

Optimasi Proses Nitrasi pada Pembuatan Nitro Selulosa dari Serat Limbah Industri Sagu

Purnawan*

Jurusan Teknik Lingkungan, Fakultas Sains dan Terapan
Institut Sains dan Teknologi AKPRIND Yogyakarta

Abstract

Nitrocellulose production from sago fibers was conducted in two steps, *i.e.* delignification and nitration processes. This work studied the nitration process of sago fiber cellulose. Before nitration, the lignin was removed using the nitrate soda process utilizing nitric acid and sodium hydroxide. The nitration process used an acid solution consisting of nitric acid and sulfuric acid as a catalyst. The process was carried out in a three neck flask equipped with stirrer and temperature control. The effects of reaction time, nitric acid concentration, and sulfuric to nitric acid ratio were investigated. The results showed that the best operating conditions obtained for the reaction time, cellulose to mixed acid ratio and sulfuric to nitric acid ratio were 1.5 hours, 1:20 and 1:4 respectively in which the product yield and nitrogen content were found to be 151.22% and 13.39%. This nitrogen content was close to the theoretical maximum nitrogen content of 14.14%.

Keywords: delignification, nitration, nitrocellulose, nitrogen content

Abstrak

Proses pembuatan selulosa nitrat dari serat sagu dilakukan dengan dua tahapan proses yaitu proses delignifikasi dan proses nitrasi. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari proses nitrasi selulosa menjadi nitro selulosa. Sebelum dinitrasi, selulosa serat sagu dibersihkan dari kandungan ligninnya dengan proses soda nitrat memakai asam nitrat dan natrium hidroksida. Proses nitrasi menggunakan asam campuran yang terdiri dari asam nitrat dan asam sulfat sebagai katalisator. Proses dilakukan dalam labu leher tiga yang dilengkapi pengaduk dan pengatur suhu. Pada penelitian ini dipelajari pengaruh waktu reaksi, perbandingan selulosa dengan asam campuran dan perbandingan asam sulfat dengan asam nitrat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses nitrasi akan memberikan hasil terbaik pada waktu reaksi 1,5 jam, perbandingan selulosa – asam campuran 1:20 serta perbandingan asam sulfat – asam nitrat 1:5. Pada kondisi ini diperoleh *yield* sebanyak 151,22% dengan kandungan nitrogen sebanyak 13,39% yang mendekati kadar nitrogen maksimum teoritis sebesar 14,14%.

Kata kunci: delignifikasi, nitrasi, nitroselulosa, kadar nitrogen

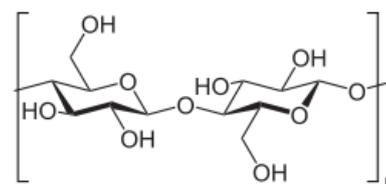
Pendahuluan

Perkembangan investasi di bidang industri berdampak positif pada sektor ekonomi dan sosial. Di sisi lain dampak negatif yang ditimbulkan tidak dapat dihindari dimana aktifitas industri menghasilkan limbah padat, cair dan gas yang berpotensi mencemari lingkungan.

Salah satu industri kecil yang berpotensi mencemari lingkungan adalah industri pengolahan sago yang menghasilkan limbah cair dan padat berupa serat. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pembuatan nitro selulosa dengan menggunakan bahan baku selulosa dari limbah padat industri sago berupa serat dengan proses nitrasi menggunakan asam nitrat serta katalisator asam sulfat.

Pada proses pemurnian selulosa dikenal 2 macam proses yaitu proses mekanis dan kimia.

Untuk proses kimia dapat dibedakan menjadi berbagai macam cara, yaitu: proses soda, proses sulfat, proses sulfit, proses soda-klor dan proses soda-nitrat. Secara kimia selulosa merupakan senyawa polimer yang dibentuk oleh monomer-monomer glukosa dengan rumus kimia : $C_6H_{11}O_6$ ($C_6H_{10}O_5$)_n $C_6H_{11}O_5$ sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1 (Casey, 1951).



Gambar 1. Struktur molekul selulosa

Selulosa merupakan serat berwarna putih, tidak larut dalam air panas dan dingin, alkali dan pelarut organik netral seperti alkohol dan benzene (Stephenson, 1950). Secara analitis

* Alamat korespondensi: email: purweng@yahoo.co.id

selulosa dapat dibedakan menjadi 3 (tiga) golongan, yaitu α -selulosa, β -selulosa dan γ -selulosa.

