

Synthesis of Cellulose Esters through an Oxidative Esterification of Cellulose with Cinnamaldehyde in Ionic Liquid and External Bases

Rohmatul Mu'aliyah[✉], Samuel Budi Wardhana Kusuma

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Semarang 50229, Indonesia

Info Artikel

Diterima Maret 2022

Disetujui Mei 2022

Dipublikasikan November
2022

Keywords:

Ester selulosa
Ionic liquid
Sinamaldehida
Derajat substansi (DS)

Abstrak

Selulosa merupakan polisakarida terdiri dari glukosa yang terikat dengan ikatan β -1,4 glycosidic dalam rantai lurus dengan rumus $(C_6H_{10}O_5)_n$. Modifikasi selulosa menggunakan substituen hidrokarbon rantai panjang dari minyak atsiri yang dapat meningkatkan nilai tambah selulosa dan minyak atsiri. Reaksi esterifikasi oksidatif merupakan metode yang efisien untuk modifikasi selulosa dengan senyawa aldehyd α, β takjenuh salah satunya yaitu sinamaldehida. *Ionic liquid* berperan sebagai katalis dan pelarut untuk mempercepat dalam reaksi esterifikasi oksidatif. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh sinamaldehida terhadap sintesis ester selulosa serta penambahan basa eksternal terhadap hasil sintesis ester selulosa. Sintesis ester selulosa dilakukan melalui reaksi esterifikasi oksidatif dari selulosa dan sinamaldehida yang ditambahkan dengan *ionic liquid* dan basa eksternal selama 6 jam pada suhu 80°C. Pengujian meliputi karakterisasi FT-IR untuk mengetahui terbentuk atau tidaknya puncak karbonil, Differential Thermal Analysis/Thermal Gravimetry Analysis (TGA) dan Differential Scanning Calorimetry (DSC) untuk analisis termal serta uji kelarutan dengan pelarut aseton dan DMSO. Hasil penelitian menunjukkan adanya puncak pada bilangan gelombang 1700 cm^{-1} yaitu gugus C=O ester yang mengidentifikasi keberhasilan reaksi sintesis ester selulosa dengan nilai Derajat Substitusi (DS) 2,47.

Abstract

Cellulose is a polysaccharide consisting of glucose linked by -1,4 glycosidic bonds in straight chains with the formula $(C_6H_{10}O_5)_n$. Cellulose modification uses long-chain hydrocarbon substituents from essential oils which can increase the added value of cellulose and essential oils. Oxidative esterification reaction is an efficient method for modifying cellulose with unsaturated α, β aldehyde compounds, one of which is cinnamaldehyde. Ionic liquid acts as a catalyst and solvent to accelerate the oxidative esterification reaction. This research was conducted to determine the effect of cinnamaldehyde on the synthesis of cellulose esters and the addition of an external base to the synthesis of cellulose esters. The synthesis of cellulose esters was carried out through an oxidative esterification reaction of cellulose and cinnamaldehyde which was added with ionic liquid and an external base for 6 hours at 80°C. The tests include FT-IR characterization to determine whether or not a carbonyl peak is formed, Differential Thermal Analysis/Thermal Gravimetry Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) for thermal analysis and solubility test with acetone and DMSO solvents. The results showed that there was a peak at the wave number of 1700 cm^{-1} namely the C=O ester group which identified the success of the cellulose ester synthesis reaction with a degree of substitution (DS) value of 2.47.

