



Sintesis Selulosa Asetat dari Limbah Batang Ubi Kayu

Cellulose Acetate Synthesis from Cassava Stem

Lia Lismeri*^{1,2}, Poppy Meutia Zari¹, Tika Novarani¹, Yuli Darni^{1,2}

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Lampung

²Pusat studi dan penelitian biomassa tropika, Universitas Lampung
Jalan Prof. Dr. Sumantri Brojonegoro No.1, Bandar Lampung 35145

*E-mail: lismeri@yahoo.co.id

Abstrak

Salah satu hasil pertanian terbesar di Indonesia adalah tanaman ubi kayu. Selama ini batang ubi kayu tersedia dalam jumlah yang cukup besar namun belum dimanfaatkan secara optimal. Batang ubi kayu memiliki kandungan lignoselulosa yaitu selulosa 39,29%, hemiselulosa 24,34%, dan lignin 13,42%. Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan limbah batang ubi kayu yang akan dijadikan sebagai bahan baku pembuatan selulosa asetat. Proses pembuatan selulosa asetat dilakukan dalam 2 tahap yaitu tahap isolasi selulosa (proses *pretreatment*, delignifikasi, dan *bleaching*) dan tahap sintesis selulosa asetat. Pelarut yang digunakan pada proses *pretreatment* yaitu asam fosfat, asam asetat, dan asam klorida. Hasil penelitian menunjukkan bahwa larutan asam fosfat 3% menghasilkan densitas terkecil yaitu 0,833 g/mL yang menunjukkan bahwa telah terjadinya *swelling*. Pada proses delignifikasi digunakan variasi waktu dan rasio bahan terhadap pelarut. Kadar selulosa terbesar yang diperoleh yaitu 56,92% dengan waktu pemasakan 2 jam dan rasio sampel terhadap pelarut 1:12 (v/v). Identifikasi gugus fungsi FTIR terhadap selulosa asetat menunjukkan adanya serapan gugus karbonil (C=O) dan gugus ester (C-O), masing-masing terlihat pada bilangan gelombang 1738,47 cm⁻¹ dan 1224,39 cm⁻¹. Kadar asetil selulosa asetat yang dihasilkan sebesar 41,01% dan termasuk jenis selulosa diasetat yang dapat dimanfaatkan lebih lanjut dalam pembuatan membran, film topografi, dan benang.

Kata kunci: batang ubi kayu, kadar asetil, lignoselulosa, selulosa, selulosa asetat

Abstract

One of the biggest agricultural products in Indonesia is cassava. During this time cassava stems are available in large enough quantities, but they not have been used optimally. The cassava stems has lignocellulose content i.e. 39.29% cellulose, 24.34 % of hemicellulosa, and 13.42 % of lignin. This study aims to utilize the cassava stems that will be used as raw material for cellulose acetate synthesis. The process of making cellulose acetate is done in two steps, namely the isolation of cellulose (the process of pretreatment, delignification, and bleaching) and the synthesis of cellulose acetate. The solvent used in the process of pretreatment is phosphoric acid, acetic acid, and hydrochloric acid. The results of this research shows that a solution of phosphoric acid 3% produces the smallest density namely 0.833 g/mL which shows the occurrence of swelling. In the process of delignification uses a variations of time and the ratio of cassava stems to solvent. The biggest contain of cellulose obtained is 56.92% with delignification time for two hours and the ratio cassava stems to solvent 1:12 (v/v). Identification of FTIR functional groups to cellulose acetate shows the absorption of carbonyl group (C=O) and ester group (C-O), seen at wave number 1738.47 cm⁻¹ and 1224,39 cm⁻¹ respectively. The acetyl content of cellulose acetate produced is 41.01% and includes the type of cellulose diacetate which can be further utilized in manufacture of membrane, film topography, and thread.

Keywords: acetyl content, cassava stem, cellulose, cellulose acetate, lignocellulose

1. Pendahuluan

Indonesia merupakan negara agraris dimana sebagian besar penduduknya bekerja di bidang pertanian. Salah satu hasil pertanian terbesar adalah tanaman ubi kayu (singkong). Berdasarkan data Badan Pusat Statistik (BPS) tahun 2014, Provinsi Lampung merupakan produsen singkong

terbesar di Indonesia dengan jumlah produksi sebanyak 9.725.345 ton. Jika banyaknya ubi kayu yang dihasilkan maka akan banyak juga limbah yang dihasilkan, salah satunya yaitu batang ubi kayu.

Pemanfaatan dari limbah batang ubi kayu ini juga belum optimal karena hanya 10% tinggi batang yang dapat dimanfaatkan untuk

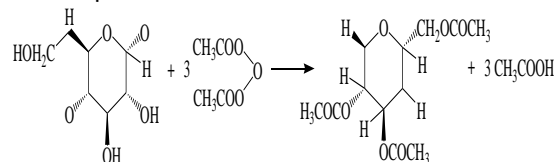
ditanam kembali dan 90% sisanya merupakan limbah. Padahal batang ubi kayu memiliki kandungan lignoselulosa yang cukup besar, yaitu terdiri dari 56,82% α -selulosa, 21,72% lignin, 21,45% *Acid Detergent Fiber* (ADF), dan 0,05 – 0,5 cm panjang serat. Selulosa yang terkandung dapat dikembangkan lebih lanjut sebagai bahan baku industri kertas, bahan peledak, membran, plastik, dan lain-lain (Sumada dkk., 2011).

Hemiselulosa termasuk dalam kelompok polisakarida heterogen yang dibentuk melalui jalan biosintetis yang berbeda dari selulosa. Hemiselulosa relatif lebih mudah dihidrolisis oleh asam menjadi komponen-komponen monomer hemiselulosa. Hemiselulosa mempunyai rantai polimer yang pendek dan tak berbentuk, oleh karena itu sebagian besar dapat larut dalam air. Rantai utama dari hemiselulosa dapat berupa homopolimer (umumnya terdiri dari satu jenis gula yang berulang) atau juga berupa heteropolimer (campurannya beberapa jenis gula) (Octavia, 2008).

