

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Data Perkebunan Kelapa Sawit

Tanaman sawit (*Elaeis guinensis* Jack) berasal dari Nigeria, Afrika Barat, pada kenyatannya tanaman kelapa sawit hidup subur di luar daerah asalnya, seperti Malaysia, Indonesia, Thailand, dan Papua Nugini. Bahkan mampu memberikan hasil produksi per hektar yang lebih tinggi. Indonesia merupakan penghasil utama minyak sawit (Fauzi, 2008).

Di Indonesia, potensi areal tanaman sawit masih terbuka luas. Data di lapangan menunjukkan kecenderungan peningkatan luas areal perkebunan sawit khususnya perkebunan rakyat. Pertumbuhan perkebunan rakyat pada periode tiga puluh tahun terakhir mencapai 45,1% per tahun sementara areal perkebunan negara tumbuh 6,8% per tahun, dan areal perkebunan swasta tumbuh 12,8% pertahun. Industri pengolahan tanaman sawit di Indonesia terus mengalami peningkatan (Fauzi, 2008). Penyebarannya pun sudah semakin pesat, telah menyebar di 22 Provinsi, yang pada tahun 2010 luasnya mencapai 8,3 juta Ha, yang sekitar 41% merupakan perkebunan rakyat (Ditjenbun, 2012).

Provinsi Lampung merupakan salah satu Provinsi di Indonesia yang memiliki areal perkebunan sawit yang cukup luas. Dari data sekunder dinas Perkebunan

Kabupaten Provinsi Lampung didapatkan data kebun sawit rakyat terluas ditemukan di Kabupaten Tulang Bawang yaitu seluas 17.316,7 Ha yang tersebar di 12 kecamatan. Namun sebagian besar dari kebun sawit rakyat tersebut adalah binaan dari perusahaan Perkebunan Swasta. Hampan terluas dari kebun sawit swadaya masyarakat didapatkan di Kabupaten Waykanan yaitu seluas 11.089 Ha dan tersebar di 14 kecamatan. Adapun luasan perkebunan sawit di Lampung disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Data luasan perkebunan sawit di delapan kabupaten provinsi Lampung

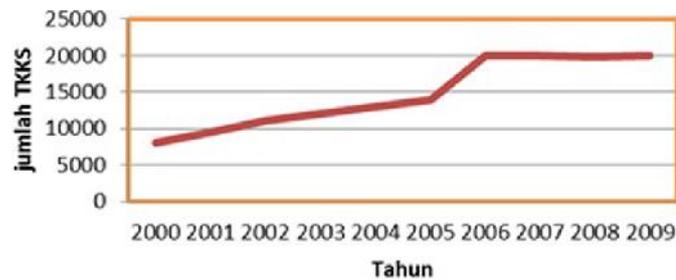
No.	Kabupaten	TBM (Ha)	TM (Ha)	TR (Ha)	Total Luas (Ha)
1.	Tulang Bawang	-	-	-	17316,7
2.	Waykanan	5118,0	5644,0	327,0	11089,0
3.	Lam. Selatan	2441,3	5590,0	22,5	8053,8
4.	Lam. Utara	2428,3	5119,5	203,0	7750,8
5.	Tuba Barat	1365,3	3443,0	-	4808,3
6.	Lam. Timur	2252,5	2167,5	4,5	4424,5
7.	Pesawaran	142,0	1138,5	-	1280,5*
8.	Pringsewu	246,0	759,0	-	1005,0

TBM= Tanaman Belum menghasilkan, TM= Tanaman Menghasilkan, TR= Tanaman Rusak, *data tahun 2010

B. Tandan Kosong Sawit (TKS)

Dalam proses pengolahan tanaman sawit, selain dihasilkan minyak sawit sebagai produk utama, dihasilkan juga limbah sebagai produk sampingnya. Limbah tersebut dapat berupa padat atau berupa cair. TKS merupakan salah satu limbah padat dari hasil pengolahan Pabrik Sawit (PS). TKS dapat dihasilkan sebanyak 25% dari pengolahan Tandan Buah Segar (TBS). Berdasarkan data Dirjenbun,

potensi limbah TKS sangat besar, seperti yang disajikan dalam Gambar 1.



Gambar 1. Perkiraan jumlah TKS sejak tahun 2000-2009 berdasarkan data produksi CPO Indonesia

Umumnya limbah TKS tidak dimanfaatkan secara maksimal oleh masyarakat.

TKS hanya dimanfaatkan sebagai bahan pembuatan pupuk kompos organik

(Darnoko *et al.*, 1993 dalam Ganjar, 2011) atau dibakar dengan *increrator*

sehingga abunya dapat dimanfaatkan sebagai pupuk kalium. Namun

pembakaran TKS dilarang oleh pemerintah karena dapat menimbulkan

pencemaran udara. Padahal jika ditinjau lebih lanjut, TKS masih mengandung

beberapa komponen penting, seperti selulosa, hemiselulosa, dan lignin dalam

jumlah yang cukup tinggi. Komposisi TKS disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi Tandan Kosong Sawit (TKS)

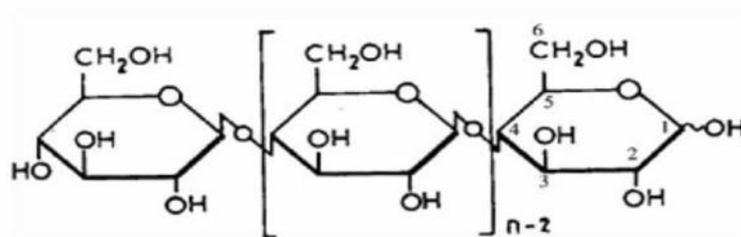
Komposisi TKS	Dasar Kering (%)
Selulosa	45,95
Hemiselulosa (pentose)	22,84
Lignin	16,49
Abu	1,23
Nitrogen	0,53
Minyak	2,41

(Syafwina *et al.*, 2002).

a.Selulosa

Komponen utama penyusun jaringan dinding sel tumbuh-tumbuhan pada

umumnya adalah selulosa. Selulosa adalah polimer alam berupa zat karbohidrat (polisakarida) yang mempunyai serat dengan warna putih, tidak dapat larut dalam air dan pelarut organik yang merupakan polimer tak bercabang dari glukosa yang dihubungkan melalui ikatan beta 1,4 atau 1,4 beta glukosidase. Molekul lurus dengan unit glukosa rata-rata sebanyak 5000 ini beragregasi membentuk fibril yang terikat melalui ikatan hidrogen di antara gugus hidroksil pada rantai di sebelahnya. Selulosa adalah salah satu komponen utama dari ligniselulosa yang terdiri dari unit monomer D-glukosa yang terikat pada ikatan 1,4-glikosidik. Adapun struktur dari selulosa disajikan dalam Gambar 2.

