**KARAKTERISASI PRODUK PADA TAHAP-TAHAP PROSES PEMBUATAN SELULOSA ASETAT DARI LIMBAH SERAT BATANG AREN (*Arenga pinnata sp*) DENGAN LAMA PROSES DELIGNIFIKASI DAN ASETILASI**

***[Product Characterization at Every Stages of Cellulose Acetate Process from Fiber Waste of Sugar Palm Stem (Arenga pinnata sp) with Delignification Time and Assetilation******]***

**Andri Suwanto1), Agus Setyoko2)**

1) Mahasiswa Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Agroindustri, Universitas Mercu Buana Yogyakarta

2) Staff Pengajar Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Agroindustri, Universitas Mercu Buana Yogyakarta

\*Penulis Korespondensi, email : andriche20@gmail.com

# **INTISARI**

Kehadiran polimer alami yang dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan plastik *biodegradable* sangatlah diharapkan. Polimer ini diharapkan mampu menggantikan plastik yang terbuat dari polimer sintetik berbahan baku minyak bumi yang diketahui tidak ramah lingkungan karena sulit terdegradasi oleh mikroorganisme. Selulosa melalui produk turunannya yaitu selulosa asetat dapat digunakan sebagai bahan baku plastik *biodegradable*. Selulosa dapat diperoleh dari limbah lignoselulosa, salah satunya yaitu limbah serat batang aren. Tujuan dari penelitian adalah untuk menghasilkan selulosa asetat yang memiliki nilai derajat substitusi yang dapat digunakan sebagai bahan baku plastik sesuai standart. Pada penelitian ini, pembuatan selulosa asetat dilakukan melalui tahapan proses ekstraksi zat ekstraktif, delignifikasi, pemutihan (*bleaching*) dan proses asetilasi. Rancangan percobaan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Rancangan acak lengkap 1 faktor pada proses delignifikasi dan 1 faktor pada proses asetilasi. Faktor percobaan pertama adalah waktu proses delignifikasi yang terdiri dari 3 waktu yang berbeda yaitu 15, 30, dan 60 menit. Selulosa dengan kemurnian tertinggi dipilih untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan selulosa asetat. Faktor percobaan kedua adalah waktu proses esterifikasi yang terdiri dari 5 waktu yang berbeda yaitu 30, 60, 120, 240 dan 360 menit. Data yang diperoleh dari masing-masing perlakuan akan dianalisis menggunakan metode statistik ANOVA dan apabila diperoleh perbedaan nyata antar perlakuan maka akan dilanjutkan dengan uji beda nyata Duncan’s Multiple Range Test (DMRT). Hasil penelitian menunjukkan bahwa, pada perlakuan lama proses delignifikasi 60 menit dihasilkan pulp yang memiliki kadar lignin 0,24%, hemiselulosa 10,87%, dan kadar selulosa pulp 88,49%. Adanya proses pemutihan (*bleaching*) setelah proses delignifikasi menggunakan larutan H2O2 10%; pH 9; dengan suhu reaksi 70°C selama 5 jam, diperoleh kadar lignin 0,01%, hemiselulosa 9,95%, dan kadar selulosa 90,01%. Selulosa yang diperoleh dilakukan proses asetilasi menggunakan larutan asetat anhidrida dan menggunakan katalis iod dengan lama asetilasi 30 menit menghasilkan selulosa asetat dengan nilai DS 1,60+0,005. Dari hasil ini maka, selulosa asetat yang diperoleh sudah memenuhi syarat sebagai bahan baku plastik *biodegradable* sesuai literatur.

**Kata kunci:** selulosa, delignifikasi, pemutihan, asetilasi, derajat subtitusi

# ***ABSTRACT***

*Natural polymers are expected to be used as raw materials for biodegradable plastics production to replace synthetic plastics, which are known not eco-friendly due to difficult to degrade by microorganisms. Among modified cellulose derivatives, cellulose acetate can be used as raw material for biodegradable plastics. Cellulose can be obtained from lignocellulose material such as fiber waste of sugar palm stem. This research aims to produce cellulose acetate with the degree of substitution value that meets a standard plastic raw material. Cellulose acetate was prepared through several processes such as extraction, delignification, bleaching, and acetylation. The experimental design used in this study was a completely randomized design with one factor in the delignification process and one factor in the acetylation process. The first and second experimental factor was a variation of the reaction time of delignification (15, 30, and 60 min) and esterification (30, 60, 120, 240, and 360 min), respectively. Cellulose with the highest purity was selected to be used as raw material for the synthesis of cellulose acetate. The data obtained from each treatment were analyzed using the ANOVA following with the Duncan's Multiple Range Test to test significant difference value between treatments. The delignification process was carried out under pressurized conditions by using NaOH 10%, at 50 °C for 60 minutes, produced a pulp with 0.24% of lignin, 10.87% of hemicellulose, and 88.49% of cellulose. The bleaching was done by using 10% hydrogen peroxide at pH 9 with a reaction temperature of 70 °C for 5 hours, produced white pulp contained lignin was 0.01%, of hemicellulose of 9.95%, and cellulose content of 90.01%. The cellulose acetate was obtained through acetylation process by using acetic anhydride, and iodine as a catalyst for 30 minutes yielded cellulose acetate with a degree of substitution of 1.60 + 0.005. The cellulose acetate has met the requirements as a biodegradable plastic raw material.*

***Keywords****: cellulose, delignification, bleaching, acetylation, degree of substitution*

**PENDAHULUAN**

Plastik konvensional merupakan produk plastik yang terbuat dari polimer sintetik berbasis minyak bumi. Produk plastik ini dikenal kurang ramah lingkungan karena sulit terdegradasi (Kamsiati dkk, 2017). Kehadiran plastik berbasis bahan alam terbaharukan yang ramah lingkungan sangat diharapkan. Salah satunya adalah plastik yang terbuat dari produk turunan selulosa yaitu selulosa asetat. Selulosa asetat merupakan salah satu produk turunan selulosa yang dapat digunakan sebagai bahan baku plastik yang mudah terurai oleh mikroorganisme (*biodegradable*). Berbagai jenis limbah tanaman lignoselulosa dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku selulosa asetat, salah satunya adalah serat aren.

