

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 *Fiber cake* (Serabut Kelapa sawit)

Indonesia adalah penghasil minyak kelapa sawit terbesar di dunia, dengan penyebaran hampir di seluruh pulau di Indonesia, termasuk pulau Sumatera. Dalam pengolahan minyak kelapa sawit atau crude palm oil (CPO) menghasilkan limbah serat kelapa sawit (*fiber cake*). Pabrik minyak kelapa sawit memproduksi hasil samping sebanyak 0,70 ton/m<sup>3</sup> serat, 0,35 ton/m<sup>3</sup> tempurung dan 1,1 ton/m<sup>3</sup> tandan kosong untuk menghasilkan 1 ton/m<sup>3</sup> minyak sawit mentah (Tarkono dan Hadi A. 2016). Serabut kelapa sawit (*fiber cake*) merupakan salah satu limbah terbesar yang dihasilkan dalam proses pengolahan minyak kelapa sawit (Wirman dkk., 2016). *Fiber cake* diperoleh dari proses pengempaan yang dilakukan di stasiun kempa. Mesocarp kelapa sawit mengalami pengempaan dan pencacahan di *cake breaker conveyer* (CBC) kemudian di hisap menggunakan alat depericarper untuk memisahkan *fiber cake* dengan cangkang kelapa sawit. *Fiber cake* diangkut dan ditampung di *fiber cyclone*. *Fiber cake* biasanya pada industri pengolahan kelapa sawit digunakan sebagai bahan bakar boiler. Diketahui untuk 1 ton tandan buah segar (TBS) kelapa sawit akan mampu menghasilkan limbah serabut (*Fiber cake*) 13% atau 130 kg (Mandiri, 2012). *Fiber cake* kelapa sawit dapat dilihat pada Gambar 2.1 di bawah ini :



Gambar 2.1 *Fiber cake* kelapa sawit  
(Sumber: Dokumentasi pribadi)

*Fiber cake* kelapa sawit mempunyai potensi yang cukup tinggi untuk dikembangkan menjadi sumber bahan baku pembuatan nitroselulosa karena kadar selulosanya yang cukup tinggi. Adapun komposisi *fiber cake* kelapa sawit dapat dilihat pada tabel 2.1 dibawah ini :

Tabel 2.1 Kandungan nutrisi *fiber cake* kelapa sawit.

Komponen	Persen kadar kering (%)
Protein Kasar	3.60
Lemak	1.90
Abu	5.60
Selulosa	59.6
Lignin	28.5
Impurities	8.00

(Sumber : Wirman dkk., 2016)

## 2.2 Selulosa

Selulosa merupakan serat berwarna putih, tidak larut dalam air panas dan dingin, alkali dan pelarut organik netral seperti alkohol dan benzene (Kunusa, 2017). Selulosa merupakan biopolimer yang berlimpah di alam, dapat diperbaharui, mudah terurai, dan juga non toksik. Sebagai materi yang dapat diperbaharui, selulosa dan turunannya dapat dipelajari dengan baik. Bahan dasar selulosa telah digunakan lebih dari 150 tahun dalam berbagai macam aplikasi, seperti makanan, produksi kertas, biomaterial, dan dalam bidang kesehatan (Aulia dkk., 2013)

Secara Alamiah molekul-molekul selulosa tersusun dalam bentuk fibril-fibril membentuk struktur kristal yang dibungkus oleh lignin. Karakteristik Selulosa antara lain muncul karena adanya struktur kristalin dan amorf serta pembentukan *micro fibril* dan *fibril* yang pada akhirnya menjadi serat selulosa (Ardiana, 2019). Komposisi kimia dan struktur yang demikian membuat kebanyakan bahan yang mengandung selulosa bersifat kuat dan keras. Terdapat dua sumber utama selulosa yaitu tumbuhan dan serat selulosa yang dihasilkan oleh bakteri atau disebut Bacterial Celluloses (BC). Serat selulosa dari tumbuhan memiliki keunggulan yaitu

jumlah bahan baku yang sangat melimpah dan mudah didapat, tetapi untuk mengambil selulosa dari tumbuhan perlu dilakukan beberapa proses yang sedikit rumit. Hal ini terjadi karena selulosa digunakan sebagai penyusun dinding sel tumbuhan, sehingga untuk mengambilnya dari sel tumbuhan, harus dilakukan pengekstrakan dan pemurnian lebih lanjut (Putera, 2012).

