

Pengaruh Waktu Nitrasasi dan Penggunaan Gelombang Ultrasonik Terhadap Persentase Mol Nitrogen Dalam Nitroselulose Hasil Sintesis Berbahan Dasar Serat Kapas

By I Made Jiwa

Pengaruh Waktu Nitirasi dan Penggunaan Gelombang Ultrasonik Terhadap Persentase Mol Nitrogen Dalam Nitroselulose Hasil Sintesis Berbahan Dasar Serat Kapas

Moh. Farid Rahman^{1)*}, I Made Jiwa Astika¹⁾, Yudhi Dwi Kurniawan¹⁾, Suratmo²⁾

¹⁾ Jurusan Fisika FMIPA Universitas Brawijaya, Malang

²⁾ Badan Penelitian dan Pengembangan TNI Angkatan Laut Surabaya

Diterima tanggal 23 September 2011, direvisi tanggal 10 Oktober 2011

ABSTRAK

Nitroselulosa merupakan ester asam nitrat dari selulosa yang memiliki peran penting dalam pembuatan bahan pendorong amunisi, terutama dengan derajat substitusi (DS) minimal 2,5. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh waktu reaksi pada nitirasi selulosa serat kapas baik tanpa maupun menggunakan gelombang ultrasonik terhadap persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis. Reaksi nitirasi dilakukan menggunakan campuran asam sulfat dan asam nitrat dengan perbandingan komposisi massa 3:1 (30 mL H₂SO₄ 95-97% (b/b); 20 mL HNO₃ 65% (b/b)) dengan variasi waktu 35, 40, 45, 50, dan 55 menit pada temperatur 28-29°C, sedangkan pada pemberian sonikasi hanya dilakukan pengaturan temperatur awal pada temperature yang sama. Persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis ditentukan menggunakan metode rasio absorbansi dari spektra IR tanpa memerlukan kalibrasi eksternal. Hasil penelitian menunjukkan bahwa persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis tanpa maupun menggunakan gelombang ultrasonik cenderung meningkat hingga sekitar 45 menit dan cenderung menurun setelahnya. Persentase mol nitrogen tertinggi dalam nitroselulosa hasil sintesis tanpa menggunakan gelombang ultrasonik ialah sebesar 33,05% dengan DS 0,99, sedangkan pada sintesis menggunakan gelombang ultrasonik meningkat sebesar 52,78% dengan DS 1,58. Analisis spektra IR serta sifat pembakaran menunjukkan adanya gugus fungsi nitro dalam nitroselulosa hasil sintesis.

Kata kunci: nitroselulosa, gelombang ultrasonik

ABSTRACT

Nitrocellulose is an ester of nitric acid from cellulose which has important role in propellant manufacture, especially having minimal degree of substitution (DS) of 2,5. The aims of this research were to understand the influence of time of reaction in nitration of cotton fibre both synthesized with and without using ultrasonic wave irradiation to mole percentages of nitrogen in nitrocellulose products. The nitrations were conducted by using mixture of sulphuric acid and nitric acid with mass composition ratio of 3:1 (30 mLs of H₂SO₄ 95-97% (w/w) solution; 20 mLs of HNO₃ 65% (w/w) solution) for 35, 40, 45, 50 and 55 minutes at temperature of 28-29°C, whereas in irradiation treatment by ultrasonic wave the initial temperature adjusted at the same. The mol percentages of nitrogen in nitrocellulose products were determined by using absorbance ratio method from IR spectra without external calibration prerequisite. The results showed that the mol percentages of nitrogen in nitrocelluloses both synthesized with and without using ultrasonic wave irradiation tended to increase up to about 45 minutes and tended to decrease after it. The highest mole percentage of nitrogen in nitrocellulose product synthesized without using ultrasonic wave irradiation was 33.05% with DS of 0,99; whereas that of using ultrasonic wave irradiation increased to 52,78% with DS of 1,58. The analysis of IR spectra and burning characteristic from nitrocellulose products showed the existence of the NO₂ group in nitrocellulose products.

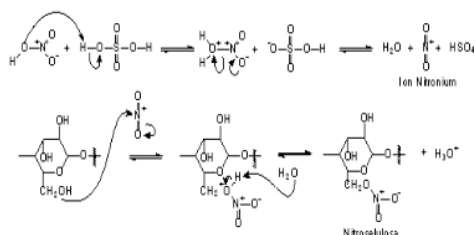
Key word: nitrocellulose, ultrasonic wave

