

SINTESIS DAN STUDI SIFAT TERMAL SELULOSA ASETAT DARI SELULOSA BAKTERIAL

Intan Syahbanu^a, Afaf Sri Hartini, Mita Yuspitasari, Ardita Rusmaningsih

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Tanjungpura
Pontianak Kalimantan Barat 78124

^a)e-mail:intansyahbanu@gmail.com

ABSTRAK

Selulosa asetat merupakan salah satu material yang telah dikenal luas sebagai membran dalam proses pemisahan maupun plastik *biodegradable*. Selulosa asetat dapat disintesis dari selulosa yang berasal dari bahan alam. Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis selulosa asetat dari selulosa bakteri (nata de coco), yang diperoleh melalui proses fermentasi air kelapa oleh bakteri *Acetobacter xylinum* selama 6 hari. Asetilasi selulosa bakteri dilakukan selama 2 jam, 4 jam dan 6 jam. Karakteristik gugus fungsi sebelum dan setelah asetilasi dianalisis dengan *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR) *Spectroscopy*. Sedangkan substitusi gugus asetil pada selulosa ditentukan berdasarkan perhitungan persen kadar asetil dan derajat substitusi. Selulosa asetat yang dihasilkan selanjutnya dianalisis dengan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) untuk studi sifat termalnya. Hasil analisis FTIR menunjukkan proses asetilasi pada selulosa bakteri telah berhasil dilakukan dengan munculnya puncak baru pada daerah sekitar 1220 cm^{-1} yang merupakan puncak karakteristik untuk gugus asetil. Derajat substitusi selulosa asetat yang dihasilkan dengan variasi waktu 2 jam, 4 jam dan 6 jam berturut-turut adalah 2,62, 2,98 dan 3,245. Berdasarkan hasil analisis DSC, terdapat perbedaan temperatur transisi glass (T_g) dan temperatur leleh (T_m) dari masing-masing selulosa asetat, menunjukkan variasi waktu pada proses asetilasi mempengaruhi sifat termalnya.

Kata kunci: Selulosa bakteri, selulosa asetat, sifat termal

PENDAHULUAN

Selulosa merupakan salah satu sumber daya alam dengan jumlah yang melimpah. Selulosa merupakan polimer alami yang unit ulangnya terhubung oleh ikatan 1,4-glikosida. Pemanfaatan selulosa untuk berbagai aplikasi sedang banyak diterapkan, karena merupakan sumber daya yang *renewable*, murah dan biodegradabilitasnya tinggi. Salah satu sumber selulosa yang banyak dimanfaatkan adalah selulosa bakteri. Selulosa bakteri memiliki keunggulan dimana kemurniannya tinggi sehingga tidak memerlukan tahap delignifikasi maupun *bleaching* sebelum penggunaannya (Radiman dan Yuliani, 2008).

Namun, selulosa juga memiliki beberapa kekuarangan. Struktur alaminya memiliki interaksi intermolekuler yang kuat menyebabkannya sulit untuk dipadukan dengan material polimer lain (Nedjma, *et al.*, 2012), sehingga sulit untuk diaplikasikan. Oleh karena itu, perlu dilakukan modifikasi pada struktur selulosa. Salah satunya dengan modifikasi selulosa menjadi selulosa asetat.

Selulosa asetat adalah ester selulosa yang telah diaplikasikan secara luas sebagai membran filtrasi, material pembungkus, plastik *biodegradable* (Buyanov, *et al.*, 2010). Selulosa asetat dapat disintesis dengan memanfaatkan limbah maupun bahan-bahan alami. Nedjma *et al.* (2012) melakukan sintesis selulosa asetat dari limbah kertas koran menghasilkan selulosa asetat dengan derajat substitusi 1,10. Das *et al.*, (2014) melakukan sintesis selulosa asetat dari sekam padi dengan menggunakan katalis iodine. Waktu optimum dihasilkan untuk asetilasi selama 300 menit,

menghasilkan selulosa asetat dengan derajat substitusi diatas 2,5. Hasil analisis termal pada selulosa asetat menunjukkan bahwa selulosa asetat dari sekam padi bersifat lebih hidrofobik dan memiliki kestabilan termal yang lebih tinggi daripada selulosanya.