Lignin merupakan senyawa yang sangat kompleks yang terdapat diantara sel-sel dan di dalam dinding sel. Fungsi lignin yang terletak diantara sel-sel adalah sebagai perekat untuk mengikat/merekatkan antar sel, sedangkan dalam dinding sel lignin berfungsi untuk menyangga sel. Lignin ini merupakan polimer tiga dimensi yang terdiri dari unit fenil propana melalui ikatan eter (C-O-C) dan ikatan karbon (C-C). Bila lignin berdifusi dengan larutan alkali maka akan terjadi pelepasan gugus metoksil yang membuat lignin larut dalam alkali (Ma dkk., 2016).

Selulosa adalah polimer glukosa yang berbentuk rantai linier dan dihubungkan oleh ikatan β -1,4 glikosidik. Struktur yang linier menyebabkan selulosa bersifat kristalin dan tidak mudah larut. Selulosa tidak mudah didegradasi secara kimia maupun mekanis. Di alam, selulosa berasosiasi dengan polisakarida lain seperti hemiselulosa atau lignin membentuk kerangka utama dinding sel tumbuhan (Olievera dkk, 2016). Selulosa asetat merupakan hasil reaksi dari selulosa dan asetat anhidrat yang merupakan produk senyawa dari gugus hidroksil dan asam berupa ester. Selulosa asetat dihasilkan dari tahap sintesis selulosa asetat menggunakan asam asetat glasial, asam sulfat, dan asam asetat anhidrat. Asam asetat glasial berfungsi sebagai *pretreatment agent* yang bertujuan untuk menggembungkan serat-serat selulosa agar lebih terbuka sehingga

dapat mempercepat reaksi asetilasi dengan asetat anhidrat dan menaikkan reaktivitas selulosa maupun untuk menurunkan derajat polimerisasi hingga tingkat yang sesuai untuk diasetilasi. Asam sulfat berfungsi sebagai katalis dan asam asetat anhidrat berfungsi sebagai donor asetil (Widyaningsih dan Radiman, 2007). Reaksi selulosa menjadi selulosa asetat secara umum dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi umum pembentukan selulosa asetat (Gaol dkk., 2013)

Berdasarkan derajat substitusinya selulosa asetat dapat dibagi menjadi tiga (Gaol dkk., 2013) yaitu:

1. Selulosa monoasetat dengan derajat substitusi (DS) 0 – 2 dengan kandungan asetil < 36,5%. Selulosa monoasetat dapat digunakan pada pembuatan plastik, cat, dan laker.
2. Selulosa diasetat dengan derajat substitusi (DS) 2,0 – 2,8 dengan kandungan asetil 36,5 – 42,2%. Selulosa diasetat digunakan pada pembuatan membran, film topografi, dan benang.
3. Selulosa triasetat dengan derajat substitusi (DS) 2,8 – 3,9 dengan kandungan asetil 43,5 – 44,8%. Selulosa diasetat digunakan pada pembuatan kain dan pembungkus benang.

Telah dilakukan penelitian isolasi α -selulosa dari limbah batang ubi kayu oleh Sumada dkk. (2011). Proses delignifikasi dilakukan dengan menggunakan variasi pelarut NaOH, Na_2SO_3 , dan Na_2SO_4 dengan konsentrasi 5%, 10%, 15%, 20%, dan 25% dengan perbandingan berat serat dan volume larutan 1:8, diproses selama 2 jam pada suhu 105°C. Hasil penelitian ini didapatkan kandungan α -selulosa terbaik 88,90% dari proses delignifikasi dengan jenis pelarut Na_2SO_3 pada konsentrasi 20% (pH = 11).

Nurhayati dan Kusumawati (2014) memanfaatkan selulosa dari limbah pengolahan agar sebagai bahan baku pembuatan selulosa asetat. Proses asetilasi dilakukan dengan rasio selulosa:asam asetat anhidrida 1:10; 1:20; dan 1:30 (b/v). Penelitian ini menghasilkan kadar asetil sebesar 45,07% pada perlakuan rasio selulosa:anhidrida asetat 1:10. Jenis selulosa asetat yang dihasilkan merupakan

selulosa asetat triasetat, karena memiliki kadar asetil lebih dari 42%.

Pada penelitian ini akan dilakukan pemanfaatan limbah batang ubi kayu sebagai bahan baku pembuatan selulosa asetat dalam upaya pengurangan limbah pertanian. Pada proses *pretreatment* digunakan variasi pelarut dan konsentrasi pelarut. Sedangkan pada proses delignifikasi digunakan variasi waktu dan variasi rasio bahan terhadap pelarut. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan kondisi operasi terbaik pada proses *pretreatment* dan delignifikasi sehingga menghasilkan selulosa yang bisa digunakan sebagai bahan baku pembuatan selulosa asetat dengan kadar asetil 37 - 42%.

2. Metodologi

2.1. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah alat penggilingan (*hammer mill* dan *disk mill*), ayakan 1,18 mm dan 2,36 mm, toples penyimpanan, *zipbag lock*, neraca digital, batang pengaduk, labu leher 1, *heating mantle*, refluks, kertas pH meter, oven, *hot plate stirrer*, corong, kertas saring, gelas ukur, enlemeyer, pipet tetes, *magnetic stirrer*, dan termometer. Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah serat batang ubi kayu, asam asetat (CH_3COOH) 98%, asam klorida (HCl) 37%, asam fosfat (H_3PO_4) 98%, aquades, natrium sulfat (Na_2SO_3), asam asetat anhidrida 99%, asam asetat glasial 100%, dan asam sulfat (H_2SO_4) 96%.

2.2. Pengeringan dan Preparasi Serat

Batang ubi kayu yang digunakan pada penelitian ini berasal dari kebun percobaan di daerah Natar, Lampung Selatan. Batang ubi kayu awalnya dipotong, dikupas kulitnya, dikeringkan dan disimpan pada suhu ruang. Batang ubi kayu dikeringkan selama kurang lebih 5 hari di bawah sinar matahari. Batang ubi kayu yang telah kering kemudian digiling (dikecilkan ukurannya) lalu disaring dengan menggunakan ayakan 1,18 mm dan 2,36 mm. Serat batang ubi kayu yang telah diayak dikeringkan kembali pada suhu 80 °C sampai beratnya konstan.

