

EKSTRAKSI SELULOSA DARI *POD HUSK* KAKAO MENGGUNAKAN SODIUM HIDROKSIDA

Cellulose Extraction from Cacao Pod Husk Using Sodium Hydroxide

Gatot Siswo Hutomo¹, Djagal Wiseso Marseno², Sri Anggrahini², Supriyanto²

¹Bidang Ilmu Pangan, Fakultas Pertanian, Universitas Tadulako,
Jl. Sukarno Hatta Km 8 No. 32 Palu, Sulawesi Tengah 94118

²Jurusan Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian,
Universitas Gadjah Mada, Jl. Flora No.1, Bulaksumur, Yogyakarta 55281
E-mail: gatot161157@yahoo.com

ABSTRAK

Pod husk kakao banyak mengandung komponen kimia seperti pektin, lignin, hemiselulosa dan selulosa serta beberapa komponen yang lain yaitu *caffein* dan *theobromine*. Khusus selulosa dapat dilakukan modifikasi sebagai turunan selulosa yang mempunyai banyak fungsi serta dapat diaplikasikan untuk pangan. Penelitian ekstraksi selulosa dari *pod husk* kakao telah dilakukan. Tujuan penelitian ini adalah untuk memperoleh konsentrasi sodium hidroksida sebagai bahan untuk ekstraksi selulosa dari *pod husk* kakao. Selulosa pada *pod husk* kakao terikat sangat kuat dengan lignin, sodium hidroksida akan memutus dengan baik ikatan antara selulosa dengan lignin. Bleaching pada selulosa juga dilakukan dengan menggunakan sodium hipoklorida 3% dan sodium bisulfit 3% untuk meningkatkan *lightness*. Spektra FT-IR dan X-ray juga dilakukan untuk pendeteksian pada selulosa hasil ekstraksi. Hasil ekstraksi selulosa dari *pod husk* kakao menggunakan sodiumhidroksida 12% menghasilkan rendemen sekitar 26,09% (db) dengan kristalinitas 27,14%, kadar abu 6,56% (db), WHC 5,87 g/g dan OHC 2,74 g/g. Dapat disimpulkan bahwa sodium hidroksida 12% adalah konsentrasi yang paling baik untuk mengekstraksi selulosa dari *pod husk* kakao.

Kata kunci: Selulosa, *pod husk*, kakao, ekstraksi

ABSTRACT

Cacao pod husk contains some compounds like pectin, lignin, hemicelluloses and cellulose, and other compounds such as caffeine and theobromine. Especially for cellulose should be modified as derivates which it have multi functions in food application. Extraction cellulose from pod husk cacao was investigated. The aim of the research was to find the concentration of sodium hydroxide for cellulose extraction from pod husk cacao. Bleaching for cellulose were carried out twice using sodium hypochlorite 3% (oxydator) and sodium bisulfit 3% (reductor) to rise lightness. FT-IR and X-Ray spectra were detected in cellulose. Cellulose extracted using sodium hydroxide from pod husk cacao about 26.09% (db) with crystalline 27.14%, ash content 6.56% (db), WHC 5.87 g/g and OHC 2.74 g/g. It could be concluded that sodium hydroxide 12% is the best level to extract cellulose from pod husk cacao with double bleaching.

Keywords: Cellulose, pod husk, cacao, extraction

PENDAHULUAN

Pod husk kakao merupakan hasil samping dari perkebunan kakao yang cukup potensi sebagai sumber selulose. Produksi kakao pada tahun 2011 mencapai 850.000 ton biji kering kakao akan setara menghasilkan limbah kulit

kakao basah 8,5 juta ton (Wartapedia, 2012) Kandungan selulosa pada *pod husk* kakao sekitar 35% berat kering, beberapa komponen lainnya yaitu terdiri dari hemiselulosa 11%, selulosa 35%, lignin 15%, dan pektin 6%, mineral yaitu K 3,18%, Ca 0,32% dan P 0,15% (Sobamiwaand dan Longe, 1994). Pemanfaatan *pod husk* kakao saat ini digunakan untuk