Serat aren merupakan limbah padat yang dapat diperoleh dari industri pati aren. Serat aren diketahui memiliki potensi sebagai sumber selulosa yang cukup baik dibandingkan dengan beberapa limbah biomass lignoselulosa lainnya. Serat aren memiliki kadar selulosa 60,61% (Purvanita dkk, 2014), jauh lebih tinggi dari kadar selulosa jerami padi 41,90% (Peng dkk, 2019); bagas 44,43% (Maryana dkk, 2014); dan TKKS 36,67% (Isroi dkk,2017).

Beberapa penelitian tentang pemanfaatan selulosa dari berbagai limbah pertanian telah dilakukan. Diantaranya adalah penelitian yang dilakukan oleh Mostafa dkk (2015) tentang pemanfaatan limbah dari serat rami dan serat kapas untuk memproduksi plastik *biodegradable* atau yang lebih dikenal dengan nama bioplastik. Saat ini pengemasan makanan dengan bioplastik sedang menjadi perhatian yang menarik. Permintaan bioplastik meningkat seiring dengan meningkatnya kekhawatiran terhadap masalah lingkungan yang disebabkan oleh plastik konvensional berbahan baku minyak bumi.

Pohon aren merupakan salah satu tanaman yang tergolong dalam kelompok tanaman lignoselulosa dimana, selulosa berikatan kuat dengan lignin dan hemiselulosa. Pada umumnya, isolasi selulosa dilakukan dengan cara menghilangkan lignin terlebih dahulu. Beberapa penelitian tentang metode isolasi selulosa dari limbah pertanian telah banyak dilakukan seperti: Maryana dkk (2014) isolasi selulosa dari ampas tebu melalui perlakuan basa, Rosa dkk (2010) isolasi selulosa dari serat sabut kelapa melalui perlakuan asam, Xie dkk (2016) isolasi selulosa dari bambu melalui kombinasi likuifaksi, alkali dan klorit, serta Chirayil dkk (2014) isolasi selulosa dari serat isora melalui metode ledakan uap. Namun demikian, menurut Saleh dkk (2009) penggunaan larutan basa atau alkali seperti NaOH pada proses *pretreatment*, dapat meningkatkan kandungan selulosa dan efektif untuk menghilangkan lignin.

Selulosa asetat merupakan produk turunan dari selulosa yang diperoleh melalui proses esterifikasi. Dimana, jenis katalis dan lama proses asetilasi menentukan tingkat keberhasilan proses esterifikasi. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Das dkk (2014) telah berhasil menghasilkan selulosa asetat dari sekam padi dengan derajat substitusi 2,91 dan *yield* sebesar 66% pada suhu reaksi 80°C selama 300 menit. Penelitian serupa juga dilakukan oleh Biswas dkk (2007) tentang pengaruh lama proses asetilasi pada suhu ruang selama 1 jam, 3 jam, 5 jam, 7 jam, 12 jam, 20 jam, dan 24 jam menggunakan katalis iod menghasilkan selulosa asetat dengan nilai DS terbaik diperoleh pada lama proses asetilasi 7 jam.

Pada penelitian ini digunakan variasi perlakuan delignifikasi dengan waktu proses 15 menit, 30 menit, dan 60 menit, diharapkan mampu menghasilkan selulosa dengan kemurnian tinggi. Selulosa dengan hasil terbaik dilakukan proses esterififikasi berdasarkan metode Das dkk (2014). Variasi perlakuan esterifikasi dengan waktu reaksi 30 menit, 60 menit, 120 menit, 240 menit, dan 360 menit, diharapkan mampu menghasilkan salah satu produk turunan selulosa yaitu selulosa asetat yang memenuhi syarat sebagai bahan baku plastik *biodegradable*. Adanya penelitian ini diharapkan dapat menjadi acuan tentang pemanfaatan limbah serat aren menjadi bahan baku pembuatan plastik *biodegradable*, serta dapat menjadi pemicu industri plastik *biodegradable* berbahan dasar limbah biomass lignoselulosa.

**METODE PENELITIAN**

**Alat dan Bahan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah serat batang aren (*Arenga pinnata*) yang diperoleh dari Desa Wijilan, Klaten, Jawa Tengah dengan tekstur serat kasar, serat berwarna coklat muda dan umur batang pohon + 16-21 tahun. Sedangkan bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah Akuades (air distilasi), NaOH 10%, Asetat Anhidrida pekat, Iodin (PA), Aseton, larutan Na2S2O3 jenuh, Ethanol (PA), Ethanol 75% serta Hidrogen Peroksida 10%.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Water Bath* (WNB29), Soxhlet, Kompor Listrik, Reaktor Delignifikasi, *Oil Bath,* *Hot Plate Stirrer* (IKA C-MAG HS10), *Cabinet Dryer* (Memmert – UF 110), Neraca Analitik (AND – GR 300), dan alat gelas yang diperoleh dari Laboratorium Kimia BPTBA LIPI Yogyakarta, serta FTIR (FTIR Thermo Nicolet Avatar 360) di laboratorium UII Yogyakarta.

**Cara Penelitian**

Pembuatan selulosa asetat dari limbah serat batang aren terdiri dari 5 tahapan proses, yaitu: perlakuan pendahuluan, penghilangan zat ekstraktif, delignifikasi, pemutihan, dan asetilasi. Sebelum digunakan sebagai bahan baku penelitian, serat aren dicuci terlebih dahulu untuk memisahkan material pengotor berupa batu, tanah dan onggok. Proses pencucian dilakukan dengan cara merendam serat aren dalam bak cuci kemudian dilakukan pembilasan, kegiatan ini dilakukan sebanyak 3 x. Serat aren bersih kemudian dikeringkan dengan metode penjemurn hingga kering.