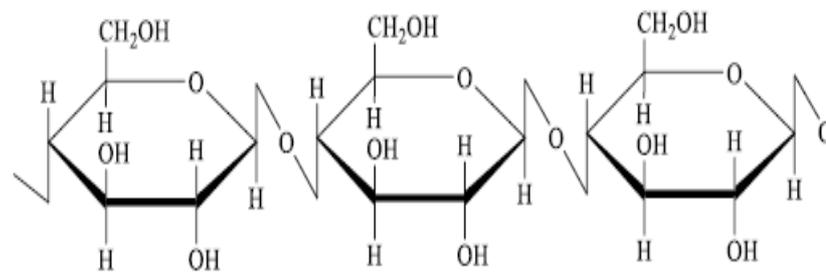
Selulosa pada tumbuhan terdapat pada beberapa bagian seperti pada batang dan bagian lain. Bagian tubuh tumbuhan umumnya tidak hanya mengandung selulosa tetapi juga lignin dan hemiselulosa, lignin membungkus selulosa oleh karena itu untuk tahap ekstraksi serat, lignin perlu dilarutkan terlebih dahulu. Pelarutan lignin ini menghasilkan bahan yang hanya mengandung serat selulosa dan hemiselulosa. Struktur kimia dari selulosa ditunjukkan pada Gambar 2.2 dimana terlihat bahwa antara molekul selulosa memiliki ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen antar molekul ini sangat kuat, hal ini menyebabkan selulosa tidak dapat larut dalam air walaupun memiliki banyak gugus hidroksil dan bersifat polar. Sifat inilah yang dapat dimanfaatkan untuk memisahkan lignin dengan selulosa pada bagian tubuh tumbuhan (Putera, 2012).

Menurut Sirait (2014), sifat-sifat selulosa terdiri dari sifat fisika dan sifat kimia. Selulosa dengan rantai panjang mempunyai sifat fisik yang lebih kuat, lebih tahan lama terhadap degradasi yang disebabkan oleh pengaruh panas, bahan kimia maupun pengaruh biologis. Sifat fisik lain dari selulosa adalah:

1. Dapat terdegradasi oleh hidrolisa, oksidasi, secara kimia maupun mekanis sehingga berat molekulnya menurun.
2. Tidak larut dalam air maupun pelarut organik, tetapi sebagian larut dalam larutan alkali.
3. Pada keadaan kering, selulosa bersifat higroskopis, keras dan rapuh. Bila selulosa banyak mengandung air maka akan bersifat lunak.
4. Selulosa dalam bentuk kristal, mempunyai kekuatan lebih baik jika dibandingkan dengan bentuk amorfnya.

Selulosa merupakan polimer yang relatif stabil dikarenakan adanya ikatan hidrogen. Selulosa tidak larut dalam pelarut air dan tidak memiliki titik leleh. Serat selulosa juga memiliki fleksibilitas dan elastisitas yang baik. Bagian mikrofibril

yang banyak mengandung jembatan hidrogen antar molekul selulosa bersifat sangat kuat dan tidak dapat ditembus dengan air. Bagian ini disebut sebagai bagian berkristal dari selulosa, sedangkan bagian lainnya yang sedikit atau sama sekali tidak mengandung jembatan hidrogen disebut bagian amorf. Selulosa yang terikat dengan poliosa dan lignin, membutuhkan suatu perlakuan agar dapat dipisahkan. Perlakuan bertujuan untuk analitik kadar yang biasanya dilakukan adalah hidrolisis menggunakan asam, basa ataupun secara parsial (Marziah, A. dan Yunita, A., 2017). Struktur kimia selulosa dapat dilihat pada Gambar 2.2:



Gambar 2.2 Struktur kimia selulosa

(Sumber: Kunusa, 2017)

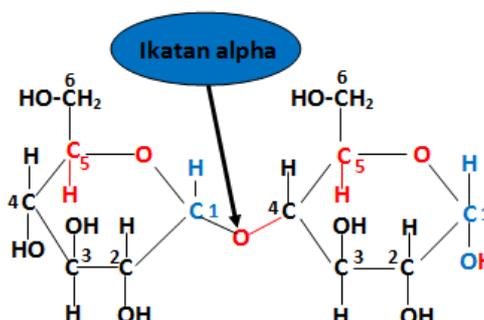
Menurut Kunusa (2017), selulosa dapat dibedakan berdasarkan derajat polimerisasi (DP) dan kelarutan dalam senyawa natrium hidroksida 17,5% yaitu :

- a. *Alpha cellulose* ( $\alpha$ -selulosa) adalah selulosa berantai panjang, tidak larut dalam larutan natrium hidroksida 17,5% atau larutan basa kuat dengan DP 600-1500. *Alpha selulosa* dipakai sebagai penduga dan atau penentu tingkat kemurnian selulosa.
- b. *Beta cellulose* ( $\beta$ -selulosa) adalah selulosa berantai pendek, larut dalam larutan natrium hidroksida 17,5% atau basa kuat dengan DP 15-90, dapat mengendap bila dinetralkan.
- c. *Gamma cellulose* ( $\gamma$ -Selulosa) adalah selulosa berantai pendek, larut dalam larutan natrium hidroksida 17,5% atau basa kuat dan tidak mengendap jika dinetralkan memiliki DP nya kurang dari 15.

Kemurnian selulosa sering dinyatakan melalui parameter  $\alpha$ -selulosa. Biasanya semakin tinggi kadar  $\alpha$ -selulosa, maka semakin baik mutu bahannya (Putera, 2012).

### 2.3 Alpha selulosa ( $\alpha$ -selulosa)

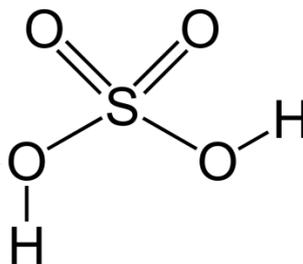
*Alpha cellulose* ( $\alpha$ -selulosa) adalah selulosa berantai panjang, tidak larut dalam larutan natrium hidroksida 17,5% atau larutan basa kuat dengan DP 600-1500.  $\alpha$ -selulosa dipakai sebagai penduga dan atau penentu tingkat kemurnian selulosa. Dalam pengambilan  $\alpha$ -selulosa faktor terpenting adalah proses pengurangan atau penghilangan lignin yang disebut dengan proses delignifikasi. Proses delignifikasi dipengaruhi kondisi pemasakan meliputi konsentrasi larutan pemasak, suhu, tekanan dan waktu pemanasan (Widodo dkk., 2013). Kandungan nitroselulosa pada suatu bahan dipengaruhi oleh kadar kemurnian  $\alpha$ -selulosa dan kadar air (Seta dkk., 2014). Rumus struktur  $\alpha$ -selulosa dapat dilihat pada gambar 2.3:



Gambar 2.3 Rumus Struktur  $\alpha$ -selulosa  
(Sumber: Putera, 2012)

### 2.4 Asam Sulfat ( $H_2SO_4$ )

Asam Sulfat merupakan cairan yang bersifat korosif, tidak berwarna, tidak berbau, sangat reaktif dan mampu melarutkan berbagai logam. Zat ini larut dalam air pada semua perbandingan. Asam sulfat terbentuk secara alami melalui oksidasi mineral sulfida, misalnya besi sulfida. Rumus bangun asam sulfat dapat dilihat pada gambar 2.4:



Gambar 2.4 Rumus bangun asam sulfat  
(Sumber: Marziah, A. dan Yunita, A., 2017)

Asam sulfat mempunyai banyak kegunaan dan merupakan salah satu produk utama industri kimia. Kegunaan utama termasuk pemrosesan biji mineral, sintesis kimia, pemrosesan air limbah dan pengilangan minyak. Adapun karakteristik dari asam sulfat dapat dilihat pada tabel 2.2 dibawah ini :

Tabel 2.2 Karakteristik Asam Sulfat.

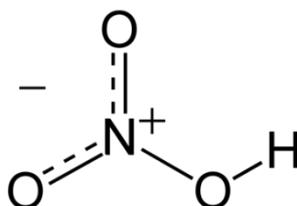
Sifat	Karakteristik
Rumus Molekul	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Massa Molar	98,08 gr/mol
Densitas	1,84 g/cm <sup>3</sup>
pH	1,98
Viskositas	26,7 cP (20°C)
Penampakan	Cairan Bening
Kelarutan dalam air	Larut

(Sumber : Marziah, A. dan Yunita, A., 2017)

Asam Sulfat terdapat dalam berbagai kemurnian. Tingkat kemurnian dipengaruhi oleh sifat sensitivitasnya sendiri. Asam sulfat yang tidak boleh terkena cahaya sehingga harus disimpan di dalam wadah kaca yang berwarna gelap. Paparan sinar dapat mengoksidasi asam sulfat sehingga cairan dapat berubah warna (Marziah, A. dan Yunita, A., 2017).

## 2.5 Asam Nitrat (HNO<sub>3</sub>)

Asam nitrat adalah sejenis cairan korosif jernih tidak berwarna dan merupakan asam beracun yang dapat menyebabkan luka bakar. Asam nitrat sering dikenal dengan nama lain yaitu *aqua fortis*, asam azotic, hydrogen nitrat dan nitril oksida. Asam nitrat merupakan senyawa kimia yang sangat penting di industri kimia. Asam nitrat mempunyai rumus molekul HNO<sub>3</sub> dengan berat molekul 63,02 g/mol. Rumus bangun asam nitrat dapat dilihat pada gambar 2.5:



Gambar 2.5 Rumus bangun asam nitrat  
(Sumber: Marziah, A. dan Yunita, A., 2017)

Asam nitrat dengan kandungan asam nitrat lebih dari 86% disebut sebagai asam nitrat berasap, dan dapat dibagi menjadi dua jenis asam yaitu asam nitrat berasap putih dan asam nitrat berasap merah. Dalam aneka industri, HNO<sub>3</sub> encer digunakan untuk membuat pupuk buatan, sedangkan HNO<sub>3</sub> pekat digunakan untuk membuat bahan peledak (nitroselulosa, nitrogliserin, TNT), serta untuk membuat zat warna azo, anilin, dan nitril. Adapun karakteristik dari asam nitrat dapat dilihat pada tabel 2.3 dibawah ini :

Tabel 2.3 Karakteristik Asam nitrat.

Sifat	Karakteristik
Rumus Molekul	HNO <sub>3</sub>
Massa Molar	63,012 gr/mol
Densitas	1,51 g/cm <sup>3</sup>
Titik Didih	120,5°C
Penampakan	Cairan Bening
Kelarutan dalam air	Larut

(Sumber : Marziah, A. dan Yunita, A., 2017)

## 2.6 Nitroselulosa

Nitroselulosa atau yang juga dikenal sebagai “selulosa nitrat”, “*collodion wool*”, “*guncotton*”, “*iodion cotton*”, “*pyroxylin*”, “*colloxylin*”, “*xyloidin*”, “*celloidin*”, “*parlodion*”, merupakan produk yang penggunaannya banyak ditemukan dalam kehidupan sehari-hari. Nitroselulosa dapat dilihat pada Gambar 2.6 di bawah ini :