© 2022 Universitas Negeri Semarang

✉ Alamat korespondensi:
Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229
E-mail: rohmatul.h9b13@gmail.com

p-ISSN 2252-6951
e-ISSN 2502-6844

Pendahuluan

Indonesia merupakan salah satu negara yang memiliki penduduk terbanyak di dunia, sehingga penggunaan plastik lebih banyak. Plastik merupakan bahan yang digunakan hampir pada semua kebutuhan sehari-hari, sehingga menimbulkan permasalahan di dunia termasuk pencemaran lingkungan. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Jenna R. Jambeck dari University of Georgia, dijelaskan bahwa pada tahun 2010 ada 275 juta ton sampah plastik yang dihasilkan di seluruh dunia. Sekitar 4,8-12,7 juta ton diantaranya terbuang dan mencemari laut (Jambeck, 2017). Indonesia sendiri memiliki populasi pesisir sebesar 187,2 juta yang setiap tahunnya menghasilkan 3,22 juta ton sampah plastik yang tak terkelola dengan baik, sekitar 0,48-1,29 juta ton dari sampah plastik tersebut diduga mencemari lautan (Salim, 2020). Data Asosiasi Industri Plastik Indonesia (INAPLAS) dan Badan Pusat Statistik (BPS) menunjukkan sampah plastik di Indonesia mencapai 64 juta ton per tahun. Sebanyak 3,2 juta ton di antaranya merupakan sampah plastik yang dibuang ke laut dan disebutkan bahwa kantong plastik yang terbuang ke lingkungan sebanyak 10 miliar lembar per tahun atau sebanyak 85.000 ton kantong plastik. Dengan demikian sampah plastik sudah menjadi permasalahan pencemaran terhadap lingkungan (CNBCIndonesia, 2019).

Bioplastik (polimer *biodegradable*) merupakan sumber daya terbarukan sebagai alternatif yang mungkin untuk mengurangi jumlah limbah akhir dan masalah lingkungan lainnya. Pengembangan material baru bioplastik dari bahan-bahan alam tidak hanya sebagai *biodegradable* film yang digunakan untuk kemasan makanan tetapi juga sebagai barang plastik.

Kayu manis (*Cinnamomum burmanii*) merupakan tumbuhan asli Asia Tenggara, Asia Selatan dan daratan Cina, dimana Indonesia termasuk didalamnya. Kayu manis termasuk famili Lauraceae termasuk tanaman tahunan yang memerlukan waktu cukup lama untuk memanennya, sehingga memiliki nilai jual yang tinggi. Hasil utama dari kayu manis adalah kulit, batang dan dahan. Selain digunakan sebagai rempah, kayu manis bisa diolah menjadi minyak atsiri dan oleoresin yang memiliki banyak manfaat untuk industri-industri kosmetik, farmasi, rokok, makan, minuman dan lain sebagainya. Kandungan terbesar dalam kayu manis adalah sinamaldehida yaitu sebesar 70%. Selain itu kayumanis juga mengandung minyak atsiri, safrole, eugenol, sinamaldehida, tanin, kalsium oksalat, damar dan zat penyamak (Tasia, 2014). Plastik kemasan saat ini telah banyak digunakan oleh masyarakat, salah satu produk plastik tersebut adalah plastik LDPE (*Low Density Polyethylene*). Plastik LDPE adalah plastik polimer yang dapat menimbulkan pencemaran lingkungan dan mengancam ekosistem, dikarenakan plastik LDPE termasuk golongan polimer yang terdegradasi. Selain itu, bahan baku pembuatan plastik LDPE sudah mulai menipis, sehingga bioplastik merupakan salah satu ide inovatif untuk permasalahan plastik dengan menggunakan bahan-bahan alam dan dapat terdegradasi (Shun *et al.*, 2012).

Sebagai salah satu upaya untuk mengurangi limbah plastik adalah dengan cara menggunakan bahan plastik yang mudah terurai yaitu bioplastik. Saat ini sudah banyak penelitian mengenai bioplastik, tetapi masih banyak bioplastik yang masih belum bisa terurai dengan baik. Oleh karena itu, perlu pengembangan baru penelitian tentang bioplastik yang lebih aman dan ramah lingkungan. Dalam penelitian ini akan dilakukan pembuatan bioplastik dari bahan alam yaitu dari ekstrak minyak kayu manis melalui reaksi esterifikasi oksidatif dalam *ionic liquid* dan basa eksternal. Dengan menggunakan *ionic liquid* yang berperan sebagai katalis dan pelarut. Bioplastik ini adalah suatu bioplastik yang bahan dasarnya menggunakan bahan kimia bioaktif yang mudah terurai di lingkungan (*biodegradable*) sehingga tidak mencemari lingkungan dan aman bagi manusia.