*Corresponding author
E-mail: mfaridrh@gmail.com

PENDAHULUAN

Nitroselulosa merupakan senyawa yang diperoleh melalui reaksi nitration terhadap selulosa menggunakan campuran asam sulfat dan asam nitrat dengan perbandingan komposisi massa tertentu. Reaksi nitration selulosa pada dasarnya merupakan sebuah reaksi substitusi atau reaksi pertukaran ganda yang mana satu atau lebih gugus nitro (NO_2) dari agen penitration menggantikan satu atau lebih atom hidrogen pada gugus hidroksil dalam monomer selulosa. Nitroselulosa memiliki kegunaan yang sangat luas terutama dalam bidang pertahanan sebagai bahan pendorong amunisi atau propelan dengan persentase massa nitrogen sebesar 12,5-13,5% [1]. Bahan pendorong amunisi atau propelan merupakan bahan bakar yang proses pembakarannya tidak memerlukan oksigen karena kebutuhan oksigen untuk proses pembakaran telah terkandung dalam propelan itu sendiri. Sedangkan amunisi merupakan suatu benda yang mempunyai bentuk dan sifat balistik tertentu yang dapat diisi dengan bahan peledak atau mesiu dan dapat ditembakkan/dilontarkan dengan senjata atau alat lain dengan maksud ditujukan kepada sasaran tertentu untuk merusak/membinasakan [2]. Saat ini kebutuhan propelan dalam negeri masih mengandalkan impor dari Korea, Taiwan, Belgia, dan Yugoslavia sehingga penguasaan terhadap teknologi pembuatan propelan berbasis nitroselulosa ini sangat diperlukan guna mewujudkan kemandirian bangsa terhadap penyediaan bahan pendorong amunisi dalam negeri [3]. Kandungan selulosa minimal dalam bahan baku untuk pembuatan bahan pendorong amunisi berbasis nitroselulosa adalah 92% seperti yang terdapat dalam serat kapas. Komposisi kimia serat kapas ketika diambil dari tanaman mengandung sekitar 95% selulosa, namun setelah melewati proses pabrikan kadarnya menjadi 99% [4]. Serat kapas merupakan salah satu bahan yang memenuhi kualifikasi 2 untuk digunakan sebagai bahan pembuatan propelan berbasis nitroselulosa. Nitration selulosa untuk memperoleh nitroselulosa yang memenuhi

kualifikasi sebagai bahan pendorong amunisi telah dilakukan oleh Urbański [5]. Pada penelitian ini, nitration terhadap selulosa dilakukan menggunakan campuran asam yang sangat pekat. Penggunaan larutan asam pekat tersebut kurang efisien apabila reaksi dilaksanakan untuk memproduksi nitroselulosa sebagai bahan baku propelan dalam skala yang cukup besar. Oleh karena itu, perlu dilakukan studi mengenai reaksi nitration selulosa menggunakan asam penitration yang lebih encer dengan adanya kompensasi yang diberikan, misalnya dengan penambahan energi reaksi melalui penggunaan gelombang ultrasonik. Saat ini, banyak reaksi sintesis senyawa organik yang menggunakan bantuan gelombang ultrasonik (*sonochemistry*) karena keunggulannya dapat meningkatkan produk, menurunkan hasil samping, dan reaksi berlangsung lebih cepat [6]. Gelombang ultrasonik sudah diterapkan untuk reaksi adisi, substitusi, hidrolisis, esterifikasi, oksidasi dan sebagainya dengan hasil yang baik [7]. Energi yang diberikan gelombang ultrasonik ke dalam sistem reaksi berkaitan erat dengan waktu sonikasi yang diberikan [8-9]. Oleh karena itu, untuk mengetahui pengaruh penggunaan gelombang ultrasonik terhadap reaksi nitration selulosa perlu dilakukan kajian mengenai waktu sonikasi.



Gambar 1. Mekanisme reaksi nitration pada selulosa

Nitration selulosa merupakan reaksi substitusi atau pertukaran ganda yang mana satu atau lebih gugus nitro (NO_2) dari agen penitration menggantikan satu atau lebih atom hidrogen pada gugus hidroksil dalam monomer-monomer selulosa. Asam penitration yang digunakan biasanya terdapat dalam campuran dengan asam sulfat sebagai

katalisnya. Jumlah tertinggi gugus nitro yang dapat dimasukkan dalam tiap monomer adalah tiga buah, yang dinamakan "trinitrat" (14,15% massa). Kandungan nitrogen tersebut telah dihitung untuk rumus empiris selulosa $C_6H_{10}O_5$. Mekanisme reaksi nitration selulosa ditunjukkan seperti pada Gambar 1.

Reaksi nitration selulosa diawali dengan pembentukan ion nitronium yang dikatalisis oleh adanya asam sulfat. Ion nitronium ini berperan sebagai elektrofilik pada reaksi nitration. Selanjutnya, 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 [10]. Laju nitration selulosa tergantung pada laju reaksi esterifikasi itu sendiri maupun pada laju difusi asam penitration ke dalam serat selulosa. Nitroselulosa yang mengandung persentase nitrogen maksimal diperoleh melalui nitration dengan campuran asam sulfat dan asam nitrat dengan perbandingan komposisi massa $\frac{1}{4}:1-3:1$ yang setara dengan perbandingan mol 0,2:1-2,5:1, dan kandungan air terbatas antara 1 dan 13% massa. Kandungan nitrogen dalam nitroselulosa tidak bervariasi secara berarti bila reaksi dilakukan pada rentang temperatur 19 hingga 40°C.

METODE PENELITIAN

Penentuan kadar alfaselulosa dalam serat kapas. Penentuan kadar alfaselulosa dalam sampel kapas dilaksanakan menurut metode yang dilakukan [11].

