



KARAKTERISASI METIL SELULOSA YANG DISINTESIS DARI KULIT JAGUNG (*Zea mays*)



Lena Rahmidar^{1*}, Intan Nurilah², Tety Sudiarty²

¹Universitas BSI Bandung, Jawa Barat

²UIN Sunan Gunung Djati Bandung, Jawa Barat

*Email: lena@bsi.ac.id

ABSTRAK

Kulit jagung memiliki kandungan selulosa cukup banyak yaitu sekitar 42%, yang belum dimanfaatkan secara maksimal. Penelitian ini bertujuan untuk membuat metil selulosa dari selulosa limbah kulit jagung. Metil selulosa merupakan salah satu turunan selulosa yang banyak dimanfaatkan di industri makanan, kosmetik, farmasi dan lain-lain. Sintesis metil selulosa ini melalui beberapa tahap yaitu isolasi selulosa, metilasi (sintesis metil selulosa), karakterisasi, uji titik leleh dan uji kelarutan. Sintesis metil selulosa dilakukan dengan dua variasi pelarut yaitu metil selulosa-air dan metil selulosa-aseton. Berdasarkan analisis FTIR metil selulosa yang dihasilkan, maka diketahui puncak khas metil selulosa yaitu 3444,87 untuk O-H, 2899,01 untuk C-H pada metil selulosa-air dan 3429,43 untuk O-H, 2926,01 untuk C-H pada metil selulosa-aseton. Dari hasil uji kelarutan juga diketahui bahwa metil selulosa-air dan metil selulosa-aseton larut dalam NaOH. Hal ini menunjukkan bahwa kedua metil selulosa yang dihasilkan memiliki derajat substitusi sekitar 0,4-0,6.

Kata kunci: Kulit jagung; selulosa; metil selulosa; derajat substitusi; limbah pertanian.

PENDAHULUAN

Jagung merupakan salah satu sumber karbohidrat yang dikonsumsi masyarakat Indonesia. Produksi jagung di Indonesia cukup besar bahkan mengalami peningkatan setiap tahunnya. Menurut data Badan Pusat Statistik (BPS), produksi jagung di Indonesia pada tahun 2015 sebesar 19,61 juta ton. Produksi jagung yang cukup besar ini menimbulkan dampak pada jumlah limbah pertanian, dalam hal ini limbah jagung yang dihasilkan. Dari hasil panen buah jagung, bobot limbah kulit jagung berkisar antara 38,38% (Sumarwan, 2016).

Selama ini, kulit jagung yang ada belum dimanfaatkan secara maksimal. Kulit jagung hanya dimanfaatkan sebagai pakan ternak, pembungkus makanan tradisional, dan kerajinan tradisional. Untuk memaksimalkan potensi kulit jagung, maka diperlukan penelitian lebih lanjut. Salah satu penelitian yang sedang dikembangkan yaitu memanfaatkan selulosa dari kulit jagung. Seperti yang diketahui bahwa komposisi kimia terbesar dalam kulit jagung adalah selulosa yaitu sekitar 42% (Ginting, 2016).

Pada penelitian sebelumnya, selulosa dari kulit jagung ini dimanfaatkan sebagai plastik

biodegradable. Plastik *biodegradable* atau bioplastik merupakan salah satu inovasi yang diciptakan untuk mengurangi sampah plastik. Plastik ramah lingkungan ini terbuat dari campuran polimer sintetis dengan bahan alami seperti pati atau selulosa (Dirgantara, 2013). Selain itu, turunan selulosa seperti metil selulosa pun banyak dimanfaatkan.

Metil selulosa adalah salah satu eter selulosa komersial yang paling penting dan telah digunakan di banyak aplikasi industri. Salah satu aplikasi metil selulosa yaitu dalam bidang pangan. Metil selulosa sering digunakan sebagai *emulsifier* atau pengemulsi untuk mencegah pemisahan dua cairan campuran yang berbeda kepolarannya. Metil selulosa yang digunakan sebagai *emulsifier* ini biasanya adalah metil selulosa yang memiliki nilai derajat substitusi sekitar 1,3-2,5. Karena metil selulosa yang memiliki nilai derajat substitusi disekitar 1,3-2,5 larut dalam air (Rimdisit, 2008). Derajat substitusi didefinisikan sebagai jumlah rata-rata substituen per unit anhidro glukosa. Untuk meningkatkan nilai derajat substitusi (DS) ini biasanya ditambahkan pelarut seperti aseton atau toluen pada saat proses metilasi (Nasatto, 2015).

