

	Vol. 2 No. 2 November 2022
	Halaman : 31– 36
	e-ISSN : 2809 - 9796

Pengaruh Katalis Asam Sulfat Pada Sintesis Nitroselulosa Terhadap Derajat Substitusi

Fitriannoor^{1*}, Taufiqur Rohman, Mahmud²⁾

¹⁾Program Studi Kimia FMIPA Universitas Lambung Mangkurat Banjarbaru

²⁾ Program Studi Teknik Lingkungan Fakultas Teknik Univesitas Lambung Mangkurat Banjarbaru

Email korespodensi : study.fitriannoor@gmail.com

Submitted: 26 Oktober 2022; Accepted: 08 November 2022

ABSTRACT– Effect of sulfuric acid as catalyst due to synthesis of nitrocellulose from pure cellulose towards substitution degree had been done. The purpose of this research are to find FT-IR absorbance and substitution degree. Nitrocellulose was synthesized using nitration method in a mixture nitric acid, sulfuric acid and water then cooled at 5°C – 15°C for 60 minutes. Results is showed that nitrocellulose synthesized has FT-IR character that the formation nitro functional group (-NO₂) sharp peak at 1635 cm⁻¹ were substituted completely. However the peak at 1361 cm⁻¹ and 1288 cm⁻¹ nitro functional group (-NO₂) incompletely substituted because peak is not sharp. So two hydroxyl functional group peak (-OH) at 3201 cm⁻¹ and 3424 cm⁻¹. Concluded, substitution degree using absorbance ratio from FT-IR spectrum is 2.89.

KEYWORD : Nitrocellulose; pure cellulose; substitution degree; nitration method.

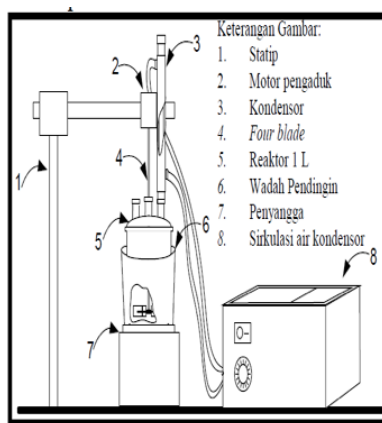
PENDAHULUAN

Selulosa sebagai biopolimer alami diproduksi di dunia setiap tahunnya mencapai 200 juta ton. Indonesia adalah salah satu negara kaya akan bahan baku selulosa. Selulosa dapat digunakan sebagai pembuatan kertas, filter rokok, benang sutera, dan bahan tekstil. Selulosa hampir 50% berasal dari biomassa tumbuhan, karena selulosa merupakan unsur struktural dan komponen utama bagian terpenting dari dinding tumbuhan. Selulosa adalah polimer berantai panjang polisakarida karbohidrat (Erlangga, Tafdhila, Mahfud, & Prihatini, 2012). Adapun turunan selulosa ada berbagai macam yakni karboksimetil selulosa (Eriningsih, Yuliana, & Mutia, 2012), metil selulosa (Rahmidar *et al.*, 2018), selulosa asetat (Apriani, Rohman, & Mustikasari, 2018), dan nitroselulosa (Stovbun *et al.*, 2016).