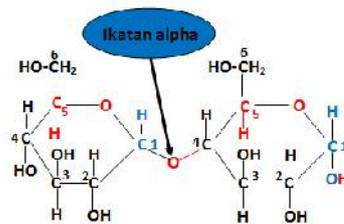


Gambar 2. Struktur Selulosa (Chanzy, 2002).

Selulosa mempunyai rumus molekul $2(C_6H_{10}O_5)_n$, dengan n adalah derajat polimerisasi. Panjang suatu rangkaian selulosa tergantung pada derajat polimerisasinya. Semakin panjang suatu rangkaian selulosa, maka rangkaian selulosa tersebut mempunyai serat yang lebih kuat, lebih tahan terhadap pengaruh bahan kimia, cahaya, dan mikroorganisme. Selulosa dapat dibedakan menjadi:

1. -selulosa

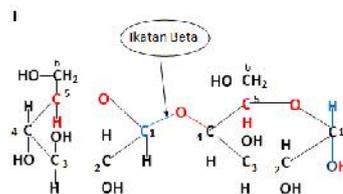
Selulosa untuk jenis ini tidak dapat larut dalam larutan NaOH dengan kadar 17,5% pada suhu 20°C dan merupakan bentuk sesungguhnya yang telah dikenal sebagai selulosa. Struktur dari -Selulosa disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur α -Selulosa (Nuringtyas, 2010).

2. β -selulosa

Jenis dari selulosa ini mudah larut dalam larutan NaOH yang mempunyai kadar 17,5% pada suhu 20°C dan akan mengendap bila larutan tersebut berubah menjadi larutan yang memiliki suasana asam. Struktur dari β -Selulosa disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur β -selulosa (Nuringtyas, 2010).

3. γ -selulosa

Untuk selulosa jenis ini mudah larut dalam larutan NaOH yang mempunyai kadar 17,5% pada suhu 20°C dan tidak akan terbentuk endapan setelah larutan tersebut dinetralkan.

γ -selulosa sangat menentukan sifat tahanan kertas, semakin banyak kadar γ -selulosanya menunjukkan semakin tahan lama kertas tersebut. Dan memiliki sifat hidrofilik yang lebih besar pada γ -selulosa daripada α -selulosanya (Solechudin dan Wibisono, 2002).

Degradasi pada selulosa kadang-kadang terjadi selama proses pembuatan pulp.

Keadaan ini disebabkan oleh beberapa hal, yaitu:

1. Degradasi oleh hidrolisa asam

Terjadi pada temperatur yang cukup tinggi dan berada pada media asam dalam waktu yang cukup lama. Akibat dari degradasi ini adalah terjadinya reaksi yaitu selulosa terhidrolisa menjadi selulosa dengan berat molekul yang rendah. Keaktifan asam pekat untuk mendegradasi selulosa berbeda-beda. Untuk keaktifan yang sangat tinggi dimiliki oleh asam oksalat. Asam nitrat, asam sulfat dan asam klorin adalah asam yang aktif, sedangkan asam-asam organik merupakan asam asam yang tidak aktif. Asam sulfat yang pekat (75%) akan menyebabkan selulosa berbentuk gelatin, asam nitrat pekat akan menyebabkan selulosa membentuk ester sedangkan asam fosfat pada temperatur rendah akan menyebabkan sedikit berpengaruh pada selulosa (Solechudin dan Wibisono, 2002).

2. Degradasi oleh oksidator

Senyawa oksidator sangat mudah mendegradasi selulosa menjadi molekul-molekul yang lebih kecil yang disebut Oksiselulosa. Hal ini terjadi tergantung dari oksidator dan kondisinya. Macam-macam oksidator adalah sebagai berikut:

- NO_2 mengoksidasi hidroksil primer dari selulosa menjadi karboksil. Oksidasi ini tidak akan memecah rantai selulosa kecuali jika terdapat alkali.

- Chlorin mengoksidasi gugus karboksil dan aldehid. Oksidasi karboksil menjadi CO_2 dan H_2O , sedangkan oksidasi aldehid menjadi karboksil dan bila oksidasi diteruskan akan menjadi CO_2 dan H_2O .
- Hipoklorit akan menghasilkan oksidasi selulosa yang mengandung presentase gugus hidroksil tinggi pada kondisi netral atau alkali (Solechudin dan Wibisono, 2002).

3. Degradasi oleh panas

Pengaruh panas lebih besar bila dibandingkan dengan asam atau oksidator.

Serat-serat selulosa yang dikeringkan pada temperatur tinggi akan mengakibatkan kertas kehilangan sebagian higroskopisitasnya (*swelling ability*). Hal ini disebabkan karena:

- Bertambahnya ikatan hidrogen antara molekul-molekul selulosa yang berdekatan.
- Terbentuknya ikatan rantai kimia diantara molekul-molekul selulosa yang berdekatan.
- Pemanasan serat-serat pulp pada temperatur kurang lebih 100°C akan menghilangkan kemampuan mengembang sekitar 50% dan pemanasan diatas 20°C dan dalam waktu lama akan mengakibatkan serat-serat selulosa kehilangan strukturnya secara total (Solechudin dan Wibisono, 2002).

b. Hemiselulosa

Hemiselulosa adalah jenis polisakarida dengan berat molekul kecil berantai

pendek dibandingkan dengan selulosa dan banyak dijumpai pada kayu lunak. Hemiselulosa disusun oleh pentosan ($C_5H_8O_4$) dan heksosan ($C_6H_{10}O_5$). Pentosan banyak terdapat pada kayu keras, sedangkan heksosan terdapat pada kayu lunak (Maga, 1987). Hemiselulosa pada kayu berkisar antara 20-30%. Secara struktural, hemiselulosa mempunyai sifat reaksi yang sama dengan selulosa tapi hemiselulosa terdiri dari komponen-komponen polisakarida yang bukan selulosa.