Tujuan penelitian ini adalah untuk menyintesis metil selulosa dari limbah kulit jagung, serta karakterisasi hasil sintesisnya menggunakan beberapa metode, diantaranya spektroskopi FTIR untuk mengetahui derajat substitusi yang terjadi sebagai indikator seberapa banyak gugus metil yang berhasil dimasukkan ke dalam selulosa tersebut, karena derajat metilasi ini akan menentukan sifat kepolaran metil selulosa yang dihasilkan.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan meliputi labu ukur 250 mL, labu ukur 100 mL, corong Buchner, alat refluks, pemanas, oven, blender, neraca analitik, kaca arloji, spatula, batang pengaduk, pipet volume 20 mL, pipet tetes, gelas ukur 100 mL. Untuk pengujian gugus fungsi selulosa, dan metil selulosa digunakan instrumen FTIR.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah NaOH p.a (50%), NaOH teknis 4%, NaOH teknis (0.675 M), CH_2Cl_2 p.a, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ p.a, CH_3COOH (10%), CH_3COOH glasial, NaClO_2 p.a (0.1878 M) dan air suling atau aquades.

Preparasi sampel kulit jagung

Sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah kulit jagung. Kulit jagung yang digunakan berasal dari pasar gede bage Bandung. Kulit jagung yang diperoleh dari pasar tersebut dicuci terlebih dahulu untuk menghilangkan kotoran. Setelah itu dikeringkan diudara terbuka hingga setengah kering, baru dikalsinasi pada suhu 50°C selama 24 jam. Kulit jagung yang telah kering kemudian dihaluskan dan disaring dengan saringan 80 mesh. Setelah disaring, didapatkan serbuk kulit jagung. Serbuk kulit jagung ini akan diproses pada tahap berikutnya.

Isolasi selulosa kulit jagung

Isolasi selulosa kulit jagung ini terdiri dari dua tahap. Tahap pertama adalah perlakuan dengan alkali. 25 g serbuk kulit jagung ditambah 250 mL larutan NaOH 4%, dipanaskan di penangas air pada suhu $(80-90)^\circ\text{C}$ selama 4 jam. Setelah itu, disaring dan residunya dicuci dengan aquades berlebih. Tahap kedua adalah *bleaching*. *Bleaching* ini menggunakan larutan NaClO_2 (0.1878 M), NaOH dan CH_3COOH glasial.

Residu yang telah dicuci dengan aquades berlebih kemudian ditambah larutan NaOH, CH_3COOH glasial, NaClO_2 , dipanaskan dipenangas air pada suhu $(80-90)^\circ\text{C}$ selama 4 jam. Setelah itu, disaring dan residunya dicuci dengan aquades berlebih. Kemudian dikalsinasi pada suhu 50°C selama 10 jam.

Sintesis metil selulosa

Setelah diperoleh selulosa dari kulit jagung, langkah selanjutnya yaitu sintesis metil selulosa dari selulosa kulit jagung. Pada sintesis metil selulosa ini dilakukan dua variasi. Tujuannya adalah untuk mengoptimalkan nilai DS dari metil selulosa tersebut.

Sebanyak 5 g selulosa dilarutkan dalam 50% NaOH dan *stirrer* selama 24 jam. Campuran tersebut kemudian ditambahkan aquades 100 mL (untuk variasi satu) dan $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (untuk variasi dua). Setelah itu campuran direfluks pada suhu $(60-70)^\circ\text{C}$ dan di *stirrer* selama 6 jam. Dilakukan penambahan CH_2Cl_2 sebagai agen metilasinya. Setelah itu, dinetralkan dengan CH_3COOH 10-50%. Campuran kemudian disaring, dicuci dengan aquades panas (suhu 80°C) dan disaring kembali. Residu hasil penyaringan kemudian dikalsinasi pada suhu 50°C selama 6 jam.

Karakterisasi selulosa dan metil selulosa

Produk sintesis selulosa dan metil selulosa dari kulit jagung dikarakterisasi dengan FTIR. Sampel (selulosa dan metil selulosa) yang digunakan dalam bentuk serbuk. Sampel yang siap diukur ditempatkan pada tempat sampel dari alat interferometer, kemudian ditunggu spektra yang diperoleh pada layar komputer sehingga diperoleh data analisis FTIR.