Nitroselulosa memiliki karakteristik fisik dan nilai komersial yang tinggi salah satunya yakni tidak mudah terdegradasi oleh mikroorganisme sehingga dapat digunakan sebagai bahan bakar, bahan peledak, tekstil, pelapis kertas, film fotografi (Erlangga, Tafdhila, Mahfud, & Prihatini, 2012) dan sebagai bahan polimer pembuatan membran (Ahmad, Low, Shukor, & Ismail, 2008). Nitroselulosa dibuat dengan cara nitration yaitu mereaksikan selulosa dengan campuran asam nitrat, asam sulfat dan air. Proses reaksi nitration selulosa yaitu substitusi (penggantian) gugus hidroksil (-OH) dengan gugus nitro (-NO₂) yang dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu rasio perbandingan asam sulfat terhadap asam nitrat, pengaruh suhu, dan waktu (Mulyadi *et al.*, 2017). Karakterisasi nitroselulosa perlu dilakukan untuk mengetahui karakteristik nitroselulosa yang dihasilkan. Karakterisasi nitroselulosa dilakukan melalui beberapa metode yaitu persentase yield dan penentuan derajat substitusi berdasarkan uji FT-IR untuk menunjukkan penggantian gugus hidroksil (-OH) dalam selulosa oleh gugus nitro (-NO₂) hasil sintesis. Menurut Hartaya, (2010) metode tersebut cocok dibandingkan pengukuran kadar nitrogen dengan instrumentasi sebab nitroselulosa termasuk bahan eksplosif (mudah meledak).

METODE PENELITIAN

Bahan yang dipakai dalam penelitian ini adalah kertas whatman 41 (GE), asam sulfat 95 – 97 % (v/v) (Merck), asam nitrat 65 % (v/v) (Merck), natrium bikarbonat 10% (b/v) (Merck) dan silika gel. Sintesis Nitroselulosa dilakukan dengan cara kertas whatman diblender hingga lumat kemudian ditimbang sebanyak 1 gram. Berikutnya disiapkan bahan yakni asam nitrat 65 % (v/v), asam sulfat 95 – 97 % (v/v) dan natrium bikarbonat 10 % (b/v) . Sebanyak 30 mL asam nitrat dan 60 mL asam sulfat dimasukkan dalam reaktor supaya terjadi proses reaksi nitrasi, kemudian suhunya diturunkan dengan menggunakan ice bath di bawah reaktor hingga mencapai 5 – 15 OC. Apabila suhu sudah tercapai dimasukkan selulosa ke dalam reaktor selama 60 menit. Jika reaksi telah tercapai pada waktunya berikutnya yaitu mencuci selulosa secara bergantian dengan menggunakan akuadest dilanjutkan pencucian dengan natrium bikarbonat serta dibilas lagi dengan akuadest untuk proses stabilisasi gugus nitro –ONO2 dalam nitroselulosa sudah terbentuk (Erlangga, Tafdhila, Mahfud, & Prihatini, 2012). Rangkaian alat nitrasi yang digunakan ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1 Rangkaian alat nitrasi (Miranda, Padil, & Yelmida, 2013).

Uji FT-IR dilakukan terhadap selulosa dan nitroselulosa untuk mengetahui gugus fungsi dan menentukan derajat substitusi serta membandingkannya. Ditandai penggantian gugus dalam selulosa (–OH) menjadi (–ONO₂). Serapan gugus (–NO₂) berkisar 1260 – 1390 cm⁻¹ dan 1560 – 1660 cm⁻¹ serta serapan gugus (–OH) berkisar 3200 – 3600 cm⁻¹ (Desriani, Padil, & Yelmida, 2012). dan Penentuan derajat substitusi dilakukan berdasarkan pada penentuan derajat asetilasi dalam produk amilopektin menggunakan metode rasio absorbansi, dapat dibuat analogi persamaan penentuan persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis melalui perbandingan serapan C-O pada gugus alkohol primer pada bilangan gelombang 1025 cm⁻¹ dan alkohol sekunder pada panjang gelombang 1100 cm⁻¹ dalam nitroselulosa hasil sintesis terhadap serapan pada gugus yang sama dalam selulosa murni yang belum dinitrasi. Persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis ditentukan melalui metode rasio absorbansi dengan prosedur berikut ini (Rahman, Astika, Kurniawan, & Suratmo, 2011

Koefisien rasio absorbansi (R) dihitung menggunakan rumus (1) di bawah ini:

$$R_{1025} = \frac{A_{1025}(\text{Nitroselulosa})}{A_{1025}(\text{selulosa murni})} \tag{1}$$

Keterangan:

A (selulosa murni) = - log T (selulosa murni)