Sintesis ester selulosa berbasis selulosa dengan memanfaatkan senyawa bahan alam yang mengandung gugus aldehid dapat dilakukan dengan esterifikasi selulosa melalui reaksi esterifikasi oksidatif (Shon & Bode, 2005) dalam *ionic liquid*. Reaksi esterifikasi oksidatif ini memiliki beberapa keunggulan diantaranya tidak memerlukan reaktan yang berbahaya dan katalis eksternal, kondisi yang digunakan *mild* sehingga ramah lingkungan sesuai dengan *green chemistry*, dan yang utama yaitu efisien. Proses ini diperlukan sebuah substituen hidrokarbon rantai panjang untuk meningkatkan sifat termoplastik pada ester selulosa, salah satu substituen yang dapat digunakan yaitu dengan menambahkan komponen minyak nabati atau minyak atsiri yang mengandung senyawa aldehid α, β -tak jenuh.

Ionic liquid merupakan salah satu pelarut yang ramah lingkungan, tidak mudah menguap (non-volatil), tidak mudah terbakar dan memiliki kestabilan termal yang tinggi. Selain itu *ionic liquid* merupakan pelarut yang baik untuk material organik, anorganik maupun polimer (Mudzakir, 2009). *Ionic liquid* ini telah menarik banyak perhatian dari berbagai bidang seperti sintesis dan katalis, kimia polimer, kimia material, elektrokimia, dan bioteknologi, termasuk katalis, kromatografi, pemisahan membran, sintesis biodiesel, dan lain-lain (Stark *et al.*, 2008).

Metode

Sintesis ester selulosa dilakukan dengan cara dicampurkan 120 mg avicel, 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride (BmimCl)/EmimOAc dalam *schlenk tube* dan diberi *magnetic stirrer* kemudian dimasukkan ke dalam gelas beker yang berisis parafin dan dipanaskan menggunakan *hot plate* dengan suhu 80°C. Pemanasan dilakukan selama dua jam dalam keadaan divakum. Setelah divakum dilanjutkan dengan dialiri gas nitrogen selama. Sebanyak 3,15 mL DMSO ditambahkan dan diaduk selama 30 menit pada suhu 80°C sampai homogen. Kemudian ditambahkan basa eksternal dengan variasi 0,3; 0,48 ekivalen dan sinamaldehida secara perlahan menggunakan *syringe* dan direaksikan selama 4 jam pada suhu 85°C. Setelah itu dilakukan pencucian menggunakan metanol dan aquadest dengan perbandingan 1 : 1, dan dilakukan pengeringan menggunakan oven selama 4 jam dengan suhu 60°C. Bioplastik selulosa ester kering, dan analisis menggunakan FT-IR, TGA, dan DSC, dan uji kelarutan menggunakan aseton dan DMSO (Hanifah, 2007).

Derajat substitusi ditentukan dari hasil analisis FT-IR yang menunjukkan gugus C=O ester. Nilai DS ditentukan menggunakan menggunakan persamaan (1) (Sudiarti *et al.*, 2016).

$$DS = \left[\frac{A_{C=O}}{A_{O-H}} \right] \times 3 \quad (1)$$

Keterangan :

A = - log % Trasmitan

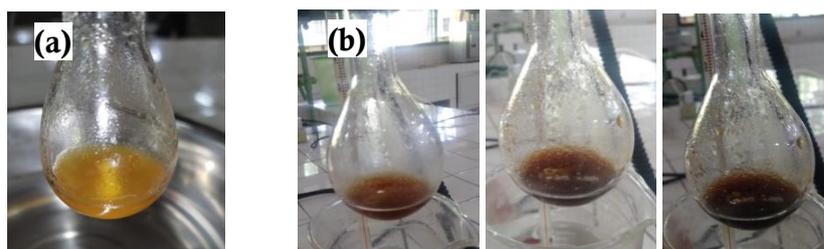
$A_{C=O}$ = Absorbansi dari gugus fungsi C=O ester pada produk

A_{O-H} = Absorbansi dari gugus fungsi O-H.