Uji kelarutan dan uji titik leleh

Uji kelarutan dilakukan dengan melarutkan metil selulosa didalam beberapa larutan, seperti larutan NaOH 4%, larutan CH_3COOH glasial, dan aquades ($T = (5-15)^\circ\text{C}$).

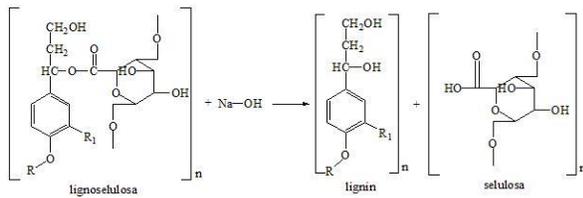
Uji titik leleh dilakukan dengan cara memasukkan sampel serbuk metil selulosa kedalam pipa kapiler. Kemudian pipa kapiler tersebut diletakan pada kalorimeter. Pada kalorimeter tersebut juga dipasang termometer untuk mengetahui titik leleh selulosa.

Kalorimeter tersebut kemudian dipanaskan hingga metil selulosa meleleh.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolasi selulosa kulit jagung

Pada penelitian ini, isolasi selulosa dilakukan dua tahap, yaitu perlakuan dengan alkali, dan pemutihan (*bleaching*). Perlakuan dengan alkali ini bertujuan untuk melarutkan bahan selain selulosa yang ada pada kulit jagung seperti lignin, asam organik sehingga selulosa terpisah dari lignin dan komponen lainnya. Lignin merupakan polimer tiga dimensi yang terdiri dari unit fenil propana melalui ikatan eter (C-O-C) dan ikatan karbon (C-C). Bila lignin berdifusi dengan larutan alkali maka akan terjadi pelepasan gugus metoksil yang membuat lignin larut dalam alkali. Setelah itu, lignin dan komponen lainnya dipisahkan dengan pencucian dan penyaringan. Reaksi pemutusan ikatan antara lignin dan selulosa menggunakan NaOH dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi pada proses delignifikasi

Proses pemutihan (*bleaching*) dilakukan dengan menggunakan larutan NaOH, CH₃COOH glasial, dan NaClO₂. Seperti pada *treatment* alkali, penambahan larutan NaOH ini bertujuan untuk menghilangkan lignin yang masih tersisa. Sedangkan larutan CH₃COOH glasial berperan dalam proses dehemiselulosa yaitu melepaskan hemiselulosa dari struktur selulosa (Pinotti, 2007).

Rantai hemiselulosa lebih pendek dibandingkan rantai selulosa, karena derajat polimerisasinya yang lebih rendah. Berbeda dengan selulosa, polimer hemiselulosa berbentuk tidak lurus tetapi merupakan polimer-polimer bercabang dan strukturnya tidak berbentuk kristal. Hal ini yang menjadikan hemiselulosa lebih mudah dimasuki pelarut dan bereaksi dengan larutan dibanding selulosa (Rachmawati, 2013).

Selain berperan dalam proses dehemiselulosa (penghilangan hemiselulosa), larutan CH₃COOH glasial juga berperan dalam pemutihan menggunakan NaClO₂. Karena pemutihan menggunakan NaClO₂ akan berlangsung dengan sempurna dalam suasana asam. Proses terakhir adalah penambahan larutan NaClO₂ yang akan mengoksidasi struktur lignin sehingga larut dalam air. Berikut ini reaksi pemutihan menggunakan natrium klorit:



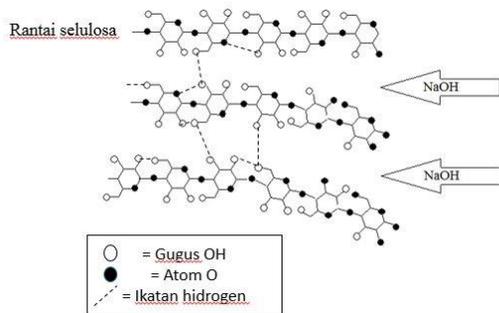
Pada tahap isolasi ini dihasilkan selulosa berupa padatan berwarna putih. Selulosa hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 1. Selulosa dari kulit jagung

Sintesis metil selulosa kulit jagung

Sintesis metil selulosa pada penelitian ini meliputi tahapan alkalisasi dan metilasi. Tahap pertama adalah alkalisasi karena selulosa tidak larut dalam air dan pelarut organik yang paling umum, media alkali (NaOH) digunakan untuk membuat serat selulosa mengembang dan mendapatkan selulosa alkali. Ketika molekul selulosa mengembang, maka akan memudahkan proses metilasi sehingga dihasilkan metil selulosa. Proses alkalisasi dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Alkalisasi selulosa