2.3. Isolasi Selulosa

Proses isolasi selulosa terdiri dari tahapan *pretreatment* material, proses delignifikasi, dan proses *bleaching*.

Pretreatment

Sebanyak 80 g serat limbah batang ubi kayu direfluks dengan menggunakan pelarut asam dan aquades, dengan rasio bahan terhadap cairan pemasak yaitu 1 : 6 selama 1 jam pada suhu 90°C. Variabel asam dan konsentrasi yang digunakan adalah asam fosfat 0%, 1%, 3%, 5%, asam asetat 0%, 1%, 3%, 5% dan asam klorida 0%, 1%, 3%, 5%. Kemudian larutan dipisahkan dari cairan pemasak, disaring, dicuci dengan aquades sampai pH netral, dan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 80°C. Lalu dilakukan uji densitas, analisis kadar selulosa, hemiselulosa, lignin, uji FTIR, dan SEM.

Delignifikasi

Tahap selanjutnya pada delignifikasi menggunakan Na_2SO_3 20%, dengan rasio sampel dan volume Na_2SO_3 1:8, 1:10, dan 1:12 v/v dan variabel waktu selama 2, 2½, dan 3 jam pada suhu 100°C. Kemudian selulosa yang didapatkan dipisahkan dari pelarut asam dan dicuci dengan aquadest hingga bersih. Setelah pencucian, selulosa basah selanjutnya dikeringkan pada suhu 100°C. Kemudian dianalisis kadar selulosa, hemiselulosa, lignin, dan uji FTIR.

Bleaching

Residu yang dihasilkan dari proses delignifikasi selanjutnya ditambahkan larutan Hidrogen Peroksida (H_2O_2) dan dibiarkan pada suhu kamar selama 3 jam sambil sesekali diaduk. Perbandingan residu dan larutan H_2O_2 dengan konsentrasi 6% yang ditambahkan adalah 1:10 (b/v). Selanjutnya dilakukan penyaringan dan residu yang diperoleh dicuci sampai netral dan dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C.

2.4. Sintesis Selulosa Asetat

Sebanyak 10 g selulosa ditambahkan 250 ml asam asetat glasial dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan skala 3 selama 30 menit pada suhu 50°C. Selanjutnya, larutan ditambahkan 1,6 ml H_2SO_4 dan 97 ml asam asetat glasial lalu diaduk dengan kecepatan skala 3 selama 25 menit. Asam asetat anhidrida ditambahkan pada campuran dengan perbandingan selulosa terhadap asetat anhidrida sebesar 1:10 (b/v), dibantu pengadukan dengan kecepatan skala 3 selama 30 menit pada suhu 50°C. Campuran didiamkan selama 14 jam pada suhu ruang, dilanjutkan dengan penyaringan. Ke dalam filtrat hasil penya-

ringan, ditambahkan air setetes demi setetes sampai terbentuk endapan. Endapan yang diperoleh dipisahkan dari larutan, kemudian dicuci hingga netral lalu dikeringkan pada suhu ruang hingga kering. Selulosa asetat yang didapat kemudian dilakukan uji FTIR dan analisis kadar asetil untuk mengetahui jenis selulosa asetat yang dihasilkan (Nurhayati dan Kusumawati, 2014).

2.5. Analisis Kadar Lignoselulosa

Analisis kadar lignoselulosa dilakukan dengan metode Chesson-Datta (Dzikro dkk., 2013). Satu gram sampel kering (a) direfluks selama 2 jam dengan 150 ml H₂O pada suhu 100°C. Hasilnya disaring dan dicuci. Residu kemudian dikeringkan dengan oven sampai konstan kemudian ditimbang (b). Residu sampel yang telah dikeringkan direfluks selama 2 jam dengan 150 ml 0,5 M H₂SO₄ pada suhu 100°C. Hasilnya disaring sampai netral dan dikeringkan (c). Residu sampel yang telah dikeringkan diperlakukan 10 ml 72% H₂SO₄ pada suhu kamar selama 4 jam, kemudian diencerkan menjadi 0,5 M H₂SO₄ dan direfluks pada suhu 100°C selama 2 jam. Residu disaring sampai netral dan dikeringkan (d). Residu sampel yang telah dikeringkan kemudian diabukan dengan *furnace* pada suhu 575 ± 25°C hingga beratnya konstan. Abu yang didapat kemudian ditimbang (e). Perhitungan dilakukan menggunakan rumus:

$$\text{Hemiselulosa (\%)} = \frac{b-c}{a} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Selulosa (\%)} = \frac{c-d}{a} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Lignin (\%)} = \frac{d-e}{a} \times 100\% \quad (3)$$

2.6. Analisis Kadar Asetil

Analisis kadar asetil menggunakan ASTM D871 (Dzikro dkk., 2013). Sampel kering sebanyak 1 gram dimasukkan ke dalam enlemeyer kemudian ditambahkan 40 ml etanol 75% (v/v) dan dipanaskan pada penangas air selama 30 menit pada suhu 60°C. NaOH 0,5 N sebanyak 40 ml ditambahkan ke dalam sampel dan dipanaskan selama 30 menit pada suhu yang sama. Sampel didiamkan selama 72 jam dan kelebihan NaOH dititrasi dengan HCl 0,5 N menggunakan indikator fenolftalein sampai warna merah muda hilang. Sampel didiam-

kan selama 24 jam untuk memberi kesempatan bagi NaOH berdifusi. Selanjutnya sampel dititrasi dengan NaOH 0,5 N sampai terbentuk warna merah muda. Pengukuran blanko dilakukan sama dengan contoh. Kadar asetil (KA) dihitung dengan rumus:

$$\text{KA (\%)} = [(D-C)Na + (A-B)Nb] \left(\frac{F}{W} \right) \quad (4)$$

Keterangan:

- A = Volume NaOH untuk titrasi sampel
- B = Volume NaOH untuk titrasi blanko
- C = Volume HCl untuk titrasi sampel
- D = Volume HCl untuk titrasi blanko
- Na = Normalitas HCl
- Nb = Normalitas NaOH
- F = 4,305 untuk kadar asetil dan 6,005 untuk kadar asam asetat
- W = Bobot Sampel