Hasil dan Pembahasan

Penelitian sebelumnya reaksi esterifikasi oksidatif selulosa dengan sinamaldehida berhasil dilakukan menggunakan 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetat (EmimOAc) dan pelarut DMSO menghasilkan produk dengan DS 2,6. Selulosa yang dilarutkan dan dipanaskan pada suhu 60°C di bawah atmosfer selama 24 jam dapat melarutkan selulosa dan mempercepat reaksi selulosa. Sejumlah sinamaldehida equimolar dengan konsentrasi gugus hidroksil dari selulosa ditambahkan ke larutan EmimOAc / DMSO 1 : 20 (rasio molar). Sehingga 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate (EmimOAc) dapat melarutkan selulosa secara efektif (Hirose, 2019).

Penambahan basa ke dalam *schlenk tube* pada saat berlangsungnya reaksi, larutan mengalami perubahan warna dari putih menjadi putih kekuningan, kemudian pada saat ditambahkan sinamaldehida mengalami perubahan warna dari orange menjadi coklat dan terakhir berwarna coklat pekat seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Hasil sintesis ester selulosa dengan rasio mol OH selulosa : Sinamaldehida : EmimOAc : DMSO = 1 : 2 : 1 : 20 (a) setelah penambahan pelarut DMSO (homogen), (b) perubahan warna setelah penambahan sinamaldehida ke dalam *schlenk tube* secara perlahan.

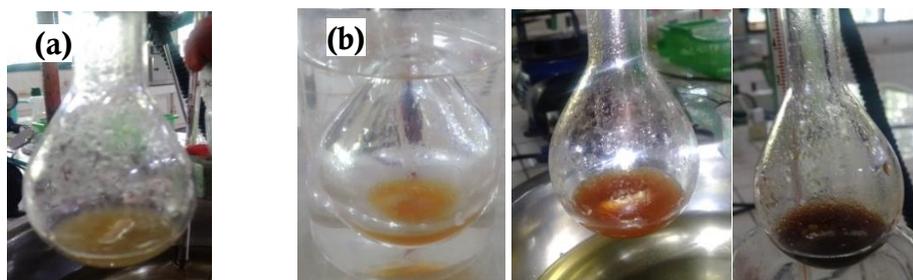
Hasil ester selulosa pada variasi dengan EmimOAc tanpa tambahan basa (A_1) didapatkan ester selulosa padat berwarna kuning sebanyak 119,6 mg, variasi EmimOAc dan DBU dengan rasio mol 1 : 0,3 (A_2) didapatkan ester selulosa padat berwarna putih kecoklatan dan sedikit berbentuk kristal sebanyak 153,5 mg, dan pada variasi EmimOAc dan TEA dengan rasio mol 1 : 0,3 (A_3) didapatkan ester selulosa padat berwarna putih kekuningan sebanyak 120,2 mg, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Hasil sintesis ester selulosa dengan EmimOAc dengan rasio mol OH selulosa : Sinamaldehyda : EmimOAc : DMSO = 1 : 2 : 1 : 20 (a) tanpa tambahan basa (b) DBU 0,3 (c) TEA 0,3.

