

PEMANFAATAN NATA DE COCO TERMODIFIKASI ASAM SITRAT SEBAGAI BAHAN BAKU MEMBRAN

Achmad Syaifudin, Budi Kamulyan*, Diah Mardiana

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: budi1906@gmail.com

ABSTRAK

Modifikasi nata de coco secara esterifikasi telah dilakukan untuk memperoleh alternatif bahan baku membran. Pada penelitian telah dilakukan esterifikasi selulosa nata de coco menggunakan asam sitrat dengan katalis dibutil timah oksida. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh esterifikasi terhadap struktur kimia, sifat termal dan hidrofilisitas selulosa hasil modifikasi. Reaksi esterifikasi dilangsungkan dengan sistem reaksi fasa padat dalam reaktor tertutup dilengkapi dengan pengaduk mekanik. Variasi asam sitrat yang ditambahkan adalah 5, 15, 25, 35 dan 45 g untuk massa selulosa tetap 5 g dan katalis 0,3 g. Reaksi dilakukan selama 3 jam pada pemanasan 155°C. Karakterisasi produk dilakukan secara spektrofotometri FTIR untuk identifikasi struktur dan sifat termal menggunakan TG-DTA. Adapun hidrofilisitas produk didekati dengan penentuan indeks swelling dalam pelarut akuades dan etanol hingga 6 jam. Hasil analisis struktur menunjukkan telah terbentuk ester selulosa ditandai dari adanya puncak khas karbonil pada bilangan gelombang 1733,89 cm⁻¹ dalam spektrum FTIR. Termogram DTA selulosa ester menunjukkan adanya titik transisi gelas pada 7,6°C dan puncak endoterm berturut-turut pada 27,6 dan 70,5°C. Waktu kesetimbangan swelling dicapai pada 3 jam dengan indeks swelling dalam akuades dan etanol berturut-turut 0,209 kali dan 0,361 kali..

Kata kunci: asam sitrat, esterifikasi, nata de coco.

ABSTRACT

In order to discover the alternatif of membrane raw material, modification of nata de coco by esterification has been conducted. In this research, it has been done using citric acid and dibutyltin oxide catalyst. This research aims was to determine the effect of esterification on the chemical structure, thermal properties and hydrophilicity of modified cellulose. Reaction of solid state system using closed reactor supporting by mechanical stirrer has been done for 3 hours at 155°C. It was used for reacting 5 g of cellulose and 0.3 g of dibutyltin oxide with adding of citric acid were 5, 15, 25, 35 and 45 g. Product characterization were investigated by FTIR spectrophotometry for predicting the chemical structure and thermal properties using DTA. Where as, hydrophilicity was determined by its swelling index of aquades and ethanol up to 6 hours. The result of FTIR spectrum showed that ester cellulose has been produced, indicating by specific peak of carbonyl group at wave number 1733.89 cm⁻¹. DTA thermogram of ester cellulose showed a glass transition at 7.6°C and endothermic peak at 27.6 and 70.5°C, respectively. In addition, swelling equilibrium of 3 hours has been obtained with swelling index for aquadest and ethanol were 0.209 and 0.361 time, respectively.

Keywords: citric acid, esterification, nata de coco

PENDAHULUAN

Modifikasi selulosa nata de coco telah banyak dikembangkan sebagai upaya pemanfaatan *bacterial* selulosa menjadi material fungsional selain sebagai produk minuman [1]. Pada umumnya modifikasi selulosa nata adalah dengan membuat turunannya menjadi selulosa ester menggunakan pereaksi asam karboksilat sehingga diperoleh material dengan kekuatan mekanik dan porositas yang tinggi. Contoh sumber asam karboksilat yang digunakan adalah anhidrida asam asetat dan asam sitrat. Mohite dan Patil [2] menggunakan asam sitrat untuk menghasilkan selulosa ester sehingga merubah sifat fisik, sifat termal dan sifat mekanik selulosa. Modifikasi menggunakan asam sitrat juga menyebabkan selulosa lebih tahan terhadap air [3]. Pembentukan ikatan silang juga dapat diperoleh dengan menggunakan pereaksi lain seperti natrium trimetafosfit dan epiklorohidrin [4-5].