Serat aren kering kemudian dihilangkan kandungan zat ekstraktifnya melalui 2 tahap ekstraksi (Alvarez dkk, 2018) menggunakan metode ekstraksi soxhlet. Pada ekstraksi tahap pertama menggunakan pelarut aseton, proses ekstraksi dilakukan selama 7-8 jam, proses ini ditujukan untuk menghilangkan senyawa senyawa berupa resin, lilin, sterol, lemak, dan asam -asam lemak pada serat aren. Sampel yang diperoleh kemudian dikeringkan pada oven dengan suhu 50 – 60°C. Pada ekstraksi tahap kedua, ekstraksi dilakukan selama 1 jam pada kondisi air mendidih. Sampel yang diperoleh kemudian dikeringkan pada oven dengan suhu 50 – 60°C untuk mengurangi kadar air bahan hingga kurang dari 15%.

Selanjutnya serat aren yang diperoleh akan dilakukan proses delignifikasi. Delignikasi bertujuan untuk mengisolasi selulosa yang terikat oleh lignin. Proses delignifikasi dilakukan pada reaktor delignifikasi dengan menggunakan larutan NaOH 10% ; lama proses 15 menit, 30 menit dan 60 menit; dan suhu reaksi 150°C.

Setelah proses delignifikasi, pulp yang diperoleh selanjutnya akan dilaksanakan proses *bleaching* dengan H2O2 10% pH 9. Serat aren hasil delignifikasi dilakukan *bleaching* menggunakan larutan H2O2 10% pada pH 9, suhu 70°C selama 5 jam dengan perbandingan padatan dan larutan 1 : 20. Pulp hasil *bleaching* kemudian dikeringkan dalam oven dengan suhu 50°C hingga kering.

Pada tahapan selanjutnya adalah proses sintesis selulosa menjadi selulosa asetat. Estrifikasi selulosa dilakukan menggunakan metode Das dkk, 2014. Sebanyak 0,2 g selulosa serat aren ditambahkan dengan 10 ml asetat anhidrida dan 0,3 gram iodin. Campuran larutan direaksikan menggunakan suhu reaksi 100°C selama 30, 60, 120, 240 dan 360 menit, sambil dihomogenkan menggunakan pengaduk *stirrer.* Setelah proses selesai, sampel didinginkan pada suhu ruang dan kemudian ditambahkan 5 ml larutan sodium thio sulfate sambil dilakukan pengadukan (terjadi perubahan warna larutan dari cokelat tua menjadi tidak berwarna) dan 30 ml etanol kemudian aduk selama 60 menit. Kemudian reaksi dihentikan dengan menambahkan alkohol 75%, bilas dan saring. Padatan yang diperoleh dikeringkan pada oven dengan suhu 50 - 60°C.

**Rancangan Percobaan**

Rancangan percobaan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Rancangan Acak Lengkap (RAL) 1 faktor pada proses delignifikasi dan 1 faktor pada proses asetilasi. Faktor percobaan pertama adalah waktu proses delignifikasi yang terdiri dari 3 waktu yang berbeda yaitu 15, 30, dan 60 menit. Selulosa dengan kemurnian tertinggi dipilih untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan selulosa asetat. Faktor percobaan kedua adalah waktu proses esterifikasi yang terdiri dari 5 waktu yang berbeda yaitu 30, 60, 120, 240 dan 360 menit. Analisa yang dilakukan dalam penelitian ini meliputi analisa kadar air bahan baku, analisa lignin, analisa warna, analisa DS, FTIR, dan rendemen. Data yang diperoleh dari masing-masing perlakuan akan dianalisis menggunakan metode statistik ANOVA dan apabila diperoleh perbedaan nyata antar perlakuan maka akan dilanjutkan dengan uji beda nyata Duncan’s Multiple Range Test (DMRT). Pada masing-masing perlakuan dilakukan ulangan sebanyak tiga kali.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

**Kadar Air Bahan Baku**

Pada penelitian ini serat aren yang akan digunakan sebagai bahan baku penelitian memiliki kadar air sebesar 9,88+0,31%.

**Kadar Zat Ekstraktif**

Hasil pengujian kadar zat ekstraktif disajikan pada tabel 1. Pada tabel 1 menunjukkan bahwa, kelarutan zat ekstraktif serat aren dalam pelarut aseton sebesar 10,27+0,26%. Aseton merupakan pelarut yang memiliki polaritas menengah (semipolar) sehingga dapat melarutkan baik senyawa polar maupun non polar. Diduga penggunaan larutan aseton pada ekstraksi tahap pertama, mampu melarutkan bahan ekstraktif dari serat aren berupa senyawa-senyawa semi polar dan polar sebesar 10,27+0,26%.

Tabel 1. Kelarutan zat ekstraktif

|  |  |
| --- | --- |
| Sampel | Zat ekstraktif (%) |
| Ekstraksi pelarut aseton | 10,27+0,26 |
| Ekstraksi pelarut air | 2,77+0,19% |

Sedangkan pada ekstraksi tahap kedua menggunakan pelarut air, kelarutan zat ekstraktif serat aren yang diperoleh sebesar 2,77+0,19%. Air merupakan pelarut polar, penggunaan pelarut air pada ekstraksi tahap kedua mampu melarutkan sisa senyawa-senyawa polar yang tidak larut pada ekstraksi aseton. Proses ekstraksi aseton dan air ditunjukkan pada Gambar 1 dan 2.



Gambar 1. Proses ekstraksi aseton



Gambar 2. Proses ekstraksi air

Zat ekstraktif yang terkandung dalam limbah lignoselulosa akan berbeda-beda tergantung pada jenis tanamannya. Penggunaan jenis pelarut yang digunakan pada proses ekstraksi zat ekstraktif pada limbah lignoselulosapun akan berpengaruh pada senyawa yang akan terlarut. Pada penelitian yang dilakukan oleh Gusmailina dan Hatoyo (1991) bahwa serat aren yang berasal dari daerah Kabupaten Cianjur Jawa Barat dan Kabupaten Tanah Datar Sumatera Barat diketahui memiliki kadar zat ekstraktif yang berbeda. Kayu aren dari Sumatera Barat diketahui memiliki zat ekstraktif larut dalam air panas sebesar 2,99 – 3,01%, dan yang larut dalam alkohol-benzena 3,98% - 4,50%. Sedangkan kayu aren dari Cianjur Jawa Barat memiliki zat ekstraktif larut dalam air panas sebesar 5,62% - 10,06%, dan yang larut dalam alkohol-benzena 2,70% – 3,86%.