pupuk organik atau pakan ternak. Sebagai pakan ternak *pod husk* kakao sangat berbahaya karena kandungan *caffein* dan *theobromine* yang dapat mengakibatkan kematian pada ternak. Ekstraksi selulosa adalah merupakan proses delignifikasi yang terdiri dari proses delignifikasi menggunakan sodium hidroksida, proses oksidasi menggunakan sodium hipoklorit dan proses reduksi menggunakan sodium bisulfit. Hal ini perlu dilakukan karena selulosa yang berasal dari *pod husk* kakao sangat potensi untuk diolah sebagai turunan selulosa yang dapat diaplikasikan pada pangan. Beberapa turunan selulosa yang sering digunakan pada industri pangan antara lain CMC (*carboxymethyl cellulose*), HPC (*hydroxypropyl cellulose*), MC (*methyl cellulose*), EC (*ethyl cellulose*) dan HPMC (*hydroxypropyl methyl cellulose*) sebagai emulsifier, pengikat logam, pelapis (*coating* atau *thickening agents*) dan pengental.

Penggunaan sodium hidroksida sebagai larutan pengeksrak selulosa karena tidak merusak atau menyebabkan degradasi pada selulosa sampai dengan konsentrasi di bawah 17% (Durgin, 1957). Penggunaan sodium hidroksida lebih murah dan mudah diperoleh di pasaran serta tidak bersifat racun atau berbahaya setelah dilakukan pencucian. Kemampuan sodium hidroksida untuk memisahkan selulosa dari senyawa-senyawa pengikat selulosa seperti lignin, hemiselulosa, dan pektin cukup baik untuk memisahkan ikatan tersebut (Browning, 1967).

Ikatan selulosa dengan lignin adalah ikatan yang sangat kuat sehingga diperlukan beberapa proses untuk pemisahannya. Pada penelitian ini proses delignifikasi akan dilakukan secara bertahap yaitu ekstraksi selulosa menggunakan sodium hidroksida, proses oksidasi menggunakan sodium hipoklorit, dan proses reduksi menggunakan sodium bisulfit. Penggunaan *double bleaching* bahan oksidator yaitu sodium hipoklorit dan bahan reduktor adalah sodium bisulfit. Hal ini disebabkan sifat lignin yang mudah mengalami oksidasi dan reduksi sehingga mudah larut ke dalam air.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui efektifitas proses delignifikasi *double bleaching*, dan karakterisasi selulosa hasil ekstraksi yang berasal dari *pod husk* kakao, serta untuk mengetahui sifat-sifat fisik dan kimia selulosa terutama derajat polimerisasi selulosa, kristalinitas, *water holding capacity*, *oil holding capacity*, serta spektra FT-IR.

METODE PENELITIAN

Pod Husk Kakao

Pod husk kakao yang digunakan dalam penelitian ini adalah klon KKM (Kakao Klon Malaysia) yang diperoleh dari PT. Pagilaran milik Universitas Gadjah Mada, berasal dari perkebunan di Wilayah Kecamatan Samigaluh, Kabupaten

Kulon Progo, Provinsi Daerah Istimewa Yogyakarta.

Produksi Tepung *Pod husk* Kakao

Pod husk kakao yang berasal dari buah kakao umur panen, dilakukan perajangan dengan tebal sekitar 1 mm, selanjutnya dikeringkan menggunakan alat pengering (*cabinet dryer*) hingga kering mencapai kadar air sekitar 7-8%, kemudian dilakukan penggilingan dan pengayakan 60 mesh diperoleh tepung *pod husk* kakao yang siap diekstraksi untuk diperoleh selulosa.

Produksi Selulosa

5 g tepung *pod husk* kakao dimasak menggunakan larutan NaOH yang divariasasi (4, 8, 12, 16 dan 20%) selama 3 jam pada suhu 100 °C di dalam bejana pemasak (Togrul dan Arslan, 2004; Adinugraha dkk., 2005; Mohdy, 2008). Hasil pemasakan dilakukan pencucian menggunakan air hingga bersih bebas NaOH, selanjutnya dilakukan de-hemiselulosa dengan menambahkan asam asetat 10% ditambah NaCl 2 g dalam 100 ml air, dimasak pada suhu 70 °C selama 1 jam (Yasar dkk., 2007). Kemudian dilanjutkan dengan *bleaching* satu kali menggunakan oksidator sodium hipoklorit konsentrasi 3% sebanyak 25 ml pada suhu 35-40 °C selama 3 jam dilanjutkan dengan pencucian menggunakan air hingga bersih, pengecekan sisa sodium hipoklorit menggunakan indikator phenolptalin. *Bleaching* kedua menggunakan bahan reduktor sodium bisulfit konsentrasi 3% sebanyak 50 ml dimasak pada suhu 45-50 °C selama 3 jam, kemudian dilakukan pencucian dan pengeringan. Penggilingan dilakukan serta pengayakan menggunakan ayakan 60 mesh.