Pada penelitian ini digunakan asam sitrat karena bahan ini lebih bersifat ramah lingkungan dibandingkan anhidrida asam asetat. Adanya gugus karboksil yang dimiliki asam sitrat dengan jumlah lebih dari dua dapat menyebabkan selulosa menjadi ester sekaligus berikatan silang [3], terutama jika digunakan anhidrida asam sitrat. Demikian pula jumlah asam sitrat yang ditambahkan dapat menyebabkan derajat substitusi berbeda. Reaksi esterifikasi antara gugus hidroksil selulosa dan gugus karboksil asam sitrat akan menghasilkan molekul air. Adanya air sebagai hasil samping dapat menyebabkan terjadinya reaksi balik yaitu hidrolisis ester sehingga produk yang dihasilkan berkurang. Oleh karena itu pada penelitian ini reaksi esterifikasi dilakukan dalam fasa padat dengan bantuan katalis asam Lewis, dibutil timah oksida.

Perubahan sebagian gugus hidroksil menjadi ester dapat mengakibatkan perubahan sifat, baik sifat fisik maupun sifat kimia. Perubahan sifat yang terjadi pada produk esterifikasi dalam penelitian ini diamati berdasarkan sifat kimia, yaitu perubahan gugus fungsi menggunakan metoda spektrofotometri FTIR. Sifat fisik hasil modifikasi dikaji berdasarkan hidrofilisitas permukaan dan sifat termal. Hidrofilisitas dipelajari berdasarkan derajat *swelling* (penggembungan) sedangkan sifat termal dianalisis menggunakan TG-DTA [2]. Sifat termal produk selulosa ester juga dapat memberikan informasi potensi hasil modifikasi sebagai bahan baku membran jika dibuat berdasarkan pelelehan.

Adapun tujuan penelitian ini adalah untuk membandingkan perubahan struktur kimia dan sifat termal produk esterifikasi dan mengkaji pengaruh jumlah asam sitrat terhadap perubahan hidrofilisitas selulosa ester.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Alat-alat utama yang digunakan pada penelitian ini adalah: reaktor esterifikasi, hydraulic press dilengkapi sistem pemanas, Spektrofotometer Infra Red 8400S Shimadzu, TG-DTA. Sedangkan bahan penelitian yang digunakan adalah nata de coco yang telah dimurnikan dengan pencucian menggunakan NaOH 2,5% dan NaClO 0,5%, asam sitrat teknis dan katalis dibutil-timah oksida. Bahan kimia lainnya meliputi NaOH, HCl dan CH₃COOH.

Prosedur

Pembuatan selulosa ester nata de coco

Serbuk nata kering hasil hot press pada suhu 120°C sebanyak 5 g dicampur 5 g asam nitrat dan 0,3 katalis dibutiltimah oksida dalam reaktor. Reaksi esterifikasi dilakukan selama 3 jam pada temperatur 155°C. Produk reaksi dicuci dengan akuades, dikeringkan dan dikarakterisasi. Cara yang sama dilakukan untuk variasi berat asam sitrat 15, 25, 35 dan 45 g.

Karakterisasi produk selulosa ester

Sifat kimia diuji berdasarkan perubahan gugus fungsi spektrum FTIR kisaran bilangan gelombang 4000 – 400 cm⁻¹.

Sifat fisik dikarakterisasi berdasarkan derajat swelling yang dianalisis secara gravimetri dalam pelarut air dan etanol selama 1 hingga 6 jam.