Salah satu faktor yang berperan penting dalam proses sintesis selulosa asetat adalah waktu asetilasi. Pada penelitian ini telah dilakukan pembuatan selulosa bakteri dari limbah air kelapa yang difermentasi oleh bakteri *Acetobacter xylinum*, sintesis selulosa asetat dari selulosa bakteri, dan studi pengaruh waktu asetilasi terhadap sifat termal dari selulosa asetat yang dihasilkan.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan :

Alat-alat gelas, seperangkat alat refluks, *hotplate stirrer*, *Acetobacter xylinum*, air kelapa dan gula diperoleh dari pasar tradisional. Asam asetat glasial (Merck), anhidrida asetat (Merck), asam sulfat (Merck), natrium hidroksida (Merck).

Pembuatan selulosa bakteri dilakukan seperti penelitian Radiman dan Yuliani (2008). Gel selulosa yang diperoleh dihilangkan airnya dengan cara ditekan dan dikeringkan di oven pada suhu $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pembuatan selulosa asetat dilakukan seperti penelitian Nedjma, *et al* (2012) dan Fei, *et al* (2015) dengan modifikasi. Sebanyak 5 gram selulosa bakteri yang telah kering di potong kecil-kecil dan dimasukkan ke labu leher 3 dan direaksikan dengan 100 mL asam asetat glasial pada suhu $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 2 jam. Selanjutnya ditambahkan asam sulfat sebanyak

0,5 mL. Campuran didinginkan hingga suhu 20 °C. Tahap asetilasi dilakukan dengan menambahkan anhidrida asetat sebanyak 27 mL dan dilakukan pengadukan dengan variasi waktu 2 jam, 4 jam dan 6 jam, pada suhu 60 °C. Tahap akhir asetilasi dilakukan penambahan air hingga terbentuk endapan putih. Endapan putih tersebut selanjutnya dipisahkan, dicuci hingga pH netral dan dikeringkan pada suhu 40 °C. Selanjutnya dianalisis gugus fungsinya dengan spektroskopi *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Kadar asetil dan derajat substitusi ditentukan dengan titrimetri (Nedjma *et al*, 2012).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Selulosa bakterial diperoleh melalui proses fermentasi limbah air kelapa oleh *Acetobacter xylinum*. Fermentasi dilakukan selama 6 hari pada pH 4 dan di suhu ruang, karena *Acetobacter xylinum* dapat beraktivitas secara optimal pada kondisi tersebut (Halibet *et al*, 2012). Selulosa bakterial yang diperoleh berwarna putih dengan kadar air mencapai 99%. Gambar adalah selulos bakterial hasil fermentasi.