Analisis Kimia dan Fisik Pada Selulosa

Analisis Rendemen. Rendemen dihitung dari hasil ekstraksi selulosa yang telah kering dibandingkan dengan bahan awal tepung *pod husk* kakao yang dihitung dalam persen (%) basis kering.

Analisis *Water Holding Capacity* dan *Oil Holding Capacity*. *Water Holding Capacity* yaitu dihitung kemampuan mengikat air (g) oleh satu gram selulosa. *Oil Holding Capacity* yaitu dihitung sebagai kemampuan mengikat minyak (g) oleh satu gram selulosa.

Analisis Kadar Abu, yaitu kandungan abu atau mineral dari selulosa yang telah diabukan pada suhu 400 °C menggunakan tanur, dinyatakan dalam persen (%).

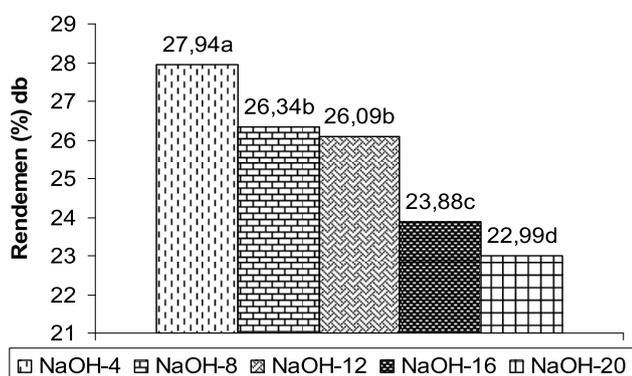
Analisis FT-IR (*Fourier Transform Infra Red*). Bahan selulosa murni hasil ekstraksi ditera spektranya menggunakan alat FT-IR, kemudian dibandingkan dengan selulosa murni sebagai standar yang berasal dari SIGMA.

Analisis Kristalinitas. Analisis kristalinitas dilakukan menggunakan alat X-RD (Radiasi sinar X) untuk menera spektra kristalin pada selulosa hasil ekstraksi, dinyatakan dalam persen (%). Kristalinitas selulosa hasil ekstraksi dibandingkan dengan selulosa murni sebagai standar yang berasal dari SIGMA.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh NaOH

Penggunaan NaOH pada konsentrasi 12% sebagai bahan untuk ekstraksi selulosa merupakan tingkat konsentrasi yang paling baik dengan rendemen 26,09% walaupun tidak berbeda dengan NaOH konsentrasi 8% dengan rendemen 26,34% yang masih memiliki kecerahan (*lightness*) agak gelap sebagai akibat adanya lignin yang terikat (Gambar 1), karena pada tingkat konsentrasi NaOH 12% akan lebih mudah melepas lignin dibandingkan pada NaOH 8%. Penggunaan NaOH 4% mempunyai rendemen tinggi tetapi kecerahan selulosa sangat rendah karena belum mampu melepas lignin lebih banyak dari selulosa. Penggunaan NaOH yang lebih tinggi dari 12% akan menyebabkan penurunan rendemen hasil ekstraksi selulosa (Gambar 1 dan 2). Ekstraksi selulosa menggunakan NaOH sangat berpengaruh terhadap rendemen, penggunaan NaOH dengan konsentrasi lebih dari 17% akan menyebabkan degradasi terhadap selulosa, sehingga menyebabkan turunnya kadar selulosa yang diperoleh pada hasil ekstraksi (Zou dan Zhang, 2000).