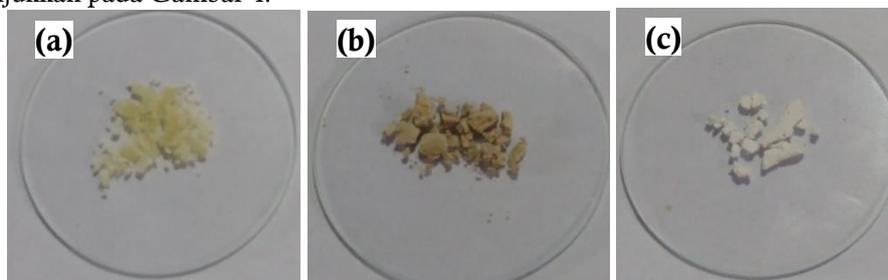
Sintesis ester selulosa menggunakan *ionic liquid* BmimCl dilakukan juga beberapa variasi, yaitu variasi BmimCl dan DBU dengan rasio mol 1 : 0,3 (B₁), variasi BmimCl dan DBU dengan rasio mol 1 : 0,48 (B₂), dan variasi BmimCl dan TEA dengan rasio mol 1 : 0,48 (B₃).

Saat ditambahkan pelarut DMSO selulosa tidak larut (Heterogen) seperti pada Gambar 3. Pada percobaan sintesis ester selulosa menggunakan EmimOAc selulosa larut akan tetapi pada sintesis ester selulosa menggunakan BmimCl selulosa tidak larut, hal ini dikarenakan EmimOAc memiliki anion asetat (CH₃COO⁻) sedangkan BmimCl memiliki anion (Cl⁻). Berdasarkan sifat kebasannya, anion asetat memiliki sifat lebih basa dibandingkan dengan anion klorida (Elschner *et al.*, 2014) dengan pKa CH₃COO⁻ sebesar 4,75 dan pKa Cl⁻ sebesar 7,0 (Laptenkova *et al.*, 2019). Penambahan basa membuat rendemen berubah warna menjadi kekuningan dan pada saat ditambahkan sinamaldehyda rendemen berubah warna dari kuning menjadi orange dan akhirnya berwarna coklat pekat.



Gambar 3. Hasil sintesis ester selulosa dengan rasio mol OH selulosa : Sinamaldehyda : BmimCl : DMSO = 1 : 2 : 1 : 20 (a) selulosa dan BmimCl setelah ditambahkan pelarut DMSO (heterogen), (b) perubahan warna setelah ditambahkan sinamaldehyda kedalam tabung secara perlahan.

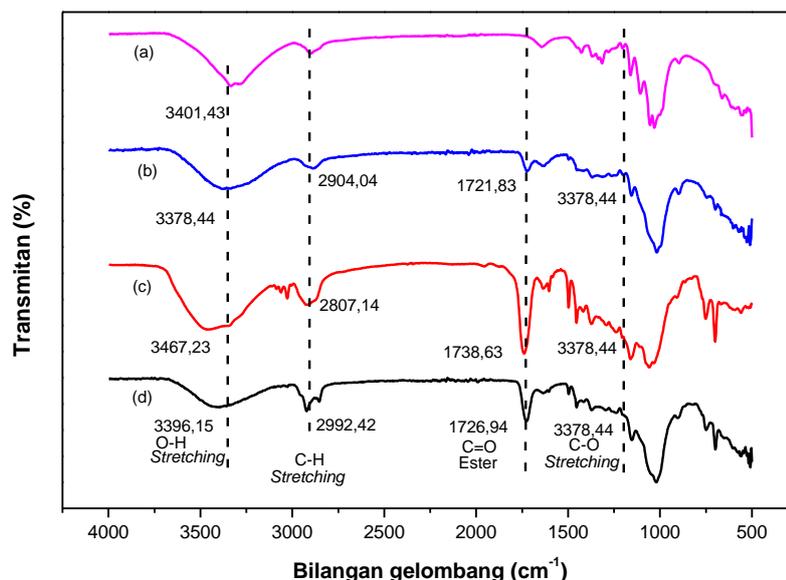
Hasil sintesis ester selulosa pada variasi BmimCl dan DBU dengan rasio mol 1 : 0,3 (B₁) didapatkan eser selulosa padat berwarna putih tulang sebanyak 85,4 mg, BmimCl dan DBU dengan rasio mol 1 : 0,48 (B₂) didapatkan ester selulosa padat berwarna putih kecoklatan sebanyak 81,1 mg, serta BmimCl dan TEA dengan rasio mol 1 : 0,48 (B₃) didapatkan ester selulosa padat berwarna putih sebanyak 54,0 mg seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Hasil sintesis ester selulosa dengan BmimCl dengan rasio mol OH selulosa : Sinamaldehyda : BmimCl : DMSO = 1 : 2 : 1 : 20 (a) DBU 0,3, (b) DBU 0,48, (c) TEA 0,48