**Isolasi Selulosa**

**Delignifikasi**

Pengaruh lama proses delignifikasi terhadap kadar lignoselulosa pada sampel disajikan pada Tabel 2. Berdasarkan hasil statistik, proses delignifikasi mempengaruhi kadar lignoselulosa pada serat aren. Serat aren tanpa perlakuan diketahui memiliki kadar hemiselulosa sebesar 33,75%. Setelah dilakukan proses delignifikasi selama 15, 30, dan 60 menit, berturut-turut pulp memiliki kadar hemiselulosa sebesar 15,18%, 14,11%, dan 10,87%. Sedangkan pada serat aren, kadar lignin tanpa perlakuan sebesar 13,18%. Setelah dilakukan proses delignifikasi selama 15, 30, dan 60 menit, berturut-turut pulp memiliki kadar lignin sebesar 0,63%, 0,67% dan 0,24%.

Tabel 2. Kadar lignoselulosa dari serat aren bebas ekstrak dan pulp

|  |  |
| --- | --- |
| Sampel | Kadar Lignoselulosa (%) |
| Hemiselulosa | Selulosa | Lignin |
| Tanpa perlakuan | 33,75a | 51,83a | 13,18a |
| Delignifikasi 15 menit | 15,18b | 84,10b | 0,63b |
| Delignifikasi 30 menit | 14,11c | 85,07b | 0,67b |
| Delignifikasi 60 menit | 10,87d | 88,49c | 0,24c |

Dari hasil diatas, diketahui bahwa proses delignifikasi menggunakan larutan alkali pada kondisi panas dan bertekanan mampu mendegradasi lignin dan hemiselulosa sehingga dapat meningkatkan kemurnian selulosa. Pada serat aren tanpa perlakuan diketahui memiliki kadar selulosa sebesar 51,83%. Setelah dilakukan proses delignifikasi selama 15, 30, dan 60 menit, berturut-turut pulp memiliki kadar selulosa sebesar 84,10%, 85,07%, dan 88,49%. Hasil ini sudah sesuai dengan Saleh dkk (2009) yang menyatakan bahwa, proses *pretreatment* menggunakan larutan basa dapat meningkatkan kandungan selulosa dan terbukti efektif menghilangkan lignin. Pulp hasil delignifikasi disajikan dalam gambar 3.



Gambar 3. Pulp hasil delignifikasi dengan perlakuan lama delignifikasi

Lignin dan hemiselulosa merupakan 2 komponen utama peyusun lignoselulosa. Lignin merupakan senyawa yang sangat kompleks yang terdapat diantara sel-sel dan didalam dinding sel. Pada proses delignifikasi menggunakan larutan alkali, ion hidroksida (-OH) pada NaOH akan menyerang lignin dan memutuskan ikatan-ikatan dasar lignin sedangkan ion Na+ akan berikatan dengan lignin membentuk natrium fenolat (Rahmidar dkk,2018). Proses ini mengakibatkan rusaknya komponen lignin dan hemiselulosa oleh NaOH yang ditandai dengan perubahan warna dan struktur bahan yang lebih lunak.

Perlakuan lama proses delignifikasi memberikan pengaruh terhadap kadar lignoselulosa pulp*.* Tabel 2 menunjukkan adanya penurunan kadar hemiselulosa pada sampel dengan perlakuan lama delignifikasi 15, 30 dan 60 menit yaitu berturut-turut 15,18%; 14,11%; dan 10,87%. Terjadinya penurunan kadar hemiselulosa bahan pada masing-masing perlakuan mengindikasikan bahwa, perlakuan delignifikasi dapat menurunkan kadar hemiselulosa. Hemiselulosa memiliki rantai polimer yang pendek dan tak berbentuk. Unit pembentuk hemiselulosa terutama adalan D-xilosa, pentosa, dan heksosa lain. Hemiselulosa mempunyai derajat polimerisasi rendah dan mudah larut dalam alkali tapi sukar larut dalam asam (Winarno, 2002). Perlakuan alkali dan temperaturtinggi menyebabkan dekomposisi hidrolitik pada gugus ikatan glukosidik, dimana dekomposisi hidrolitik ini disebabkan oleh asam (Lismeri dkk, 2016). Pada penelitian ini penggunaan larutan basa pada suhu dan tekanan tinggi, terbukti mampu mendegradasi hemiselulosa.

Lama proses delignfikasi memberikan pengaruh yang bervariasi pada kadar lignin pulp. Menurut hasil statistik yang disajikan pada Tabel 2, perlakuan lama proses delignifikasi 15 dan 30 menit tidak memberikan pengaruh yang berbeda nyata terhadap degradasi lignin dengan kadar lignin berturut-turut yaitu 0,63% dan 0,67%.



Gambar 4. Skema proses perusakan lignin

Namun demikian, hasil berbeda pada kadar lignin yang diperoleh dengan perlakuan lama proses delignifikasi 60 menit. Hasil statistik menunjukkan bahwa, kadar lignin pulpdengan lama proses delignifikasi 60 menit diperoleh kadar lignin 0,24% lebih rendah dibandingkan dengan perlakuan lama delignifikasi 15 dan 30 menit. Sehingga dapat disimpulkan bahwa semakin lama waktu yang diberikan pada proses delignifikasi maka, akan semakin banyak lignin yang terdegradasi. Semakin lama proses delignifikasi akan menyebabkan lignin semakin lama berdifusi dengan larutan alkali sehingga akan menghasilkan semakin banyak fragmen yang terlarut dalam alkali. Selain itu, larutan NaOH dan tekanan yang diberikan berperan dalam memecah polimer lignin menjadi monomer-monomernya yang dapat larut dalam air (Larasati dkk, 2019). Hasil diatas menunjukkan bahwa semakin lama proses delignifikasi, maka akan semakin banyak lignin yang larut dalam larutan alkali.