Hemiselulosa dapat mengalami oksidasi menjadi senyawa keto dan aldo dan dapat membentuk adisi pada gugus hidroksil. Hemiselulosa akan mengalami reaksi oksidasi dan degradasi terlebih dahulu daripada selulosa, karena rantai molekul hemiselulosa lebih pendek dan bercabang (Fengel dan Wenger, 1995). Hemiselulosa tidak larut dalam air tapi larut dalam larutan alkali encer dan lebih mudah dihidrolisa oleh asam daripada selulosa. Hemiselulosa bersifat non-kristalin dan tidak bersifat serat, mudah mengembang karena itu hemiselulosa sangat berpengaruh terhadap bentuknya jalinan antara serat pada saat pembentukan lembaran, lebih mudah larut dalam pelarut alkali dan lebih mudah dihidrolisis dengan asam.

Perbedaan hemiselulosa dengan selulosa yaitu hemiselulosa mudah larut dalam alkali tapi sukar larut dalam asam, sedang selulosa adalah sebaliknya.

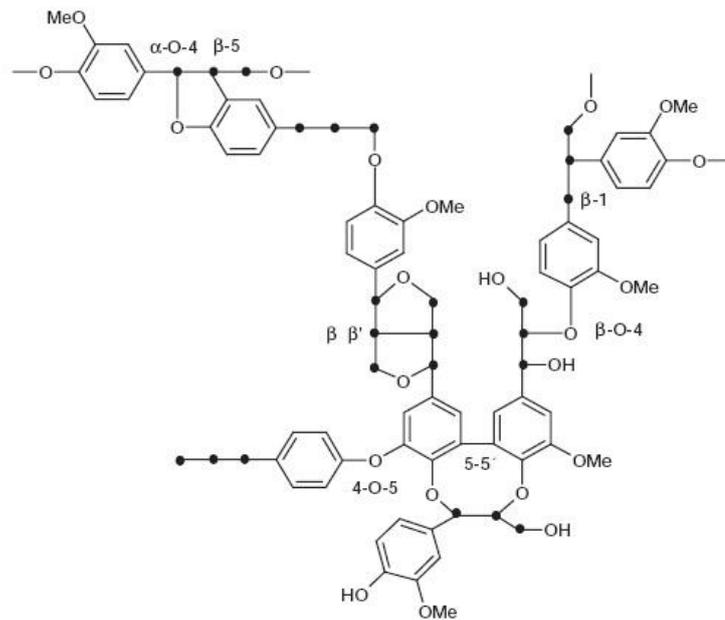
Hemiselulosa juga bukan merupakan serat-serat panjang seperti selulosa. Hasil hidrolisis selulosa akan menghasilkan D-glukosa, sedangkan hasil hidrolisis hemiselulosa akan menghasilkan D-xilosa dan monosakarida lainnya. Adanya hemiselulosa mengurangi waktu dan tenaga yang diperlukan untuk melunakkan

serat selama proses mekanis dalam air. Sifat hemiselulosa yang hidrofilik banyak mempengaruhi sifat fisik pulp dan kertas. Hemiselulosa berfungsi sebagai perekat dan dapat mempercepat terjadinya fibrasi (pembentukan serat). Sifat inilah yang memperkuat kekuatan fisik lembaran pulp kertas dan menurunkan waktu serta daya operasi penggilingan (*beating*) (Fengel dan Wenger, 1995). Hilangnya hemiselulosa akan mengakibatkan adanya lubang diantara fibril dan berkurangnya ikatan antar serat, namun kadar hemiselulosanya yang terlalu tinggi akan menyebabkan kertas tembus cahaya, kaku dan rapuh (Solechudin dan Wibisono, 2002).

c. Lignin

Lignin adalah bagian dari tumbuhan yang terdapat dalam lamelar tengah dan dinding sel berfungsi sebagai perekat antar sel, sehingga lignin tidak dikehendaki dalam proses pembuatan Pulp. Lignin adalah polimer kompleks dan bersifat *amorf*. Karena sifat amorfnya maka lignin sulit diketahui secara pasti sifat fisik dan bentuk molekulnya (Fengel dan Wenger, 1995).

Lignin merupakan “semen” yang mengikat fibril-fibril selulosa bersama-sama dan banyak memberikan stabilitas dimensi kayu. Menduduki sekitar 25% sampai 30% kayu, lignin merupakan polimer yang sangat melimpah yang mesti mencapai potensinya berkaitan dengan aplikasi-aplikasi polimer. Saat ini sebagian besar lignin yang diproduksi dalam operasi-operasi pembuburan kayu dibakar sebagai bahan bakar pada tempat pembuburan. Struktur lignin disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Struktur Lignin (Datta, 1981).

Sulfonat lignin yang diperoleh dari pembuburan kayu juga dipakai sebagai bahan perekat, *asphalt extender* dan *oil-well drillin mud additives*. Reaksi dengan propilena oksida, misalnya menghasilkan turunan-turunan hidroksipropil yang telah dikonversi ke poliuretana termoset (Stevens, 2001).