A (nitroselulosa) = - log T (nitroselulosa)

$$R_{1100} = \frac{A_{1100}(\text{Nitroselulosa})}{A_{1100}(\text{selulosa murni})} \tag{2}$$

dimana:

A (selulosa murni) = - log T (selulosa murni)

A (nitroselulosa) = - log T (nitroselulosa)

Persentase mol nitrogen dalam selulosa hasil sintesis sama dengan konsentrasi O-N di dalam nitroselulosa sehingga:

$$\% \text{ mol } N_{1025} = (1 - R_{1025}) \times 100 \% \quad (3)$$

$$\% \text{ mol } N_{1100} = (1 - R_{1100}) \times 100 \% \quad (4)$$

Karena monomer selulosa terdapat 3 gugus hidroksil yang dapat dinitrasi, dimana 1 gugus hidroksil merupakan alkohol primer pada atom C nomor 6 dan 2 gugus hidroksil merupakan alkohol sekunder pada atom C nomor 2 dan 3 maka N% total:

$$\begin{aligned} \frac{\sum_{i=2}^k W_i \% N_i}{\sum_{i=2}^k W_i}; k = 2 & \quad (5) \\ &= \frac{W_1 \% \text{ mol } N_1 + W_2 \% \text{ mol } N_2}{W_1 + W_2} \\ &= \frac{W_{1025} \% \text{ mol } N_{1025} + W_{1100} \% \text{ mol } N_{1100}}{W_{1025} + W_{1100}} \\ &= \frac{1/3 \% \text{ mol } N_{1025} + 2/3 \% \text{ mol } N_{1100}}{1/3 \% + 2/3 \%} \\ &= 1/3 \% \text{ mol } N_{1025} + 2/3 \% \text{ mol } N_{1100} \end{aligned}$$

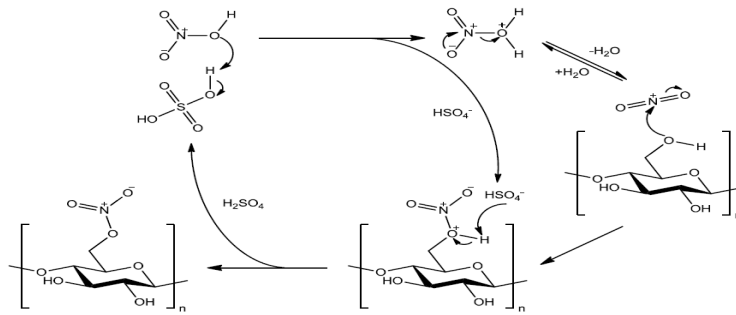
Derajat substitusi gugus nitro dalam nitroselulosa dapat dihitung dari persentase mol total nitrogen dalam nitroselulosa. Persentase mol total nitrogen dalam nitroselulosa menyatakan fraksi mol gugus nitro dalam nitroselulosa, yakni perbandingan mol gugus nitro yang masuk terhadap jumlah mol atom hydrogen pada gugus hidroksil yang dapat disubstitusi dalam tiap monomer, yakni 3 buah. Oleh karena itu, derajat substitusi gugus nitro dalam nitroselulosa dapat diperoleh dengan cara mengalikan persentase mol total nitrogen dalam nitroselulosa dengan jumlah atom hidrogen pada gugus hidroksil yang dapat disubstitusi dalam tiap monomer.

$$DS = \left(\frac{\% \text{ mol total}}{100} \right) \times 3 \quad (6)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan nitroselulosa terdiri dari tiga tahap yakni proses pembentukan ion nitronium, pelepasan H₂O, dan pembentukan gugus nitro (-NO₂). Tahap pertama yaitu pembentukan ion nitronium. Yaitu proses pengambilan elektron H dari H₂SO₄ sehingga terbentuk senyawa H₂NO₃⁺ pada saat pencampuran larutan H₂SO₄ dan HNO₃. Saat dicampurkan menimbulkan energi panas hal ini merupakan reaksi eksoterm. Eksoterm adalah reaksi melepaskan energi kalor dari sistem ke lingkungan. Pelepasan kalor ke lingkungan akan mengurangi energi di dalam sistem (Cheung, 2011).