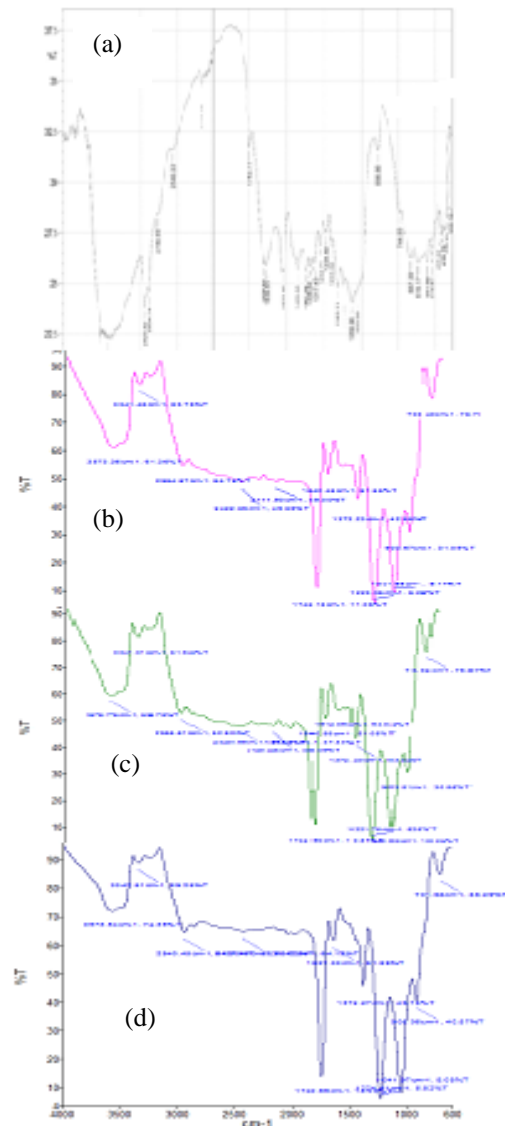
Gambar 1 Selulosa Bakterial

Kadar air yang tinggi ini karena selulosa bakterial karena kaya akan gugus hidroksil, sehingga sangat hidrofilik. Gugus-gugus hidroksil ini saling berinteraksi membentuk ikatan hidrogen intermolekuler sehingga selulosa bakterial memiliki sifat mekanik. Hal ini pula yang menyebabkan selulosa bakterial tidak larut dalam air meskipun sifatnya sangat hidrofilik. Selain itu, sangat sedikit pelarut yang sesuai untuk melarutkan selulosa, sehingga perlu dilakukan modifikasi agar mudah untuk diaplikasikan.

Salah satu modifikasi selulosa bakterial adalah dengan cara substitusi gugus lain ke rantai polimernya. Substitusi gugus asetil pada rantai selulosa dapat menurunkan interaksi intermolekuler di strukturnya. Selulosa bakterial yang diperoleh dikeringkan dan diasetilasi. Asetilasi ini bertujuan untuk mensubstitusi gugus hidroksil pada selulosa bakterial dengan gugus asetil sehingga menghasilkan selulosa asetat. Selulosa asetat punya kelarutan yang baik di beberapa pelarut, seperti aseton, dimetilasetamida dan n-metil-2-pirolidon, sehingga mudah dimodifikasi untuk kebutuhan aplikasi.

Hasil analisis dengan spektroskopi FTIR menunjukkan gugus hidroksil telah berhasil disubstitusi oleh gugus asetil untuk semua rentang waktu asetilasi. Puncak baru yang muncul pada daerah $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus asetil yang tersubstitusi pada rantai selulosa. Hal ini didukung dengan munculnya puncak pada daerah $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi dari

gugus (C=O). Gambar 2 menunjukkan spektra FTIR untuk selulosa bakterial dan selulosa asetat.



Gambar 2 Spektra FTIR (a) Selulosa Bakterial dan Selulosa asetat dengan waktu asetilasi (b) 2 jam, (c) 4 jam dan (d) 6 jam

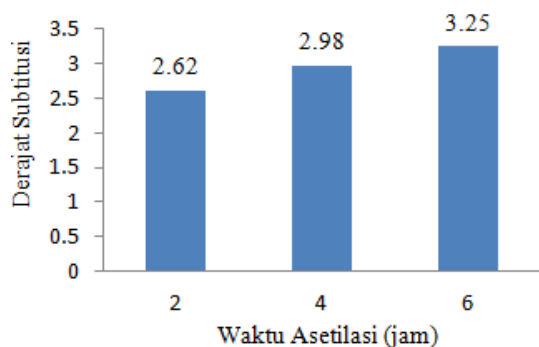
Tabel 1 Data daerah serapan FTIR dan vibrasi gugus fungsi pada selulosa bakterial dan selulosa asetat