α -Selulosa merupakan kualitas selulosa yang paling tinggi (murni). Selulosa dengan kadar α -selulosa diatas 92% memenuhi syarat untuk digunakan sebagai bahan baku utama pembuatan propelan dan / atau bahan peledak. Selulosa dapat disenyawakan (esterifikasi) dengan asam anorganik seperti asam nitrat menghasilkan selulosa nitrat, dengan asam sulfat menghasilkan selulosa sulfat dan dengan asam fosfat menghasilkan selulosa fosfat. Dari ketiga produk tersebut, selulosa nitrat memiliki nilai ekonomis yang paling strategis karena dapat digunakan sebagai sumber bahan baku propelan/bahan peledak pada industri pembuatan amunisi dan / atau bahan peledak.

Untuk mendapatkan mutu selulosa yang baik maka lignin harus dihilangkan terlebih dahulu. Penghilangan lignin dapat dilakukan dengan menambahkan asam atau basa agar menjadi senyawa lain yang mudah larut. Lignin merupakan senyawa yang mudah dipengaruhi senyawa pengoksidasi, sehingga sifat inilah yang dipakai untuk menentukan jumlah lignin yang ada dalam selulosa, yaitu dengan cara menentukan bilangan permanganatnya (Stephenson, 1950).

Lignin adalah zat yang bersama-sama dengan selulosa terdapat dalam kayu. Lignin merupakan polimer dengan struktur aromatik yang terbentuk dari unit-unit penil propan yang berhubungan secara bersama oleh beberapa jenis ikatan yang berbeda. Lignin sulit didegradasi karena strukturnya yang kompleks dan heterogen yang berikatan dengan selulosa dan hemiselulosa dalam jaringan tanaman. Lebih dari 30% tanaman tersusun atas lignin yang memberikan bentuk yang kokoh dan memberikan proteksi terhadap serangga dan patogen (Kenneth, 1970).

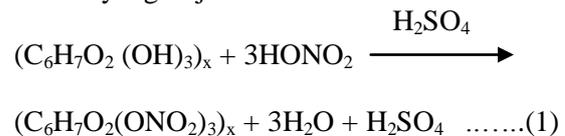
Lignin merupakan polimer tridimensional phenylpropanoid yang dihubungkan dengan beberapa ikatan berbeda antara karbon ke karbon dan beberapa ikatan lain antara unit phenylpropane yang tidak mudah dihidrolisis. Lignin adalah polimer dari unit phenylpropene: unit guaiacyl (G) dari prekursor trans-coniferyl-alcohol, syringyl (S) unit dari trans-sihapyl-alcohol, dan p-hydroxyphenyl (H) unit dari prekursor trans-p-coumaryl alcohol dan dibagi menjadi dua kelompok utama, yaitu: guaiacyl lignin dan guaiacyl-syringyl lignin (Britt, 1970).

Proses nitration adalah masuknya gugus nitro ke dalam zat-zat organik atau kimia lainnya dengan

menggunakan campuran asam nitrat dan asam sulfat. Proses nitration dibedakan menjadi 2 macam proses, yaitu pembuatan senyawa nitro dan pembuatan ester nitrat dimana atom N berikatan dengan atom O. Kegunaan asam sulfat dalam proses tersebut sebagai zat penarik air (dalam reaksi nitration akan terbentuk air), sehingga reaksi dapat berlangsung sempurna.

Proses nitration berlangsung selama 5 sampai dengan 35 menit untuk mencapai reaksi yang sempurna, dalam hal ini suhu dikendalikan menggunakan proses pendinginan untuk menjaga supaya tetap 30°C. Perbandingan (dalam mol) antara asam sulfat, asam nitrat, dan air adalah 1 : 2 : 2, sedangkan untuk % beratnya adalah 21,3% : 66,4% : 12,2 % (Ullman's, 2006).

Reaksi yang terjadi adalah :



Aplikasi selulosa nitrat tergantung kadar nitrogen di dalamnya. Jenis-jenis selulosa nitrat serta bidang aplikasinya ditunjukkan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Jenis-jenis selulosa nitrat dan kegunaannya

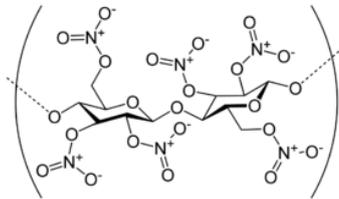
Kandungan Nitrogen	Bidang Aplikasi	Pelarut
10,7 – 11,2	<i>Plastic, Lacquer</i>	Etil Alkohol
11,2 – 11,7	<i>Film, Lacquer</i>	Etil Alkohol, metanol, etil, butil, amil asetat, aseton, metil etil keton
11,8 -12,3	<i>Film, Lacquer, Coated fabric, cement</i>	Etil Alkohol, metanol, etil, butil, amil asetat, aseton, metil etil keton
12,5 – 13,5	<i>Smokeless powder</i>	Aseton