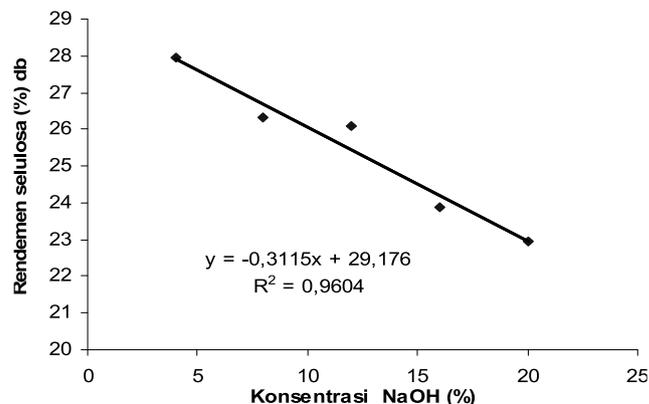


Gambar 1. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap rendemen selulosa.

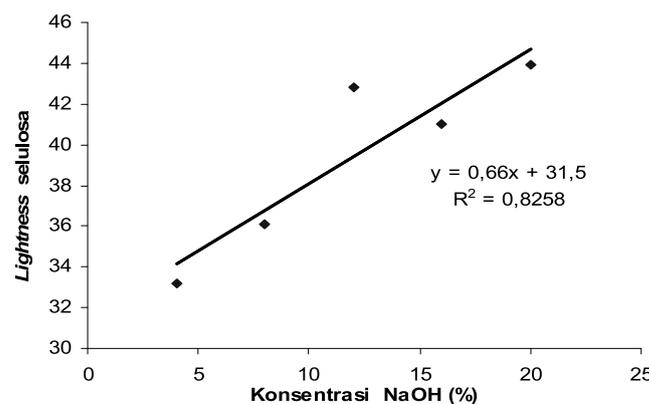
Hubungan antara konsentrasi NaOH yang digunakan untuk ekstraksi selulosa dengan rendemen selulosa mengikuti persamaan regresi linear berikut: $Y = -0,3115 X + 29,176$ dimana $R^2 = 0,96$ (Gambar 2). Setiap kenaikan 1% konsentrasi NaOH yang digunakan untuk ekstraksi akan berpengaruh terhadap penurunan rendemen sebesar 0,31%. Hal ini disebabkan peran NaOH yang dapat memutus rantai

anhydrous glucose unit (AGU) sehingga berakibat pada menurunnya rendemen selulosa.

Penggunaan NaOH yang meningkat juga akan memberikan kecerahan (*lightness*) yang meningkat pula pada selulosa hasil ekstraksi (Gambar 3). Kecerahan atau *lightness* menunjukkan tingkat terang atau gelap dari warna suatu bahan. Warna yang semakin terang dari selulosa akan menunjukkan selulosa tersebut tidak terikat oleh komponen lain seperti lignin, pektin atau hemiselulosa.



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap laju perubahan rendemen (%)



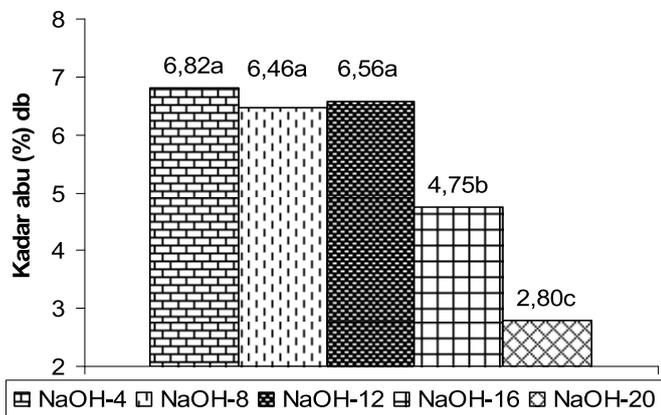
Gambar 3. Pengaruh Konsentrasi NaOH (%) terhadap laju perubahan *lightnes*.

Peranan NaOH yang mempunyai kemampuan melepas ikatan selulosa dengan lignin, pektin dan hemiselulosa yang mengakibatkan warna cerah meningkat, dengan demikian kemurnian selulosa juga akan meningkat. Hubungan antara NaOH dengan *lightness* mengikuti persamaan $Y = 0,66 X + 31,50$ dimana $R^2 = 0,83$. Setiap penggunaan kenaikan konsentrasi NaOH 1% untuk ekstraksi akan meningkatkan nilai kecerahan (*lightness*) selulosa sebesar 0,66.