3. Hasil dan Pembahasan

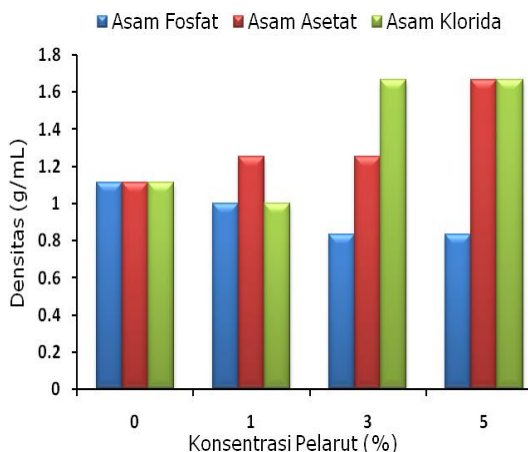
Bahan baku batang ubi kayu yang digunakan pada penelitian ini memiliki komposisi fisik yang terdiri dari kayu 83,83%, kulit 13,04%, dan gabus 3,13%. Komposisi kimia yang terkandung didalam serat batang ubi kayu yaitu selulosa 39,29%, hemiselulosa 24,34%, dan lignin 13,42%.

3.1. Pengaruh Jenis dan Konsentrasi Pelarut terhadap Densitas Bahan

Penggunaan variasi pelarut asam dan konsentrasi pelarut pada proses *pretreatment* bertujuan untuk menentukan nilai densitas terbaik pada sampel. Uji densitas dilakukan dengan membagi nilai massa lignoselulosa terhadap nilai volume yang didapat setelah *pretreatment*. Grafik pengaruh variasi dan konsentrasi pelarut terhadap densitas serat batang ubi kayu ditunjukkan pada Gambar 2.

Dari Gambar 2 dapat dilihat pengaruh variasi jenis asam dan variasi konsentrasi terhadap perubahan densitas bahan lignoselulosa setelah dilakukan *pretreatment*. Densitas yang terbaik pada penelitian ini adalah densitas dengan nilai terkecil. Peristiwa *swelling* oleh pelarut dapat mengakibatkan struktur selulosa merenggang dari hemiselulosa dan lignin yang masih rapat, merusak struktur kristal dari selulosa serta meningkatkan volume bahan (Yuanisa dkk., 2015). Sehingga dengan *pretreatment*, volume pori dari serat batang ubi kayu akan menjadi lebih besar dari volume awal sebelum *pretreatment*. Seiring bertambahnya volume maka nilai densitas suatu bahan akan semakin kecil. Pada penelitian ini jenis pelarut dan konsentrasi pelarut yang terbaik pada proses *pretreatment* adalah asam

fosfat dengan konsentrasi 3% yang menghasilkan densitas 0,833 g/ml.



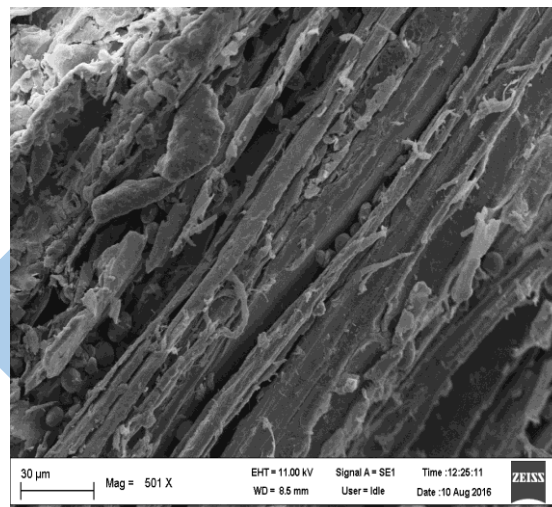
Gambar 2. Pengaruh variasi dan konsentrasi pelarut terhadap densitas serat batang ubi kayu

Proses *pretreatment* bertujuan untuk melemahkan gaya intramolekul dan intermolekul pada rantai lignoselulosa. Gaya intramolekul dan intermolekul tersebut berupa ikatan hidrogen yang cukup kuat. Pelemahan ikatan tersebut oleh pelarut asam didasarkan oleh adanya sifat protik hidrofilik dari pelarut yang digunakan. Dalam penelitian ini asam fosfat merupakan asam anorganik yang bersifat poliprotik, dimana memiliki kemampuan untuk menghasilkan jumlah ion H^+ paling banyak jika dibandingkan dengan pelarut lain yang digunakan yaitu asam asetat dan asam klorida. Ion H^+ bertindak sebagai proton yang akan menyerang ikatan kimia pada struktur lignoselulosa sehingga dapat melemahkan ikatan hidrogen.

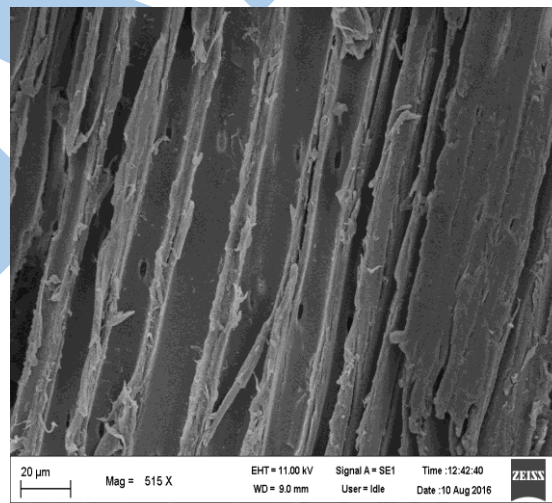
3.2. Struktur Morfologi

Struktur morfologi bahan dianalisis dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Analisis SEM dilakukan untuk mengetahui pengaruh *pretreatment* dengan pelarut asam terhadap struktur permukaan material. Pada Gambar 3 terlihat bahwa struktur morfologi lignoselulosa dari serat batang ubi kayu sebelum *pretreatment* masih rapat dan padat. Hal ini disebabkan karena struktur lignin, hemiselulosa, dan selulosa yang masih terikat. Sedangkan pada Gambar 4 sesudah adanya *pretreatment*, struktur permukaan serat batang ubi kayu terlihat renggang atau terbuka karena dinding lignin yang menutupi mulai rusak dan hemiselulosa yang mengikat selulosa terpisah karena ikatan β -1,4 glikosida pada

serat selulosa sudah dipecah dengan cara *pretreatment* menggunakan pelarut asam fosfat 3%. Hasil ini menunjukkan bahwa *pretreatment* dengan asam lemah sangat mendorong perubahan morfologi dinding sel tanaman dan mengurangi lignin secara signifikan.