Sintesis nitroselulosa dengan variasi waktu nitration dan sonikasi [12]. Potongan kapas ditimbang 2,50 g menggunakan neraca analitik. Potongan kapas dikeringkan dalam oven selama 30 menit pada 100°C. Potongan kapas kering disimpan dalam desikator selama 5 menit lalu ditimbang. Potongan kapas setelah ditimbang, dikeringkan dalam oven dan disimpan dalam desikator masing-masing selama 5 menit, lalu ditimbang kembali hingga

diperoleh massa konstan. Setelah diperoleh massa konstan, potongan kapas kering diambil sebanyak 2,00 g dan disimpan dalam desikator. Susunan alat untuk proses nitration disiapkan di dalam lemari asam bersamaan pada saat penimbangan kapas dilakukan. Temperatur lingkungan sebelum nitration diatur pada 25°C, sedangkan selama nitration temperatur campuran dipertahankan pada 28-29°C. Pada saat diperoleh massa konstan pada penimbangan kapas, segera disiapkan campuran penitration yang terdiri dari 20 mL larutan asam nitrat 65% (b/b) dan 30 mL larutan asam sulfat 95-97% (b/b) (perbandingan massa 1:3) dalam lemari asam. Dimasukkan 2,00 g potongan kapas perlahan ke dalam campuran penitration menggunakan spatula. Campuran reaksi nitration diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 35 menit. Proses nitration dihentikan dan nitroselulosa dicuci dengan cara campuran nitration dituang ke dalam 300 mL akuades es dan disaring menggunakan penyaring gelas dengan bantuan pompa vakum. Pencucian dilanjutkan dengan 100 mL larutan natrium bikarbonat 10% (b/v) dan 3x300 mL akuades hingga tercapai pH akuades. Nitroselulosa hasil sintesis dibungkus dengan kertas saring yang telah diketahui massa konstan. Nitroselulosa hasil sintesis dikeringkan dalam oven pada temperatur 31-32°C lalu ditimbang 28 hingga diperoleh massa konstan. Langkah di atas diulang kembali untuk sintesis nitroselulosa dengan variasi waktu nitration 40, 45, 50, dan 55 menit. Langkah kerja sintesis nitroselulosa dengan variasi waktu sonikasi hampir sama dengan langkah kerja pada variasi waktu nitration. Pada sintesis nitroselulosa dengan variasi waktu sonikasi, reaksi nitration dilakukan tanpa pengadukan, dengan bantuan gelombang ultrasonik menggunakan sonikator. Temperatur campuran dibiarkan selama nitration berlangsung.

Karakterisasi nitroselulosa hasil sintesis menggunakan spektrofotometer FTIR. Sampel nitroselulosa secara kuantitatif ditambahkan dengan serbuk KBr dan dihaluskan hingga homogen. Campuran tersebut dimasukkan ke dalam 2 plat baja mengkilat (*micro pellet*) dengan bantuan

spatula dan dijepit di antara dua plat tersebut dengan bantuan tekanan hidrolik sebesar 100 kN. Selanjutnya dilakukan pengukuran spektrumnya pada daerah bilangan gelombang antara 4000-400 cm^{-1} .

Penentuan persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis menggunakan metode rasio absorbansi [13]. Nitroselulosa hasil sintesis dengan massa konstan yang diperoleh dari prosedur 3.4.2 disimpan terlebih dahulu dalam desikator selama 12 jam. Selanjutnya ditimbang sebanyak 0,0004 g menggunakan neraca analitik. Ditimbang pula serbuk KBr sebanyak 0,0400 g. Nitroselulosa dan serbuk KBr hasil penimbangan dicampur dan dihaluskan hingga homogen. Campuran tersebut dimasukkan ke dalam 2 plat baja mengkilat (*micro pellet*) dengan bantuan spatula dan dijepit di antara dua plat tersebut dengan bantuan tekanan hidrolik sebesar 100 kN. Selanjutnya dilakukan pengukuran spektrumnya pada daerah bilangan gelombang antara 4000-400 cm^{-1} . Langkah kerja di atas dilakukan pada semua nitroselulosa hasil sintesis dari berbagai variasi dan dilakukan pula pada sampel kapas awal yang belum dinitirasi. Selanjutnya dari data serapan yang diperoleh dibandingkan nilai transmitansi pada bilangan gelombang tertentu (sekitar 1025 cm^{-1} dan 1100 cm^{-1}) yang spesifik terdapat pada sampel kapas dan nitroselulosa hasil sintesis.

Uji fisik nitroselulosa hasil sintesis. Uji fisik nitroselulosa hasil sintesis adalah berupa uji pembakaran. Uji fisik dilakukan dengan cara membakar 0,10 g nitroselulosa kering, kemudian sifat pembakarannya diamati dan dibandingkan dengan kapas. Apabila terjadi letupan/lompatan/percikan api menandakan sampel berupa nitroselulosa.

Penentuan persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis. Berdasarkan pada penentuan derajat asetilasi dalam produk asetilasi 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 (sekitar 1025

cm^{-1}) dan alkohol sekunder (sekitar 1100 cm^{-1}) dalam nitroselulosa hasil sintesis terhadap serapan pada gugus yang sama dalam sampel serat kapas yang belum dinitirasi. Data hasil analisis persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa disajikan dalam bentuk tabel. Persentase mol nitrogen di dalam nitroselulosa hasil sintesis ditentukan melalui metode rasio absorbansi dengan prosedur sebagai berikut :

1. Menghitung koefisien rasio absorbansi (R)
 - a. Pada bilangan gelombang sekitar 1025 cm^{-1} (ikatan C-O pada alkohol primer)

$$R_{1025} = \frac{A_{1025}(\text{NC})}{A_{1025}(\text{kapas})} \quad (1)$$

dimana :

$$A_{1025}(\text{kapas}) = -\log T_{1025}(\text{kapas})$$

$$A_{1025}(\text{NC}) = -\log T_{1025}(\text{NC})$$

- b. Pada bilangan gelombang sekitar 1100 cm^{-1} (ikatan C-O pada alkohol sekunder)

$$R_{1100} = \frac{A_{1100}(\text{NC})}{A_{1100}(\text{kapas})} \quad (2)$$

dimana

$$A_{1100}(\text{kapas}) = -\log T_{1100}(\text{kapas})$$

$$A_{1100}(\text{NC}) = -\log T_{1100}(\text{NC})$$

2. Menghitung persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis berdasarkan serapan C-O pada alkohol primer (sekitar 1025 cm^{-1}) dan alkohol sekunder (sekitar 1100 cm^{-1}).