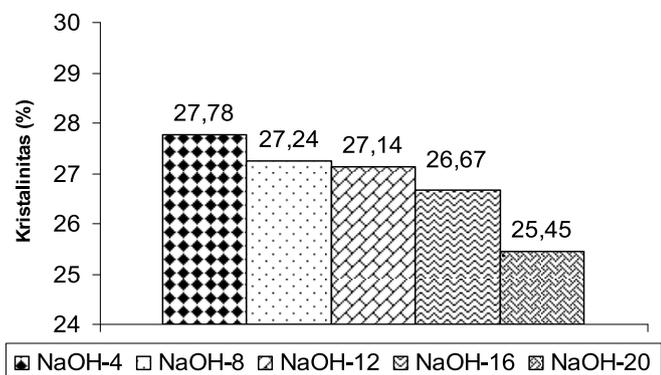
Penggunaan NaOH yang semakin meningkat juga akan menurunkan kadar abu pada selulosa hasil ekstraksi (Gambar 4). Hal ini disebabkan karena NaOH pada konsentrasi yang

sangat tinggi dapat melarutkan mineral-mineral lainnya, baik dalam bentuk garam maupun bentuk yang lainnya. Adanya ion OH⁻ dengan konsentrasi tinggi akan mudah berikatan dengan logam-logam lainnya, sedangkan ion Na⁺ akan menggantikan gugus garam yang berikatan dengan gugus asam, sehingga melarutkan garam-garam yang lainnya. Pada tingkat konsentrasi NaOH 16% lebih akan memudahkan melarutkan logam-logam lainnya sehingga kandungan abu di dalam selulosa hasil ekstraksi akan menjadi rendah.

Bentuk kristalin selulosa sesungguhnya adalah merupakan struktur selulosa yang masih terikat kuat antar rantai AGU, baik ikatan hidrogen maupun perekatan oleh lignin, pektin atau hemiselulosa. Penggunaan NaOH yang semakin tinggi akan menurunkan kristalinitas pada selulosa hasil ekstraksi. Ion-ion Na⁺ akan mudah menembus struktur selulosa dan mengikat pada polimer glikosida pada glukosa, sehingga bentuk kristalin dari selulosa akan berubah menjadi amorf (Mansikkamaki dkk., 2007). Penggunaan NaOH yang semakin tinggi untuk ekstraksi selulosa akan semakin mudah menembus struktur selulosa dan menurunkan kristalinitas selulosa (Gambar 5)

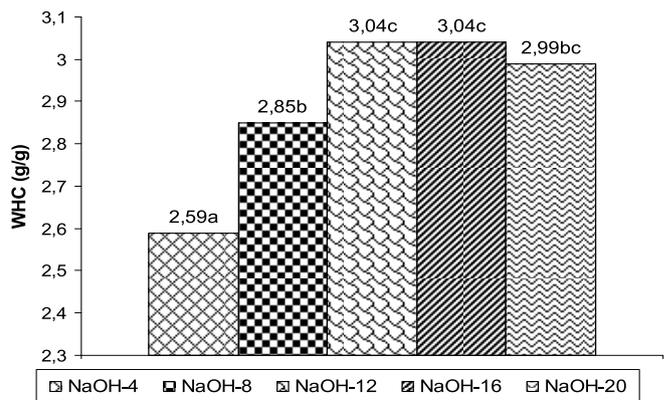


Gambar 4. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap kadar abu selulosa.



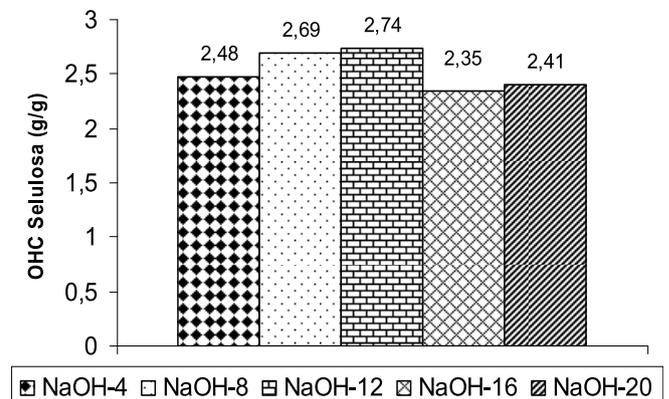
Gambar 5. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap kristalinitas selulosa.

