing teknik dijalankan sesuai dengan kebutuhan penelitian dan sifat komponen yang akan diisolasi.

Kedua teknik kromatografi tersebut berbeda pada jenis bahan atau material yang digunakan untuk fase diamnya, dan tentunya pelarut (solvent) yang digunakan untuk fase geraknya. Pada teknik NP, fase diamnya menggunakan material yang bersifat polar, dalam hal ini biasanya mengaplikasikan silica gel (SiO_2) dalam sebuah kolom, dengan berbagai ukuran diameter partikel, sedangkan untuk fase Bergeraknya digunakan kombinasi pelarut kloroform-metanol-air dengan berbagai perbandingan sesuai kebutuhan. Untuk teknik RP, fase diamnya

menggunakan material yang bersifat nonpolar, misalnya ODS (octadesylsilane), dan fase Bergeraknya menggunakan kombinasi pelarut metanol-air.

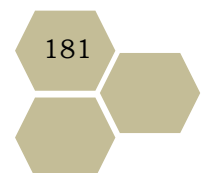
Mekanisme kromatografi sebenarnya sangat sederhana. Pada kromatografi dengan prinsip fase normal (normal phase), dengan fase diam berupa media yang bersifat polar (misalkan silica gel), maka senyawa-senyawa kimia yang memiliki polaritas rendah berusaha secepat mungkin untuk menjauhi atau menghindari media polar tersebut, dan cenderung mengikuti pergerakan dari fase gerak atau eluent-nya. Hal ini menyebabkan senyawa-senyawa tersebut akan bergerak lebih cepat dibandingkan dengan senyawa-senyawa lain yang memiliki polaritas lebih tinggi. Dengan demikian, pada proses fraksinasi atau isolasi menggunakan prinsip kromatografi fase normal, maka senyawa-senyawa dengan kepolaran rendah akan terelusi (keluar) lebih cepat (dikatakan memiliki waktu retensi/retention time yang rendah) dibandingkan dengan senyawa-senyawa lain dengan kepolaran yang lebih tinggi yang terelusi lebih lambat (dikatakan memiliki waktu retensi yang lebih panjang).

Hal sebaliknya terjadi untuk kromatografi dengan prinsip reversed phase (RP). Senyawa-senyawa dengan polaritas lebih tinggi, misalkan senyawa yang memiliki gula, maka akan terelusi lebih awal dibandingkan dengan senyawa dengan struktur kimia yang sama tetapi tanpa struktur gula yang melekat pada struktur utamanya. Hal ini dikarenakan gula merupakan struktur kimia yang sangat polar.

Dalam penerapannya, banyak sekali teknik kromatografi yang ada saat ini, antara lain *thin layer chromatography (TLC)*, *open column liquid chromatography*, *medium pressure liquid chromatography (MPL)*, *high pressure liquid chromatography* atau *High Performance Liquid Chromatography (HPLC)*, dan juga GC (*gas chromatography*), di mana fase Bergeraknya berupa gas inert (nitrogen atau karbondioksida). Selain itu, penggunaannya juga sangat luas tidak terbatas pada bidang bahan alam tapi juga digunakan pada bidang fisika, analisis cemaran lingkungan dan lain-lain.

c. Kromatografi Kolom

Fraksinasi dan isolasi senyawa metabolit sekunder tunggal dapat dilakukan dengan teknik kromatografi kolom. Tahapan dalam teknik kromatografi



kolom meliputi: pembuatan kolom (packing column), persiapan ekstrak sampel, pembuatan pelarut/fase gerak (eluent), pemuatan sampel (*loading sample*), pengelusan, serta koleksi fraksi-fraksi terelusi. Masing-masing jenis kolom memiliki teknik yang sedikit berbeda, tapi pada dasarnya memiliki prinsip yang sama.