Gambar 2.6 Nitroselulosa

(Sumber: Farhanudin, M.F. dan Bambang K., 2020)

Nitroselulosa mempunyai rumus molekul  $(C_6H_7O_2(ONO_2)_3)_n$ , dimana unsur C dan H bergabung dengan unsur O membentuk senyawa yang mudah terbakar apabila terkena energi aktivasi (Seta dkk., 2019). Karakteristik nitroselulosa dapat dilihat pada Tabel 2.4 :

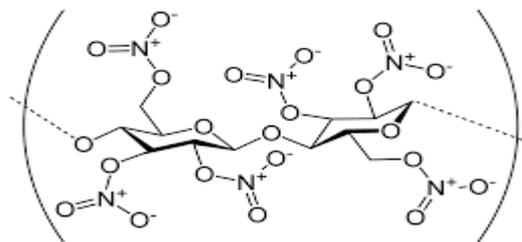
Tabel 2.4 Karakteristik nitroselulosa

Sifat	Karakteristik
Derajat Polimerisasi (n)	100-3500
Berat Molekul	459,28 – 594,28 gr/mol
Densitas	1,58 - 1,65 gr/cm <sup>3</sup>
Titik Leleh	160°C -170°C
Titik Nyala	12,78°C
Warna	Putih
Bau	Berbau
Bentuk	Serbuk (padat)
Pembakaran	Mudah
Kelarutan	Tidak larut air dan larut dalam keton

(Sumber: Austin, 1984)

Nitroselulosa dibuat dengan nitrasi terhadap selulosa menggunakan campuran asam nitrat dan asam sulfat dengan air. Nitroselulosa dibuat dengan reaksi selulosa yaitu proses substitusi (penggantian) gugus  $-OH$  dengan gugus  $-ONO_2$ . Pemanfaatan dari nitroselulosa sendiri saat ini sangat luas. Diantaranya pemanfaatan nitroselulosa dapat digunakan sebagai bahan bakar yang bisa digunakan dalam skala rumah tangga maupun dalam skala industri. Nitroselulosa juga dapat digunakan untuk bahan bakar pengganti minyak gas dan juga LPG dalam memasak dengan melarutkan dalam methanol sehingga dihasilkan metanol gel nitroselulosa. Penggunaan lainnya pada era modern ini adalah pengembangan penggunaan nitroselulosa sebagai bahan peledak, maupun sebagai bahan baku penggerak roket. Di dalam industri, nitroselulosa dapat dimanfaatkan sebagai bahan dasar plastik, *lacquer* (bahan pelapis), film, bahan baku propelan (peledak) dan *smokless powder* (Setiadi dkk., 2017).

Nitroselulosa dapat dibedakan menjadi dua jenis berdasarkan kandungan nitrogen di dalamnya. Nitroselulosa dengan kadar nitrogen di atas 12,75% disebut juga sebagai *Propellant Nitro Cellulose* (PNC) dan nitroselulosa dengan kadar nitrogen lebih kecil dari 12,75% atau disebut juga *Industrial Nitro Cellulose* (INC). Aplikasi Nitroselulosa tergantung kadar nitrogen di dalamnya. PNC digunakan sebagai isian amunisi proyektil kecil, sedang, dan besar sedangkan INC dapat digunakan sebagai bahan baku di industri tinta percetakan, adhesif, dan pelapisan pada kulit, kertas, kayu, logam, plastik untuk mendapatkan beberapa sifat spesifik (Seta dkk., 2019). Struktur molekul nitroselulosa dapat dilihat pada Gambar 2.7 di bawah ini :



Gambar 2.7 Struktur molekul nitroselulosa  
(Sumber: 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 (Purnawan, 2010).

