

NITROSELULOSA DARI KULIT BATANG PISANG

Loekman SATIBI
Peneliti Bidang Propulsi. LAPAN

ABSTRACT

This paper describes the manufacturing of nitrocellulose from the bark of banana tree as a model of the manufacturing from other sources of cellulose in general.

The process can be divided into two steps. The first step is the production of cellulose from the bark of banana tree by caustic soda process while in the second step the cellulose obtained then subjected to nitration process using nitric acid and controlled by addition of sulfuric acid.

In the first step dry bark of banana tree digested using caustic soda solution. Caustic soda concentration, the weight ratio of caustic soda solution to dry bark of banana tree, and digestion time were taken as process variables.

The results of the first step concludes that the highest cellulose yields is 33,36 %, obtained at the digestion operating condition of NaOH concentration 3,33 %, ratio of NaOH solution to dry bark of banana tree 12/1 and digestion time 4,5 hours and permanganate number is 17,27, while the lowest permanganate number of cellulose is 14,40 in accord with almost the lowest yield 26,58 % obtained at the digestion process condition of NaOH concentration 5 %, ratio of NaOH solution to dry bark of banana tree 12/1 and digestion time 4,5 hours.

These results are almost in accord with the prediction.

The second step operation will be accomplished after the completion of the equipments.

Sulfuric acid solution is used to control nitration process based on the third Le Chatelier chemical principle.

ABSTRAK

Tulisan ini menerangkan cara pembuatan nitroselulosa dari kulit batang pisang sebagai suatu model pembuatan nitroselulosa dari sumber selulosa umumnya.

Proses pembuatan nitroselulosa dapat dibagi menjadi dua tahap. Tahap pertama adalah pembuatan selulosa dari kulit batang pisang menggunakan proses soda, sementara pada tahap kedua selulosa yang diperoleh kemudian dikenakan pada proses nitration menggunakan asam nitrat dan dikendalikan dengan penambahan asam sulfat.

Pada tahap pertama kulit batang pisang kering dicerna menggunakan larutan NaOH. Konsentrasi larutan NaOH, rasio berat larutan NaOH terhadap kulit batang pisang kering dan waktu pencernaan diambil sebagai variabel proses.

Hasil proses tahap pertama menyimpulkan bahwa rendemen selulosa tertinggi sebesar 33,36 % yang diperoleh pada kondisi proses pencernaan, konsentrasi larutan NaOH 3,33 %, rasio berat larutan NaOH terhadap kulit batang pisang kering 12/1 dan waktu pencernaan 4,5 jam dan bilangan permanganat terendah sebesar 14,40 bersesuaian dengan rendemen nyaris terendah 26,58 % yang diperoleh pada kondisi proses pencernaan, konsentrasi larutan NaOH 5 % rasio berat larutan NaOH terhadap kulit batang pisang kering 12/1 dan waktu pencernaan 4,5 jam. Hasil-hasil ini nyaris sesuai dengan praduga awal. Operasi tahap kedua akan dilakukan setelah melengkapi peralatan.

Penggunaan larutan asam sulfat untuk mengatur proses nitration berdasarkan azas Le Chatelier ketiga.

1 PENDAHULUAN

Nitroselulosa merupakan salah satu propelan yang banyak digunakan untuk roket senjata. Nitroselulosa mempunyai rumus molekul $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Dari rumus molekul itu tampak bahwa unsur-unsur bahan bakar {fuel,, yaitu C dan H bergabung dengan unsur oksidator [oxidizer), yaitu O membentuk satu senyawa yang mampu terbakar bila dikenai energi aktivasi walaupun tanpa kehadiran oksigen dari udara (udara mengandung 21 % v oksigen dan 79 % v nitrogen). Bahan atau campuran bahan-bahan yang mampu terbakar tanpa kehadiran oksigen dari udara disebut propelan [propellant). Propelan yang terdiri dari satu senyawa disebut *single base propellant* dan propelan yang terdiri dari campuran senyawa-senyawa yaitu bahan bakar dan oksidator disebut *composite propellant*. Contoh *single base propellant* antara lain nitroselulosa dan nitrogliserin. Kombinasi dua jenis *single base propellant* disebut *double base propellant*