asetat				Gugus Fungsi
Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)				
Selulosa	Selulosa Asetat			
Bakterial	2 jam	4 jam	6 jam	
3394,83	3576,76	3573,36	3573,54	O-H <i>stretching</i>
2920,32	2955,41	2954,67	2940,45	C-H <i>stretching</i>
-	1742,90	1742,18	1740,69	C=O asetil <i>stretching</i>
1533,46	1640,88	1640,45	1637,33	Vibrasi cincin benzena
-	1221,75	1223,35	1224,61	C-O asetil
1058,96	1042,03	1041,85	1041,97	C-O <i>stretching</i>

Puncak di daerah $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan daerah vibrasi gugus -OH. Pada selulosa bakterial, intensitas gugus -OH sangat kuat karena struktur alami

selulosa yang kaya dengan gugus hidroksil. Intensitas puncak di daerah tersebut menurun seiring dengan meningkatnya waktu asetilasi. Hal ini menunjukkan sebagian gugus hidroksil pada selulosa telah tersubstitusi. Pada waktu asetilasi 6 jam terlihat intensitas puncak paling rendah menunjukkan di waktu tersebut gugus hidroksil yang tersubstitusi paling banyak. Data daerah serapan FTIR dan vibrasi gugus fungsi disajikan pada Tabel 1. Hasil ini terkonfirmasi dengan perhitungan derajat substitusi dari selulosa asetat (Gambar 3).

Derajat substitusi merupakan nilai yang menunjukkan seberapa besar selulosa tersubstitusi oleh gugus asetil. Hasil penelitian ini menunjukkan pengaruh waktu terhadap derajat substitusi selulosa asetat. Gambar 3 menunjukkan kenaikan nilai derajat substitusi seiring dengan kenaikan waktu asetilasi.



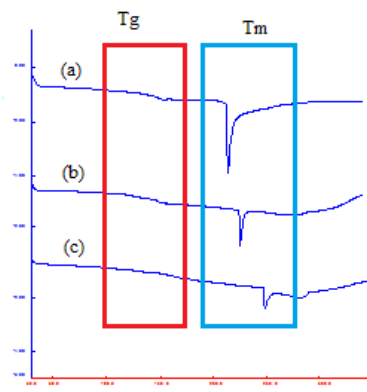
Gambar 3 Pengaruh waktu asetilasi terhadap derajat substitusi

Hasil tersebut menunjukkan bahwa asetilasi pada selulosa bakterial dengan waktu 2 jam dan 4 jam menghasilkan selulosa diasetat. Sedangkan untuk asetilasi selama 6 jam menghasilkan selulosa triasetat. Interaksi yang lebih lama menyebabkan selulosa bakterial yang tersubstitusi gugus asetil lebih banyak. Lamanya waktu interaksi antara selulosa bakterial dengan reaktan anhidrida asetat menentukan substitusi gugus asetil yang dihasilkan. Semakin lama waktu asetilasi, maka pelarut asam menyebabkan struktur rantai intermolekuler lebih terbuka, sehingga memudahkan substitusi gugus asetil ke gugus OH pada selulosa bakterial. Selain berpengaruh terhadap derajat substitusi, waktu asetilasi juga berpengaruh terhadap struktur rantai dari selulosa asetat yang dihasilkan. Proses asetilasi menyebabkan struktur polimernya berubah. Hal ini diamati melalui studi sifat termal selulosa asetat menggunakan instrumentasi *Differential Scanning Calorimetry* (DSC).

Analisis sifat termal dengan DSC dapat diidentifikasi kestabilan termal, suhu transisi glass (T_g) dan suhu pelelehan (T_m) dari selulosa asetat. Suhu transisi glass menunjukkan perubahan fase bagian amorf polimer yang menjadi lebih fleksibel akibat pengaruh pemanasan, sedangkan suhu pelelehan adalah suhu ketika bagian kristalin polimer berubah fase. Gambar 4 dan Tabel 2 menunjukkan hasil analisis termal selulosa asetat.