Tahap kedua yaitu proses pelepasan senyawa H₂O secara kesetimbangan. Kesetimbangan kimia adalah keadaan reaksi bolak balik dimana laju terbentuknya reaktan sama dengan terbentuknya produk. Penelitian ini merupakan kelanjutan proses pembentukan ion nitronium. Reaksi ini ketika adanya kelebihan elektron pada senyawa H₂NO₃⁺ kemudian melepaskan H₂O sehingga terbentuknya ion nitronium (NO₂⁺) (Cheung, 2011). Mekanisme reaksi pada nitroselulosa menurut Cheung, (2011) ditunjukkan pada Gambar 2.



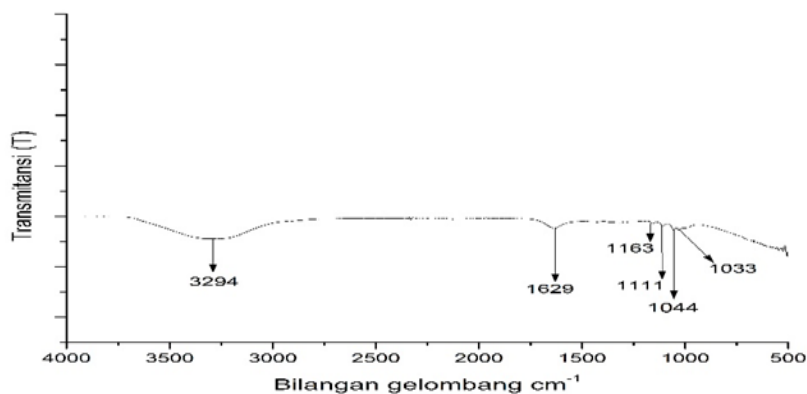
Gambar 2. Mekanisme reaksi pembentukan nitroselulosa (Cheung, 2011)

Tahap ketiga yakni proses memasukkan gugus nitronium ke dalam selulosa. Tahap ini menggunakan es batu agar proses reaksi ini agar tidak terjadinya penguraian selulosa dan ledakan saat dicampurkan (Cheung, 2011). Suhu yang digunakan yakni 5°C sampai dengan 15°C. Waktu yang diperlukan dalam proses ini adalah 60 menit. Proses pemasukan gugus (NO₂⁺) memerlukan sumbangan energi elektron lebih besar terletak pada C6. Hal ini adanya ikatan cabang (-CH₃) dapat mendorong elektron sehingga lebih besar. Sedangkan C2 dan C3 harus berkompetensi untuk dapat menerima gugus (NO₂⁺) (Cheung, 2011). Hasil reaksi ini menunjukkan bahwa sampel nitroselulosa berwarna putih seperti pada Gambar 3.

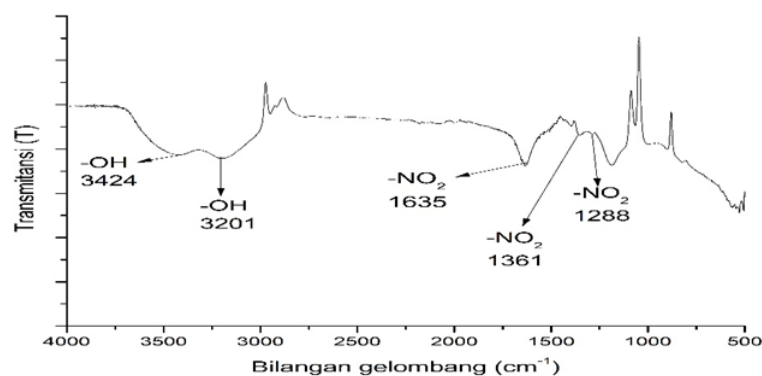


Gambar 3 Hasil sintesis nitroselulosa.