Sumber: (Shreve's, 1984)

Selulosa nitrat memiliki nilai derajat polimerisasi (n) = 100 sampai dengan 3500, berat molekul 459,28 – 594,28, memiliki warna putih dan agak kekuningan, berbau, mudah terbakar dan meledak, densitas relatif 1,58 - 1,65, *melting point* 160°C sampai dengan 170°C, *flash point* 12,78°C dan akan mudah terbakar pada suhu 170°C. Selulosa nitrat tidak larut dalam air, larut dalam keton, ester, alkohol dan solven lainnya (Austin, 1984).

Selulosa nitrat merupakan zat yang tidak stabil dan mudah terbakar apabila suhunya mencapai di atas 170°C karena terjadi perubahan

komposisi akibat panas yang tiba-tiba. Selulosa nitrat disimpan dalam keadaan dingin dengan suhu tidak boleh melebihi 30°C dan harus jauh dari sumber api dan atau sumber-sumber panas lainnya. Struktur selulosa nitrat ditunjukkan pada Gambar 2 (Austin, 1984).



Gambar 2 : Struktur molekul selulosa nitrat

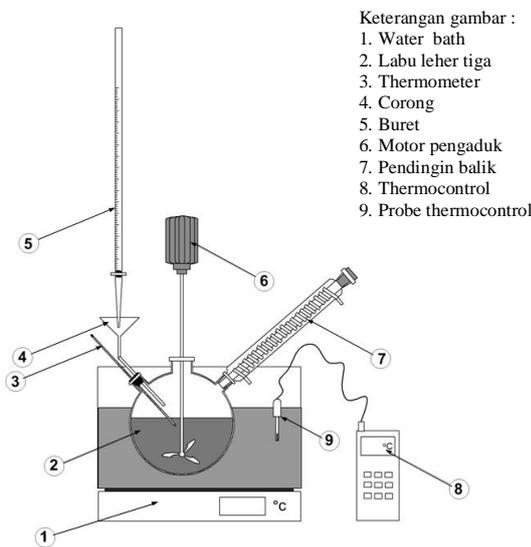
Metode Penelitian

Bahan

Bahan berupa serat sagu (selulosa) dari limbah pengolahan sagu yang telah dimurnikan dengan proses delignifikasi.

Alat

Rangkaian alat nitration dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Rangkaian alat nitration

Cara percobaan

Selulosa kering sebanyak 5 gram dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan termometer dan pengaduk. Asam campuran ditambahkan dengan cara sedikit demi sedikit dalam jumlah tertentu ke dalam labu leher tiga sambil suhunya dijaga antara 30 hingga 35°C. Setelah waktu reaksi tertentu, produk dipisahkan dari campuran asam penitrasinya. Selanjutnya produk direndam dengan air dingin untuk

menghilangkan sisa cairan asam penitration, kemudian dipisahkan dari air dingin dan direndam dalam etanol 95% selama 5 menit sebanyak 3 kali ulangan. Kemudian produk dipisahkan dari etanol dan dikeringkan dalam oven pada suhu maksimum 60°C. Produk disimpan dalam keadaan basah oleh aseton di dalam tempat gelap sebelum dilakukan analisa.

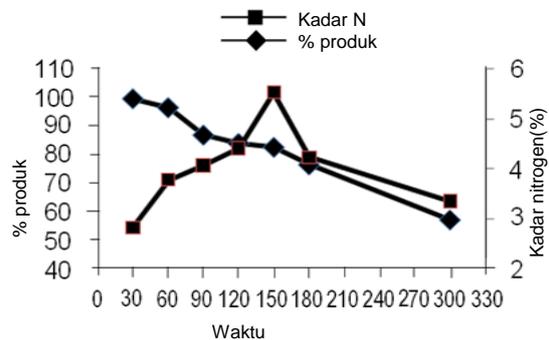
Hasil dan pembahasan

Pengaruh waktu nitration

Pengaruh waktu reaksi dipelajari dengan menjaga parameter lainnya tetap. Proses nitration dilakukan dengan menggunakan asam campuran HNO₃ 65% dan H₂SO₄ 97%, berat bahan 5 gram, suhu reaksi 30 ± 2°C, perbandingan asam campuran 1:4, rasio bahan terhadap asam campuran 1:20, volume 100 ml, kadar air bahan 5,41%, serta kecepatan pengadukan 200 rpm. Hasilnya ditunjukkan pada Tabel 2 serta Gambar 4.