Besarnya jumlah lignin yang terdegradasi pada masing-masing perlakuan sejalan dengan perubahan kadar selulosa yang terkandung pad pulp. Perlakuan lama proses delignifikasi 60 menit diperoleh kadar selulosa paling tinggi dibandingkan dengan lama proses 15 dan 30 menit. Perlakuan delignifikasi 15 dan 30 menit tidak memberikan peningkatan kadar selulosa secara nyata pada bahan. Hasil ini sebanding dengan kadar lignin pada sampel dengan perlakuan yang sama.

**Pemutihan (*bleaching*)**

Perbedaan nilai derajat keputihan pulp hasil pemutihan telah dipaparkan pada Gambar 5. Nilai derajat keputihan diukur menggunakan alat pengukur warna atau kromameter*.* Dimana L\* menunjukkan ukuran tingkat keputihan pulp; a\* menunjukkan ukuran tingkat kehijauan dan kemerahan pulp; dan b\* merupakan ukuran tingkat kekuningan dan kebiruan pulp (Jayanudin, 2009).

Pada gambar 5 menunjukkan bahwa, proses pemutihan dapat meningkatkan nilai derajat keputihan (L) pada masing-masing sampel perlakuan delignifikasi. Pada sampel delignifikasi 15, 30, dan 60 menit, derajat keputihan sampel meningkat setelah mengalami proses pemutihan yaitu berturut-turut dari 45,3% naik menjadi 66,17%; dari 53,33% naik menjadi 67,73%; dan dari 42,575 naik menjadi 71,6%. Peningkatan derajat keputihan pada masing-masing sampel diikuti dengan menurunnya nilai a\* dan b\*. Hal ini disebabkan ion oksidator dalam proses pemutihan dapat memutus ikatan molekul lignin yang tersisa pada pulp.

Gambar 5. Nilai derajat keputihan pulp setelah proses pemutihan

Hidrogen peroksida merupakan bahan pemutih yang ramah lingkungan karena, dalam reaksinya hidrogen peroksida akan terdekomposisi menjadi air dan oksigen. Larutan hidrogen peroksida dalam kondisi basa akan menghasilkan anion perhidroksil (OOH-). Ion perhidroksil (OOH-) merupakan oksidator kuat yang berperan dalam proses pemutihan pulp karena zat warna atau pigmen alam yang merupakan senyawa organik yang mempunyai ikatan rangkap dapat dioksidasi menjadi senyawa yang lebih sederhana atau direduksi menjadi senyawa yang mempunyai ikatan tunggal, sehingga dihasilkan pulp yang berwarna lebih putih (Coniwanti dkk, 2015).



Gambar 6. Mekanisme peruraian lignin oleh asam peroksida (Jayanudin 2009)

Struktur lignin tersusun dari sekitar 90% unit non-fenolik. Adanya hidrogen peroksida dapat memutus ikatan rantai Cα-Cβ molekul lignin dan mampu membuka cincin lignin dan reaksi lain. Hidrogen peroksida menginisiasi suatu oksidasi senyawa aromatik non-fenolik lignin membentuk radikal kation aril. Hidrogen mengkatalis oksidasi senyawa lignin non-fenolik dengan perubahan veratril aldehida menjadi veratril alkohol.

Peningkatan derajat keputihan pulp menandakan tingkat kemurnian selulosa. Hal ini dikarenakan sisa lignin pada pulp telah terdegradasi selama proses pemutihan. Pada penelitian ini, pulp hasil proses pemutihan kemudian di analisa kadar lignoselulosa pulp. Pengaruh proses pemutihan pulp terhadap kadar lignoselulosa pulp disajikan pada Tabel 3, 4, dan 5.

Dari Tabel 3, 4, dan 5 menunjukkan bahwa, proses pemutihan dapat meningkatkan kadar selulosa pulp. Hasil ini sudah sesuai dengan Riama dkk (2012) yang menyatakan bahwa, dalam proses pulping tidak dapat 100% melarutkan lignin sehingga pada pulp yang dihasilkan masih terdapat sisa lignin dengan warna yang berbeda-beda tergantung pada proses pembuatan pulp dan jenis kayunya. Kadar selulosa pulp hasil delignifikasi 15 menit meningkat 2,22% dari kadar awal 84,10% meningkat menjadi 86,32%; sedangkan pada sampel hasil delignifikasi 30 menit meningkat 2,19% dari kadar awal 85,07% menjadi 87,26%; serta pada sampel hasil delignifikasi 60 menit meningkat 1,52% dari kadar selulosa awal 88,49% menjadi 90,01%.

Tabel 3. Pengaruh proses pemutihan terhadap kadar lignoselulosa pulp delignifikasi 15 menit

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Sampel | Lignin  | Hemiselulosa | Selulosa |
| Pulp sebelum pemutihan | 0,63 | 15,18 | 84,10 |
| Pulp setelah pemutihan | 1,16 | 12,45 | 86,32 |

Tabel 4. Pengaruh proses pemutihan terhadap kadar lignoselulosa pulp delignifikasi 30 menit

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Sampel | Lignin | Hemiselulosa | Selulosa |
| Pulp sebelum pemutihan | 0,67 | 14,11 | 85,07 |
| Pulp setelah pemutihan | 0,95 | 11,78 | 87,26 |

Tabel 5. Pengaruh proses pemutihan terhadap kadar lignoselulosa pulp delignifikasi 60 menit

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Sampel | Lignin | Hemiselulosa | Selulosa |
| Pulp sebelum pemutihan | 0,24 | 10,87 | 88,49 |
| Pulp setelah pemutihan | 0,01 | 9,95 | 90,01 |