Uji FT-IR merupakan indikator mengetahui karakteristik selulosa dan nitroselulosa. Gugus hasil uji FT-IR selulosa murni disajikan pada Gambar 4. Dari hasil uji selulosa analisa awal FT-IR memiliki bilangan gelombang 3294 cm⁻¹ yang menunjukkan gugus (-OH). Bilangan gelombang 1629 cm⁻¹ yang menunjukkan gugus (C=C), serta bilangan gelombang 1163 cm⁻¹, 1111 cm⁻¹ 1044 cm⁻¹, dan 1033 cm⁻¹ yang menunjukkan gugus (-CO). Gugus fungsi tersebut merupakan gugus selulosa. Selanjutnya gugus hasil FT-IR nitroselulosa disajikan pada Gambar 5.



Gambar 4 Spektra FT-IR selulosa murni.



Gambar 5 Spektra FT-IR nitroselulosa

Uji FT-IR terhadap nitroselulosa terdapat puncak tajam pada bilangan gelombang 1635 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus nitro ($-\text{NO}_2$) tersubstitusi sempurna. Namun gugus ($-\text{NO}_2$) pada bilangan gelombang 1361 cm^{-1} dan 1288 cm^{-1} belum tersubstitusi dengan sempurna karena puncak dihasilkan tidak terlalu tajam. Bilangan gelombang 3201 cm^{-1} dan 3424 cm^{-1} menunjukkan masih adanya dua gugus hidroksil ($-\text{OH}$). Oleh karena itu terdapat 1 gugus ($-\text{NO}_2$) yang tersubstitusi sempurna. Hal tersebut disebabkan selulosa merupakan rantai polimer panjang dengan berat molekul bisa mencapai 100.000. Serangan gugus nitro ($-\text{NO}_2$) terhadap H dari ($-\text{OH}$) dalam monomer selulosa memiliki banyak halangan (halangan struktur molekul) sehingga sulit berlangsung secara sempurna. Akibatnya masih ada gugus ($-\text{OH}$) dalam selulosa (Hartaya, 2009).

Derajat substitusi menggunakan metode rasio absorbansi dari spektra FT-IR melalui pengukuran penurunan intensitas puncak vibrasi ikatan C-OH nitroselulosa reaktif terhadap selulosa murni yang belum dilakukan proses nitrasi. Puncak lain yang digunakan adalah vibrasi ikatan O-H. Hasil penelitian ini derajat substitusi diperoleh adalah sebesar 2,89 dan mol nitrogen total adalah sebesar 96,60% menggunakan waktu 60 menit. Pada metode rasio absorbansi yang diperhatikan adalah kemiringan dari spektra FT-IR. Sehingga pengambilan titik awal dari kemiringan sangat pengaruhi hasil perhitungannya. Sedangkan pada metode gugus fungsi yang diperhatikan ketajaman atau puncak dari gugus fungsi pada bilangan gelombang tertentu. Perbedaan inilah yang menjadikan hasil perhitungan rasio absorbansi mencapai nilai tertinggi yakni 2,89 sedangkan metode gugus fungsi mendapatkan hasil terendah berupa derajat substitusi yakni 1. Semakin murni selulosa maka semakin optimal proses sintesis nitroselulosa (Erlangga, Tafdhila, Mahfud, & Prihatini, 2012).