Selulosa alkali yang telah terbentuk pada tahap alkalisasi akan bereaksi dengan zat eterifikasi. Zat eterifikasi (agen metilasi) yang digunakan adalah metilen klorida. Gugus metil dari metilen klorida akan menggantikan gugus hidroksil pada selulosa. Gugus hidroksil yang digantikan pada selulosa yaitu pada C2, C3, atau C6. Setelah penambahan zat eterifikasi, campuran ditambahkan pula air (variasi I) dan aseton (variasi II). Tujuan ditambahkan air dan aseton ini adalah untuk meningkatkan derajat substitusi. Pada derajat substitusi (DS) yang berbeda, kelarutan metil selulosa pun akan berbeda. Metil selulosa yang memiliki nilai DS 1,3-2,5 akan larut dalam air dingin, nilai DS > 2,5 larut dalam asam asetat glasial, nilai DS 0,4-0,6 larut dalam NaOH. Sampel dengan perlakuan aseton memiliki tingkat substitusi yang lebih tinggi, yang berhubungan dengan cara efektif pelarut aseton berinteraksi dengan gugus hidroksil, yaitu dengan mengurangi jumlah ikatan hidrogen rantai luar (Viera, 2007).

Reaksi eterifikasi yang menggunakan metilen klorida bekerja pada suhu 60-70°C. Oleh karena itu, dalam tahap ini campuran direfluks agar komponen dalam campuran tetap (tidak ada yang berubah) dan reaksi bekerja optimal. Kemudian, pemurnian dan penghilangan produk samping dilakukan dengan mencuci menggunakan air panas, dilanjutkan dengan pengeringan dan penghalusan metil selulosa yang telah dihasilkan. Metil selulosa larut dalam air dingin (suhu sekitar 5°C). Oleh sebab itu, pada saat proses pencucian menggunakan air panas agar metil selulosa tidak ikut larut dengan pengotor.

Metil selulosa yang telah dicuci dengan air panas kemudian dikalsinasi pada suhu 50°C selama 6 jam. Suhu tersebut dipilih karena pada suhu terlalu tinggi metil selulosa yang dihasilkan akan rusak. Metil selulosa yang dihasilkan berupa padatan berwarna putih untuk metil selulosa-air (variasi I) dan padatan berwarna kekuningan untuk metil selulosa-aseton (variasi II). Metil selulosa-air dan metil selulosa-aseton dapat dilihat pada Gambar 4.



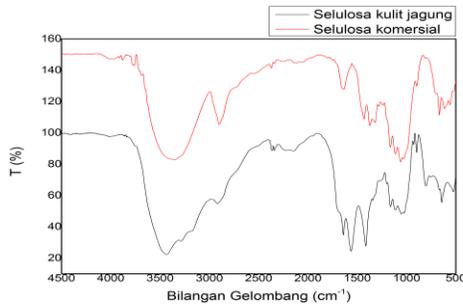
Gambar 4. Metil selulosa-air dan -aseton

Analisis FTIR selulosa dan metil selulosa

Analisis menggunakan FTIR dilakukan untuk mengidentifikasi gugus metil pada selulosa dari hasil metilasi, serta adanya senyawa lain yang masih terdapat dalam sampel. Berdasarkan Tabel 1 spektrum selulosa muncul pada bilangan gelombang 3443,29 cm⁻¹ yang menunjukkan ikatan, 2920,23 cm⁻¹ untuk menunjukkan ikatan C-H (posisi C6), dan 1340,53 cm⁻¹ untuk menunjukkan ikatan C-H (posisi C2 atau C3). Berdasarkan penelitian sebelumnya, keberadaan spektrum pada bilangan gelombang sekitar 1630-1750 cm⁻¹ menunjukkan ikatan C=C pada cincin yang berasal dari lignin (Kondo, 1994). Untuk lebih jelasnya hasil FTIR selulosa dapat dilihat pada Gambar 5.