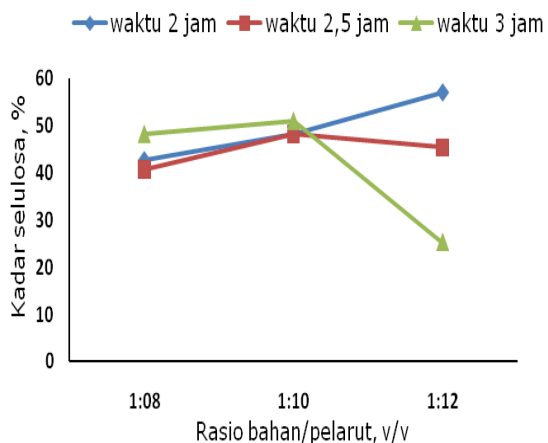
Gambar 3. Morfologi serat batang ubi kayu sebelum *pretreatment*



Gambar 4. Morfologi serat batang ubi kayu sesudah *pretreatment* dengan asam fosfat 3%

3.3. Pengaruh Rasio Bahan dengan Pelarut dan Variasi Waktu terhadap Kadar Selulosa

Pada proses delignifikasi, waktu pemasakan dan rasio bahan terhadap pelarut berpengaruh terhadap proses degradasi lignin yang terjadi untuk mendapatkan selulosa dari lignoselulosa serat batang ubi kayu. Pengaruh tersebut dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Hubungan antara rasio bahan/pelarut terhadap kadar selulosa pada variasi waktu pemasakan

Pada Gambar 5 terlihat bahwa masing-masing rasio memiliki perubahan kadar selulosa yang berbeda-beda terhadap waktu. Pada rasio bahan/pelarut 1:12 terjadi penurunan yang tajam untuk waktu pemasakan 3 jam, dimana kadar selulosa yang dihasilkan sekitar 25%. Semestinya dengan bertambahnya waktu pemasakan proses delignifikasi akan membuka jaringan lingo-selulosa sehingga akan didapatkan konsentrasi selulosa yang lebih tinggi. Penurunan kadar selulosa ini disebabkan karena semakin lama waktu pemasakan bukan hanya lignin yang terdegradasi tetapi juga selulosa dan hemiselulosa.

Pada rasio 1:10 terlihat bahwa semakin lama waktu pemasakan, kadar selulosa semakin meningkat. Namun, kadar selulosa yang diperoleh masih belum optimum yaitu sekitar 45 - 50%. Jumlah tersebut masih lebih kecil dari kadar selulosa pada rasio 1:12 dengan waktu pemasakan 2 jam. Hal ini disebabkan masih adanya kandungan lignin yang belum terdegradasi karena rasio yang lebih kecil sehingga tidak mengakibatkan hilangnya selulosa. Sedangkan pada rasio 1:8 grafik memperlihatkan bahwa terjadi penurunan kadar selulosa pada waktu pemasakan 2½ jam dan kemudian meningkat pada waktu 3 jam. Hal ini terjadi karena pada waktu pemasakan 2½ jam terjadi peningkatan temperatur pemasakan sehingga reaktivitas pelarut meningkat terhadap degradasi lignin, selulosa, dan hemiselulosa.

Dari Gambar 5 dapat diketahui bahwa kondisi optimum delignifikasi selulosa terbaik yang diperoleh adalah pada rasio sampel terhadap Na_2SO_3 20% 1:12 dengan waktu pemasakan 2 jam pada suhu 100°C

dengan kadar selulosa 56,92%. Pada proses delignifikasi semakin banyak Na_2SO_3 20% yang diberikan maka akan semakin mudah lignin terdegradasi karena lignin mempunyai titik pelunakan dan titik leleh yang rendah. Waktu pemasakan yang semakin lama, bukan hanya akan mempengaruhi jumlah kadar lignin tetapi juga mempengaruhi kadar selulosa dan hemiselulosa.

3.4. Hasil Analisis Kadar Lignoselulosa pada Tahap Isolasi Selulosa

Dari hasil tahapan isolasi selulosa didapatkan perubahan kandungan lignoselulosa dari bahan baku awal sebelum *pretreatment*, sesudah *pretreatment*, dan setelah delignifikasi seperti yang ada pada Tabel 1.

Tabel 1. Perubahan kandungan lignoselulosa pada tahap isolasi selulosa

	Selulosa (%)	Hemiselulosa (%)	Lignin (%)
Bahan Baku Awal	39,29	24,34	13,42
Setelah <i>Pretreatment</i>	60,95	19,77	11,26
Setelah Delignifikasi	56,92	18,59	15,61

Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa kandungan selulosa setelah *pretreatment* meningkat menjadi 60,95% dari kandungan selulosa bahan baku yang semula 39,29%, hal ini disebabkan karena sebagian lignin dan hemiselulosa terlarut saat proses *pretreatment* sehingga kandungan selulosa meningkat.

Setelah proses delignifikasi, kandungan selulosa dan hemiselulosa mengalami penurunan sedangkan kandungan lignin mengalami peningkatan. Padahal proses delignifikasi bertujuan untuk meningkatkan kandungan selulosa dan menurunkan kandungan hemiselulosa dan lignin yang terdapat pada batang ubi kayu. Menurut Widodo dkk (2013) terjadinya penurunan kandungan selulosa ini disebabkan karena adanya sebagian selulosa yang terdegradasi saat proses delignifikasi berlangsung. Adanya penurunan kandungan selulosa ini menyebabkan peningkatan kandungan lignin yang semula berada dalam satu ikatan lignoselulosa. Lignin juga dapat mengalami perubahan struktur pada suhu tinggi sehingga dimungkinkan lignin pada penelitian ini belum terdegradasi karena temperatur pada proses delignifikasi masih cukup rendah. Berdasarkan hasil penelitian Sukaton (2004), pada proses delignifikasi

digunakan suhu pemanasan 175°C menghasilkan kadar lignin cukup rendah yaitu 2,23%.