1.1 LatarBelakang

Senjata merupakan kebutuhan vital suatu negara untuk menciptakan keamanan wilayah atau negara. Tanpa jaminan keamanan sangat sedikit kegiatan ilmu dan teknologi dan kegiatan ekonomi yang bisa dilakukan oleh suatu bangsa. Oleh karena itu kegiatan yang berkaitan dengan penyediaan senjata memegang peranan sangat penting. Selama ini Indonesia memenuhi kebutuhan senjatanya dengan cara membeli dari luar negeri seperti SAM-75 dari Uni Soviet, Rapier dari Inggris dan Exocet dari Perancis, IPTN dengan Divisi Sistem Senjatanya memproduksi roket kecil (0 - 70 mm), tetapi cerdas yaitu FFAR [*Folded Fin Aerial Rocket*) menggunakan lisensi dari Belgia menggunakan propelan *double base*. Kemudian produksi roket inipun terkena embargo sehingga produksinya terhenti karena cara pembuatannya belum

pernah tersentuh. Sebelumnya propelan didatangkan langsung dari Belgia.

Sejak tahun 1978 LAPAN melalui proyek SWASAT mengembangkan roket propelan padat untuk keperluan ilmiah. Propelan yang dikembangkan dari jenis komposit mulai bahan bakar *polysulfide-based*, *solithane-based*, *polyurethane-based* sampai *hydroxyl terminated polybutadiene based polyurethane*.

Sejak uji terbang roket propelan padat jenis komposit dasar polisulfida pada tahun 1981, uji terbang roket propelan padat jenis komposit *solithane-base polyurethane* selama beberapa tahun kemudian sampai uji terbang roket propelan padat komposit polybutadiene base polyurethane, pada awal tahun 2005 menunjukkan bahwa LAPAN cukup berhasil dalam mengembangkan peroketan di dalam negeri terutama dilihat dari sisi kehandalannya. Sampai saat ini LAPAN belum mampu mengembangkan roket propelan padat komposit secara menyeluruh. Baik bahan bakar (polibutadien) maupun oksidator (ammonium perklorat) masih diimport, sehingga peroketan nasional masih rentan terhadap embargo bahan mentah propelan, sedangkan penggunaan propelan komposit untuk roket senjata tidak lazim. Hal ini disebabkan oleh sifat-sifat propelan komposit yang kurang mendukung antara lain kecepatan pembakarannya yang terlalu rendah dibandingkan kecepatan pembakaran propelan *single-base* maupun *double base*. Hal ini menyebabkan waktu pembakaran terlalu lama, sehingga waktu kontak antara api, gas hasil pembakaran dengan dinding ruang bakar yang umumnya terbuat dari logam menjadi lebih lama. Proses pemanasan logam yang terlalu lama mengakibatkan kenaikan temperatur yang cukup besar. Setiap logam kekuatannya akan menurun secara asimtotis jika temperaturnya naik, sehingga kenaikan temperatur yang terlalu tinggi akan mengakibatkan ruang bakar meledak dan gagallah misi secara keseluruhan. Untuk meningkatkan kehandalan roket senjata maka pengem-

bangun propelan *single base* atau *double base* adalah esensial.

1.2 Maksud dan Tujuan

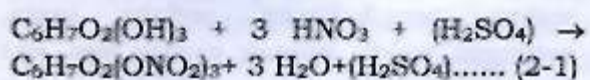
Maksud dari kegiatan ini untuk menelusuri kemungkinan pembuatan propelan *single-base* di dalam negeri ingin & dalam negeri dalam jumlah melimpah, di samping agar negara Indonesia tidak rentan terhadap embargo roket senjata.

Tujuannya untuk menelusuri pembuatan nitroselulosa dari kulit batang pisang meliputi tahapan proses, bahan-bahan dan alat-alat yang diperlukan, kondisi operasi setiap alat, diagram alir menyeluruh dan cara penyimpanan produk akhir.