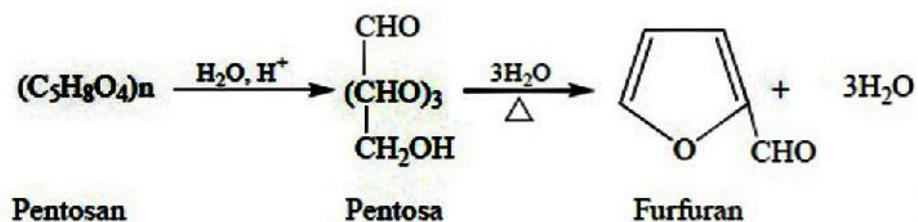
Lignin sangat peka terhadap oksidasi dan dapat terurai menjadi asam-asam aromatik seperti benzoat. Pada kondisi tertentu lignin dapat teroksidasi menjadi asam format, asetat, oksalat dan suksinat. Pada pembuatan pulp dengan proses soda akan dihasilkan lignin terlarut, sedangkan pada proses sulfat, sulfur masuk ke dalam molekul lignin dan membentuk *tio-lignin* terlarut. Menurut Fengel (1995), bila lignin berdifusi dengan larutan alkali, maka akan terjadi pelepasan gugus metoksil yang membuat lignin lebih mudah larut dalam alkali.

Lignin dapat mengurangi daya pengembangan serat serta ikatan antar serat.

Beberapa cara yang dapat digunakan untuk memisahkan lignin adalah dengan menambahkan H_2SO_4 pekat dan HCl pekat sebagai pereaksi anorganik untuk mendestruksi karbohidratnya. Pulp dan kertas akan mempunyai sifat fisik atau kekuatan yang baik jika mengandung sedikit lignin karena lignin bersifat menolak air (*hidrophobic*) dan kaku sehingga menyulitkan dalam proses penggilingan. Lignin juga mempunyai gugus pembawa warna (gugus kromofor) yang akan bereaksi dengan larutan pemasak pada digester sehingga menyebabkan warna pulp yang dihasilkan akan menjadi gelap. Banyaknya lignin juga berpengaruh pada konsumsi bahan kimia dalam pemasakan dan pemutihan.

d. Pentosan

Pentosan adalah polisakarida yang bila dihidrolisa akan pecah menjadi monosakarida dengan lima atom karbon (pentosa) $C_5H_8O_4$ (Kirk dan Othmer, 1978 dalam Harahap, 2012). Pentosan merupakan senyawa yang tergolong sebagai polisakarida yang apabila dihidrolisis akan pecah menjadi monosakarida-monosakarida yang mengandung 5 atom karbon yang disebut pentosa. Bila hidrolisis dilanjutkan dengan pemanasan dalam asam sulfat atau asam klorida encer dalam waktu 2-4 jam maka akan terjadi dihidrasi dan siklisasi membentuk senyawa heterosiklik yang disebut furfural.



Furfural merupakan zat cair tak berwarna, yang digunakan sebagai bahan baku pembuatan senyawa-senyawa furan, tetrahidro furan, pural, pembuatan plastik, sebagai bahan pembantu dalam industri karet sintetik dan lain-lain (Hidajati, 2006).

C. Pemanfaatan Tandan Kosong Sawit (TKS)

Adapun pemanfaatan TKS sehubungan dengan kandungan yang ada di dalamnya adalah sebagai berikut.

1. Pembuatan bioetanol

Limbah padat industri kelapa sawit berupa TKS yang mengandung hemiselulosa belum banyak dimanfaatkan. Hidrolisis hemiselulosa TKS menghasilkan hidrolisat sebagai sumber karbon dalam fermentasi etanol. Hal ini merupakan pemanfaatan hidrolisat TKS untuk memproduksi etanol menggunakan *Pichia stipitis*. Selain itu, TKS banyak mengandung selulosa yang dapat dihidrolisis menjadi glukosa kemudian difermentasi menjadi bioetanol. Kandungan selulosa yang cukup tinggi yaitu sebesar 45% menjadikan kelapa sawit sebagai prioritas untuk dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan bioetanol (Aryafatta, 2008).

2. Preparasi C-aktif

Preparasi C-aktif dari bahan dasar TKS. Pemanfaatan TKS sebagai C-aktif dapat meningkatkan nilai ekonomis limbah industri kelapa sawit sekaligus alternatif pengurangan konsentrasi logam berat di lingkungan perairan.

Preparasi C-aktif dari TKS dilakukan dengan cara karbonisasi pada temperatur 700°C. Aktivasi dilakukan menggunakan larutan ZnCl₂ 50% selama 48 jam, ditanur pada temperatur 700°C selama 1 jam, dicuci dan dikeringkan pada 105°C. Karakterisasi C-aktif dilakukan dengan metode SEM dan penentuan luas permukaan spesifik adsorben.

3. Pupuk kompos

TKS berfungsi ganda yaitu selain menambah hara ke dalam tanah, juga meningkatkan kandungan bahan organik tanah yang sangat diperlukan bagi perbaikan sifat fisik tanah. TKS merupakan bahan organik yang mengandung ; 42,8 % C; 2,90 % K₂O; 0,80% N; 0,22% P₂O₅; 0,30% MgO dan unsur-unsur mikro antara lain 10 ppm B; 23 ppm Cu dan 51 ppm Zn. Dalam setiap 1 ton TKS mengandung unsur hara yang setara dengan 3 Kg Urea, 0,6 kg RP, 12 kg MOP dan 2 kg kiserit.

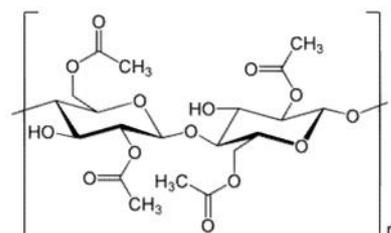
4. Pulp

Pulp atau bubur kertas merupakan serat berwarna putih yang diperoleh melalui proses penyisihan lignin dari biomassa (Jalaluddin, 2005). Pulp dapat diolah dengan lebih lanjut menjadi kertas, rayon, selulosa asetat dan turunan selulosa yang lain. Sedangkan, pemanfaatan TKS saat ini lebih untuk pembuatan selulosa asetat. Selulosa asetat adalah senyawa ester organik turunan selulosa. Selulosa yang digunakan harus memiliki tingkat kemurnian yang tinggi untuk mendapatkan kelarutan polimer yang besar untuk pembuatan serat karena pengotor hemiselulosa membentuk gel yang tidak diinginkan.