Analisis FT-IR

Hasil analisis FT-IR sintesis ester selulosa menggunakan sinamaldehida dengan EmimOAc dan basa eksternal dibandingkan dengan selulosa murni ditunjukkan pada Gambar 5. Karakterisasi yang diamati yaitu puncak serupa dari empat jenis yaitu selulosa, sintesis ester selulosa dengan EmimOAc tanpa menggunakan basa dengan rasio mol EmimOAc dalam DMSO yaitu 1 : 20(A₁), variasi EmimOAc dan basa DBU dengan rasio mol 1 : 0,3 (A₂), dan variasi EmimOAc dan TEA dengan rasio mol 1 : 0,3 (A₃).



Gambar 5. Spektrum FT-IR produk sintesis selulosa ester, OH : IL : Sinamaldehida : DMSO = 1 : 1 : 2 : 20 80°C, 4 jam. (a) Selulosa; (b) EmimOAc; (c) EmimOAc dan DBU 0,3; (d) EmimOAc dan TEA 0,3.

Hasil spektrum FT-IR Gambar 5 menunjukkan adanya gugus C=O ester pada bilangan gelombang 1700 cm⁻¹, yang menyatakan keberhasilan dari sintesis ester selulosa. Gambar 5 (b) merupakan hasil FT-IR A₁ yang menunjukkan gugus C=O ester pada serapan 1721,83 cm⁻¹, dan (c) hasil FT-IR A₂ yang menunjukkan gugus C=O ester tertinggi dibandingkan dengan hasil spektrum FT-IR yang lain yaitu pada serapan 1738,63 cm⁻¹, sedangkan (d) hasil FT-IR A₃ yang menunjukkan gugus C=O ester pada serapan 1726,94 cm⁻¹. Pada serapan 3000-37000 cm⁻¹ terdapat O-H yang timbul karena adanya vibrasi dari ikatan hidrogen selulosa (Abidi, 2014). FT-IR hasil sintesis ester selulosa menunjukkan adanya gugus OH pada serapan bilangan gelombang sekitar 3300 cm⁻¹ hal ini dikarenakan masih terdapat air yang tersisa dalam ester selulosa. Sehingga dari hasil spektrum FT-IR Gambar 5, dapat dilihat bahwa dengan penambahan *ionic liquid* yang berfungsi sebagai pelarut dan katalis terjadi reaksi esterifikasi dengan adanya gugus C=O ester pada hasil analisis FT-IR. Hasil analisis FT-IR pada Gambar 5 juga menunjukkan adanya gugus-gugus seperti pada Tabel 1.

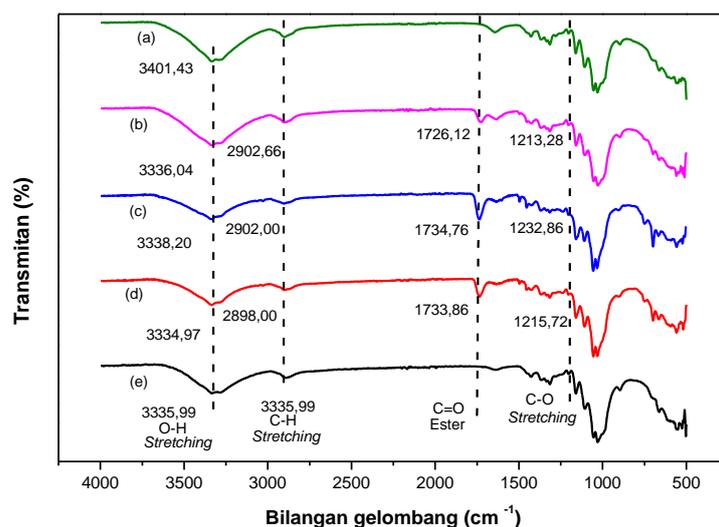
Tabel 1. Perbandingan hasil analisis FT-IR sintesis ester selulosa dengan EmimOAc dan basa eksternal