2 DASAR TEORI

Nitroselulosa semula dibuat dari serat kapas, tetapi saat ini sebagian besar nitroselulosa dibuat dari serat kayu. Selulosa merupakan senyawa yang mempunyai rumus molekul cukup rumit dengan berat molekul mencapai 300.000. Setiap contoh selulosa mempunyai berat molekul cukup lebar, semuanya mempunyai rumus empiris $C_6H_7O_2(OH)_3$ sehingga setiap unit glukosa mempunyai tiga buah gugus hidroksil yang dapat diesterifikasi dengan asam nitrat menghasilkan nitroselulosa dengan kadar nitrogen teoritis 14 % yang lebih tinggi dari produk komersial.

Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Di samping ester nitrat beberapa ester sulfat juga terbentuk oleh penambahan asam sulfat yang harus ditambahkan untuk mengikat molekul H₂O hasil reaksi nitrasi agar supaya reaksi bergeser ke kanan. Ester sulfat ini tidak stabil dan peruraiannya akan meningkatkan kondisi asam yang berbahaya selama penyimpanan hasil powder selulosa jika tidak dihilangkan. Peruraian ester sulfat ini dan sekaligus menghilangkan kondisi

asam dilakukan melalui *poaching process* hasil nitroselulosa harus dijaga agar tidak bersifat asam, baik dalam penggunaan maupun dalam penyimpanan, sebab asam bersifat katalis untuk peruraian selanjutnya. Bahan stabilizer harus ditambahkan yang akan bereaksi baik dengan NO, nitrat atau asam sulfat dalam jumlah kecil yang dibebaskan karena peruraian dari nitroselulosa dan menghentikan peruraian selanjutnya. Bahan stabilizer yang sering digunakan adalah diphenylamine untuk nitroselulosa yang jika terbakar tidak menghasilkan asap dan untuk seluloid nitroselulosa digunakan bahan stabilizer urea.

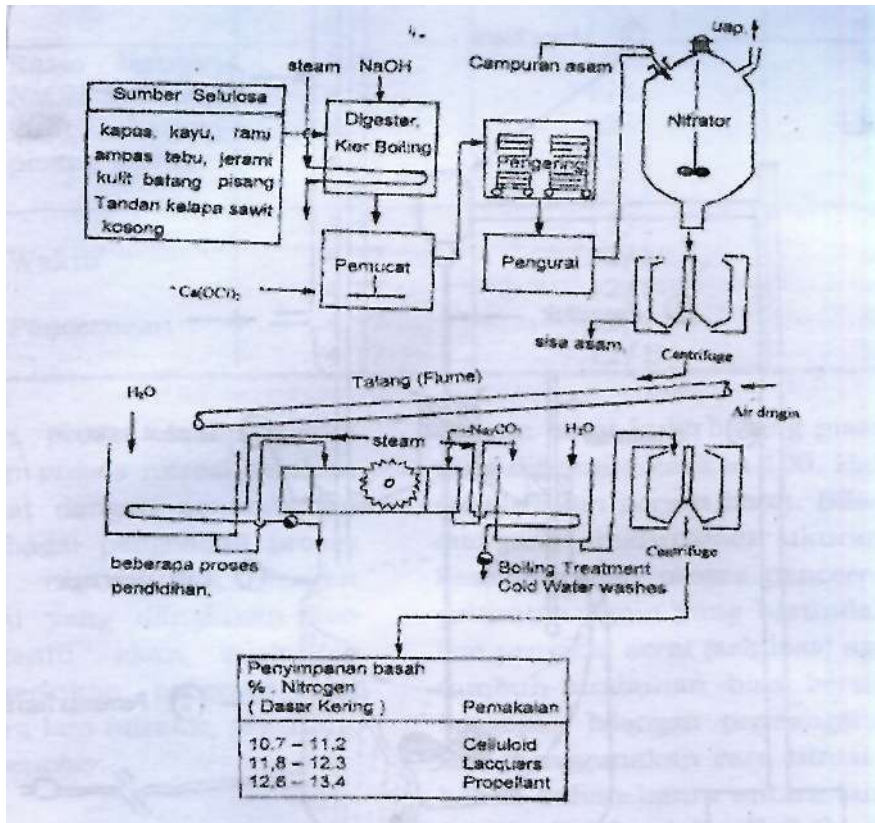
Tahapan proses pembuatan nitroselulosa secara komersial diberikan dalam diagram alir Gambar 2-1.