KESIMPULAN

Kesimpulan yang diperoleh dari penelitian ini adalah: Uji FT-IR terhadap nitroselulosa terdapat puncak tajam pada bilangan gelombang 1635 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus nitro ($-\text{NO}_2$) tersubstitusi sempurna. Namun gugus ($-\text{NO}_2$) pada bilangan gelombang 1361 cm^{-1} dan 1288 cm^{-1} belum tersubstitusi dengan sempurna karena puncak dihasilkan tidak terlalu tajam. Pada bilangan gelombang 3201 cm^{-1} dan 3424 cm^{-1} menunjukkan masih adanya dua gugus hidroksil ($-\text{OH}$). Hasil derajat substitusi menggunakan metode rasio absorbansi dari spektra FT-IR adalah sebesar 2,89.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, A. L., S. C. Low, S. R. A. Shukor, & A. Ismail. 2008. Synthesis and Characterization of Polymeric Nitrocellulose Membrane: Influence of Additive and Pore Formers on the Membran Morphology. *Journal of Applied Polymer Science* 108: 2550–2557.
- Apriani, R., T. Rohman, & K. Mustikasari. 2018. Sintesis dan Karakterisasi Membran Selulosa Asetat dari Tandan Kosong Kelapa Sawit. *Jurnal Riset Industri Hasil Hutan* (9)2: 91–98.
- Cheung C., 2011. Studies of The Nitration of Nitrocellulose – Application in New Membrane Materials. Thesis Master of Science. The university of British Columbia. Vancouver.
- Desriani, R., Padil, & Yelmida. 2012. Proses Pembuatan Nitroselulosa dari Limbah Pelepah Sawit. *Jurnal Laboratorium Kimia Organik* 1: 1–12.
- Eriningsih, R., R. Yuliana, & T. Mutia. 2012 Pembuatan Karboksimetil Selulosa dari Limbah Tongkol Jagung untuk Pengental pada Proses Pencapan Tekstil. *Jurnal Balai Besar Tekstil*. 26: 105–113.

- Erlangga P. B., I. Tafdhila, Mahfud, & Rr. P. Prihatini. 2012. Pembuatan Nitroselulosa dari Kapas (*Gossypium Sp.*) dan Kapuk (*Ceiba Pentandra*) Melalui Reaksi Nittrasi. *Jurnal Teknik ITS*. 1: 41–46.
- Fitriannoor, T. Rohman, & Mahmud, 2020. Sintesis Nitroselulosa dari Selulosa Murni Menggunakan Asam Sulfat sebagai Katalis (Skripsi). Universitas Lambung Mangkurat. Banjarbaru.
- Hartaya, K. 2010. Korelasi Kadar Nitrogen Dalam Nitroselulosa. *Majalah Sains dan Teknologi Dirgantara*. 5:74–75.
- Heize, T., 2015. *Cellulose: Structure and Properties*. Springer International Publishing Switzerland. Switzerland.
- Miranda, Padil, & Yelmida,. 2009. Pembuatan Nitroselulosa dari Selulosa – α Limbah Pelepah Sawit dengan variasi Waktu Nittrasi dan Rasio Bahan Baku Terhadap Asam Penittrasi. Jurusan Teknik Kimia Universitas Riau, Pekanbaru.
- Rahman. M. F., I M. J. Astika, Y.D. Kurniawan, & Suratmo. 2011. Pengaruh Waktu Nittrasi dan Penggunaan Gelombang Ultrasonik Terhadap Persentase Mol Nitrogen Dalam Nitroselulose Hasil Sintesis Berbahan Dasar Serat Kapas. *Jurnal Natural B*. 2(1): 159–167
- Saragih, E, Padil, & Yelmida. 2009. Pembuatan Nitroselulosa dari Selulosa Hasil Pemurnian Pelepah Sawit dengan Hidrogen Poroksida (H_2O_2) Sebagai Bahan Pembuatan Propelan. *Jurnal Teknik Kimia Universitas Riau*. 1.
- Stovbun, S. V., S. N. Nikol'skii, V. P. Mel'nikova, M. G. Mikhalevaa, Ya. A. Litvina, A. N. Shchegolikhina, D. V. Zlenkoa, V. A. Tverdislova, D. S. Gerasimovb, & A. D. Rogozinb. 2016. *Chemical Phycics of Nitration*. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Science. Moscow, Russia.
- Wade, L.G.J.R. 2013. *Organic Chemistry Eighth Edition*. Pearson. Glenview.