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)			
EmimOAc	EmimOAc dan DBU 0,3	EmimOAc dan TEA 0,3	Keterangan
3378,04	3467,23	3396,15	OH
2904,04	2887,14	2922,42	C-H
1721,83	1738,63	1726,94	C=O
1280,24	1238,43	1232,86	C-O-C

Serapan 3000-3700 cm⁻¹ terdapat O-H yang timbul karena adanya getaran dari ikatan hidrogen selulosa (Abidi, 2014). Gugus O-H pada hasil sintesis selulosa ester terdapat pada serapan panjang

gelombang 3300 cm^{-1} . Sehingga dari hasil spektrum FT-IR pada Gambar 5 dapat dilihat bahwa dengan penambahan *ionic liquid* dan basa eksternal menunjukkan adanya gugus C=O ester yang mengidentifikasi keberhasilan reaksi esterifikasi.

Hasil analisis FT-IR sintesis ester selulosa menggunakan sinamaldehida dengan BmimCl dan basa eksternal, dapat digabung dan dibandingkan dengan selulosa murni seperti pada Gambar 6. Karakterisasi yang diamati yaitu puncak serupa dari selulosa, BmimCl dan DBU dengan rasio mol 1 : 0,3 (B₁), BmimCl dan DBU dengan rasio mol 1 : 0,48 (B₂), dan BmimCl dan TEA dengan rasio mol 1 : 0,48 (B₃).



Gambar 6. Spektrum FT-IR produk sintesis selulosa ester, OH : IL : Sinamaldehida : DMSO = 1 : 1 : 2 : 29,2 80°C , 4 jam. (a) Selulosa; (b) BmimCl dan DBU 0,3; (c) BmimCl dan DBU 0,48; (d) BmimCl dan DBU 1,44; (e) BmimCl dan TEA 0,48

Hasil spektrum FT-IR Gambar 6 menunjukkan adanya -C=O ester pada bilangan gelombang 1700 cm^{-1} , yang menyatakan keberhasilan dari sintesis ester selulosa. Pada Gambar 6 BmimCl dan DBU dengan rasio mol 1 : 0,3 (B₁) menunjukkan gugus C=O ester pada serapan $1726,12\text{ cm}^{-1}$, BmimCl dan DBU dengan rasio mol 1 : 0,48 (B₂) menunjukkan gugus C=O ester pada serapan $1734,76\text{ cm}^{-1}$, dan BmimCl dan TEA dengan rasio mol 1 : 0,48 (B₃) tidak menunjukkan adanya gugus C=O ester.

Variasi menggunakan BmimCl dan TEA dengan rasio mol 1 : 0,48 (B₃) tidak menunjukkan adanya gugus C=O ester, hal ini dapat dikarenakan beberapa faktor yaitu kekuatan basa yang ditambahkan yaitu basa TEA, dilihat dari kekuatan basa TEA memiliki pKa sebesar 10,75 sedangkan basa DBU memiliki pKa sebesar 13,4 (Souza *et al.*, 2021). Selain karena kereaktifan basa juga dipengaruhi oleh *ionic liquid* yang digunakan. EmimOAc memiliki anion asetat (CH_3COO^-) sedangkan BmimCl memiliki anion (Cl^-). Berdasarkan sifat kebasaannya, asetat memiliki sifat lebih basa dibandingkan dengan klorida (Elschner *et al.*, 2014) dengan pKa CH_3COO^- sebesar 4,75 dan pKa Cl^- sebesar 7,0 (Laptenkova *et al.*, 2019). Hasil analisis FT-IR pada Gambar 6 juga menunjukkan adanya gugus-gugus seperti pada Tabel 2.