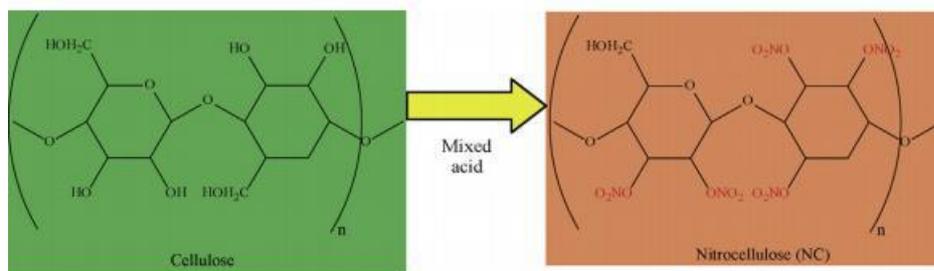
## **2.7 Reaksi Nitration**

Reaksi nitration adalah masuknya gugus nitro ke dalam zat-zat organik atau kimia lainnya dengan menggunakan campuran asam nitrat dan asam sulfat. Reaksi nitration pertama kali dilakukan oleh seorang ahli kimia dan apoteker bernama Braconnot pada tahun 1832, yang membuat bahan bakar padat melalui perlakuan terhadap kapas atau pulp kayu (selulosa mentah) dengan konsentrasi asam nitrat 85% v/v. Metode yang digunakan oleh Braconnot menghasilkan substansi heterogen dan tidak stabil yang disebut xyloidine. Produk ini kemudian dikarakterisasi dan menunjukkan kandungan nitroselulosa yang rendah dengan kadar nitrogen sebesar 4-5% dari keseluruhan komponen. Penemuan ini membuat Braconnot sebagai pelopor nitroselulosa. Kemudian seorang ahli kimia German-Swiss yang bernama C.F. Schonbein menghasilkan nitroselulosa dengan sifatnya yang stabil. C.F. Schonbein melakukan reaksi antara kapas dengan campuran asam nitrat dan asam sulfat. Hasil ini kemudian dipatenkan dan menjadi metode yang digunakan dalam meregenerasi nitroselulosa secara komersial. Penggunaan campuran asam sulfat dan asam nitrat dipercaya bahwa asam sulfat bertindak sebagai agen dehydrating.

Nitration adalah reaksi yang irreversible yang tergantung dari keasaman medium yang digunakan. Campuran asam nitrat dan asam sulfat lebih disukai untuk digunakan karena menghasilkan keasaman yang sesuai atau yang diinginkan reaksi untuk menghasilkan nitroselulosa. Campuran asam ini juga digunakan air sebagai bahan campurannya. Agen nitration ini membuat reaksi esterifikasi berlangsung dari gugus hidroksi yang ada dimonomer glikosidik yang dihubungkan oleh oksigen pada posisi 1 dan 4. Asam nitrat sendiri hanya mengandung sedikit ion nitronium

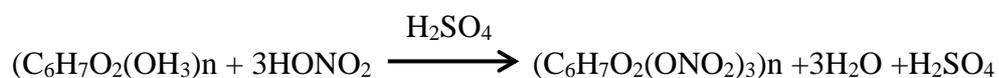
(+NO<sub>2</sub>) elektrofil. Namun dengan penambahan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dihasilkan +NO<sub>2</sub> yang lebih tinggi (Mayori dkk., 2019).

Nitroselulosa dibuat dengan reaksi selulosa yaitu proses substitusi (penggantian) gugus –OH dengan gugus –ONO<sub>2</sub> (Mulyadi dkk., 2017). Reaksi nitration selulosa diawali dengan pembentukan ion nitronium yang dikatalisis oleh adanya asam sulfat. Ion nitronium ini berperan sebagai elektrofilik pada reaksi nitration. Kemudian, terjadi serangan nukleofilik dari atom oksigen gugus hidroksil selulosa terhadap atom nitrogen ion nitronium membentuk nitroselulosa terprotonasi. Tahap akhir pada reaksi ini menghasilkan nitroselulosa dan ion hidronium melalui deprotonasi oleh air. Perubahan struktur selulosa menjadi nitroselulosa dapat dilihat pada gambar 2.8:



Gambar 2.8 Perubahan struktur selulosa menjadi nitroselulosa  
(Sumber: Mayori dkk., 2019)

Laju nitration selulosa tergantung pada laju reaksi esterifikasi itu sendiri maupun pada laju difusi asam penitration ke dalam serat selulosa (Rahmat, 2011). Reaksi nitration adalah reaksi yang sangat eksoterm sehingga pengendalian suhu dan pengadukan mutlak diperlukan. Panas yang dihasilkan dari proses nitration selain berasal dari reaksi nitration juga berasal dari proses pencampuran asam. Reaksi nitration selulosa menjadi nitroselulosa termasuk jenis reaksi eksotermis (Hartaya, 2010). Konversi reaksi yang bersifat eksotermis dapat diperbesar dengan pendinginan sedangkan konversi reaksi yang bersifat endotermis diperbesar dengan pemanasan (pemberian energi). Adapun mekanisme reaksi nitration pada pembentukan nitroselulosa adalah



## 2.8 Karakterisasi Nitroselulosa

Karakterisasi nitroselulosa hasil penelitian meliputi uji karakteristik fisik, *yield* produk, analisis kadar nitrogen, uji sifat fisik yang meliputi densitas dan kelarutan serta uji bakar.

### 2.8.1 Uji Karakteristik Fisik

Uji karakteristik fisik terhadap nitroselulosa yang dihasilkan dari  $\alpha$ -selulosa *fiber cake* kelapa sawit meliputi pengamatan terhadap bentuk, warna dan bau. Nitroselulosa berupa serbuk berwarna putih serta berbau (Seta dkk., 2014).

### 2.8.2 Yield Produk

Analisis *yield* produk dilakukan dengan menimbang hasil produk nitroselulosa kering. Presentase *yield* produk diperoleh dari perbandingan massa produk nitroselulosa dengan massa bahan awal.

### 2.8.3 Analisis Kadar Nitrogen

Analisis ini bertujuan untuk mengetahui kuantitas unsur nitrogen yang terkandung dalam produk nitroselulosa. Semakin besar kadar nitrogen yang terkandung dalam nitroselulosa, maka semakin baik mutunya (Seta dkk., 2019). Metode yang digunakan pada analisis ini adalah metode EPA (*Environmental Protection Agency*) yaitu dengan pengukuran *ammonia as nitrogen* menggunakan alat spektrofotometri UV-Vis pada panjang gelombang 655 nm. Spektrofotometer UV-VIS adalah salah satu metode instrument yang paling sering diterapkan dalam analisis kimia untuk mendeteksi senyawa (padat/cair) berdasarkan absorbansi foton. Agar sampel dapat menyerap foton pada daerah UV-VIS (panjang gelombang foton 200 nm – 700 nm), biasanya sampel harus diperlakukan atau derivatisasi, misalnya penambahan reagen dalam pembentukan garam kompleks dan lain sebagainya. Unsur diidentifikasi melalui senyawa kompleksnya (Irawan, 2019).

#### 2.8.4 Uji Sifat Fisik Nitroselulosa

Analisis ini bertujuan untuk mengetahui kualitas nitroselulosa dengan menentukan kesesuaian sifat nitroselulosa hasil penelitian dengan sifat fisik nitroselulosa standar yang ada di pasaran. Uji sifat fisik nitroselulosa ditentukan dengan pengujian massa jenis nitroselulosa, daya larut dalam air dan acetone (Purnawan, 2010).

#### 2.8.5 Uji Bakar

Untuk pengamatan uji bakar, ciri-ciri nitroselulosa adalah menghasilkan nyala api yang tidak meninggalkan sisa abu setelah dibakar, mengeluarkan asap yang sedikit (*smokeless*) dan terdapat percikan bunga api saat dinyalakan karena terdapat gugus nitro ( $-\text{NO}_2$ ) pada nitroselulosa (Seta, dkk., 2014)