Tabel 2. Pengaruh waktu terhadap % produk nitro-selulosa dan kadar nitrogen dengan menggunakan asam campuran HNO₃ 65% dan H₂SO₄ 97%.

No.	Waktu (menit)	Produk (%)	Kadar Nitrogen, %
1.	30	99,64	2,82
2.	60	96,48	3,78
3.	90	86,85	4,07
4.	120	83,94	4,41
5.	150	82,56	5,53
6.	180	76,37	4,23
7.	300	56,98	3,35



Gambar 4. Pengaruh waktu reaksi terhadap % produk dan kadar nitrogen dengan menggunakan asam campuran HNO₃ 65% dan H₂SO₄ 97%.

Dari Tabel 2 dan Gambar 4 dapat dilihat bahwa variabel waktu pada proses nitration dengan menggunakan HNO₃ 65% dan H₂SO₄ 97% cukup berpengaruh terhadap prosentase produk dan kadar nitrogen. Semakin lama waktu proses maka kadar nitrogen mengalami kenaikan sampai nilai tertentu, tetapi kemudian akan mengalami

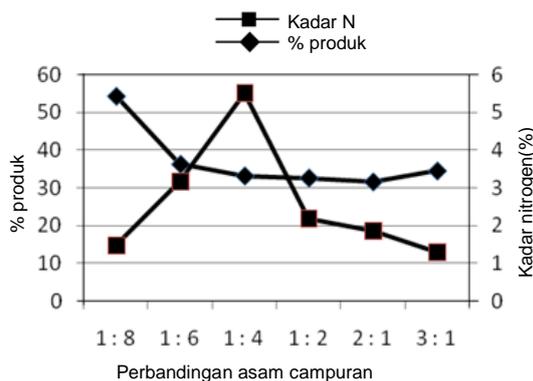
penurunan. Kondisi optimum tercapai pada waktu 150 menit, dengan kadar nitrogen sebanyak 5,53%.

Secara keseluruhan prosentase produk mengalami penurunan karena ada sebagian selulosa yang ikut terdestruksi dan larut dalam H_2SO_4 sehingga ikut terbuang pada saat penyaringan.

Pengaruh kadar HNO_3 dalam asam campuran dipelajari dengan membandingkan konsentrasi HNO_3 65% dan 100% dengan parameter lainnya tetap, yaitu H_2SO_4 97%, berat bahan 5 gram, suhu $30 \pm 2^\circ C$, waktu proses 150 menit, perbandingan terhadap asam campuran 1:20, volume 100 ml, kadar air bahan 5,4067% serta kecepatan pengadukan 200 rpm. Hasil penelitian dengan menggunakan HNO_3 65% ditunjukkan pada Tabel 3 serta Gambar 5.

Tabel 3. Pengaruh perbandingan asam campuran terhadap % produk nitroselulosa dan kadar nitrogen dengan menggunakan asam campuran HNO_3 65% dan H_2SO_4 97%.

No.	Perbandingan ($H_2SO_4:HNO_3$)	Produk (%)	Kadar Nitrogen, %
1.	1 : 8	54,42	1,48
2.	1 : 6	36,40	3,17
3.	1 : 4	33,29	5,53
4.	1 : 2	32,76	2,19
5.	2 : 1	31,73	1,87
6.	3 : 1	34,62	1,29



Gambar 5. Pengaruh perbandingan asam campuran terhadap % produk dan kadar nitrogen dengan menggunakan asam campuran HNO_3 65 % dan H_2SO_4 97%.

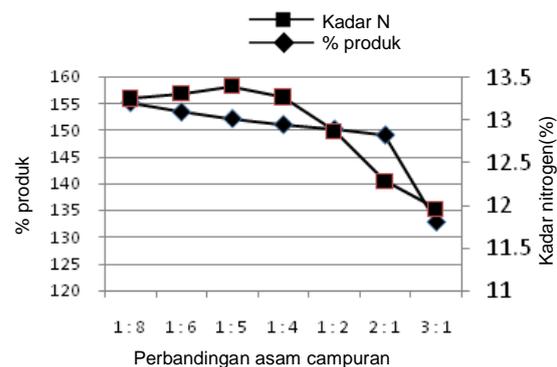
Dari Tabel 3 dan Gambar 5 dapat dilihat bahwa perbandingan asam campuran sangat berpengaruh terhadap kadar nitrogen dalam produk, dimana H_2SO_4 selain sebagai katalis juga sebagai *dehydrating agent* yang berfungsi sebagai pengikat air yang terbentuk pada reaksi nitrasi. Pada saat jumlah H_2SO_4 kecil maka semakin banyak air yang tidak terikat sehingga