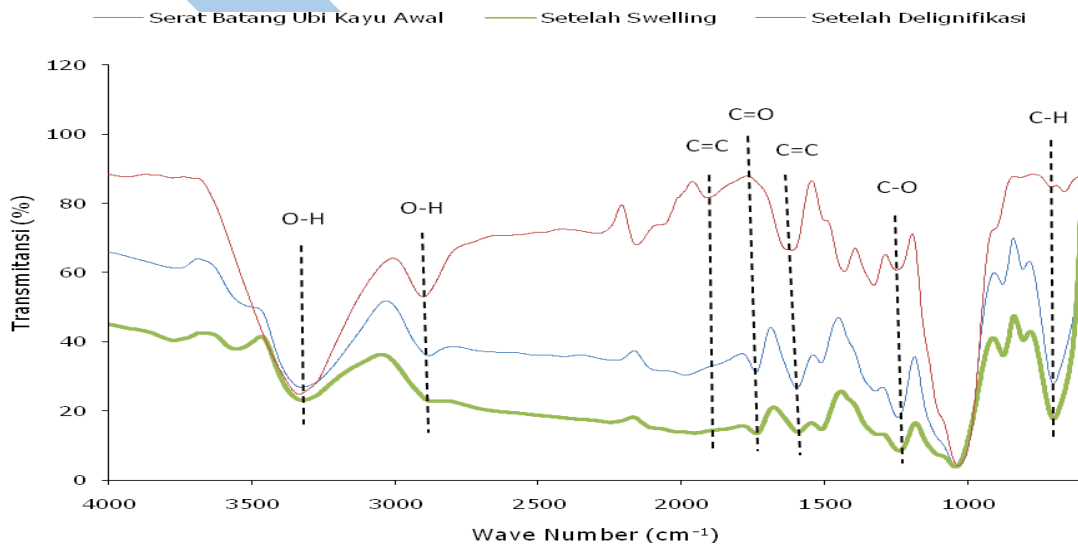
Penurunan kandungan selulosa dan hemiselulosa disebabkan oleh degradasi melalui alkali atau yang disebut "peeling off". Alkali dan temperatur tinggi menyebabkan dekomposisi hidrolitik pada ikatan glukosidik, dimana dekomposisi hidrolitik ini disebabkan oleh asam. Pada selulosa terdapat ikatan glukosidik yang dapat terputus oleh suatu reaksi rantai yang melibatkan radikal-radikal bebas. Akibatnya pada pemasakan dengan temperatur tinggi menggunakan alkali, ikatan glukosidik pada hemiselulosa juga dapat terputus (Muladi, 2013). Peningkatan kandungan lignin yang terjadi juga disebabkan oleh semakin lama waktu pemasakan maka semakin banyak monomer-monomer baru terbentuk akibat pemecahan lignin. Monomer-monomer tersebut bereaksi dengan polimer yang masih terkandung pada bahan selama pemasakan, sehingga menghasilkan suatu polimer baru atau lignin baru (Surest dan Satriawan, 2010).

3.5. Hasil Analisis Fourier Transform Infra Red (FTIR) pada Tahap Isolasi Selulosa

Fourier Transform Infra Red (FTIR) sering digunakan untuk menyelidiki struktur utama dan perubahan kimia pada lignoselulosa dari biomassa selama percobaan. Pada Gambar 6, terdapat perubahan puncak-puncak yang muncul antara serat batang ubi kayu sebelum *pretreatment*, serat batang ubi kayu setelah *pretreatment* dan serat batang ubi kayu setelah delignifikasi.

Puncak dengan intensitas kuat pada panjang gelombang 3325,54 cm^{-1} yang terdapat pada serat batang ubi kayu sebelum *pretreatment*, 3326,69 cm^{-1} pada serat batang ubi kayu sesudah *pretreatment* dan 3333,80 cm^{-1} pada serat batang ubi kayu setelah delignifikasi menunjukkan gugus -OH dengan *stretching vibration*. Gugus -OH pada kisaran panjang gelombang tersebut juga menunjukkan adanya ikatan hidrogen intramolekular dan merupakan gugus utama pada selulosa, karena selulosa merupakan rantai panjang dari β glukosa (Lestari dkk., 2014). Terlihat perbedaan puncak serapan gugus O-H pada serat batang ubi kayu sebelum *pretreatment* dan serat batang ubi kayu setelah delignifikasi, dimana intensitas serapan setelah delignifikasi lebih tajam yang menunjukkan adanya peningkatan selulosa. Gugus C=C *stretching vibration* merupakan karakteristik dari kerangka lignin yang muncul di sekitar 1500 - 1700 cm^{-1} . Puncak gugus ini pada serat batang ubi kayu sebelum *pretreatment* dan hasil setelah *pretreatment* terjadi penurunan yang menunjukkan adanya penghilangan lignin selama proses *pretreatment*. Tetapi pada hasil setelah delignifikasi puncak gugus C=C menjadi lebih kelihatan, hal ini terjadi karena adanya peningkatan lignin selama proses delignifikasi.

Puncak pada bilangan gelombang 1740 cm^{-1} berhubungan dengan gugus C=O *stretching vibration* yang melambangkan adanya kehadiran hemiselulosa dan terjadinya penurunan puncak ini pada hasil setelah *pretreatment* dan setelah delignifikasi adalah hasil dari berkurangnya kadar hemiselulosa.