Karena $c\text{C-O} + c\text{O-N} = c'\text{C-O} + c'\text{O-N} = 1$, di mana $c\text{C-O}$ dan $c\text{O-N}$ adalah fraksi konsentrasi $c\text{C-O}$ dan $c\text{O-N}$ dalam serat kapas dan $c'\text{C-O}$ dan $c'\text{O-N}$ adalah fraksi konsentrasi C-O dan O-N dalam nitroselulosa hasil sintesis, maka:

- a. berdasarkan bilangan gelombang sekitar 1025 cm^{-1} (ikatan C-O pada alkohol primer)

$$R_{1025} = \frac{A_{1025}(\text{NC})}{A_{1025}(\text{kapas})} = \frac{(abc' C - O_{1025})}{(abc C - O_{1025})}$$

$$R_{1025} = \frac{(c' C - O_{1025})}{(c C - O_{1025})}$$

$$c' C - O_{1025} = R_{1025} \times c C - O_{1025} \quad (3)$$

Karena pada serat kapas dianggap tidak ada gugus nitro yang mensubstitusi atom H pada gugus hidroksil, maka fraksi

konsentrasi O-N di dalam serat kapas adalah nol, sehingga

$$cC-O + cO-N = cC-O + 0 = cC-O = 1, \quad (4)$$

maka:

$$c'C - O_{1025} = R_{1025} \times cC - O_{1025}$$

$$c'C - O_{1025} = R_{1025} \times 1$$

$$c'C - O_{1025} = R_{1025}$$

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

$$\% \text{ mol } N_{1025} = c'O - N_{1025} \times 100\% \quad (5)$$

$$= (1 - c'CO_{1025}) \times 100\%$$

$$= (1 - R_{1025}) \times 100\%$$

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

c. berdasarkan bilangan gelombang sekitar 1100 cm⁻¹ (ikatan C-O pada alkohol sekunder)

$$R_{1100} = \frac{A_{1100}(NC)}{A_{1100}(\text{kapas})} \quad (6)$$

$$= \frac{(abc'C - O_{1100})}{(abcC - O_{1100})}$$

$$= \frac{c'C - O_{1100}}{cC - O_{1100}}$$

$$R_{1100} = \frac{c'C - O_{1100}}{cC - O_{1100}}$$

$$c'C - O_{1100} = R_{1100} \times cC - O_{1100}$$

Karena pada serat kapas dianggap tidak ada gugus nitro yang mensubstitusi atom H pada gugus hidroksil, maka fraksi konsentrasi O-N di dalam serat kapas adalah nol, sehingga

$$cC-O + cO-N = cC-O + 0 = cC-O = 1 \quad (7)$$

maka:

$$c'C - O_{1100} = R_{1100} \times cC - O_{1100}$$

$$c'C - O_{1100} = R_{1100} \times 1$$

$$c'C - O_{1100} = R_{1100}$$

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

$$\% \text{ mol } N_{1100} = c'O - N_{1100} \times 100\% \quad (8)$$

$$= (1 - c'C - O_{1100}) \times 100\%$$

$$= (1 - R_{1100}) \times 100\%$$

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

2. Menghitung persentase mol nitrogen total dalam nitroselulosa hasil sintesis. Karena di dalam monomer selulosa terdapat 3 gugus hidroksil yang dapat dinitrasi, di mana 1 gugus hidroksil merupakan alkohol primer (pada atom C nomor 6) dan 2 gugus hidroksil lainnya merupakan alkohol sekunder (pada atom C nomor 2 dan 3), maka %mol N total :

$$\frac{\sum_{i=2}^k W_i \% N_i}{\sum_{i=1}^k W_i}; k = 2 \quad (9)$$

$$= \frac{W_1 \% \text{ mol } N_1 + W_2 \% \text{ mol } N_2}{W_1 + W_2}$$

$$= \frac{W_{1025} \% \text{ mol } N_{1025} + W_{1100} \% \text{ mol } N_{1100}}{W_{1025} + W_{1100}}$$

$$= \frac{1/3 \% \text{ mol } N_{1025} + 2/3 \% \text{ mol } N_{1100}}{1/3 + 2/3}$$

$$= 1/3 \% \text{ mol } N_{1025} + 2/3 \% \text{ mol } N_{1100}$$

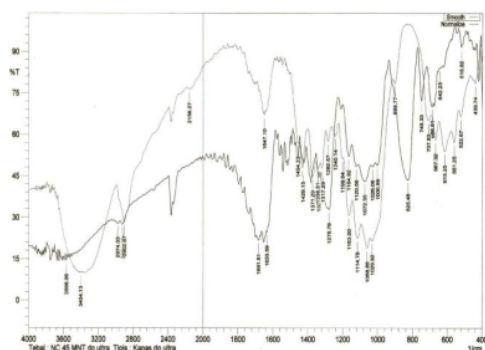
Penentuan Derajat Substitusi (DS) gugus nitro dalam nitroselulosa hasil sintesis. Derajat substitusi gugus nitro dalam nitroselulosa dapat dihitung dari persentase mol total nitrogen dalam nitroselulosa. Persentase mol total nitrogen dalam nitroselulosa menyatakan fraksi mol gugus nitro dalam nitroselulosa, yaitu perbandingan mol gugus nitro yang masuk terhadap jumlah mol atom hidrogen pada gugus hidroksil yang dapat disubstitusi dalam tiap monomer, yaitu 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.