Dalam penelitian ini, penggunaan larutan hidrogen peroksida pada proses pemutihan terbukti mampu menghilangkan lignin yang tersisa dalam pulp. Akan tetapi, berdasarkan hasil statistik peningkatan kadar selulosa sampel pada perlakuan pemutihan tidak terlihat signifikan. Pada sampel dengan masing-masing perlakuan delignifikasi 15, 30 dan 60 menit mengalami peningkatan kadar selulosa berturut-turut 2,22%; 2,19%; dan 1,52%. Hal ini dimungkinkan disebabkan kadar lignin yang tersisa dari proses delignifikasi sangat sedikit atau dimungkinan ketidakefektifan hidrogen peroksida dalam mendegradasi lignin disebabkan oleh adanya metal ion (Fe, Mn, dan Cu) dalam pulp yang mempengaruhi keefektifan H2O2 sebagai pemutih. Untuk meningkatkan kemampuan pemutihanhidrogen peroksida, perlu dilakukan perlakuanawal untuk melepaskan ion logamyang ada di dalam pulp (Ahmad dan Hari, 2008).

Berdasarkan hasil analisa lignoselulosa yang disajikan pada Tabel 5 maka, selulosa hasil perlakuan dengan lama proses delignifikasi 60 menit akan digunakan sebagai bahan baku pembuatan selulosa asetat. Pemilihan ini merujuk pada sampel perlakuan delignifikasi 60 menit yang memiliki kemurnian selulosa paling tinggi dibandingkan dengan sampel perlakuan lain. Menurut Bahmid dkk (2013) menyatakan bahwa untuk memperoleh selulosa asetat yang berkualitas, dibutuhkan selulosa dengan kemurnian tinggi.

**Esterifikasi Selulosa**

**Uji FTIR**

Dari hasil analisa FTIR yang ditunjukkan pada Gambar 7, spektra FTIR pada selulosa menunjukkan munculnya gugus hidroksi (O-H) pada bilangan gelombang 3418 cm-1 yang merupakan jenis senyawa alkohol pembentuk kelompok selulosa. Ada juga ikatan C-O pada 1636 cm-1 dan serapan ikatan C-H pada 2902 cm-1. Hasil ini sesuai dengan Biswas dkk(2007); dan Bahmid dkk (2013), daerah peregangan ikatan hidroksil berada pada 3600-3000 cm-1, daerah peregangan C=O berada pada 1800-1650 cm-1, daerah kelompok asetil yang berada pada bilangan gelombang 1300-1200 cm-1, serta kelompok fungsional C-H yang merupakan senyawa-senyawa hidrokarbon pada 2901 cm-1.

Gugus karbonil merupakan gugus yang membentuk selulosa asetat (Bahmid dkk,2013). Gugus ini dihasilkan dari proses asetilasi selulosa menggunakan asetat anhidrida yang berada pada bilangan gelombang 1800-1650 cm-1. Pada sampel selulosa asetat, spektra FTIR pada sampel perlakuan lama sintesis 30, 60, 120, 240 dan 360 menit diperoleh spektra yang menunjukkan pola yang sama dengan spektra FTIR pada sampel selulosa asetat komersial yaitu pada bilangan gelombang 1732 cm-1. Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa, proses asetilasi pada sampel dengan perlakuan lama proses asetilasi 30, 60, 120, 240 dan 360 menit telah terjadi proses perubahan gugus fungsi pada selulosa menjadi selulosa asetat. Hasil spektra FTIR pada Gambar 29, menunjukkan bahwa proses asetilasi telah berhasil dilakukan. Dimana, pembagian spektra FTIR dapat dilihat pada Tabel 6.



Gambar 7. Identifikasi gugus ester menggunakan FTIR

Tabel 6. Pembagian spektra pada FTIR

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Panjang Gelombang (cm-1) | Selulosa | Selulosa Asetat |
| 1050 | C-O-C kerangka utama selulosa | C-O-C kerangka utama selulosa |
| 1240 | - | C-O peregangan pada gugus asetil |
| 1370 | - | C-H vibrasi tekuk C-H dari -CH3 pada gugus asetil |
| 1640 | H-O-H vibrasi tekuk dari yang terserap | H-O-H vibrasi tekuk dari yang terserap |
| 1750 | - | C=O peregangan pada gugus asetil |
| 2900-2950 | C-H regangan pada CH2 | C-H peregangan CH2 atau CH3 |
| 3400-3500 | -OH regangan | -OH peregangan pada selulosa yang tidak di asetilasi |

Sumber : Fei dkk, 2017

**Analisa DS**

Pada penelitian ini, nilai derajat substitusi diuji menggunakan metode titrasi, merujuk pada Fei,dkk (2017). Hasil analisa Derajat Subtitusi (DS) disajikan pada Tabel 7:

Tabel 7. Nilai Derajat Subtitusi Selulosa Asetat

|  |  |
| --- | --- |
| Sampel | Nilai Derajat Subtitusi (DS) |
| Selulosa Asetat lama asetilasi 30 menit | 1,60+0,005 |
| Selulosa Asetat lama asetilasi 60 menit | 1,54+0,011 |
| Selulosa Asetat lama asetilasi 120 menit | 1,82+0,012 |
| Selulosa Asetat lama asetilasi 240 menit | 1,12+0,009 |
| Selulosa Asetat lama asetilasi 360 menit | 2,11+0,071 |

Berdasarkan nilai DS pada selulosa asetat yang ditunjukkan pada Tabel 7, nilai DS selulosa pada sampel perlakuan lama proses asetilasi mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya lama proses reaksi. Hasil ini sudah sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Fei dkk (2017) yang menyatakan bahwa, nilai DS meningkat seiring dengan meningkatnya waktu reaksi. Hal ini dikarenakan semakin lama waktu reaksi maka, akan berpengaruh terhadap waktu difusi, adsorpsi dan kontak antara asetat anhidrida dengan selulosa. Sehingga, akan semakin banyak substitusi gugus hidroksil pada selulosa dengan gugus asetil.