Kolom silica gel termasuk dalam kromatografi fase normal (*normal phase*), karena fase diamnya bersifat polar. Sebenarnya fase asli silica tidak bersifat polar, dan berbentuk padat/granul/powder, tetapi ketika diaplikasikan dalam sebuah kolom bersama eluent maka sifatnya berubah menjadi polar, dan berubah menjadi gel. Untuk fase diam silica gel ini menggunakan eluent berupa larutan dengan berbagai persentase antara kloroform (CHCl_3), metanol, dan air, di mana perbandingan antara kloroform dan metanol sebaiknya genap 100 %, dan eksek air 10 %. Sebagai contoh kloroform : metanol : air (C:M:W) = 60 : 40 : 10, atau 70 : 30 : 10 dan sebagainya. Yang paling berperan di sini adalah kloroform dan metanol, karena keduanya bersifat saling larut (*miscible*), dengan indeks polaritas yang tidak jauh berbeda. Sedangkan penambahan air selain sedikit mempengaruhi polaritas, juga berfungsi sebagai penutup dari campuran kedua pelarut tersebut, sehingga tidak menguap bebas.

Sebelum melakukan packing kolom untuk kromatografi, pelarut (*solvent* atau *eluent*) harus dipersiapkan terlebih dahulu. Serbuk silica gel harus dilarutkan dulu dengan *eluent* tersebut sampai terbentuk gel. Gel inilah yang kemudian dituangkan ke dalam kolom. Proses ini dinamakan packing. Kolom yang baik adalah jika fase diamnya terbentuk secara rapat/ketat/kompak, dalam arti tidak ada rongga udara (*bubble*) atau strukturnya yang tidak rapuh, untuk itu sebelum sample ekstrak diaplikasikan atau di-loading, perlu dipastikan dulu kondisi kolom sudah siap yaitu dengan mengeluskan eluent terlebih dahulu selama beberapa jam untuk menjamin kolom sudah sangat kompak/rapat.

Pada *open column chromatography*, sampel yang akan dielusikan berdasarkan fasenya dibedakan menjadi dua yaitu *dry phase* (fase solid/kering/serbuk) dan *wet phase* (liquid). Untuk kolom silica gel dan ODS biasanya dalam bentuk *dry phase*, sedangkan Sephadex dan Diaion menggunakan metode *wet phase*. Untuk kolom silica gel, ekstrak yang akan dielusikan harus

dicampur dengan silica gel. Tahap pertama, ekstrak dilarutkan terlebih dahulu dengan metanol dalam sebuah *evaporating flask* (gelas untuk evaporasi menggunakan rotary evaporator), kemudian ditambahkan silica gel secukupnya, diperkirakan seluruh ekstrak dapat tercampur rata. Kemudian campuran larutan ekstrak dan silica gel tersebut dievaporasikan sampai terbentuk serbuk atau granula, di mana ekstrak sudah terabsorpsi dalam silica gel. Granula ini harus dilembutkan menggunakan mortar sehingga diperoleh fase serbuk yang seragam, yang kemudian baru bisa diaplikasikan dalam kolom kromatografi.

Pada aplikasi atau penuangan sampel ke dalam kolom, ada beberapa hal yang harus diperhatikan, antara lain:

- a. Volume eluent di atas fase diam disisakan seminimal mungkin, sekiranya seluruh sampel dapat terendam. Hal ini penting agar level isolasi presisi.
- b. Jangan sampai sampel terlarut pada eluent yang posisinya berada di atasnya, usahakan senyawa dalam sampel terelusi dengan baik mengikuti arah alir eluent dalam kolom. Jika hal ini terjadi, maka proses isolasi tidak akan berlangsung dengan baik.
- c. Dijaga agar eluent tetap mengalir dengan flow rate yang rendah dengan tujuan sampel dapat terelusi ke bawah mengikuti aliran eluent dan mencegah sampel terlarut oleh eluent/solvent di bagian atasnya.
- d. Aplikasi sampel dilakukan seperti menaburkan gula dalam minuman kopi, tetapi harus dilakukan dengan perlahan-lahan dan merata, agar sampel dapat terposisikan merata dengan struktur yang baik pada permukaan atas fase diam.

Tahap selanjutnya adalah proses elusi. Hal yang perlu diperhatikan di sini adalah laju alir atau *flow rate*, kemudian volume koleksi, serta waktu kapan fraksi mulai dikoleksi. Flow rate yang terlalu rendah menyebabkan waktu isolasi terlalu panjang, sehingga tidak efisien, sedangkan jika terlalu cepat dikhawatirkan proses isolasi tidak berhasil, karena senyawa tidak terfraksinasi dengan baik. Penentuan volume koleksi fraksi juga ditentukan dengan memperhatikan efektifitas dan efisiensi proses, volume yang terlalu tinggi menyebabkan kehilangan kuantitas senyawa tunggal yang signifikan, karena terkontaminasi dengan senyawa lain pada fraksi sebelum atau sesudahnya.