D. Selulosa Asetat

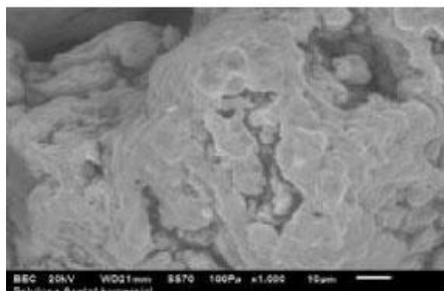
Selulosa asetat adalah suatu senyawa kimia buatan yang digunakan dalam film fotografi. Secara kimia, selulosa asetat adalah ester dari asam asetat dan selulosa. Senyawa ini pertama kali dibuat pada tahun 1865. Selain pada film fotografi, senyawa ini juga digunakan sebagai komponen dalam bahan perekat, serta sebagai serat sintetik.

Film fotografi yang terbuat dari asam asetat pertama kali diperkenalkan pada tahun 1934, menggantikan selulosa nitrat yang sebelumnya menjadi standar. Kelemahan film selulosa nitrat adalah senyawa tersebut tidak stabil dan mudah sekali terbakar. Bila terjadi kontak dengan oksigen, film selulosa asetat menjadi rusak dan tidak dapat digunakan lagi, serta melepaskan asam asetat. Fenomena ini disebut "sindrom cuka", karena asam asetat merupakan bahan utama dalam cuka. Sejak dekade 1980-an, film dari poliester (sering juga disebut dengan nama dagang dari Kodak *Estar*) mulai menggantikan film dari selulosa asetat, terutama untuk tujuan pengarsipan. Sebelum munculnya poliester, film selulosa asetat juga dipakai pada pita magnetik. Sekarang selulosa asetat masih digunakan dalam beberapa hal, misalnya negatif dari gambar bergerak. Struktur dari selulosa asetat disajikan pada Gambar 6.



Gambar 6. Struktur Selulosa Asetat (Chanzy, 2013)

Adanya gugus hidroksil pada selulosa memungkinkan pembuatan selulosa ester dari berbagai macam asam organik maupun anorganik. Hasil SEM selulosa asetat komersial dengan perbesaran 1000x disajikan pada Gambar 7.



Gambar 7. Hasil SEM Selulosa Asetat Komersial (Harahap, 2012).

Berdasarkan derajat substitusinya selulosa asetat dapat dibagi menjadi tiga yaitu:

1. Selulosa monoasetat dengan derajat substitusi (DS) $0 < DS < 2$ larut dalam aseton.
2. Selulosa diasetat dengan derajat substitusi (DS) 2,0 – 2,8 dengan kandungan % asetilnya 35 – 43,5 %.
3. Selulosa triasetat dengan derajat substitusi (DS) 2,8 – 3,5 mempunyai kandungan asetil 43,5 – 44,8 %.

Derajat substitusi selulosa asetat adalah 0 – 3,5 dan meningkatnya derajat substitusi akan meningkatkan titik leleh dari selulosa asetat (Misdawati,2011).

Titik leleh dari selulosa asetat adalah 170 – 240°C (Harrison *et al.*, 2011).

Selulosa asetat merupakan hasil reaksi esterifikasi dari selulosa dan asetat anhidrid. Ada 3 proses utama yang biasa digunakan untuk mengubah selulosa menjadi selulosa asetat, yaitu:

1. *Solution process* (proses larutan)

Proses ini merupakan proses paling umum dan biasa digunakan. Pada

proses asetilasi digunakan asetat anhidrid sebagai *solvent* dan berlangsung dengan asam asetat glasial sebagai diluen serta asam sulfat sebagai katalis.

2. *Solvent process* (proses dengan pelarut)

Methylene chloride digunakan sebagai pengganti asam asetat anhidrid dan berfungsi sebagai solven bagi selulosa asetat yang terbentuk.

3. *Heterogenous process* (proses heterogen)

Cairan organik inert, seperti *benzene* atau *ligroin* digunakan sebagai *non-solvent* untuk menjaga selulosa terasetilasi yang telah terbentuk dalam larutan (Ketta, 1977).

Menurut Ketta (1977), proses produksi selulosa asetat secara garis besar adalah sebagai berikut :

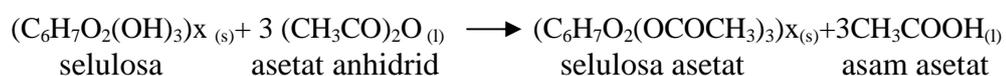
1. Preparasi meliputi *prethreatment* dan aktivasi

Pada tahap ini dipilih bahan yang mengandung α -selulosa tinggi (99%) seperti selulosa dari kapas. Metode *prethreatment* ini bisa bermacam-macam, tetapi yang paling umum adalah menggunakan asam asetat. Pada *prethreatment* ini, kadar *moisture* adalah 6% dari berat selulosa. Jika selulosa terlalu kering, maka sejumlah air harus ditambahkan ke asam asetat.

2. Asetilasi

Tahap kedua adalah langkah asetilasi yang bertujuan untuk memproduksi selulosa asetat primer (TAC). Metode asetilasi selulosa dalam produksi selulosa asetat menggunakan proses *batch* yang disertai dengan pendinginan pada reaktor (asetilator). Suhu larutan tidak boleh lebih dari 50°C. Reaksi asetilasi bersifat eksotermis. Untuk mengontrol suhu saat reaksi asetilasi

sehingga tidak melampaui suhu maksimum, maka campuran asetat anhidrid dan asam asetat biasanya didinginkan suhunya. Normalnya suhu dijaga sekitar 40–50°C. Menurut Ketta (1977), pada proses asetilasi campuran asetat grup untuk proses esterifikasi terdiri dari 60% asam asetat dan 40% asetat anhidrid dengan 5-10% diatas kebutuhan stoikiometrisnya untuk bereaksi dengan selulosa hasil *prethreatment*. Proses pembuatan selulosa asetat dari selulosa dan asam asetat anhidrid berdasarkan pada reaksi asetilasi dengan menggunakan katalis asam sulfat, reaksinya adalah sebagai berikut:



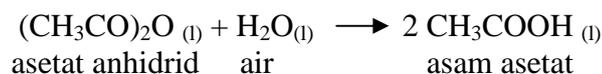
Proses berlangsung pada reaktor tangki berpengaduk (*batch*) pada suhu rendah, yaitu 40-50°C, tekanan 1 atm dengan waktu reaksi sekitar 5–8 jam. Suhu operasi tidak boleh lebih dari 50°C. Hal ini untuk mencegah rusaknya rantai selulosa asetat yang telah terbentuk dan mencegah terbentuknya gel, sehingga harus dijaga agar reaksi tetap berlangsung pada kisaran suhu normalnya (Kirk dan Othmer, 1978 dalam Harahap, 2012).