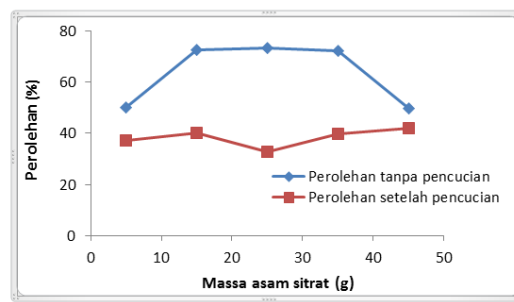
Analisa termal produk secara simultan dilakukan berdasarkan metoda termogravimetri dan Differential Thermal Analysis. Sampel dianalisa pada kisaran suhu 200°C – 7500°C dengan laju pemanasan 100°C/menit. Termogram yang diperoleh dikaji untuk mengetahui perbedaan sifat bahan sebelum dan setelah esterifikasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini sumber asam karboksilat yang digunakan adalah asam sitrat, bahan kimia yang lebih ramah lingkungan serta mudah diperoleh.

Perolehan produk esterifikasi

Produk selulosa sebelum dan setelah pencucian pada berbagai jumlah asam sitrat yang digunakan dapat dilihat pada Gambar 1.



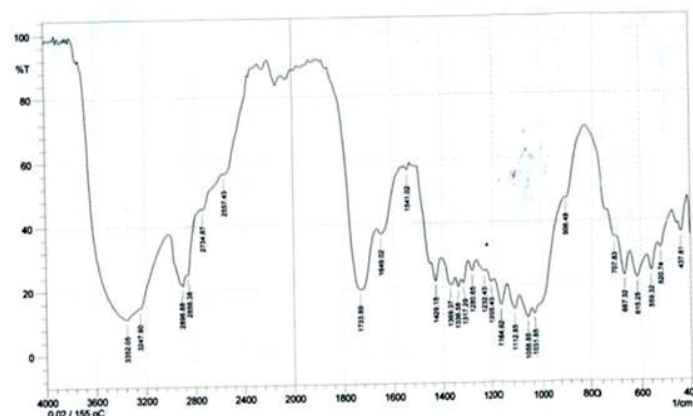
Gambar 1. Pengaruh massa asam sitrat terhadap perolehan produk esterifikasi

Perolehan produk sebelum pencucian untuk perbandingan massa 1 : 1 sampai 1 : 3 meningkat dan konstan hingga perbandingan massa 1 : 7, tetapi menurun setelahnya. Namun setelah pencucian, saat perbandingan massa 1 : 5 memiliki perolehan paling kecil karena asam sitrat yang tersisa larut dalam air pencuci. Hal ini menunjukkan pada kondisi ini jumlah asam sitrat yang bereaksi adalah paling rendah. Atas dasar perolehan produk maka selulosa ester yang dikarakterisasi lebih lanjut adalah untuk penambahan asam sitrat pada perbandingan berat 1 : 3.

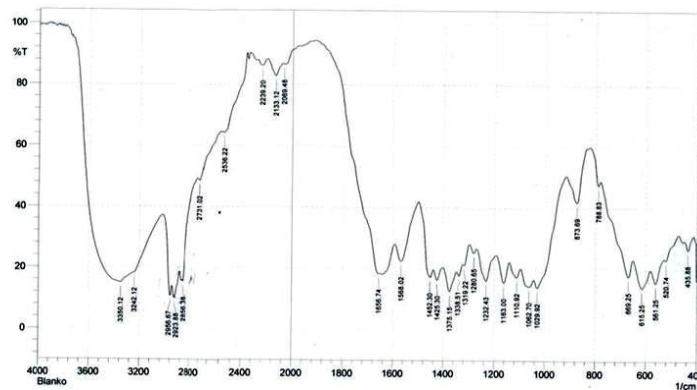
Karakterisasi

Analisis gugus fungsi secara spektrofotometri FTIR

Analisis dengan menggunakan spektrofotometri FTIR mampu menghasilkan spektrum yang memiliki serapan yang khas untuk masing – masing gugus fungsi dalam suatu sampel. Hasil analisis sampel sebelum dan sesudah esterifikasi berturut-turut ditunjukkan pada Gambar 2 dan 3.