Volume yang terlalu rendah akan menyebabkan pengecekan keberadaan senyawa tunggal menggunakan TLC akan banyak dan merepotkan. Jika memang sampel dalam jumlah yang besar dan menggunakan kolom berdiameter lebar maka volume lebih tinggi dapat diaplikasikan, sedangkan jika sampel sangat sedikit dengan ukuran kolom yang kecil maka koleksi dalam volume yang rendah lebih disarankan. Koleksi dapat menggunakan tabung reaksi dengan berbagai ukuran, mulai dari 10 ml sampai 50 ml. Dapat juga dengan menggunakan alat auto sampler yang secara otomatis dapat mengoleksi fraksi.

d. Kromatografi Lapis Tipis

Kromatografi Lapis Tipis (KLT) atau *Thin Layer Chromatography* (TLC) adalah teknik separasi atau pemisahan dengan menggunakan sebuah bidang datar/planar yang dapat memfasilitasi prinsip-prinsip kromatografi. Prinsip kerja pada TLC sama dengan kromatografi kolom. Sistem kerja TLC juga terdiri atas dua elemen utama, yaitu fase diam (*stationary phase*) dan fase gerak (*mobile phase*) atau biasa disebut *solvent/eluent*. Berdasarkan jenis kepolaran, TLC juga dibagi menjadi dua, yaitu *normal phase* (NP) dan *reversed phase* (RP). Pada jenis NP, untuk fase diamnya digunakan bahan yang bersifat polar, pada umumnya menggunakan material silica gel (SiO_2). Sedangkan pada jenis RP menggunakan material yang bersifat non polar, salah satunya adalah ODS (*octadecylsilane*). Harga ODS sendiri jauh sangat mahal dibandingkan dengan harga silica gel, sehingga biaya TLC menggunakan sistem *reversed phase* membutuhkan biaya yang lebih tinggi.

Material yang digunakan dalam fase gerak memiliki sifat yang berkebalikan dengan sifat material yang digunakan dalam fase diamnya. Kenapa demikian, hal ini berfungsi untuk mengetahui apakah nantinya komponen atau senyawa aktif yang diuji di atas TLC dapat diketahui dia lebih cenderung 'menyukai' fase diam atau fase geraknya. Kalau senyawa itu lebih menyukai fase diamnya, berarti dia tidak akan bergerak cepat mengikuti laju pergerakan solvent yang disebabkan oleh daya kapilaritas, sehingga titik henti atau waktu retensi atau retention time (R_f), berada pada nilai rendah (posisi bagian bawah dari TLC), biasanya memiliki nilai R_f antara 0.20-0.30. Sedangkan kalau senyawa itu cenderung menyukai solventnya, maka senyawa tersebut akan cepat bergerak

mengikuti arus kapilaritas dari solvent tersebut, biasanya berada pada nilai Rf antara 0.70-0.90 (posisi henti pada TLC lebih tinggi).

Pada TLC dengan prinsip NP, dimana digunakan bahan bersifat polar sebagai fase diamnya, maka untuk fase geraknya digunakan eluent yang memiliki kepolaran yang rendah. Pada umumnya digunakan campuran antara kloroform dan metanol dengan berbagai perbandingan seperti telah dijelaskan pada bab sebelumnya tentang kromatografi kolom. Sedangkan pada prinsip RP, eluent yang digunakan memiliki sifat kepolaran yang lebih tinggi, dalam hal ini campuran antara metanol (MeOH) dan akuades merupakan perpaduan yang sering digunakan dengan berbagai perbandingan misalnya MeOH : akuades = 30 : 40, 50 : 50, atau 30 : 20. Angka perbandingan ini disesuaikan dengan karakteristik senyawa yang sedang diuji.