Menurunnya kristalinitas akan diikuti juga dengan kemampuan mengikat air yang semakin besar yang dinyatakan dengan *water holding capacity* (WHC) (Ambriz dkk., 2008). WHC pada selulosa hasil ekstraksi dengan NaOH 12% sebesar 3,04 g/g lebih baik dibandingkan dengan penggunaan NaOH dengan konsentrasi yang lebih rendah (Gambar 6), sedangkan penggunaan NaOH yang lebih tinggi tidak efektif karena terjadinya degradasi selulosa oleh NaOH pada konsentrasi yang lebih besar.



Gambar 6. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap WHC selulosa.

Kemampuan mengikat minyak yang dinyatakan sebagai *oil holding capacity* (OHC) (g/g) pada selulosa hasil ekstraksi menggunakan NaOH 12% mempunyai kemampuan mengikat minyak yang lebih baik dibandingkan dengan penggunaan NaOH pada konsentrasi lebih rendah atau lebih tinggi dari 12% (Gambar 7). Hal ini berkaitan dengan kristalinitas, yaitu kristalinitas yang tinggi menyebabkan kepolaran yang meningkat, dan kristalinitas yang rendah menyebabkan kepolaran yang rendah sehingga pengikatan minyak ataupun air sangat dipengaruhi oleh sifat kristalinitas dari selulosa.



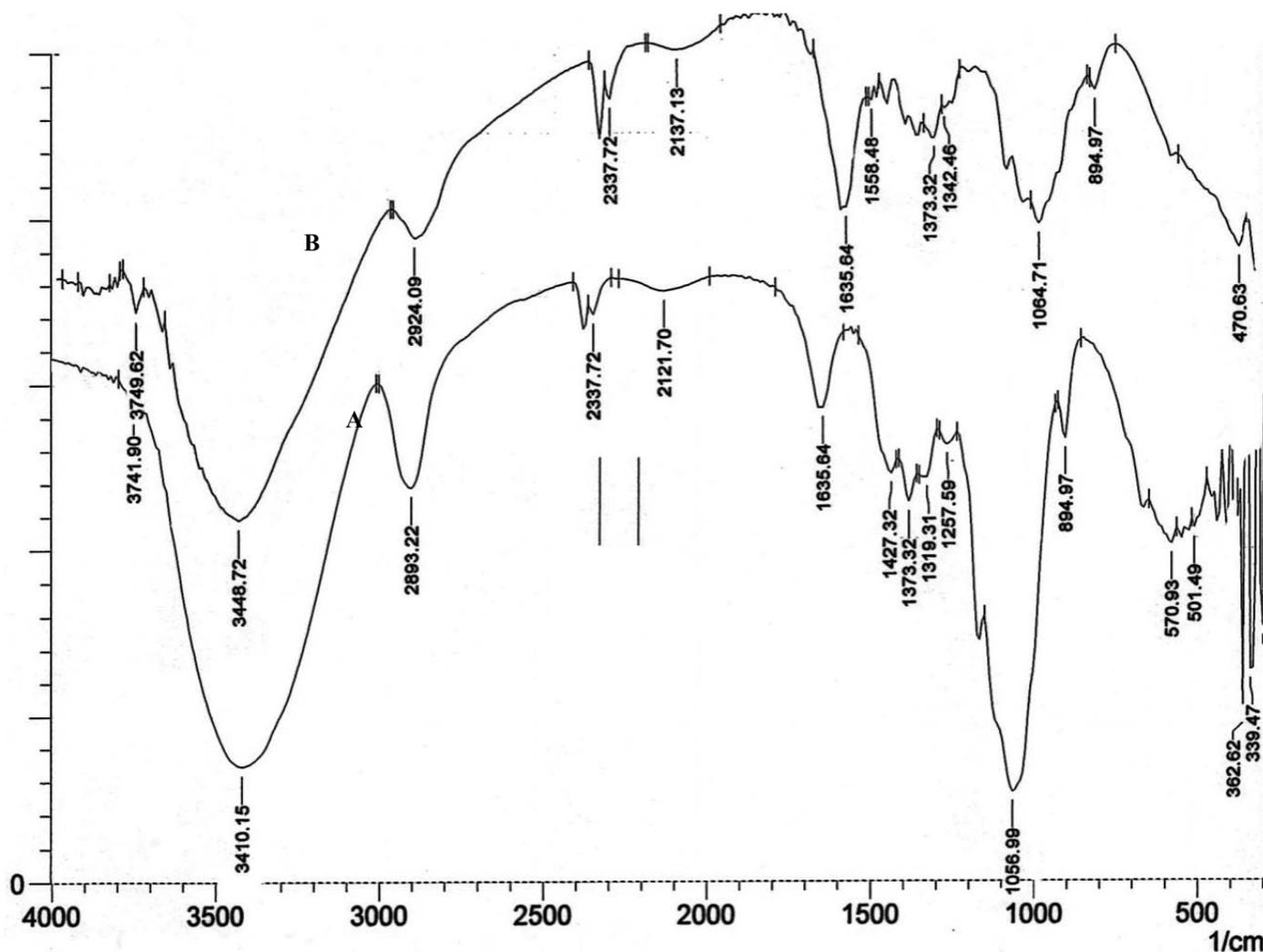
Gambar 7. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap OHC selulosa.