3. Hidrolisis dan Netralisasi

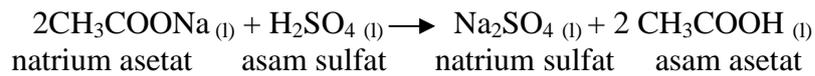
Langkah ketiga adalah hidrolisis sisa asetat anhidrid, dan dilanjutkan dengan proses netralisasi katalis asam sulfat yang masih tersisa dalam campuran selulosa asetat primer dari unit asetilasi (Kirk dan Othmer, 1978 dalam Harahap, 2012). Setelah asetilasi, produk reaktor selanjutnya dihidrolisis dalam *hidroliser* dengan menambahkan sejumlah air yang dimasukkan dalam bentuk larutan asam asetat dengan konsentrasi rendah. Dalam *hidroliser*, air ditambahkan untuk menghentikan reaksi asetilasi dan memulai proses

hidrolisis (Kirk dan Othmer, 1978 dalam Harahap, 2012). Pada proses hidrolisis, larutan asam asetat encer ditambahkan sebanyak tiga kali jumlah larutan umpan. Hal ini bertujuan untuk mengubah asetat anhidrid sisa menjadi asam asetat glasial. Selain itu juga untuk mendapatkan selulosa asetat dalam bentuk padatan (serpihan) (Yamakawa dan Yashimoto, 2003).

Reaksinya adalah sebagai berikut :



Dalam reaksi ini katalis yang digunakan adalah asam sulfat. Asam sulfat pada tahun 1879, diperkenalkan oleh Franchimont sebagai katalis yang bisa digunakan untuk asetilasi selulosa, dan semenjak itu asam sulfat mulai biasa digunakan untuk produksi selulosa asetat secara komersial. Pada kasus asetilasi dengan katalis yang tinggi (pekat), asam sulfat 98% dinetralsir dengan menambahkan magnesium asetat atau natrium asetat untuk mengurangi kandungan asam sulfat bebas dan mencegah depolimerisasi yang berlebihan. Dalam hal ini gugus sulfat akan digantikan dengan gugus asetat. Magnesium atau natrium akan mengubah asam sulfat menjadi garam sulfat (Kirk dan Othmer, 1977 dalam Harahap, 2012). Pada proses netralisasi dapat digunakan magnesium asetat atau natrium asetat yang akan menetralkan asam sulfat dan membentuk magnesium sulfat atau natrium sulfat. Dari sifat kimianya, kelarutan magnesium sulfat adalah 33,7 g/100 g air dan kelarutan natrium sulfat adalah 19,5 g/100 g air. Kelarutan natrium sulfat yang rendah akan mempermudah proses pemisahannya dari produk, sehingga kemurnian produk utama dan produk samping yang dihasilkan lebih tinggi. Reaksinya adalah:



4. *Flake Recovery (precipitation – washing – drying)*

Tahap ini dilakukan berdasarkan spesifikasi produk yang diinginkan. Saat tahap *flake precipitation*, larutan selulosa asetat terhidrolisis dicampur dengan larutan asam asetat. Penambahan asam asetat dilakukan dengan cepat dan diaduk dengan putaran yang cepat. Untuk mendapatkan endapan *powder*, larutan yang telah diaduk dicampur dengan perlahan hingga terbentuk endapan.

Selulosa asetat yang mengendap kemudian dipisahkan dari larutan asam asetat misal dengan memakai sentrifus. Padatan akan dikirim ke *washer* untuk diambil asam asetat dan garam yang tersisa dari netralisasi asam sulfat. Padatan lalu dikeringkan menggunakan *dryer*. Padatan selulosa asetat disimpan atau dapat disalurkan dengan berbagai metode transportasi. Dapat pula dibuat dalam paket kecil yang dibungkus dalam *multilayer paper bag*, untuk menjaga kelembapan produk maka *paper bag* harus dilengkapi lapisan penahan uap (Ketta, 1997).

Pada tahun 2001, Asnetty Maria telah melakukan penelitian dengan bahan baku tandan kosong sawit (TKS) dengan menggunakan proses *Emil Heuser* yang menggunakan asam fosfat sebagai pelarut dan asam asetat glasial sebagai *acetylating agent* dengan melakukan variasi waktu asetilasi dan suhu asetilasi (Heuser, 1948 dalam Roganda, 2013).

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa pembuatan selulosa asetat dari pulp TKS dapat menghasilkan produk dengan kadar asetil 39-41% dengan kondisi optimum

waktu asetilasi selama 15 menit pada rentang suhu 30-45°C. Kemudian penelitian ini dibandingkan oleh M. Roganda L Lumban (2013) dengan metode lain yaitu metode *Celanase*. Hasilnya pembuatan selulosa asetat dari pulp TKS dengan menghasilkan produk dengan kadar asetilnya 18-48 % dengan kondisi optimum waktu asetilasi selama 2-3,5 jam. Derajat substitusi yang dihasilkan pada produk selulosa asetat dari pulp TKS dengan menggunakan proses *celanase* sebesar 0,833-3,730, selulosa asetat yang terbentuk pada penelitian ini adalah selulosa triasetat, selulosa diasetat, dan selulosa monoasetat hal ini digolongkan oleh nilai derajat substitusi (DS) yang dihasilkan.