Rangkuman

Pemilihan dan penyiapan bahan menjadi faktor penting dalam kegiatan penelitian dan produksi bahan alam. Karena kegiatan ini adalah fase awal dari rangkaian pekerjaan, maka kesalahan yang terjadi pada fase ini dapat berakibat fatal dan berantai pada fase-fase pekerjaan selanjutnya. Pemilihan bahan meliputi tahap seleksi, identifikasi, koleksi, pengeringan, dan penyimpanan. Penyiapan Bahan meliputi tahapan pemanenan (koleksi) bahan, pengeringan dan pengecilan ukuran.

Prinsip proses ekstraksi dimulai dengan proses pembukaan jaringan atau dinding sel dengan perlakuan panas, yang dilanjutkan dengan proses penarikan senyawa target menggunakan pelarut organik yang sesuai, berdasarkan prinsip kedekatan sifat kepolaran/polaritas dari senyawa dan pelarut. Berbagai macam pelarut organik ataupun air dapat digunakan untuk ekstraksi.

Beberapa metode dalam ekstraksi yaitu maserasi perkolasi ekstraksi dengan reflux, ekstraksi dengan soxhlet, ekstraksi dengan ultrasonikasi dan ekstraksi dengan pelarut bertekanan (pressurized solvent extraction)

Fraksinasi berasal dari kata fraction atau bagian, secara harfiah dapat diartikan sebagai mekanisme untuk memilah-milah atau memisah-misahkan suatu kumpulan/kesatuan menjadi beberapa bagian (*fraction/part*) atau lebih mudahnya dapat dikatakan sebagai proses pembagian kelompok. Sebuah ekstrak dari suatu bahan tanaman dapat mengandung puluhan atau ratusan senyawa. Melalui proses fraksinasi maka misalkan dari sebuah ekstrak yang mengandung 100 senyawa dapat dibagi menjadi empat fraksi/kelompok (fraksi A, B, C, dan D), dengan masing-masing anggotanya sekitar 25 jenis senyawa

Fraksinasi dapat ditujukan untuk mendapatkan fraksi (bagian) tertentu dari suatu ekstrak, dimana bagian itulah yang merupakan fraksi aktif, dan perlu dipisahkan dari fraksi lainnya yang kurang aktif. Tujuan lainnya adalah dalam rangka mendapatkan ekstrak yang lebih murni, sehingga perlu dihilangkan senyawa-senyawa lain yang mengotori atau mengganggu. Fraksinasi dapat dilakukan dengan metode fraksinasi dengan liquid-liquid extraction dan fraksinasi dengan kolom kromatografi

Isolasi dalam bidang bahan alam adalah usaha untuk memisahkan sebuah senyawa metabolit sekunder dari suatu ekstrak atau fraksi ekstrak dari suatu bahan. Metode paling umum untuk isolasi senyawa metabolit sekunder adalah menggunakan teknik kolom kromatografi dan menggunakan kromatografi lapis tipis atau thin layer chromatography (TLC).

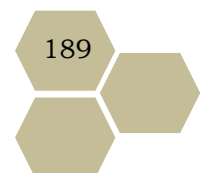
Pertanyaan

1. Jelaskan tahapan yang dilakukan dalam pemilihan dan penyiapan bahan hayati!
2. Jelaskan apa yang dimaksud dengan ekstraksi senyawa metabolit sekunder?
3. Jelaskan salah satu metode yang dapat dilakukan untuk proses ekstraksi senyawa metabolit sekunder!
4. Jelaskan metode untuk mengisolasi senyawa metabolit sekunder!