Bahan-bahan yang mengandung selulosa antara lain kapas, kayu, bambu, ampas tebu, rami, kulit batang pisang, dan tandan kelapa sawit kosong dicernakan untuk memisahkan serat dari bahan perekatnya, yaitu lignin, dicuci, kemudian dipucatkan *bleaching* dengan menambahkan CaClOCl, NaOCl atau Ca(OCl)₂. Serat kemudian diuraikan, dikeringkan dan ditimbang, Nitrasi atau esterifikasi biasanya dilakukan dalam kondisi yang dijaga ketat di dalam nitrator. Sebuah nitrator biasanya berisi 14,5 kg selulosa murni. Selulosa diaduk dengan kira-kira 682 kg campuran asam, dijaga pada temperatur 30°C selama kira-kira 25 menit. Komposisi rata-rata campuran asam yang dipakai adalah HNO₃ 21 %, H₂SO₄ 63 %, N₂O₄ 0,5 %, H₂O 15,5 %. Seluruh isi nitrator dimasukkan ke dalam *centrifuge* untuk memisahkan sisa asam dari nitroselulosanya. Nitroselulosa diangkut melalui talang (*tnjugh*), didorong oleh siraman air dingin, dicuci dengan mendidihkannya dan dicuci kembali di dalam alat pencacah (*beater*). Untuk memperoleh nitroselulosa yang terbakar tanpa asap yang lebih stabil pada penyimpanan, maka ester sulfat yang tidak stabil harus dipecah dan menghilangkan asam bebas secara sempurna.

Nitroselulosa harus dididihkan selama 40 jam dengan paling tidak 4 kali penggantian airnya, diikuti dengan pembuatan bubur nitroselulosa di dalam alat pencacah itu. Nitroselulosa kemudian direbus pertama dengan larutan Na_2CO_3 (2,5 kg soda abu per metrik ton nitro-

selulosa) dan kemudian dicuci berkali-kali dengan air mendidih.

Nitroselulosa yang telah mengalami *poaching process* (perebusan) dibebaskan dari sebagian besar airnya menggunakan *centrifuge*. Kandungan air dijaga 28 % selama penyimpanan dan untuk pengujian laboratorium.



Gambar 2-1: Diagram alir pembuatan nitroselulosa. Kadar nitrogen dapat diatur oleh komposisi campuran asam proses nitrasi