Namun demikian, terjadi penurunan nilai DS pada sampel perlakuan lama proses asetilasi 240 menit. Menurunnya nilai DS pada perlakuan lama asetilasi 240 menit dimungkinkan adanya reaksi *reversible*, adanya kandungan air pada selulosa dan hasil reaksi esterifikasi yang memungkinkan terjadinya reaksi hidrolisis. Dikarenakan gugus -OH pada air lebih mudah bereaksi dengan gugus karbonil baik itu pada pereaksi asetat anhidrida ataupun pada produk hasil selulosa asetat (Bahmid, 2013).

Selulosa asetat yang diperoleh dari penelitian ini akan digunakan sebagai bahan baku plastik *biodegradable*. Namun demikian, selulosa asetat yang dapat digunakan sebagai bahan baku plastik *biodegradable,* harus memiliki kadar DS berkisar 1,2 – 1,8. Dari hasil pengujian DS pada selulosa asetat dengan perlakuan lama asetilasi 30 menit sudah diperoleh selulosa asetat dengan hasil DS yang sesuai literatur untuk dijadikan bahan baku pembuatan plastik *biodegradable*.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Sampel | Nilai Derajat Subtitusi (DS) |  | Derajat Subtitusi (untuk bahan baku plastik)\* |
| Selulosa Asetat lama asetilasi 30 menit | 1,60+0,005 |  | 1,2 – 1,8 |
| Selulosa Asetat lama asetilasi 60 menit | 1,54+0,011 |  |
| Selulosa Asetat lama asetilasi 120 menit | 1,82+0,012 |  |
| Selulosa Asetat lama asetilasi 240 menit | 1,12+0,009 |  |
| Selulosa Asetat lama asetilasi 360 menit | 2,11+0,071 |  |

\*Sumber: Fengel dan Wagener 1995 dalam Bahmid dkk 2013).

**Rendemen**

Dalam penelitian ini, nilai rendemen pada ekstraksi tahap 1; ekstraksi tahap 2; delignifikasi 60 menit; dan pemutihan (*bleaching*) dilakukan berdasarkan perbandingan produk dengan bahan baku. Rendemen dihitung pada sampel dengan perlakuan delignifikasi 60 menit karena menghasilkan kadar selulosa dengan kemurnian lebih tertinggi dibandingkan perlakuan 15 dan 30 menit. Perhitungan rendemen dihitung tiap tahapan proses yang disajikan pada tabel 8.

Tabel 8. Nilai rendemen(%) pada tiap tahapan proses

|  |  |
| --- | --- |
| Tahapan proses | Rendemen (%) |
| Ekstraksi tahap 1 (Aseton) | 89,73+0,26 |
| Ekstraksi tahap 2 (Air) | 97,23+0,19 |
| Delignifikasi 60 menit | 30+0,0 |
| Pemutihan (*bleaching*) | 85,89+0,43 |
| Asetilasi (reaksi kimia) | 91,78% |

Dari tabel 8 dipaparkan bahwa rendemen yang diperoleh pada proses ekstraksi menggunakan pelarut aseton dan air berturut-turut diperoleh rendemen sebesar 89,73+0,26% dan 97,23+0,19%; delignifikasi 60 menit 30+0,0; pemutihan (*bleaching*) 85,89+0,43; serta rendemen asetilasi berdasarkan reaksi kimia sebesar 91,78%. Secara kesuluruhan, proses isolasi selulosa pada serat aren dimulai dari tahapan proses ekstraksi, delignifikasi dan pemutihan diperoleh rendemen sebesar 22,48%. Rendahnya hasil rendemen yang diperoleh diduga berasal dari proses delignifikasi yang selain dapat mendegradasi lignin juga telah terjadi degradasi selulosa. Menurut Ma dkk (2012) hilangnya rendemen pada proses pembuatan pulp bambu dapat dikaitkan dengan larutnya lignin dan karbohidrat.

**KESIMPULAN**

1. Pada penelitian perlakuan isolasi selulosa dan lama proses asetilasi pada serat aren telah mampu dihasilkan selulosa asetat sebagai bahan baku plastik *biodegradable* sesuai standart.
2. Perlakuan lama proses delignifikasi 60 menit menggunakan larutan NaOH 10%; dengan suhu reaksi 150°C; dan pada kondisi bertekanan menghasilkan kadar lignin 0,24%, hemiselulosa 10,87% dan kadar selulosa pulp 88,49%. Adanya proses pemutihan (*bleaching*) setelah proses delignifikasi menggunakan larutan H2O2 10%; pH 9; dengan suhu reaksi 70 °C selama 5 jam, menghasilkan kadar lignin 0,01%, hemiselulosa 9,95% dan kadar selulosa 90,01%.
3. Selulosa yang diperoleh dilakukan proses asetilasi selama 30 menit menghasilkan nilai DS 1,60+0,005.
4. Selulosa asetat dengan lama proses asetilasi 30 menit setelah di uji FTIR terdeteksi adanya gugus ester pada bilangan gelombang 1732 cm-1 dan dihasilkan nilai DS sebesar 1,60+0,005. Dari hasil ini, selulosa asetat yang diperoleh sudah memenuhi syarat sebagai bahan baku plastik sesuai literatur.

**DAFTAR PUSTAKA**

Ahmad, M Fuadi dan Hari Sulistya., 2008. Pemutihan pulp dengan hidrogen peroksida. J. Reaktor. 12: 123-128.

Alaaeddin, M.M., Sapuan, S.M., Zuhri, M.Y.M., Zainudin, E.S., Al-Oqla, F.M., 2019. Physical and Mechanical Properties of Polyvinylidene Fluoride – Short Sugar Palm Fiber Nanocomposites. J. of Cleaner Production 235: 473-482.

Alvarez, A., Cachero, S., Gonzalez-Sanchez, C., Montejo-Bernardo, J., Pizarro, C., Bueno, J.L., 2018. Novel Method for Holocellulose Analysis of Non-Woody Biomass Wastes. 189: 250-256.