DAFTAR PUSTAKA

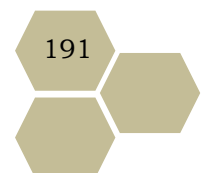
- Agoes, G., 2007. *Teknologi Bahan Alam*. ITB, Bandung.
- Agusta, A., 2000. *Minyak Atsiri Tumbuhan Tropis Indonesia*. ITB, Bandung.
- Anand, P., Kunnumakkara, A.B., Newman, R.A., dan Aggarwal, B.B., 2007.
- Ardiansyah., 2003. *Atlas Tumbuhan Obat Indonesia*. Trubus Agriwidya, Jakarta.
- Baser, K.H. dan Buchbauer, G., 2010. *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications*. CRC Press, Florida.
- Bioavailability of Curcumin: Problems and Promises. *Molecular Pharmaceutics*, 4: 807-818.
- BPOM RI, 2011. Acuan sediaan herbal. Jakarta: BPOM RI
- Brown, H. P.; A. J. Panshin; C.C. Forsaith. 1994. Textbook of Wood Technology. Vol. I. McGraw-Hill Book Company Inc. 4-th Edition New York.
- Cannell, R.J.P., 1998. Natural Product Isolation. Humana Press, New Jersey.
- Dewick, P.M., 2002. Medicinal Natural Products; A Biosynthetic Approach, John Wiley & Sons, LTD,
- Dias, D.A., Urban, S., dan Roessner, U., 2012. A Historical Overview of Natural Products in Drug Discovery. *Metabolites*, 2: 303-336.
- Dumanauw, J. F. 1990. Mengenal Kayu. Penerbit Kanisius. Yogyakarta.
- Elsi, Y., T. Satriadi, W.T. Istikowati. Etnobotani Obat-Obatan Yang Dimanfaatkan Masyarakat Adat Dayak Meratus Desa Ulang Kabupaten Hulu Sungai Selatan Kalimantan Selatan. *Jurnal Sylva Scientiae*. Vol 3, No 1 (2020) Edisi Februari 2020
- Fengel, D., & Wegener, G. (1995). Kayu: Kimia, Ultrastruktur, reaksi-reaksi. In S. Prawirohatmojo (Ed.), *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions* (H. Sastroamijoyo, Trans.). Yogyakarta: Gadjah Mada University Press. (Original work published 1984)
- Garves, K, 1989. Chemistry of Celulosa, Hemiceluloses, and Pulping. The Faculty of Forestry Mulawarman University, Samarinda.

- Gunawan, W dan Mukhlisi. 2014. Bioprospeksi: Upaya Pemanfaatan Tumbuhan Obat Secara Berkelanjutan Di Kawasan Konservasi.
- Hariana, A., 2005. *Tumbuhan Obat dan Khasiatnya Seri 2*. Penebar Swadaya, Jakarta.
- Harris, R., 1987. *Tanaman Minyak Atsiri*. Penebar Swadaya, Jakarta.
- Husni, A., 2011. Tyrosinase Inhibition by Water and Ethanol Extracts of A Far Eastern Sea Cucumber *Stichopus japonicus*. *Journal of The Science of Food and Agriculture*, 9: 1541-1547.
- Harborne, J.B., 1973. *Phytochemical Methods*. Chapman and Hall, London.
- Harborne, J.B., 1987. *Metode Fitokimia: Penuntun Cara Modern Menganalisis Tumbuhan* (terjemahan). Penerbit ITB, Bandung.
- Haygreen, J. G. Dan J. L. Bowyer. 1996. Hasil Hutan dan Ilmu Kayu. Gajah Mada University Press. Yogyakarta.
- Ilyas, A. 2013. Kimia Organik Bahan Alam. Alauddin University Press, Makasar
- Imanshahidi, M. dan Hosseinzadeh, H., 2008. Pharmacological and Therapeutic Effects of *Berberis vulgaris* and Its Active Constituent, Berberine. *Phytotherapy Research*, 22: 999-1012.
- I Wahyudi, F Ishiguri, H Aiso, W Tyas Istikowati, B Sutiya, Y Takashima. 2014. Anatomical characteristics and wood properties of *Melaleuca leucadendron* naturally growing in secondary forest in Indonesia. *Australian Forestry* 77 (3-4), 168-172
- Jhonhref. 2007. Tanaman Obat Asli Milik Masyarakat Bangsa dan Negara. www.wordpress.com (Akses 12 November 2020)
- Kabera, J.N., Semana, E., Mussa, A.R., dan He., X., 2014. Plant Secondary Metabolites: Biosynthesis, Classification, Function and Pharmacological Properties. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2:377-392.
- Kapoor, V.P., 2005. Herbal Cosmetics for Skin and Hair Care. *Natural Product Radiance*, 4: 306-314.
- Kartawinata, Kuswata. 2010. Dua Abad Mengungkap Kekayaan Flora Dan Ekosistem Indonesia. LIPI