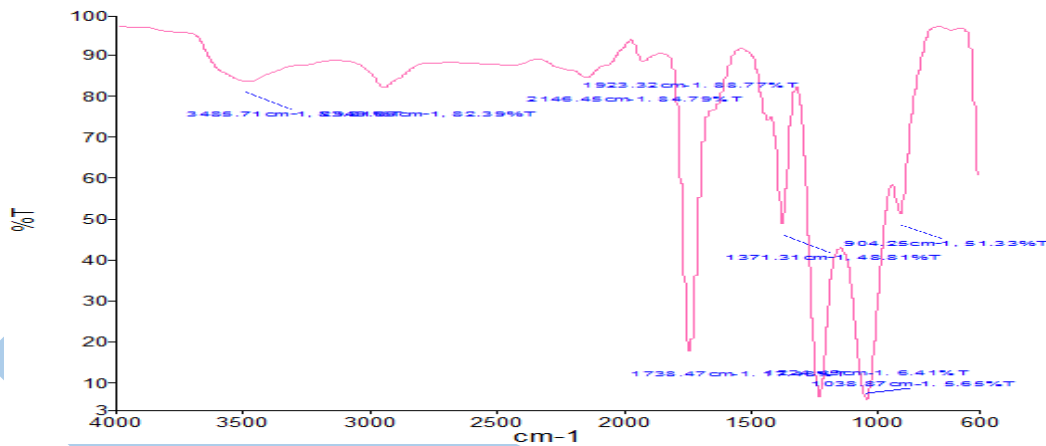
Gambar 6. Spektrum FTIR serat batang ubi kayu awal, setelah swelling dan setelah delignifikasi

3.6. Hasil Analisis *Fourier Transform Infra Red (FTIR)* pada Tahap Sintesis Selulosa Asetat

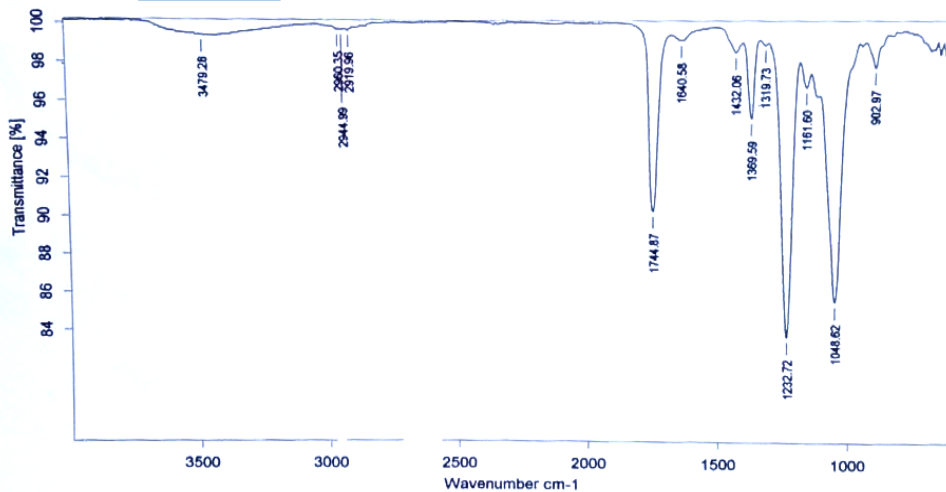
Hasil analisis FTIR terhadap produk selulosa asetat diperlihatkan pada Gambar 7. Puncak serapan khas dari selulosa asetat serat batang ubi kayu maupun selulosa asetat komersial dapat dilihat pada Tabel 2. Sebagai perbandingan, ditampilkan juga hasil pembacaan spektrum IR terhadap produk selulosa asetat komersial (Gambar 8). Dari perbandingan hasil FTIR, dapat dilihat bahwa gugus fungsi yang dimiliki oleh spektrum FTIR selulosa asetat serat batang ubi kayu pada Gambar 7 menyerupai gugus fungsi yang dimiliki oleh spektrum FTIR pada selulosa asetat komersial pada Gambar 8. Puncak serapan yang khas untuk selulosa asetat adalah puncak serapan dari gugus karbonil C=O dan gugus ester C-O dari gugus asetil, dimana puncak serapan ini

sangat tajam (Widyaningsih dan Radiman, 2007).

Gugus karbonil C=O pada spektrum selulosa asetat serat batang ubi kayu terletak pada daerah bilangan gelombang $1738,47\text{ cm}^{-1}$, dimana pada selulosa asetat komersial terletak pada bilangan gelombang $1744,87\text{ cm}^{-1}$. Gugus ester C-O pada spektrum selulosa asetat serat batang ubi kayu terletak pada daerah bilangan gelombang $1224,39\text{ cm}^{-1}$, dimana pada selulosa asetat komersial terletak pada bilangan gelombang $1232,72\text{ cm}^{-1}$. Serapan gugus lainnya ada pada bilangan gelombang $2952,43\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi C-H *stretch*/ulur dan bilangan gelombang $1371,31\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi C-H *bending*/tekuk, sedangkan untuk selulosa asetat komersial terlihat pada bilangan gelombang $2944,99\text{ cm}^{-1}$ dan $1369,59\text{ cm}^{-1}$.



Gambar 7. Spektrum FTIR Selulosa asetat serat batang ubi kayu



Gambar 8. Spektrum FTIR selulosa asetat komersial (Widayani, 2013)

Tabel 2. Analisis gugus fungsi FTIR selulosa asetat serat batang ubi kayu dan selulosa asetat komersial

Bilangan (cm ⁻¹)	Gelombang	Gugus Fungsi	Range*
SA Batang Ubi Kayu	SA Komersial		
3485,71	3479,28	O-H <i>Stretch</i>	3200-3600
2952,43	2944,99	C-H <i>Stretch</i>	2850-3000
1738,47	1744,87	C=O <i>Stretch</i>	1690-1760
1371,31	1369,59	C-H <i>Bending</i>	1350-1480
1224,39	1232,72	C-O <i>Acetyl</i>	1210-1320
1038,87	1048,62	C-O <i>Stretch</i>	1000-1300

* (Fessenden dan Fessenden, 2005)

Gugus hidroksil O-H pada selulosa asetat serat batang ubi kayu yang terlihat pada bilangan gelombang 3333,80 cm⁻¹ memiliki serapan yang lebih tinggi dan lebar dibandingkan selulosa asetat komersial yang terlihat pada bilangan gelombang 3479,28 cm⁻¹. Gugus O-H yang masih ada ini merupakan gugus hidroksil dari selulosa yang tidak tersubstitusi oleh gugus asetil. Hal ini diduga karena adanya kandungan air pada bahan yang diakibatkan dari proses pengeringan yang kurang sempurna (Widayani, 2013).