$$DS = \left(\frac{\% \text{ mol } N \text{ total}}{100} \right) \times 3 \quad (10)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Nitroselulosa Hasil Sintesis dengan Spektrofotometer FTIR.

Karakterisasi nitroselulosa hasil sintesis dilakukan dengan cara interpretasi gugus fungsi yang teramati pada spektra FTIR nitroselulosa dan membandingkannya dengan spektra FTIR serat kapas sebelum dilakukan proses nitirasi (Gambar 2). Pita-pita serapan yang penting pada selulosa di antaranya adalah pada bilangan gelombang 3404,13; 1199,64; 1163,00; dan pada 1114,78-1029,92 cm^{-1} . Puncak dengan intensitas kuat yang muncul pada bilangan gelombang 3404,13 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi ulur dari ikatan O-H pada gugus hidroksil dalam molekul selulosa.



Gambar 2. Spektrum IR serat kapas (atas) dan nitroselulosa hasil sintesis (bawah).

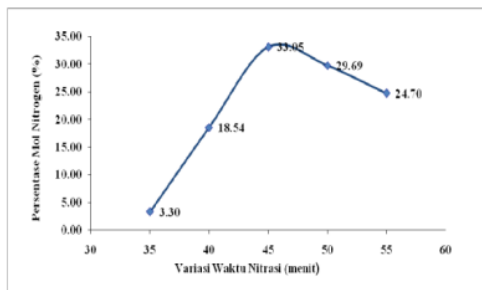
Puncak dengan intensitas sedang pada bilangan gelombang 1199,64 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi ulur ikatan C-O-C glikosidik yang menghubungkan monomer-monomer glukosa dalam molekul selulosa. Puncak dengan intensitas kuat pada bilangan gelombang 1163,00 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi ulur asimetris dari cincin glukopiranosida dari monomer-monomer selulosa. Sedangkan puncak dengan intensitas kuat pada bilangan gelombang 1114,78 dan 1029,92 cm^{-1} berturut-turut disebabkan oleh adanya vibrasi ulur ikatan C-O alkohol sekunder dan primer dari gugus hidroksil pada molekul selulosa.

Spektra FTIR nitroselulosa hasil sintesis menunjukkan perbedaan dibandingkan dengan

spektra FTIR serat kapas sebelum dilakukan nitirasi. Perbedaan yang mencolok dapat diamati pada kemunculan puncak baru pada bilangan gelombang sekitar 1660; 1280; 830 dan 760-690 cm^{-1} . Puncak dengan intensitas kuat pada bilangan gelombang 1633,59 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi ulur simetris dari ikatan N-O dalam gugus NO_2 . Puncak dengan intensitas kuat pada bilangan gelombang 1276,79 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi ulur simetris ikatan N-O dalam gugus NO_2 . Puncak dengan intensitas sedang pada bilangan gelombang 825,48 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi ulur ikatan π dari N=O. Sedangkan puncak dengan intensitas sedang pada bilangan gelombang 748,33 dan 686,61 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi tekuk dari gugus NO_2 . Berdasarkan pada interpretasi gugus fungsi kedua spektra FTIR tersebut, dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis yang dimaksud adalah nitroselulosa.

Pengaruh Waktu Nitirasi terhadap Persentase Mol Nitrogen dalam Nitroselulosa Hasil Sintesis.

Persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis pada penelitian ini ditentukan menggunakan metode rasio absorbansi dari spektra FTIR melalui pengukuran penurunan intensitas puncak vibrasi ikatan C-OH nitroselulosa relatif terhadap selulosa serat kapas. Puncak lain yang memungkinkan dapat digunakan untuk tujuan ini adalah puncak yang disebabkan oleh vibrasi ikatan O-H. Namun, karena gugus hidroksil ini memiliki kemampuan membentuk ikatan hidrogen dengan air yang mana dapat menimbulkan kesalahan analisis, maka puncak tersebut tidak dipilih. Kelemahan metode rasio absorbansi ini adalah tidak dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi yang sebenarnya dari analit yang dianalisis karena pengukurannya tidak melibatkan penggunaan standar dan hanya didasarkan pada penurunan intensitas puncak tertentu relatif terhadap bahan awal yang belum diberi perlakuan. Persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa yang diperoleh dalam penelitian ini hanya merupakan jumlah relatif terhadap selulosa serat kapas yang belum dilakukan proses nitirasi.