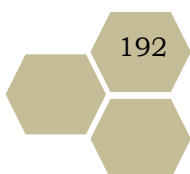
- Kusumaputri, V.S., Maidina, & T. Hendrix. Bioprospeksi Tumbuhan Obat Tradisional Dalam Peningkatkan Potensi Obat Tradisional Berbasis Kearifan LOKal. *Jurnal Kelitbangan* Vol.04 NO. 02: 133 – 146
- Kollman, F.F.F.P dan W.A.Jr. Cote, 1968. *Principle of wood Science and Teknology* Volume I. Solid Wood Springer-Vrlang. New YORK.
- Lahlou, M., 2013. The Success of Natural Products in Drug Discovery. *Pharmacology and Pharmacy*, 4: 17-31.
- Luckner, M, 1990. *Secondary Metabolism in Microorganisms, Plants, and Animals*, VEB Gustav Fisher Verlag, Jena,
- Markham, K.R., 1988. *Cara Mengidentifikasi Flavonoid*. ITB, Bandung.
- Nugroho, A., 2016. Identification and Quantification of Flavonoids in *Carica papaya* Leaf and Peroxynitrite-Scavenging Activity. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 7: 930-934.
- Pandey, N., dkk., 2011. Medicinal Plants Derived Nutraceuticals: A Re-emerging Health Aid. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*. 4: 419-441.
- Panshin, A.J. and J.E. De Zeeuw, 1980. *Texbook of wood Technology*. Volume I. Structure, dentification, Properties, and Use of the Commercial Wood of the United States and Canada. McGraw-Hill Book Company. New York.
- Purwamto, N. 2002. *Prinsip-prinsip Dan Teknik Evaluasi Pembelajaran*. Bandung: Rosdakarya
- Rostagno, M.A. dan Prado, J. M., 2013. *Natural Product Extraction: Principles and Applications*. RSC Publishing, Cambridge, UK.
- Rusli S, Nurdjanah, N., Soediarso, Sitepu, D., Ardi, dan Sitorus. D.T., 1985. *Penelitian dan Pengembangan Minyak Atsiri Indonesia*. Bogor: Balai Penelitian Tanaman Rempah dan Obat.
- Samuelsson, G., 1999. *Drug of Natural Origin: A Textbook of Pharmacognosy*. Swedish Pharmaceutical Press, Stockholm, Sweden.
- Sarker, S.D., Latif, Z., dan Gray, A.I., 2006. *Natural Product Isolation* 2nd edition. Humana Press, New Jersey, USA.
- Satriadi, T, et al, 2013. Pemanfaatan Tumbuhan Berpotensi Sebagai Obat oleh Masyarakat Tepian Sungai Barito Kabupaten Barito Kuala. *Prosiding Seminar Nasional Agroforestri IV*

- Satriadi, T, et al. 2015. Riset Khusus Eksplorasi Pengetahuan Lokal Etnomedisin dan Tumbuhan Obat Berbasis Komunitas di Indonesia (RISTOJA): Etnis Pitap, Kabupaten Balangan, Kalsel
- Scharai-Rad, M, 1983. Diktat Kuliah Kimia Kayu Fakultas Kehutanan Universitas Mulawarman.. Samarinda.
- Simatupang, Maruli H. 1988. Bahan Ekstraktif Kayu, Kimianya dan Pengaruhnya pada Sifat-sifat Kayu. Hamburg.
- Sjoestroem, E. 1998. Kimia Kayu; Dasar- Dasar dan Penggunaan (Terjemahan) Gajah Mada University Press. Yogyakarta
- Soenardi, 1976. Diktat Kimia Kayu Yayasan Pembina. Fakultas kehutanan Universitas Gajah Mada. Yogyakarta.
- Sutiya, B., W.T. Istikowati, A. Rahmadi, Sunardi. 2012. Kandungan Kimia Dan Sifat Serat Alang-Alang (*Imperata cylindrica*) Sebagai Gambaran Bahan Baku Pulp Dan Kertas. Jurnal Penelitian Hasil Hutan. Vol.9 No. 1 : 8-19
- Sutiya, Budi. S. Hamidah, Yuniarti. 2011. Karakteristik Pohon Inang Tumbuhan Sarang Semut (*Myrmecodia* Sp). Universitas Lambung Mangkurat Press. Banjarmasin.
- TAPPI. 1991. Tappi Standars Volume I
- Theo, Y.P., H. Aryati, B. Sutiya. 2004. Buku Ajar Kimia Kayu. Fakultas Kehutanan Unlam. Banjarbaru.
- The Chemical Technology of Wood Academic Press, Inc. New York.
- Waluyo, Eko Baroto. 2009. Etnobotani : Memfasilitasi penghayatan, pemutakhiran pengetahuan dan kearifan local dengan menggunakan prinsip-prinsip dasar ilmu pengetahuan. *Prosiding Seminar Etnobotanni IV*. Cibinong Science Center-LIPI
- Wenzl, H.F.J, 1970. The Chemical Technology of Wood Academic Press, Inc. New York.
- Wonorahardjo, S., 2013. *Metode-Metode Pemisahan Kimia*. Indeks, Jakarta.
- WT Istikowati, F Ishiguri, H Aiso, F Hidayati, J Tanabe, K Iizuka, B Sutiya. 2014. Physical and mechanical properties of woods from three native fast-growing species in a secondary forest in South Kalimantan, Indonesia. *Forest Products Journal* 64 (1-2), 48-54