Hasil analisis termal menunjukkan terjadi peningkatan T_g maupun T_m terhadap variasi waktu asetilasi, mengindikasikan meningkatnya stabilitas termal polimer selulosa asetat (Das *et al.*, 2014). Selulosa bakterial secara alami memiliki struktur

kristalin akibat adanya interaksi hidrogen yang kuat antar rantainya (Radiman dan Yuliani, 2008).



Gambar 4 Hasil analisis termal Selulosa Asetat dengan waktu asetilasi (a) 2 jam; (b) 4 jam; (c) 6 jam.

Tabel 2 Data suhu dan entalpi transisi fase

Jenis Selulosa Asetat	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
2 jam	144,93	203,5	39,21
4 jam	150,19	228,8	15,43
6 jam	168,76	245,9	12,45

Proses asetilasi menyebabkan terputusnya interaksi hidrogen intermolekuler pada selulosa bakterial sehingga memudahkan terjadinya substitusi gugus asetil pada sisi gugus hidroksil. Putusnya ikatan hidrogen intermolekuler mengakibatkan kristalinitas rantai menurun seiring dengan meningkatnya waktu asetilasi. Hal ini ditunjukkan dengan data DSC (Gambar 4) dimana puncak pelelehan dan nilai entalpi saat pelelehan mengalami penurunan yang cukup besar.

KESIMPULAN

Selulosa bakterial telah berhasil disintesis melalui proses fermentasi air kelapa dengan *Acetobacter xylinum*. Selulosa asetat diperoleh dari hasil asetilasi selulosa bakterial menunjukkan pengaruh waktu terhadap peningkatan derajat substitusi, dimana untuk waktu asetilasi 2 jam dan 4 jam dihasilkan selulosa diasetat dan waktu 6 jam dihasilkan selulosa triasetat. Waktu asetilasi juga berpengaruh terhadap sifat termal selulosa asetat dimana semakin lama waktu asetilasi, kestabilan termalnya meningkat, dan daerah kristalin dari selulosa asetat menurun akibat terganggunya ikatan intermolekuler pada struktur rantai polimer.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi yang telah mendanai penelitian ini melalui Program Penelitian Kerjasama Antar Perguruan Tinggi (PEKERTI).

REFERENSI

Das, A.M., Ali, A.A., Hazarika, M.P. 2014. Synthesis and Characterization Cellulose Acetate from Rice

- Husks : Eco-Friendly Condition. *Carbohydrate Polymer*. (112). pp.342-349.
- Fei,Z., Huang, S., Yin, J., Xu, F., Zhang, Y. 2015. Preparation and Characterization of Bio-Based Degradable Plastic Film Composed of Cellulose Acetate and Starch Acetate. *J. Polym. Environ.*, 2, 383-391.
- Halib, N., Amin, M.C.I.M., Ahmad, I. 2012. Physicochemical Properties and Characterization of *Nata de Coco* from Local Food Industries as a Source of Cellulose. *Sains Malaysiana* 41(2), 205–211
- Nedjma,S., Djidjelli, H., Boukerrou, A., Benachour, D., Chibani, N. (2012). Deinked and Acetylated Fiber of Newspaper. *J. Appl. Polym. Sci.*, 127,4795-4801.
- Radiman, C., and Yuliani, G. (2008). Coconut Water as a Potential Resource for Cellulose Acetate Membrane Preparation. *Polym. Int.*, 52, 502-508.
- Buyanov AL, Gofman IV, Revel'skaya LG, Khripunov AK, Tkachenkov AA. 2010. Anisotropic Swelling and Mechanical Behaviour of Composite Bacterial Cellulose-poly(acrylamide or acrylamide-sodium acrylate) Hydrogels. *J. JMBBM*(3) 102-111