Gambar 2. Spektrum FTIR selulosa nata

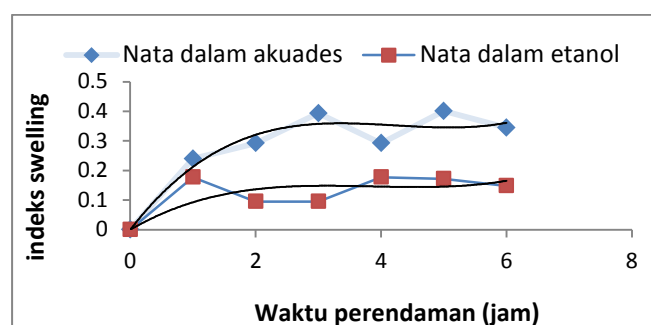


Gambar 3. Spektrum FTIR selulosa ester

Perubahan puncak paling signifikan antara spektrum FTIR selulosa nata sebelum esterifikasi dan setelah esterifikasi adalah dengan terbentuknya gugus karbonil. Pada selulosa sitrat muncul puncak pada bilangan gelombang $1733,89\text{ cm}^{-1}$ berasal dari gugus karbonil (-C=O) dari ester dan puncak lebar pada $3352,5\text{ cm}^{-1}$ dari vibrasi yang berasal dari gugus hidroksil (-OH) berikatan hidrogen. Hasil ester selulosa juga diperkuat dengan adanya vibrasi ulur -C-O ester yang terjadi di sekitar daerah bilangan gelombang 1200 cm^{-1} .

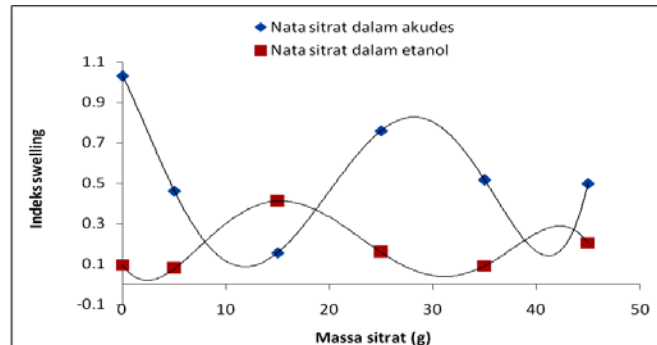
Analisis sifat fisik berdasarkan indeks swelling dan kelarutan

Indeks swelling material dapat diketahui saat sudah tercapai keadaan stasioner yaitu saat kesetimbangan. Berdasarkan kurva indeks swelling selulosa nata dalam air dan etanol maka kesetimbangan dicapai setelah melampaui waktu perendaman 2 jam.



Gambar 4. Kesetimbangan swelling selulosa nata dalam akuades dan etanol

Penentuan indeks swelling pada penelitian ini dilakukan setelah perendaman selama 3 jam. Hasil analisis data untuk indeks swelling selulosa nata dan selulosa ester pada berbagai perbandingan diberikan pada Gambar 5.

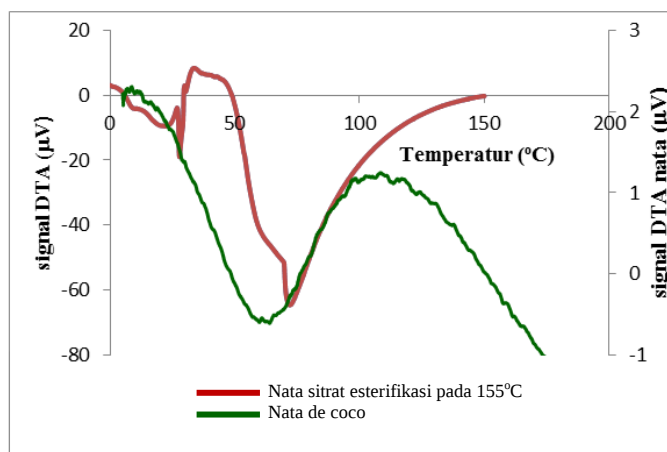


Gambar 5. Indeks swelling selulosa dan selulosa sitrat dalam akuades dan etanol pada 3 jam