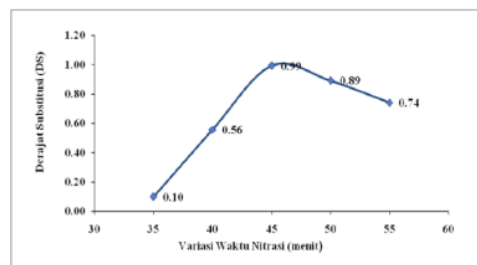


Gambar 3. Persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis terhadap waktu nitrase.

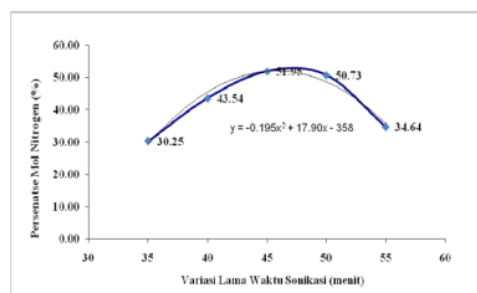
Kurva pada Gambar 3 tersebut menunjukkan adanya kecenderungan peningkatan persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis dengan bertambahnya waktu reaksi pada variasi waktu 35 hingga 45 menit, dan adanya penurunan persentase mol nitrogen pada variasi waktu 50 hingga 55 menit. Peningkatan persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa yang terjadi pada variasi waktu 35 hingga 45 menit disebabkan karena semakin banyak gugus nitro yang mensubstitusi atom hidrogen pada gugus hidroksil dalam molekul selulosa. Tingkat substitusi optimal tercapai dalam waktu 45 menit pada kondisi reaksi tersebut. Hal ini dimungkinkan terjadi karena reaksi telah mencapai kesetimbangan mengingat reaksi nitrase merupakan reaksi yang reversibel. Selanjutnya, terjadi penurunan persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa pada variasi waktu 50 hingga 55 menit. Hal ini terjadi karena reaksi balik, yaitu hidrolisis nitroselulosa berlangsung lebih dominan daripada reaksi nitrase selulosa. Peningkatan jumlah produk selama reaksi berlangsung akan cenderung mempercepat terjadinya reaksi balik. Terjadinya reaksi balik ini juga didukung oleh keberadaan asam sulfat dalam campuran penitrase. Selain berperan sebagai katalis dalam pembentukan ion NO_2^- dan mengikat air, asam sulfat juga dapat menyebabkan ester nitrat yang terbentuk, yaitu nitroselulosa terhidrolisis.

Pola yang sama dijumpai pada kurva hubungan antara variasi waktu nitrase terhadap derajat substitusi gugus nitro dalam

nitroselulosa hasil sintesis Gambar 4. Hal ini disebabkan karena persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa merupakan representasi langsung dari tingkat substitusi gugus nitro yang dicapainya. Nitroselulosa dengan persentase mol nitrogen optimal dicapai dalam waktu nitrase 45 menit, yaitu sebesar 33,05% dengan derajat substitusi gugus nitro sebesar 0,99.



Gambar 4. Derajat substitusi gugus nitro dalam nitroselulosa hasil sintesis terhadap waktu nitrase.



Gambar 5. Persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa terhadap waktu sonikasi.

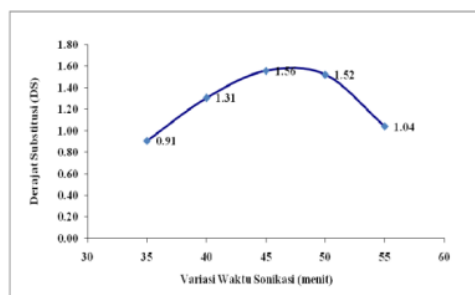
Pengaruh Penggunaan Gelombang Ultrasonik pada Reaksi Nitrase terhadap Persentase Mol Nitrogen dalam Nitroselulosa Hasil Sintesis. Pengaruh variasi waktu pemberian sonikasi pada reaksi nitrase terhadap persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis dapat dilihat dalam kurva pada Gambar 5.

Persentase mol nitrogen tertinggi dicapai dalam waktu yang hampir sama dengan perlakuan tanpa pemberian sonikasi, yaitu pada 45,90 yang dihitung melalui turunan pertama dari persamaan kurvanya.

Dari tiap variasi yang diberikan, persentase mol nitrogen yang dicapai dalam nitroselulosa hasil sintesis menggunakan gelombang ultrasonik lebih tinggi daripada persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis tanpa menggunakan gelombang ultrasonik. Hal ini disebabkan karena gelombang ultrasonik yang diberikan selama proses nitirasi berlangsung, menyediakan energy yang lebih besar bagi reaktan untuk bereaksi, sehingga lebih banyak reaktan yang mampu melewati keadaan transisi membentuk produk. Penggunaan gelombang ultrasonik dalam sintesis suatu senyawa dapat meningkatkan hasil reaksi dan mengurangi waktu reaksi yang diperlukan. Namun, hasil yang diperoleh dalam penelitian ini menunjukkan bahwa waktu yang diperlukan untuk mendapatkan nitroselulosa dengan persentase mol nitrogen optimal pada reaksi nitirasi menggunakan gelombang ultrasonik hampir sama dengan waktu yang diperlukan pada reaksi yang dilakukan tanpa menggunakan bantuan gelombang ultrasonik. Akan tetapi, nilai optimal yang diperoleh di antara kedua perlakuan tersebut adalah berbeda. Hal ini dapat dijelaskan melalui adanya fenomena aktivasi permukaan serat kapas oleh gelombang ultrasonik [14], menghasilkan peningkatan aktivitas permukaan serat yang berkaitan dengan peningkatan kemampuannya untuk melakukan kontak. Aktivasi serat oleh gelombang ultrasonik meningkatkan intimasi kontak dari serat dengan agen penitirasi, sehingga memudahkan ion nitronium untuk berpenetrasi ke dalam serat kapas.