3 METODE PENELITIAN

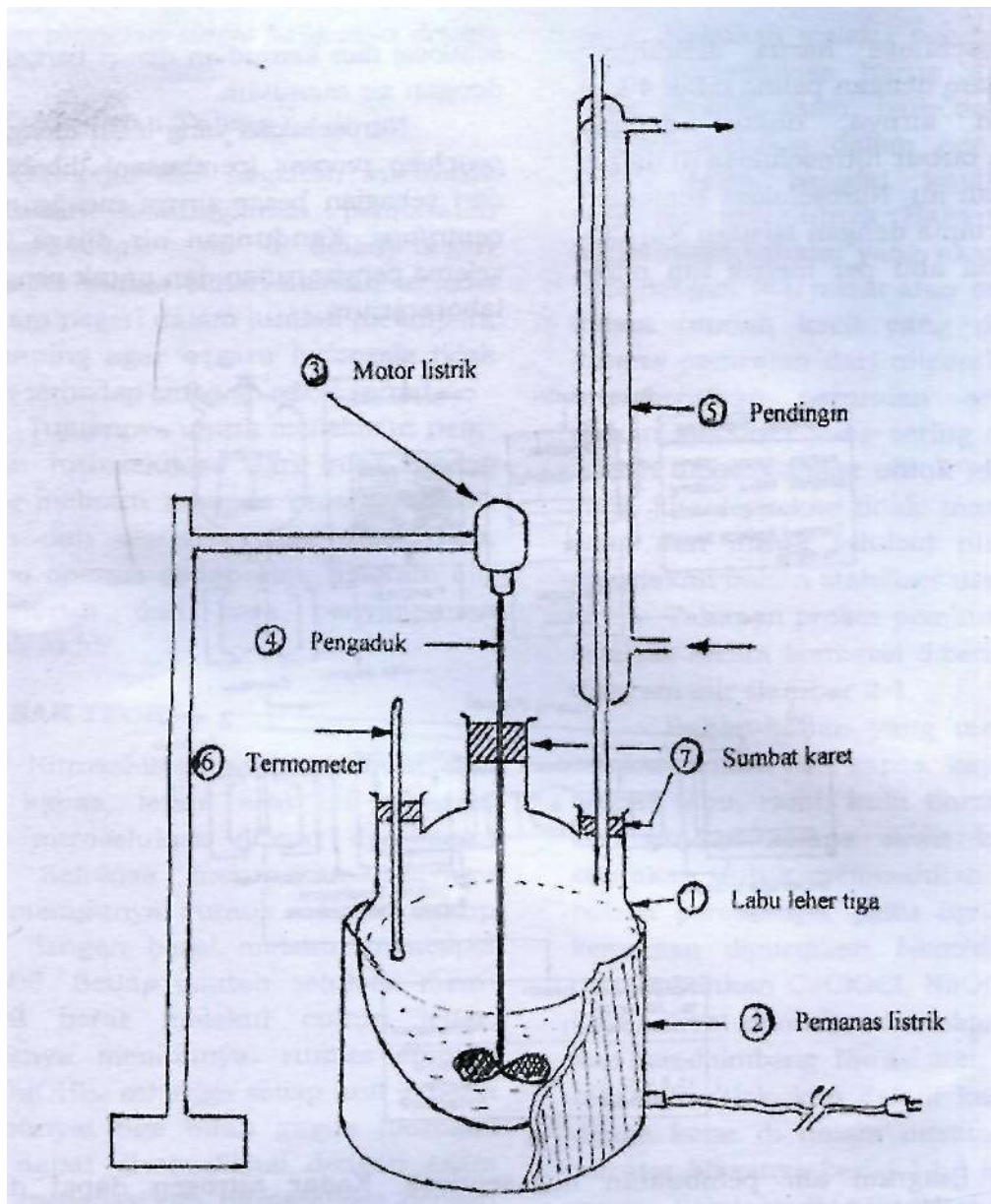
Telah dilakukan penelitian tahap pertama, yaitu pembuatan selulosa dari kulit batang pisang dengan proses soda. Alat-alat yang digunakan meliputi :

- Labu leher tiga, 1000 cc.
- Pengaduk listrik.
- Pemanas listrik.
- Timbangan analitis.
- Pendingin.
- Termometer.
- Oven.
- Stop watch.
- Peralatan penentuan bilangan per-
- manganat.

Bahan-bahan yang digunakan meliputi:

- Kulit batang pisang.
- NaOH (caustic soda).
- KMnO_4 , 0,1 N.
- H_2SO_4 , 4N.
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,1 N.
- KI 10 %.
- CH_3COOH .
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 70 %.
- H_2O_2 20 %.
- Methylene blue.
- Aquadest, H_2O .

Rangkaian alat utama dapat dilihat pada Gambar 3-1.



Gambar 3-1: Rangkaian alat percobaan (digester).

Kulit batang pisang dikelupas, kemudian dipotong-potong dengan ukuran, panjang 5 cm, lebar 2 cm dan tebal 1 cm.

Serpihan batang pisang tersebut dikeringkan di bawah sinar matahari untuk memperoleh bahan kering.

Bahan baku kulit batang pisang kering ditimbang seberat 25 g, dimasukkan ke dalam labu leher tiga kapasitas 1000 cc, ditambah larutan NaOH 4 % sebanyak 300 g.

Labu berisi serpih kulit batang pisang kering dan larutan NaOH dipanaskan. Di atas labu dipasang pendingin yang

berfungsi sebagai refluks. Pemasakan dilakukan selama sekitar 5 jam.