WT Istikowati, H Aiso, Sunardi, B Sutiya, F Ishiguri, J Ohshima, K Iizuka. 2016. Wood, chemical, and pulp properties of woods from less-utilized fast-growing tree species found in naturally regenerated secondary forest in South Kalimantan, Indonesia. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 36 (4), 250-258

Yuniarti, Yuniarti 2011. Sifat Kimia Tiga Jenis Kayu Rakyat. *Jurnal Riset Industri Hasil Hutan* Vol 3 No. 1. Juni 2011.:24-28



BIODATA PENULIS



Ir. Budi Sutiya, M.P. Lahir di Sidoarjo, 15 September 1960. Pendidikan Strata 1 di Fakultas Kehutanan Universitas Lambung Mangkurat (ULM) lulus tahun 1987 dan Pendidikan S 2 di Universitas Mulawarman Lulus Tahun 2000. Penulis merupakan dosen di Fakultas Kehutanan ULM dan aktif di bidang Penelitian dan Pengabdian Masyarakat. Penulis merupakan pengajar mata kuliah Kimia Kayu dan Bahan Hayati, Energi Biomassa, Teknologi Pulp dan Kertas dan beberapa mata kuliah lainnya di Fakultas Kehutanan ULM.



Yuniarti, S.Hut., M.Si. Lahir di Martapura, 2 Maret 1978. Pendidikan Strata 1 di Fakultas Kehutanan Universitas Lambung Mangkurat (ULM) lulus tahun 2001. Pendidikan S 2 di PAU Bioteknologi Universitas Gadjah Mada Lulus Tahun 2008. Penulis merupakan dosen di Fakultas Kehutanan ULM dan aktif di bidang Penelitian dan Pengabdian Masyarakat. Penulis merupakan pengajar mata kuliah Kimia Kayu dan Bahan Hayati, Fitokimia, Bioteknologi Hasil Hutan, Anatomi Kayu, Biokomposit dan beberapa mata kuliah lainnya di Fakultas Kehutanan ULM.



Dr. Ir. Trisnu Satriadi, S.Hut, M.Si Lahir di Banjarmasin, 03 Juni 1981. Pendidikan Strata 1 di Fakultas Kehutanan Universitas Lambung Mangkurat (ULM) lulus tahun 2003, Pendidikan S 2 di PAU Bioteknologi Universitas Gadjah Mada Lulus Tahun 2007, Pendidikan S 3 di Program Doktorat Ilmu Pertanian ULM lulus tahun 2019 dan Pendidikan Profesi Insiyur di Universitas Lambung Mangkurat lulus tahun 2017. Penulis merupakan dosen di Fakultas Kehutanan ULM dan aktif di bidang Penelitian dan Pengabdian Masyarakat. Penulis merupakan pengajar mata kuliah Kimia Kayu dan Bahan Hayati Biomassa, Hama dan Penyakit Hasil Hutan dan beberapa mata kuliah lainnya di Fakultas Kehutanan ULM.