Spektra Infra-Red

Hasil analisis spektra FT-IR juga menunjukkan pola yang sama dengan spektra FT-IR pada selulosa yang berasal dari *pod husk* kakao dan standar dari selulosa komersial (Gambar 8). Menurut Meenakhis dkk. (2002) gugus -OH akan muncul sebagai *inplane deformation* pada panjang gelombang antara 3.448 – 3.410 cm^{-1} dimana gugus OH dari selulosa pada gelombang 3448 cm^{-1} sesuai dengan pendapat Pecsok dkk. (1976). Gugus C-O sebagai *stretching vibration* ditunjukkan pada panjang gelombang 1.064 – 1.056 cm^{-1} , dimana muncul puncak pada panjang gelombang 1.064,31 sebagai gugus C-O pada selulosa yang berasal dari *pod husk* kakao. Pada gelombang 3.448 terlihat puncak yang sangat tajam adalah ciri khas selulosa yang menunjukkan

sebagai *stretching vibration* dan ikatan hidrogen secara intra-molekuler yaitu -COH. Panjang gelombang 2924 – 2893 cm^{-1} adalah merupakan puncak dari gugus -CH dan -CH₂ dari selulosa. Ikatan 1,4- β dari selulosa akan muncul pada panjang gelombang 894 cm^{-1} yang mencirikan selulosa (Viera dkk., 2007; Pecsok dkk., 1976), ditunjukkan pada Tabel 1.

Dengan munculnya puncak-puncak untuk gugus -OH, -CH, -CH₂ dan ikatan 1,4- β yang menandakan bahwa spektra tersebut adalah selulosa. Pada dasarnya spektra selulosa mempunyai pola yang sama terutama pada puncak-puncak *stretching vibration* dan *inplane deformation*. Dengan demikian dalam hal ini dapat disimpulkan bahwa spektra FT-IR tersebut adalah spektra selulosa yang berasal dari *pod husk* kakao.



Gambar 8. Spektra infra-red selulosa komersial (A) dan selulosa hasil ekstraksi dari *pod husk* kakao.

Tabel 1. Spektra FT-IR selulosa dari sigma dan dari *pod husk* kakao

Panjang gelombang (cm ⁻¹)		Gugus ikatan
Selulosa komersial	Selulosa dari <i>pod husk</i>	
3410	3448	OH stretching
2893	2924	CH stretching CH ₂ & CH ₃ groups
1373	1373	OH in plane bonding
1056	1064	C-O asymmetry bridge bonding
894	894	1,4-β glycoside

KESIMPULAN

Penggunaan NaOH 12% merupakan pelarut yang baik untuk mengekstraksi selulosa dari *pod husk* kakao karena memberikan rendemen 26,09% (db) yang tidak terlalu rendah, *lightness* yang cukup terang, kadar abu yang tidak tinggi yaitu 6,56% (db), kristalinitas 27,14%, kemampuan mengikat air sebesar 3,04 g/g dan kemampuan mengikat minyak 2,74 g/g. Penggunaan NaOH 16% lebih akan memudahkan selulosa mengalami degradasi serta penggunaan NaOH yang berlebih sehingga tidak efisien serta mengurangi rendemen hasil ekstraksi yaitu selulosa yang diperoleh.

DAFTAR PUSTAKA

Adinugraha, M.P. (2004). *Sintesis dan karakterisasi sodium karboksimetilselulosa dari selulosa batang semu pisang cavendish (Musa cavendishii LAMBAERT ex PATON)*. Tesis Pasca Sarjana Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.