Jika hasil spektrum FTIR selulosa serat batang ubi kayu setelah delignifikasi pada Gambar 6 dibandingkan dengan hasil selulosa asetat serat batang ubi kayu pada Gambar 7, terlihat bahwa gugus O-H pada bilangan gelombang 3333,80 cm⁻¹ pada selulosa digantikan dengan gugus asetil. Intensitas puncak serapan gugus hidroksil menurun, sedangkan intensitas puncak serapan gugus asetil meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa selulosa telah berubah menjadi selulosa asetat.

3.7. Analisis Kadar Asetil

Analisis kadar asetil bertujuan untuk mengetahui jenis selulosa asetat yang dihasilkan, apakah termasuk monoasetat, diasetat, atau triasetat. Penentuan kadar asetil ini didasarkan pada reaksi saponifikasi, yaitu reaksi antara basa dengan ester asetat membentuk sabun dan asam asetat (Fessenden dan Fessenden, 2005). Pada penelitian ini, kadar asetil yang dihasilkan sebesar 41,01% dan termasuk jenis selulosa diasetat.

4. Kesimpulan

Limbah batang ubi kayu yang digunakan pada penelitian ini memiliki komposisi yang terdiri dari kayu 83,83%, kulit 13,04%, dan gabus 3,13%. Penggunaan larutan asam fosfat 3% pada proses *pretreatment* menghasilkan densitas terbaik dengan nilai 0,833 g/ml. Kadar selulosa yang diperoleh pada proses delignifikasi yaitu 56,92% dengan waktu pemasakan 2 jam dan rasio sampel terhadap pelarut 1:12. Identifikasi gugus fungsi FTIR terhadap selulosa asetat menunjukkan adanya serapan gugus karbonil (C=O) dan gugus ester (C-O), masing-masing terlihat pada bilangan gelombang 1738,47 cm⁻¹ dan 1224,39 cm⁻¹. Kadar asetil selulosa asetat dari serat batang ubi kayu yang dihasilkan yaitu sebesar 41,01%, dan dikategorikan sebagai selulosa diasetat. Oleh karena itu, hasil selulosa asetat pada penelitian ini dapat digunakan lebih lanjut sebagai bahan baku pembuatan benang, film topografi, dan membran.

Daftar Pustaka

- Badan Pusat Statistik Provinsi Lampung. (2014) *Perkembangan Indikator Makro Ekonomi Sosial Ekonomi Provinsi Lampung Triwulan IV 2014*, Badan Pusat Statistik Provinsi Lampung, Bandar Lampung.
- Dzikro, M., Darni, Y., Lismeri, L., Hanif, M. (2013) Cellulose acetate membrane synthesis of residual seaweed *eucheuma spinosum*, *Seminar Nasional Sains & Teknologi V*, Lembaga Penelitian Universitas Lampung, Bandar Lampung, 19 - 20.
- Fessenden, R. J. dan Fessenden, J. S. (2005) *Kimia Organik*, dalam Pudjaatmaka, A.H., Edisi 3, Jilid 1, Erlangga, Jakarta.
- Gaol, M. R. L., Sitorus, R., Yanthi, S., Surya, S., Manurung, R. (2013) Pembuatan selulosa asetat dari α -selulosa tandan kosong kelapa sawit, *Jurnal Teknik Kimia USU*, 2, 33 - 39.
- Lestari, P., Titi, N. H., Siti, H. I. L., Djagal, W. M. (2014) *Pengembangan Teknologi Pembuatan Biopolimer Bernilai Ekonomi Tinggi dari Limbah Tanaman Jagung (Zea Mays) Untuk Industri Makanan: CMC (Carboxy Methyl Cellulose)*, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.

- Muladi, S. (2013) Teknologi Kimia Kayu Lanjutan, *Diklat Kuliah*, Universitas Mulawarman, Samarinda.
- Nurhayati dan Kusumawati, R. (2014) Sintesis selulosa asetat dari limbah pengolahan agar, *JPB Perikanan*, 9, 97-107.
- Octavia, S. (2008) Efektivitas kombinasi proses perendaman dengan amoniak dan asam pada pengolahan awal biomassa sebagai bahan baku pembuatan bioetanol, *Thesis*, Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- Oliveira, F.B., Bras, J., Pimenta, M.T.B., Curvelo, A.A.S., Belgacem, M. N. (2016) Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith, *Industrial Crops and Products*, 93, 48-57
- Ma, X., Zheng, X., Yang, H., Wu, H., Cao, S., Huang, L. (2016) A perspective on lignin effects on hemicelluloses dissolution for bamboo pretreatment, *Industrial Crops and Products*, 94, 117-121
- Sukatn, E. (2004) Variasi proses pulping kraft dari jenis bambu petung (*Dendrocalamus Asper Backer*) sebagai bahan baku pulp dan kertas, *RIMBA Kalimantan Fakultas Kehutanan Unmul*, 9, 21 - 24.
- Sumada, K., Tamara, P. E., Alqani, F. (2011) Isolation study of efficient α -cellulose from waste plant stem manihot *esculenta crantz*, *Jurnal Teknik Kimia*, 5, 434 - 438.
- Surest, A. H. dan Satriawan, D. (2010) Pembuatan pulp dari batang rosella dengan proses soda (konsentrasi naoh, temperatur pemasakan dan lama pemasakan), *Jurnal Teknik Kimia Universitas Sriwijaya*, 17, 2 - 3.
- Widayani, W. (2013) Kajian awal sintesis selulosa asetat dari residu rumput laut *eucheuma spinosum*, *Penelitian*, Universitas Lampung, Bandar Lampung.
- Widodo, L. U., Sumada, K., Pujiastuti, C., Karaman, N. (2013) Pemisahan alpha-selulosa dari limbah batang ubi kayu menggunakan larutan natrium hidrok-sida, *Jurnal Teknik Kimia*, 7, 43 - 47.
- Widyaningsih, S. dan Radiman, C. L. (2007) Pembuatan selulosa asetat dari pulp kenaf (*hibiscus cannabinus*), *Molekul*, 2, 13 - 16.
- Yuanisa, A., Ulum, K., Wardani, A. K. (2015) Pretreatment lignoselulosa batang kelapa sawit sebagai langkah awal pembuatan bioetanol generasi kedua: Kajian Pustaka, *Jurnal Pangan dan Agroindustri*, 3, 1620 - 1626.