Tabel 1. Gugus fungsi selulosa - metil selulosa

Gugus fungsi	Selulosa	Metil selulsa-air	Metil sel-aseton
-OH	3433,29	3444,87	3442,94
regangan	3288,63	-	-
	3178,69	-	-
C-H	2920,23	2899,01	2900,94
β-glikos	896,90	896,90	896,90
C=C _(lignin)	1641,42	1639,49	-
H-C-H	1340,53	1413,82	1409,96

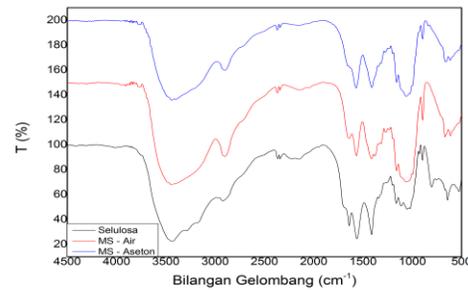


Gambar 5. Hasil FTIR selulosa komersial dan selulosa kulit jagung

Pada Gambar 5 terlihat dua spektrum, yang berwarna hitam merupakan spektrum selulosa hasil sintesis dan spektrum yang berwarna merah merupakan spektrum selulosa komersial. Terdapat sedikit perbedaan antara selulosa hasil sintesis dengan selulosa komersial. Lignin pada selulosa komersial berkurang sedangkan pada selulosa hasil sintesis lignin masih terlihat. Lignin tersebut ditunjukkan pada bilangan gelombang sekitar 1630-1750 cm^{-1} . Perbedaan lain juga terlihat pada puncak O-H sekitar bilangan gelombang 3400 cm^{-1} . Pada selulosa komersial hanya terdapat satu puncak O-H sedangkan pada selulosa hasil sintesis terdapat tiga puncak O-H. O-H dari hasil sintesis kemungkinan diperoleh dari NaOH atau H_2O yang masih tertinggal pada saat sintesis.

Jika dibandingkan hasil FTIR dari spektrum selulosa dan metil selulosa (Tabel 1) terlihat bahwa gugus O-H pada selulosa digantikan dengan gugus metil pada metil selulosa sehingga gugus O-H pada metil selulosa intensitasnya menurun sedangkan intensitas puncak serapan gugus C-H meningkat. Seperti yang terlihat pada C-H (posisi C2 atau C3) yang mengalami peningkatan dari 1340,53 cm^{-1} pada selulosa menjadi 1413,82 cm^{-1} pada metil selulosa-air dan 1409,96 cm^{-1} metil selulosa-aseton. Ini membuktikan bahwa pada proses metilasi selulosa berhasil, selulosa telah berubah menjadi metil selulosa. Untuk lebih jelasnya perubahan tersebut dapat dilihat pada hasil FTIR Gambar 6. Dari data absorbansi FTIR ini juga dilakukan perhitungan rasio OH/CH untuk mengetahui seberapa banyak OH yang tersubstitusi oleh CH. Semakin kecil rasio OH/CH, maka semakin banyak OH yang tersubstitusi oleh CH. Dari

hasil perhitungan diketahui bahwa rasio OH/CH dari metil selulosa-air dan metil selulosa-aseton sebesar 1,9019 dan 1,9835. Nilai keduanya tidak jauh berbeda hanya selisih 0,0816. Hal ini menunjukkan bahwa banyaknya OH yang tersubstitusi oleh CH pada metil selulosa-air dan metil selulosa-aseton jumlahnya hampir sama (Rokhade, 2007).



Gambar 6. Hasil FTIR selulosa, metil selulosa-air, metil selulosa-aseton

Uji kelarutan dan uji titik leleh metil selulosa

Uji kelarutan dilakukan dengan melarutkan metil selulosa dalam beberapa larutan, seperti larutan NaOH 4%, larutan CH_3COOH glasial, dan aquades ($T = (5-15)^\circ\text{C}$). Ketiga larutan tersebut memiliki nilai DS (derajat substitusi) yang berbeda. Derajat substitusi didefinisikan sebagai jumlah rata-rata substituen per unit anhidro glukosa. Nilai DS ini menunjukkan seberapa banyak gugus O-H pada selulosa yang tersubstitusi oleh CH_3 pada saat proses metilasi. Dari uji kelarutan tersebut diketahui bahwa metil selulosa-air larut dalam larutan NaOH 4%, namun tidak larut dalam larutan CH_3COOH glasial, dan aquades ($T = (5-15)^\circ\text{C}$). Hal yang sama juga terjadi pada metil selulosa-aseton. Kedua hal tersebut menunjukkan bahwa metil selulosa-air dan metil selulosa-aseton memiliki nilai DS sekitar 0,4-0,6.