E. Analisis Kuantitatif dan Kualitatif

1. Spektroskopi Infra Merah (IR)

Spektroskopi IR adalah sebuah metode analisis instrumentasi pada senyawa kimia yang menggunakan radiasi sinar infra merah. Spektroskopi IR berguna untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada senyawa organik. Bila suatu senyawa diradiasi menggunakan sinar inframerah, maka sebagian sinar akan diserap oleh senyawa, sedangkan yang lainnya akan diteruskan. Serapan ini diakibatkan karena molekul senyawa organik mempunyai ikatan yang dapat bervibrasi. Vibrasi molekul dapat dialami oleh semua senyawa organik, namun ada beberapa yang tidak terdeteksi oleh spektrometri IR. Cahaya terdiri dari berbagai frekuensi elektromagnetik yang berkesinambungan yang berbeda. Radiasi inframerah

adalah salah satu bagian dari spektrum elektromagnetik yang terletak antara cahaya tampak dan gelombang mikro. Rentang panjang gelombang inframerah yang digunakan untuk tujuan analisis adalah $2,5 \times 10^{-6}$ m sampai dengan 16×10^{-6} m. Satuan yang digunakan dalam spektroskopi inframerah adalah mikrometer dan bilangan gelombang. Namun para ahli kimia lebih banyak menggunakan satuan bilangan gelombang yaitu cm^{-1} . Nilai $2,5-16 \mu$ sama dengan $4000-625 \text{ cm}^{-1}$ (Sri, 2012).

Setiap serapan pada panjang gelombang tertentu menggambarkan adanya suatu gugus fungsi spesifik. Dasar Spektroskopi IR dikemukakan oleh Hooke dan didasarkan atas senyawa yang terdiri atas dua atom atau diatom yang digambarkan dengan dua buah bola yang saling terikat oleh pegas seperti tampak pada gambar disamping ini. Jika pegas direntangkan atau ditekan pada jarak keseimbangan tersebut maka energi potensial dari sistem tersebut akan naik. Setiap senyawa pada keadaan tertentu telah mempunyai tiga macam gerak, yaitu:

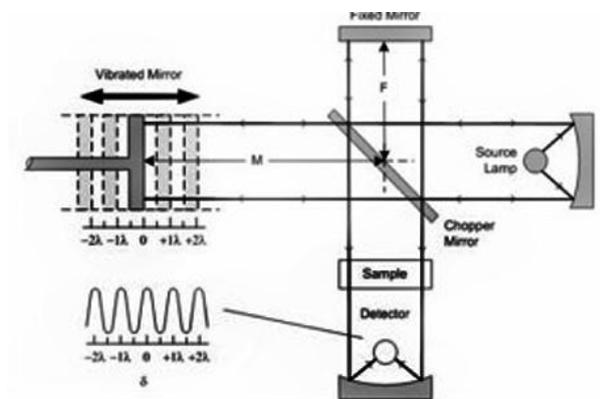
- Gerak Translasi, yaitu perpindahan dari satu titik ke titik lain.
- Gerak Rotasi, yaitu berputar pada porosnya, dan
- Gerak Vibrasi, yaitu bergetar pada tempatnya.

Bila ikatan bergetar, maka energi vibrasi secara terus menerus dan secara periodik berubah dari energi kinetik ke energi potensial dan sebaliknya.

Jumlah energi total adalah sebanding dengan frekuensi vibrasi dan tetapan gaya (k) dari pegas dan massa (m_1) dan (m_2) dari dua atom yang terikat.

Energi yang dimiliki oleh sinar infra merah hanya cukup kuat untuk

mengadakan perubahan vibrasi (Winarno dan Fardiaz, 1980 dalam Dwi, 2013). Mekanisme kerja Spektroskopi IR disajikan pada Gambar 8.



Gambar 8. Mekanisme Kerja Spektroskopi IR (Dwi,2013).

Adapun proses instrumen analisis sampelnya meliputi:

1. *The source*: energi inframerah yang dipancarkan dari sebuah benda hitam menyala. Balok ini melewati melalui logam yang mengontrol jumlah energi yang diberikan kepada sampel.
2. Interferometer: sinar memasuki interferometer “*spectra encoding*” mengambil tempat, kemudian sinyal yang dihasilkan keluar dari interferogram.
3. Sampel: sinar memasuki kompartemen sampel dimana diteruskan melalui cermin dari permukaan sampel yang tergantung pada jenis analisis.
4. Detektor: sinar akhirnya lolos ke detektor untuk pengukuran akhir. Detektor ini digunakan khusus dirancang untuk mengukur sinar interferogram khusus. Detektor yang digunakan dalam Spektrofotometer Fourier Transform Infra Red adalah *TetraGlycerine Sulphate* (TGS) atau *Mercury Cadmium Telluride*

(MCT). Detektor MCT lebih banyak digunakan karena memiliki beberapa kelebihan dibandingkan detektor TGS, yaitu memberikan respon yang lebih baik pada frekuensi modulasi tinggi, lebih sensitif, lebih cepat, tidak dipengaruhi oleh temperatur, sangat selektif terhadap energi vibrasi yang diterima dari radiasi inframerah.

5. Komputer: sinyal diukur secara digital dan dikirim ke komputer untuk diolah oleh *Fourier Transformation* berada. Spektrum disajikan untuk interpretasi lebih lanjut.

Menurut Sri (2012), prinsip kerja spektroskopi IR adalah adanya interaksi energi dengan materi. Misalkan dalam suatu percobaan berupa molekul senyawa kompleks yang ditembak dengan energi dari sumber sinar yang akan menyebabkan molekul tersebut mengalami vibrasi. Sumber sinar yang digunakan adalah keramik, yang apabila dialiri arus listrik maka keramik ini dapat memancarkan *infrared*.