Selesai pemasakan, selulosa dicuci dengan air sambil diremas-remas untuk menghilangkan sisa-sisa zat pematik sampai bebas basa dan menjadi serat (selulosa) dan bersih. Pencucian dilakukan di atas tapisan lalu dikeringkan di bawah sinar matahari.

Hasil yang telah kering ditimbang sebagai variabel proses, diambil konsentrasi NaOH (%), perbandingan larutan NaOH dengan bahan bakar kering dan waktu pemasakan. Tabel 3-1. merupakan rangkuman variabel percobaan.

Tabel 3-1: VARIABEL PERCOBAAN

Nomor Percobaan	Variasi	Konsentrasi NaOH (%)	Rasio Larutan NaOH Terhadap Kulit Batang Pisang Kering	Waktu Pencernaan (Jam)
1	Konsentrasi NaOH	3,33	12/1	4,5
2		3,74	12/1	4,5
3		4,17	12/1	4,5
4		5,57	12/1	4,5
5		5,00	12/1	4,5
6	Rasio larutan NaOH terhadap kulit batang pisang kering	4,17	10/1	4,5
7		4,17	11/1	4,5
8		4,17	12/1	4,5
9		4,17	13/1	4,5
10		4,17	14/1	4,5
11	Waktu Pencernaan	4,17	12/1	3,5
12		4,17	12/1	4,0
13		4,17	12/1	4,5
14		4,17	12/1	5,0
15		4,17	12/1	5,5

Penelitian proses tahap kedua yang merupakan proses nitrasasi selulosa oleh asam nitrat dengan penambahan asam sulfat sebagai pengendali proses agar diperoleh nitroselulosa dengan kadar N sesuai yang diinginkan dan rendemen tertentu akan dilakukan kemudian. Diperlukan beberapa alat tambahan antara lain nitrator, sentrifus, pencacah dan *pouch*.

4 HASIL

Dua buah pengamatan dan pengukuran yang sangat penting dilakukan, yaitu rendemen (*yield*) dan bilangan permanganat. Rendemen ialah berat selulosa kering yang diperoleh dibagi

dengan berat kulit batang pisang kering yang dipakai dikalikan 100. Hal ini akan memberikan persen berat. Bilangan permanganat merupakan ukuran tingkat kesempurnaan proses pencernaan atau pelarutan lignin yang bertindak sebagai lem pengikat serat (selulosa) agar batang tumbuh-tumbuhan bisa bersifat kaku. Pengujian bilangan permanganat dilakukan menggunakan cara titrasi memakai bahan-bahan bantu antara lain $KMnO_4$, 0,1 N ; H_2SO_4 , 4 N ; $Na_2S_2O_3$, 0,1 N dan KI, 10 %.

Hasil pengukuran rendemen dan bilangan permanganat produk selulosa untuk setiap kondisi proses dalam percobaan dirangkum dalam tabel berikut.

Tabel 4-1: HASIL PERHITUNGAN RENDEMEN DAN BILANGAN PERMANGANAT SELULOSA PRODUK PERCOBAAN

No.	Konsentrasi NaOH (% Berat)	Rasio Larutan NaOH Terhadap Kulit Batang Pisang Kering	Waktu Pencernaan (Jam)	Rendemen 1%)	Bilangan Permanganat
1	3,33	12/1	4,5	33,36	17,27
2	3,74	12/1	4,5	32,80	16,54
3	4,17	12/1	4,5	29,93	16,18
4	4,58	12/1	4,5	27,73	14,84
5	5,00	12/1	4,5	26,58	14,40
6	4,17	10/1	4,5	31,14	18,48
7	4,17	11/1	4,5	30,06	18,24
8	4,17	12/1	4,5	29,27	17,39

9	4,17	13/1	4,5	27,31	16,30
10	4,17	14/1	4,5	25,19	14,73
11	4,17	12/1	3,5	32,27	18,10
12	4,17	12/1	4,0	30,18	17,15
13	4,17	12/1	4,5	29,37	16,50
14	4,17	12/1	5,0	28,98	15,57
15	4,17	12/1	5,5	27,08	14,06

5 PEMBAHASAN

Jika kulit batang pisang kering hanya mengandung satu jenis selulosa yang tidak larut di dalam larutan NaOH, maka pada proses pencernaan yang tujuannya untuk melarutkan bahan perekat, yaitu lignin rendemen akan menurun secara asimtotis dengan naiknya konsentrasi larutan NaOH, rasio larutan NaOH terhadap bahan baku kulit batang pisang kering dan waktu pencernaan.