Sesuai dengan kurva dalam Gambar 6, nitroselulosa dengan persentase mol nitrogen optimal dicapai dalam waktu sonikasi 45,90 menit, yaitu sebesar 52,78% dengan derajat substitusi gugus nitro sebesar 1,58. Data persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis yang dihitung secara terpisah berdasarkan gugus alkohol primer dan sekunder dari tiap monomer glukosa yang menunjukkan reaktivitas relatif dari tiap gugus hidroksil tersebut. Baik pada reaksi nitirasi selulosa yang dilakukan tanpa maupun

menggunakan gelombang ultrasonik, persentase mol nitrogen yang dihitung berdasarkan alkohol primer lebih tinggi daripada persentase mol nitrogen yang dihitung berdasarkan alkohol sekunder. Hal ini menunjukkan bahwa gugus fungsi alkohol primer yang terikat pada atom karbon nomor 6 lebih reaktif daripada gugus fungsi alkohol sekunder yang terikat pada atom karbon nomor 2 dan 3. Hal ini sesuai dengan teori yang menunjukkan bahwa reaktivitas glukosa terletak pada atom karbon nomor 6. Reaktivitas ini meningkat oleh adanya efek induksi dari beberapa gugus hidroksil di sekitar atom karbon nomor 6 yang menyebabkan sifat keasaman hidroksil yang terikat pada atom karbon nomor 6 lebih besar.



Gambar 6. Derajat substitusi gugus nitro dalam nitroselulosa hasil sintesis terhadap waktu sonikasi.

Perubahan entalpi reaksi nitirasi dengan derajat substitusi tertinggi dalam penelitian ini (1,58) dapat diperkirakan melalui waktu sonikasi optimalnya karena energi gelombang ultrasonik yang diberikan merupakan fungsi waktu. Melalui perhitungan diperoleh perkiraan perubahan entalpi nitirasi tersebut adalah sebesar -192,22 kJ/g. Nitroselulosa yang dihasilkan dalam penelitian ini baik yang diperoleh melalui reaksi nitirasi menggunakan gelombang ultrasonik maupun tanpa menggunakan gelombang ultrasonik memiliki kandungan nitrogen di bawah harga yang disyaratkan untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan propelan, yaitu memiliki persentase massa nitrogen minimal sebesar 12,65% yang mana setara dengan derajat substitusi 2,5. Derajat substitusi tertinggi yang

dapat dicapai dalam penelitian ini hanya sebesar 1,58, yaitu pada nitroselulosa yang disintesis dengan bantuan gelombang ultrasonik pada waktu sonikasi optimal 45,90 menit. Derajat substitusi optimal yang dicapai dalam penelitian ini lebih rendah daripada derajat substitusi minimal yang disyaratkan sebagai bahan baku propelan. Hal ini dimungkinkan kuat terjadi karena besarnya proporsi air dalam campuran penitration. Kadar air maksimal yang diizinkan dalam campuran penitration yang terdiri dari 3 bagian asam sulfat dan 1 bagian asam nitrat dalam satuan massa untuk memperoleh nitroselulosa dengan kandungan nitrogen yang maksimal adalah sebesar 12%. Proporsi air dalam campuran penitration pada penelitian ini adalah sebesar 14,38%. Besarnya proporsi tersebut yang mana melebihi nilai yang diizinkan menyebabkan ion nitronium yang terbentuk dalam campuran penitration kurang optimal, sehingga derajat nitration dalam reaksi nitration selulosa pada penelitian ini belum mencapai pada tingkatan yang diinginkan. Dari hasil yang diperoleh, dapat diketahui bahwa nitroselulosa yang dihasilkan melalui nitration selulosa menggunakan campuran 3 bagian massa asam sulfat dan 1 bagian massa asam nitrat yang mana asam nitrat yang digunakan adalah larutan asam nitrat 65% (b/b) belum mencapai derajat nitration yang disyaratkan sebagai bahan baku pembuatan propelan, meskipun dilakukan menggunakan bantuan gelombang ultrasonik. Oleh karena itu, bagian serat kapas yang mampu dijangkau oleh ion nitronium pada reaksi nitration dengan pemberian sonikasi lebih besar daripada pada reaksi nitration yang dilakukan tanpa pemberian sonikasi sehingga dalam waktu optimal yang hampir sama, nitroselulosa hasil sintesis menggunakan gelombang ultrasonik dapat mencapai tingkat substitusi yang lebih tinggi.

KESIMPULAN

Waktu reaksi pada nitration selulosa serat kapas tanpa menggunakan gelombang ultrasonik dapat meningkatkan persentase mol

nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis sampai pada tingkatan tertentu. Nitroselulosa dengan persentase mol nitrogen tertinggi yaitu 33,05% dengan DS 0,99 diperoleh pada waktu reaksi optimal 45 menit.