Vibrasi dapat terjadi karena energi yang berasal dari sinar *infrared* tidak cukup kuat untuk menyebabkan terjadinya atomisasi ataupun eksitasi elektron pada molekul senyawa yang ditembak dimana besarnya energi vibrasi tiap atom atau molekul berbeda tergantung pada atom-atom dan kekuatan ikatan yang menghubungkannya sehingga dihasilkan frekuensi yang berbeda pula. Beberapa contoh serapan yang khas dari beberapa gugus fungsi disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Contoh serapan yang khas dari beberapa gugus fungsi

Gugus	Jenis Senyawa	Daerah Serapan (cm ⁻¹)
C-H	alkana	2850-2960, 1350-1470
C-H	alkena	3020-3080, 675-870
C-H	aromatik	3000-3100, 675-870
C-H	alkuna	3300
C=C	alkena	1640-1680
C=C	aromatik (cincin)	1500-1600
C-O	alkohol, eter, asam karboksilat, ester	1080-1300
C=O	aldehida, keton, asam karboksilat, ester	1690-1760
O-H	alkohol, fenol(monomer)	3610-3640
O-H	alkohol, fenol (ikatan H)	2000-3600 (lebar)
O-H	asam karboksilat	3000-3600 (lebar)
N-H	amina	3310-3500
C-N	amina	1180-1360
-NO ₂	nitro	1515-1560, 1345-1385

(Sri, 2012).

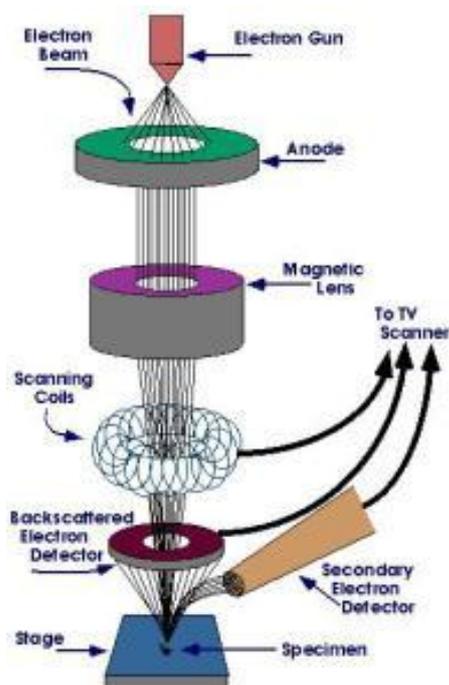
2. SEM (*Scanning Electron Microscope*)

SEM (*Scanning Electron Microscope*) adalah salah satu jenis mikroskop elektron yang menggunakan berkas elektron untuk menggambarkan bentuk permukaan dari material yang dianalisis. Fungsi SEM adalah dengan memindai terfokus balok halus elektron ke sampel. Elektron berinteraksi dengan sampel komposisi molekul. Energi dari elektron menuju ke sampel secara langsung dalam proporsi jenis interaksi elektron yang dihasilkan dari sampel. Serangkaian energi elektron terukur dapat dihasilkan yang dianalisis oleh sebuah mikroprosesor yang canggih yang menciptakan gambar tiga dimensi atau spektrum elemen yang unik yang ada dalam sampel dianalisis.

Prinsip kerja dari SEM adalah sebagai berikut:

1. Sebuah pistol elektron memproduksi sinar elektron dan dipercepat dengan anoda.
2. Lensa magnetik memfokuskan elektron menuju ke sampel.
3. Sinar elektron yang terfokus memindai (scan) keseluruhan sampel dengan diarahkan oleh koil pemindai.
4. Ketika elektron mengenai sampel maka sampel akan mengeluarkan elektron baru yang akan diterima oleh detektor dan dikirim ke monitor (CRT).

Secara lengkap skema SEM disajikan pada Gambar 9.



Gambar 9. Skema Kerja SEM (Sri, 2011).

3. *Thermogravimetri Analyzer (TGA)*

Dua jenis teknik analisa termal yang utama adalah analisa termogravimetri (TGA), yang secara otomatis merekam perubahan berat sampel sebagai

fungsi dari suhu maupun waktu, dan analisa diferensial termal (DTA) yang mengukur perbedaan suhu, rT , antara sampel dengan material sebagai fungsi dari suhu. Termogravimetri merupakan teknik analisis untuk mengukur perubahan berat dari suatu senyawa sebagai fungsi dari suhu ataupun waktu. Analisis tersebut bergantung pada tingkat presisi yang tinggi dalam tiga pengukuran, yaitu berat, suhu, dan perubahan suhu. Hasilnya biasanya berupa rekaman diagram yang kontinyu.

TGA adalah salah satu teknik analisis termal yang digunakan untuk menggambarkan berbagai bahan. TGA menyediakan informasi karakterisasi bebas dan tambahan untuk teknik termal. TGA mengukur jumlah dan laju (kecepatan) perubahan massa sebuah sampel sebagai fungsi temperatur atau waktu dalam suasana yang dikendalikan.

Pengukuran yang digunakan terutama untuk menentukan panas dan atau kestabilan bahan oksidatif serta sifat komposisi mereka. Teknik ini dapat menganalisis bahan yang menunjukkan massa baik kekurangan atau kelebihan karena dekomposisi, oksidasi atau hilangnya bahan mudah menguap (seperti kelembaban). Hal ini terutama berguna untuk mempelajari bahan polimer, termasuk termoplastik, termoset, elastomer, komposit, film, serat, pelapis dan cat (Mufthi, 2009) .

Prinsip penggunaan TGA ialah mengukur kecepatan rata-rata perubahan massa suatu bahan/cuplikan sebagai fungsi dari suhu atau waktu pada atmosfer yang terkontrol. Pengukuran digunakan khususnya untuk menentukan komposisi dari suatu bahan atau cuplikan dan untuk

memperkirakan stabilitas termal pada suhu diatas 1000°C . Metode ini dapat mengkarakterisasi suatu bahan atau cuplikan yang dilihat dari kehilangan massa atau terjadinya dekomposisi, oksidasi atau dehidrasi. Mekanisme perubahan massa pada TGA ialah bahan akan mengalami kehilangan maupun kenaikan massa. Proses kehilangan massa terjadi karena adanya proses dekomposisi yaitu pemutusan ikatan kimia, evaporasi yaitu kehilangan atsiri pada peningkatan suhu, reduksi yaitu interaksi bahan dengan pereduksi, dan desorpsi. Sedangkan kenaikan massa disebabkan oleh proses oksidasi yaitu interaksi bahan dengan suasana pengoksidasi, dan absorpsi.