Jika kehadiran sejumlah kecil lignin dalam selulosa yang diperoleh tidak mengganggu proses nitrasi, maka dipilih kondisi operasi yang memberikan rendemen (yield) lebih besar. Bilangan permanganat merupakan ukuran tingkat kesempurnan pelarutan lignin. Jika kandungan lignin di dalam selulosa besar (pencernaan kurang sempurna), maka kebutuhan $KMnO_4$ untuk bereaksi dengan lignin besar, sehingga sisanya yang bereaksi dengan $Na_2S_2O_3$ sedikit dan bilangan permanganat besar dan sebaliknya harga bilangan permanganat menurun secara asimtotis dengan naiknya konsentrasi larutan NaOH, rasio larutan NaOH terhadap bahan bakar kulit batang pisang kering maupun waktu pencernaan. Pada proses nitrasi reaksi antara asam nitrat dan selulosa menurut azas Le Chatelier merupakan reaksi keseimbangan. Azas Le Chatelier kedua menyatakan bahwa tiada reaksi kimia kecuali bersifat eksoterm atau endoterm. Azas Le Chatelier ketiga dan yang terakhir menyatakan bahwa kesetimbangan akan bergeser untuk meredam pengaruh dari luar. Pada reaksi nitrasi, (1) agar supaya reaksi bergeser ke kanan yang berarti menaikkan yield nitroselulosa, maka salah satu hasil reaksi di ruas kanan harus dikurangi

(diambil) untuk itu digunakan larutan H_2SO_4 . Kandungan nitrogen di dalam produk nitroselulosa dapat diatur dengan mengatur perbandingan selulosa terhadap asam nitrat.

6 KESIMPULAN

Rendemen selulosa tertinggi pada proses pencernaan kulit batang pisang dengan larutan NaOH sebesar 33,36 % diperoleh pada kondisi operasi; konsentrasi larutan NaOH 3,33 %, rasio larutan NaOH : kulit batang pisang kering 12/1, waktu pencernaan 4,5 jam, dan bilangan permanganat 17,27.

Bilangan permanganat terendah sebesar 14,40 bersesuaian dengan rendemen cukup rendah, yaitu 26,58, diperoleh pada kondisi operasi; konsentrasi larutan NaOH 5 % rasio larutan NaOH terhadap kulit batang pisang kering 12/1 dan waktu pencernaan 4,5 jam.

Hasil yang diperoleh hampir sesuai dengan perkiraan awal. Penyimpangan terjadi pada percobaan no. 10, yang memberikan rendemen terkecil (25,19 %) dan bilangan permanganat cukup besar, yaitu 18,10. Hal ini mungkin karena kesalahan percobaan atau pengamatan atau adanya tiga macam selulosa berturut-turut a-selulosa, p-selulosa dan y-selulosa yang mempunyai daya larut dalam larutan NaOH berbeda satu sama lain, mulai sama sekali tidak larut sampai sedikit larut.

DAFTAR PUSTAKA

- Austin, G. T., 1986. *Shreve's Chemical Process Industries*, 5th Edition, Mc Graw-Hill Book Company, Singapore.
- Barrere, M., 1960. *Rocket Propulsion*, Elsevier Publishing, Co., Paris, France.

Marty, D., 1986. *Conception des Vehiaile Spatiaux*, Massori, S. A., Paris, France.

Perry, J. H.; Don Green, 1984 *Perry's Chemical Engineering Handbook*, McGraw-Hill International Edition, Singapore.

Sutton, G. P.; Ross, D. M., 1976. *Rocket Propulsion Element*, John Wiley and Sons, Inc., New York, USA.