Hasil pada Gambar 5. menunjukkan bahwa indeks swelling terhadap air untuk nata hasil modifikasi adalah lebih besar kecuali saat perbandingan massa 1 : 3 atau saat massa sitrat 15 g indeks swelling dalam etanol adalah lebih tinggi. Secara umum pengaruh adanya sitrat dalam selulosa menyebabkan material cenderung lebih bersifat hidrofob ditandai dengan indeks swelling dalam air menurun sebaliknya dalam etanol cenderung lebih tinggi.

Kemungkinan teknik pembuatan membran adalah didasarkan pada pelelehan, sehingga diperlukan data dukung sifat termal selulosa sitrat yang dihasilkan.

Analisis sifat termal secara TG-DTA



Gambar 4. Termogram selulosa nata dan nata sitrat 1:3

Hasil analisis TG-DTA diperoleh dua termogram yaitu termogram nata de coco, nata sitrat hasil esterifikasi pada suhu 155°C. Pada Gambar 5. tampak bahwa pemanasan nata hingga temperatur 150°C tidak menyebabkan perubahan sifat termal. Sedangkan pada

termogram nata sitrat terdapat 3 posisi yang menunjukkan perbedaan utama antara nata dan ester selulosa, yaitu pada temperatur 7,6°C menunjukkan transisi gelas, 27,6 °C dan 70,5 °C menunjukkan perubahan yang bersifat endoterm sehingga pada tahap ini terjadi perubahan yang membutuhkan kalor atau menyerap kalor. Pola ini merupakan indikator adanya sedikit perubahan kristalinitas setelah nata menjadi esternya. Sebagian rantai yang semula bersifat amorf berubah menjadi bersifat seperti karet, *rubbery* sehingga kemungkinan bersifat lebih kaku tetapi tetap fleksibel.

KESIMPULAN

1. Produk esterifikasi selulosa nata menunjukkan perubahan gugus fungsi khas karbonil ester pada bilangan gelombang 1733,89 cm⁻¹.
2. Selulosa ester bersifat lebih hidrofob dibandingkan selulosa nata, indeks swelling pada 3 jam dalam akuades dan etanol berturut-turut 0,209 kali dan 0,361 kali.
3. Perubahan sifat termal selulosa ester ditandai dengan titik transisi gelas pada 7,6°C dan puncak endoterm berturut-turut pada 27,6 dan 70,5°C.

DAFTAR PUSTAKA

1. Achmad, S., Radiman, C. L., Ariwahjoedi, B. dan Noerati, 2006, Proses Esterifikasi Pada Kain Kapas Dengan Turunan Asam Karboksilat Untuk Meningkatkan Ketahanan Kusut Kapas, *Akta Kimindo*, 2(1), 57 – 62.
2. Hirsch, J. B. dan Kokini, J. L., 2002, Understanding the Mechanism of Cross-linking Agents (POCl₃, STMP dan EPI) through “ swelling” Behaviour and Pasting Properties of Cross-linked Waxy Maize Stracher, *Cereal Chemistry*, 79 (1), 102-107.
3. Mercier, J. P., Zambeli, G. dan Kurz, W., 2002, *Introduction to Materials Science*, Elsevier, Prancis.
4. Mohite, B.V. dan Patil, S.V., 2014, Physical, structural, mechanical and thermal characterization of bacterial cellulose by *G. hansenii* NCIM 2529, *Carbohydrate Polymers*, 106, 132–141.
5. Reddy, N., dan Yang, Y., 2010, Citric acid cross-linking of starch films, *Food Chemistry*, 118, 702–711.