akan menghambat substitusi gugus OH oleh gugus NO_2 . Sebaliknya, jika jumlah H_2SO_4 semakin besar maka H_2SO_4 sebagai katalis dapat menurunkan energi aktivasi yang secara langsung dapat mempercepat laju reaksi, sehingga kadar nitrogen akan semakin tinggi hingga perbandingan optimum tercapai yaitu pada perbandingan 1:4. Di atas perbandingan 1:4, kadar nitrogen mengalami penurunan. Hal ini menunjukkan bahwa jika H_2SO_4 berlebihan maka H_2SO_4 akan mendestruksi sebagian selulosa sehingga selulosa yang bereaksi menjadi lebih kecil, demikian pula dengan semakin besar jumlah HNO_3 maka reaksi akan bergeser ke arah pembentukan produk.

Hasil pengamatan dengan menggunakan HNO_3 100% disajikan dalam Tabel 4 dan Gambar 6.

Tabel 4. Pengaruh perbandingan asam campuran terhadap % produk nitroselulosa dan kadar nitrogen dengan menggunakan HNO_3 100% dan H_2SO_4 97%.

No.	Perbandingan ($H_2SO_4 : HNO_3$)	Produk (%)	Kadar N (%)
1.	1 : 8	155,33	13,25
2.	1 : 6	153,57	13,31
3.	1 : 5	152,34	13,39
4.	1 : 4	151,22	13,27
5.	1 : 3	150,36	12,87
6.	1 : 2	149,28	12,29
7.	2 : 1	133,05	11,97



Gambar 6. Pengaruh perbandingan asam campuran terhadap % produk dan kadar nitrogen dengan menggunakan HNO_3 100 % dan H_2SO_4 97%.

Tabel 4 dan Gambar 6 dapat dilihat bahwa perbandingan jenis asam dalam asam campuran sangat berpengaruh terhadap kadar nitrogen dalam produk. Semakin besar jumlah H_2SO_4 maka kadar nitrogen semakin tinggi hingga perbandingan 1:4, hal ini menunjukkan bahwa H_2SO_4 selain sebagai katalis yang dapat

menurunkan energi aktivasi sehingga mempercepat laju reaksi. Selain itu H_2SO_4 juga sebagai *dehydrating agent* yang berfungsi sebagai pengikat air yang terbentuk selama proses nitrasi dimana gugus OH pada selulosa tersubstitusi dengan gugus NO_2 .

Perbandingan HNO_3 dalam asam campuran sangat berpengaruh terhadap kadar nitrogen. Setelah kondisi optimum tercapai semakin rendah perbandingan HNO_3 terhadap H_2SO_4 , kadar nitrogen semakin kecil.

Kesimpulan

Selulosa hasil proses delignifikasi limbah padat serat sago dapat diproses menjadi selulosa nitrat. Proses nitrasi terbaik diperoleh dengan menggunakan asam campuran dari asam sulfat 97% dan asam nitrat 100% dengan perbandingan 1:5 dan waktu reaksi 150 menit. Pada kondisi ini, diperoleh *yield* hasil sebanyak 151,22% dengan kadar nitrogen 13,39% yang mendekati kandungan nitrogen maksimum teoritis sebesar 14,14%.

Daftar Pustaka

- Austin, G. T., 1984. Shreve's Chemical Process Industries, Mc.Graw Hill International Edition, Singapura.
- Britt, Kenneth W., 1970. Pulp and Paper Technology, Second Edition, p.151-152, Van Nostrand Reinhold Company.
- Brunow G. 1998. Methods to Reveal the Structure of Lignin. In: Hofrichter M and Steinbu chel A (ed) Lignin, Humic Substances and Coal 1, pp. 89-116, Weinheim: Wiley-VHC.
- Casey, P. J., 1951. Pulp and Paper 3, third ed., pp. 4-19, Van Norstrand Reinhold Company, New York.
- Kenneth, W. Britt., 1970. Handbook of Pulp and Paper Technology, second ed., revised and enlarged, Nab Nostrand Company, New York.
- Shreve, R.N., 1977. The Chemical Process Industries, second ed., pp. 630-660, Mc Graw Hill Book Company, Inc., New York.
- Stephenson, J.N.,1950. Pulp and Paper Manufacture 1, pp. 364-662, McGraw Hill Book Company, Inc., New York.
- Ullmann's., 2006. Chemical Properties Handbook, Encyclopedia of Industrial Chemistry, McGraw Hill Companies, New York.