Selain uji kelarutan, dilakukan pula uji titik leleh. Setelah dilakukan pengujian pada metil selulosa-air dan metil selulosa-aseton, keduanya tidak mempunyai titik leleh karena pada suhu 240°C kedua metil selulosa tersebut belum meleleh tetapi malah terbakar. Hal ini menunjukkan bahwa metil selulosa yang dihasilkan belum termetilasi sempurna. Karena metil selulosa yang termetilasi sempurna mempunyai titik leleh sekitar suhu ($290-305)^\circ\text{C}$.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut: Selulosa dari kulit jagung berhasil diisolasi dengan munculnya puncak pada bilangan gelombang 3433,29 cm^{-1} untuk O-H, 2920,23 cm^{-1} untuk C-H, 896,90 cm^{-1} untuk ikatan β -glikosidik. Selulosa hasil isolasi ini memiliki karakteristik berupa padatan berwarna putih, tidak larut dalam air, sebagian larut dalam NaOH.

Metil selulosa-air dan metil selulosa-aseton berhasil disintesis dengan munculnya puncak pada bilangan gelombang 3444,87 cm^{-1} untuk O-H (metil selulosa-air) dan 3442,94 cm^{-1} untuk O-H (metil selulosa-aseton), 2899,01 cm^{-1} untuk C-H (metil selulosa-air) dan 2900,94 cm^{-1} untuk C-H (metil selulosa-aseton). Metil selulosa yang dihasilkan memiliki karakteristik berupa padatan berwarna putih (metil selulosa-air) atau sedikit kuning (metil selulosa-aseton), larut dalam NaOH 4% tetapi tidak larut dalam CH_3COOH glasial dan akuades suhu (5-15) $^{\circ}\text{C}$.

Hasil dari variasi penambahan air dan aseton tidak meningkatkan nilai derajat substitusi yang signifikan. Nilai derajat substitusi dari metil selulosa-air dan metil selulosa-aseton sekitar 0,4 – 0,6.

DAFTAR PUSTAKA

- Dirgantara, M., Saputra, M., Khalid, M., Wahyuni, E. S., & Kurniati, M. (2013). Karakterisasi mekanik biokomposit klobot jagung sebagai bahan dasar plastik biodegradable. *Program Kreativitas Mahasiswa-Penelitian*. Dirjen Dikti, Jakarta.
- Ginting, A. (2016). Pemanfaatan Limbah Kulit Jagung untuk Produk Modular dengan Teknik Pilin. *Dinamika Kerajinan dan Batik: Majalah Ilmiah*, 32(1), 51-62.
- Kondo, T., Sawatari, C., Manley, R. S. J., & Gray, D. G. (1994). Characterization of hydrogen bonding in cellulose-synthetic polymer blend systems with region selectively substituted methyl cellulose. *Macromolecules*, 27(1), 210-215.
- Nasatto, P. L., Pignon, F., Silveira, J. L., Duarte, M. E. R., Noseda, M. D., & Rinaudo, M. (2015). Methylcellulose, a cellulose

derivative with original physical properties and extended applications. *Polymers*, 7(5), 777-803.

- Pinotti, A., García, M. A., Martino, M. N., & Zaritzky, N. E. (2007). Study on microstructure and physical properties of composite films based on chitosan and methylcellulose. *Food Hydrocolloids*, 21(1), 66-72.
- Rachmawati, L., Rusmiyati, S. (2013). Bolero Kulit Jagung Dengan Inspiration Picture Rumah Gadang. *Jurnal Tata Busana*, 2(3), 52-60.
- Rimdisut, S., Jingjid, S., Damrongsakkul, S., Tiptapakorn, S., & Takeichi, T. (2008). Biodegradability and property characterizations of methyl cellulose: effect of nanocompositing and chemical crosslinking. *Carbohydrate polymers*, 72(3), 444-455.
- Rokhade, A. P., Shelke, N. B., Patil, S. A., & Aminabhavi, T. M. (2007). Novel interpenetrating polymer network microspheres of chitosan and methyl cellulose for controlled release of theophylline. *Carbohydrate Polymers*, 69(4), 678-687.
- Sumarwan, U. (2016). Perubahan Pola Konsumsi Pangan Beras, Jagung dan Terigu Konsumen Indonesia Periode 1999-2009 dan Implikasinya Bagi Pengembangan Bahan Bakar Ramah Lingkungan Berbasis Pangan. *Jurnal Pangan*, 19(2), 157-168.
- Viera, R. G., Rodrigues Filho, G., de Assunção, R. M., Meireles, C. D. S., Vieira, J. G., & de Oliveira, G. S. (2007). Synthesis and characterization of methylcellulose from sugarcane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 67(2), 182-189.