Bahmid, N.A., Syamsu, K., Maddu, A., 2013. Production of Cellulose Asetate From Oil Palm Empty Fruit Bunches Cellulose. 17.

Biswas, A., Selling, G., Appell, M., Woods, K.K., Willet, J.L., Buchanan, C.M., 2007. Iodine Catalyzed Esterification of Cellulose Using Reduced Levels of Solvent. J. Carbohydrate Polymers. 68: 555–560.

Chirayil, C.J., Joy, J., Mathew, L., Mozetic, M., Koetz, J., Thomas, S., 2014. Isolation and Characterization of Cellulose Nanofibrils from *Helicteres isora* Plant. J. Industrial crops and products. 59: 27-34.

Coniwanti, P., Anka, M.N.P., Sanders, C., 2015. Pengaruh Konsentrasi, Waktu dan Temperatur Terhadap Kandungan Lignin pada Proses Pemutihan Bubur Kertas Bekas. J. Teknik Kimia. 21.

Das. A.M., Ali. A.A., Hazarika. M.P., 2014. Synthesis and Characterization of Cellulose Acetate from Rice Husk: Eco-Friendly condition. J. Carbohydrate Polymers. 112: 342-349.

Fei, P., Liao, L., Cheng, B., Song, J., 2017. Quantitative Analysis of Cellulose Acetate with a High Degree of Substitution by FTIR and its Application. J. The Royal Society of Chemistry. 9: 6194-6201.

Gusmailina dan Hartoyo., 1991. Analisis Kimia Batang Aren (*Arenga pinnata merr*) yang Berasal dari Cianjur dan Analisis Pendahuluan Kayu Aren yang Berasal dari Sumatera Barat. J. Penelitian hasil Hutan. 9 : 177-182.

Isroi., Cifriadi, A., Panji, T., Wibowo, N.A., Syamsu, K., 2017. Bioplastic Production from Cellulose of Oil Palm Empty Fruit Bunch. International Conference on Biomass : Technology, Application, and sustainable Development.

Jayanudin. 2009. Pemutihan Daun Nanas Menggunakan Hidrogen Peroksida. J. Rekayasa Proses. 3.

Kamsiati, E., Herawati, H., Purwani, E.Y., 2017. Potensi Pengembangan Plastik *Biodegradable* Berbasis Pati Sagu dan Ubi Kayu di Indonesia. J. Litbang Pertanian. 36: 67-76.

Larasati, I.A., Argo, B.D., Haw, L.C., 2019. Proses Delignifikasi Kandungan Lignoselulosa Serbuk Bambu Betung Dengan Variasi NaOH dan Tekanan. J. Keteknikan Pertanian Tropis dan Biosistem. 7: 235-244.

Lismeri, L., Zari, P.M., Novarani, T., Darni, Y., 2016. Sintesis Selulosa Asetat dari Limbah Batang Ubi Kayu. J. Rekayasa Kimia dan Lingkungan. 11: 82-91.

Ma, X., Huang, L., Cao, S., Chen, Y., Luo, X., Chen, L., 2012. Preparation of Dissolving Pulp from Bamboo for Textile Applications. Part 2. Optimization of Pulping Conditions of Hydrolyzed Bamboo and Its Kinetics. J. BioResources. 7(2): 1866-1875.

Maryana, R., Ma’rifatun, D., Wheni, A.I., Satriyo, K.W., Rizal, W.A., 2014. Alkaline Pretreatment on Sugarcane Bagasse for Bioethanol Production. J. Energy Procedia. 47: 250-254.

Mostafa, N.A., Farag, A.A., Abo-dief, H.M., Tayeb, A.M., 2015. Production of Biodegradable Plastic from Agricultural Wastes. Arabian Journal of Chemistry. 11: 546 – 553.

Peng, J., El-Fatah Abomohra, A., Elsayed, M., Zhang, X., Fan, Q., Ai, P., 2019. Compositional Changes of Rice Straw Fibers After Pretreatment with Diluted Acetic Acid: Towards enhanced biomethane production. J*.* Of Cleaner Production*.* 230: 775 – 782.

Purnavita, S., Sriyana, H.Y., Hartini, S., 2014. Rekayasa Proses Produksi Asam Laktat dari Limbah Ampas Pati Aren Sebagai Bahan Baku Poli Asam Laktat. Momentum. 10:1.

Rahmidar, R., Wahidiniawati, S., Sudiarti, T., 2018. Pembuatan dan Karakterisasi Metil Selulosa dari Bonggol dan Kulit Nanas (*Ananas comosus*)’ J. Pendidikan dan Ilmu Kimia. 2: 88-96.

Riama, G., Veranika, A., Prasetyowati., 2012. Pengaruh H2O2, Konsentrasi NaOH dan Waktu Terhadap Derajat Putih Pulp dari Mahkota Nanas. J. Teknik Kimia. 18.

Rosa, M.F., Medeiros, E.S., Malmonge, J.A., Gregorski, K.S., Wood, D.F., Mattoso, L.H.C., Glenn, G., Orts, W.J., Imam, S.H., 2010. Cellulose Nanowhiskers from Coconut Fusk fibers: Effect of Preparation Conditions on Their Thermal and Morphological Behavior. J. Carbohydrate Polymers*.* 81: 83-92.

Saleh, A., Pakpahan, M.M.D., Angelina, N., 2009. Pengaruh Konsentrasi Pelarut, Temperatur dan Waktu Pemasakan pada Pembuatan Pulp dari Sabut Kelapa Muda. J. Teknik Kimia. No.3. Vol 16.

Winarno, F.G., 2002. Kimia Pangan dan Gizi. Penerbit: Gramedia Pustaka Utama. Jakarta.

Xie, J., Hse, C.Y., Hoop, C. F. D., Hu, T., Qi, J., Shupe. T. F., 2016. Isolation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Bamboo Using Microwave Liquefaction Combined with Chemical Treatment and Ultrasonication. J. Carbohydrate Polymers. 151: 725-734.