Ambriz, S.L.R., Hernandez, J.J.I., Acevedo, E.A., Tovar, J. dan Perez, L.A.B. (2008). Characterization of a fiber-rich powder prepared by liquifaction of unripe banana flour. *Food Chemistry* **107**:1515-1521.

Baar, A. dan Kulicke, W.M. (1994). Nuclear magnetic resonance spectroscopic characterisation of carboxymethylcellulose. *Journal of Macromol. Chem. Phys.* **195**: 1483-1492.

Barai, B.K., Singhal, R.S. dan Kulkarni, P.R. (1997). Optimization of process for preparing carboxymethyl cellulose from water hyacinth (*Eichornia crassipes*). *Carbohydrate Polymers* **32**: 229-231.

Browning, B.L. (1967). *Methods of Wood Chemistry*. Vol II. Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons. New York, USA

Durgin, A.G. (1957). The alkaline process. *Dalam*: Calkin, J.B. dan G.S. Withman (eds.).

Modern Pulp Paper Making. 3rd ed. Reinhold Publishing Corp., New York, USA.

Fennema, O.R. (1996). *Food Chemistry*. Third Ed. University of Wisconsin- Madison, Marcel Dekker Inc. New York, USA.

Longe, O.S.O.G. (1994). Utilization of cocoa-pod pericarp fractions in broiler chick diets. *Journal of Animal Feed Science and Technology* **47**: 237-244.

MacGregor, E.A. dan C.T., Greenwood. (1980). *Polymer in Nature*. John Wiley and Sons, USA., pp. 281-289.

Majdanac, L.D., Poletti D. dan Trodosovic M.J. (1990). Determination of the crystallinity of cellulose samples by x-ray diffraction. *Journal of Acta Polymers* **42**: 351-357.

Mansikkamaki, P., Lahtinen, M. dan Rissanen, K. (2007). The conversion from cellulose I to cellulose II in NaOH mercerization perform in alcohol-water system: an x-ray powder diffraction study. *Carbohydrate Polymers* **68**:35-43.

Marchessault, R.H. dan Sundararajan, P.R. (1983). Cellulose. *Dalam*: Aspinall, G.O. (ed.) *The Polysaccharide*. Academic Press. Inc., London.

Meenakshi, P., Noorjahan, S.E, Rajini, R., Venkatesvalu, U., Rose, C. dan Sastry, T.P. (2002). Mechanical and microstructure study on the modification of cellulose acetate (CA) film by blending with polystyrene (PS). *Bulletin Material Science* **25**(1): 25-29.

Mohdy, F.A.A., Halim E.S.A., Ayana Y.M.A. dan El Sawy S.M. (2008). Rice straw as a new for some beneficial uses. *Carbohydrate Polymers* **XXX**: 1-7.

Pecsok, R.L. Shields, L.D., Cairns, T. dan McWilliam I.G.. (1976). *Modern Method of Chemical Analysis*. 2ed. John Wiley and Sons, USA, pp. 165-225.

Pushpamalar, V., Langford, S.J., Ahmad, M. dan Lim, Y.Y. (2006). Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethylcellulose from sago waste. *Carbohydrate Polymers* **64**: 312-318.

Rosell, C.M., Santos, E. and Collar, C. (2009). Physico-chemical properties of commercial fibers from different sources: A comparative approach. *Food Research International* **42**:176-184.

Togrul, H. dan Arslan, N. (2003). Production of carboxymethylcellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behaviour of carboxymethylcellulose. *Carbohydrate Polymers* **54**: 73-82.

- Viera R.G.P., Filho G.R., Assuncao R.M.N., Meireles C.S., Vieira J.G. dan Oliveira G.S. (2007). Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers* **67**:182-189.
- Wartapedia (2011). Produksi Kakao Republik Indonesia tempati Peringkat 2 di Dunia. <http://www.wartapedia.com/bisnis/korporasi/5905-produksi-kakao-ri.05112011-16.06>. [6 Februari 2012].
- Yasar, F., Togrul, H. dan Arslan, N. (2007). Flow properties of cellulose and carboxymethylcellulose from orange peel. *Food Engineering* **81**:187-199.
- Zou, J. dan Zhang, L. (2000). Solubility of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Carbohydrate Polymers* **32**(10): 866-870.