Waktu reaksi pada nitration selulosa serat kapas dengan menggunakan gelombang ultrasonik dapat meningkatkan persentase mol nitrogen dalam nitroselulosa hasil sintesis sampai pada tingkatan tertentu. Nitroselulosa dengan persentase mol nitrogen tertinggi yaitu 52,78% dengan DS 1,58 diperoleh pada waktu reaksi optimal 45,90 menit.

6

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih saya sampaikan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi yang telah membiayai penelitian ini melalui Hibah Strategis Nasional Tahun 2010, kolega dosen Jurusan Kimia Universitas Brawijaya yang membantu dalam pembimbingan mahasiswa serta para mahasiswa yang membantu di laboratorium : Rendy Delicia, Wianthi Septia dan Rahayu Kusnita.

DAFTAR PUSTAKA

4

- [1] Akhavan, J., (2004), *The Chemistry of Explosives*, Globalspec Inc., New York.
- [2] Zaidar, E., (2003), *Nitrogliserin Dapat Digunakan Sebagai Bahan Peledak*, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Sumatera Utara.
- [3] Ariffianto, R., (2010), *Kemenhan Dukung Proyek Propelan*, www.mirror.unpad.ac.id/koran/bisnis/2010-1206/bisnis_2010-12-06_143.pdf, Diakses tanggal 2 Maret 2011.
- [4] Collop, C. dan Deffenbaugh M., (2008), *Cotton Classroom*, University of Missouri, Columbia.
- [5] Urbański, T., (1964), *Chemistry and Technology of Explosives Vol. I*, Pergamon Press., London.
- [6] Singh, V. P. K., Kanwal, K., Anupam, dan Kad G. L., (1998), *Ultrasound: A*

- Boon in the Synthesis of Organic Compounds*, Journal Department of Chemistry Panjab University, 160(14), 22.
- [7] Hu, W. dan Wang J., (2001), *Combinatorial Catalysis with Physical, Chemical, and Biological Methodologies*, Journal National Sciences Foundation of China, 3(9):44.
- [8] Xia, H. dan Wang Q., (2001), *Synthesis and Characterization of Conductive Polyaniline Nanoparticles Through Ultrasonic Assisted Inverse Microemulsion Polymerization*, Journal of Nanoparticle Research, 6, 401-411.
- [9] Shih, A., Yuan L., Yu T., Shu F. G., dan Kuo W. T., (2006), *A Facile and Efficient Synthesis of Aryltriethoxysilanes via Sonochemical Barbier-Type Reaction*, Tetrahedron Letters, 8(47):7085-7087.
- [10] Solomons, T. W. G., (1991), *Organic Chemistry*, 5th edition, John Wiley and Sons, New York.
- [11] Han, J.S. dan Rowell J.S., (1997), *Chemical Composition of Fibers*, CRC Press, London.
- [12] Ledgard, J. B., (2007), *The Preparatory Manual of Explosives*, Seattle, Washington USA.
- [13] Koenig, J.L., 1982, *New Data Processing Techniques In FT-IR Spectroscopy*, *Pure and Applied Chemistry*, 54(2):439-446.
- [14] Baumann, R. P., 1983, *Use of Ultrasonic Energy to Improve Nitrocellulose Purification*, United States Patent, 4,388,458.

Pengaruh Waktu Nitrasi dan Penggunaan Gelombang Ultrasonik Terhadap Persentase Mol Nitrogen Dalam Nitroselulose Hasil Sintesis Berbahan Dasar Serat Kapas

ORIGINALITY REPORT

4%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

- 1 Sri Astuti, Ridwan Yahya, Agus Sundaryono. "ANALISIS KADAR KOMPONEN KIMIA PELEPAH SAWIT VARIETAS DURA SEBAGAI BAHAN BAKU PULP YANG DITERAPKAN PADA PEMBELAJARAN KIMIA", *PENDIPA Journal of Science Education*, 2018
65 words — 1%
[Crossref](#)
 - 2 Sivakumar Manickam. "Production of Nanomaterials Using Ultrasonic Cavitation – A Simple, Energy Efficient and Technological Approach", *Food Engineering Series*, 2011
22 words — < 1%
[Crossref](#)
 - 3 Amy S. Manoso, Chuljin Ahn, Arash Soheili, Christopher J. Handy, Reuben Correia, W. Michael Seganish, Philip DeShong. "Improved Synthesis of Aryltrialkoxysilanes via Treatment of Aryl Grignard or Lithium Reagents with Tetraalkyl Orthosilicates", *The Journal of Organic Chemistry*, 2004
21 words — < 1%
[Crossref](#)
 - 4 Jai Prakash Agrawal. "High Energy Materials", *Wiley*, 2010
20 words — < 1%
[Crossref](#)
 - 5 Chris M. W. Ho, Garland R. Marshall. "DBMAKER: A set of programs to generate three-dimensional databases based upon user-specified criteria", *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 1995
17 words — < 1%
[Crossref](#)
-

6 Anita Padang, Erika Lukman, Madehusen Sangadji, Rochman Subiyanto. "Pemeliharaan teripang pasir (Holothuria scabra) di kurungan tancap", Agrikan: Jurnal Ilmiah Agribisnis dan Perikanan, 2016 16 words — < 1%
Crossref

7 J. L. Koenig. "New data processing techniques in FT-IR spectroscopy", Pure and Applied Chemistry, 1982 8 words — < 1%
Crossref

EXCLUDE QUOTES OFF
EXCLUDE BIBLIOGRAPHY OFF

EXCLUDE MATCHES OFF