Tabel 2. Perbandingan hasil analisis FT-IR sintesis ester selulosa dengan BmimCl dan basa eksternal

Bilangan Gelombang (cm^{-1})			
BmimCl dan DBU 0,3	BmimCl dan DBU 0,48	BmimCl dan TEA 0,48	Keterangan
3336,04	3338,20	3336,88	OH
2902,66	2902,00	2808,07	C-H
1726,12	1734,76	-	C=O

Penentuan Nilai Derajat Substitusi (DS)

DS ester selulosa dengan EmimOAc (A₁) menghasilkan DS sebesar 0,33, variasi EmimOAc dan DBU dengan rasio mol 1 : 0,3 (A₂) menghasilkan DS sebesar 2,47, variasi EmimOAc dan TEA dengan rasio mol 1 : 0,33 (A₃) menghasilkan DS sebesar 2,37, variasi BmimCl dan DBU dengan rasio mol 1 : 0,3

(B₁) menghasilkan DS sebesar 0,38, variasi BmimCl dan DBU dengan rasio 1 : 0,48 (B₂) menghasilkan DS sebesar 1,17, dan pada variasi BmimCl dan TEA dengan rasio mol 1 : 0,48 (B₃) tidak ada nilai DS hal ini dikarenakan pada hasil analisis FT-IR tidak adanya gugus C=O ester atau dikatakan tidak mengalami reaksi esterifikasi.

Tabel 3. Hasil Penentuan Derajat Substitusi Ester Selulosa

Sampel	OH/IL	IL/basa	Hasil (mg)	DS
Kontrol 1	1	0,5	44,6	-
Kontrol 2	1	0,5	60,5	-
A ₁	1	0,3	119,6	0,33
A ₂	1	0,3	153,5	2,47
A ₃	1	0,3	120,2	2,37
B ₁	1	0,3	85,4	0,38
B ₂	1,46	0,48	81,1	1,17
B ₃	1,46	0,48	54,0	-

Hasil perhitungan DS seperti pada Tabel 3, terlihat bahwa DS tertinggi adalah 2,47 oleh sampel A₂ yaitu menggunakan variasi EmimOAc dan DBU dengan rasio mol 1 : 0,3, dengan menunjukkan adanya gugus -C=O ester yang tersubstitusi ke gugus OH selulosa pada hasil FT-IR. Dimana semakin tinggi nilai DS maka semakin banyak gugus OH yang tersubstitusi. Jika suatu gugus hidroksil pada setiap unit anhidroglukosa diesterifikasi dengan satu buah gugus asetil maka nilai DS sebesar 1. Jika terdapat tiga buah gugus hidroksil yang diesterifikasi maka nilai DS adalah 3 (Wurzburg, 1989).

Sementara pada sampel B₃ tidak ada nilai DS, hal ini dikarenakan penggunaan *ionic liquid* dan penambahan basa. EmimOAc dengan pKa CH₃COO⁻ sebesar 4,75 lebih basa dibandingkan BmimCl dengan pKa 7,0 (Laptenkova *et al.*, 2019), dan kebiasaan DBU dengan pKa sebesar 13,4 lebih reaktif dibandingkan TEA dengan pKa sebesar 10,75 (Souza *et al.*, 2021). Sehingga reaksi menggunakan EmimOAc lebih optimal dibandingkan dengan BmimCl dalam menghasilkan NHC. Dari hasil penelitian (Hirose, 2019) sintesis selulosa menggunakan IL dan basa berhasil dilakukan dengan nilai DS sebesar 2,6.

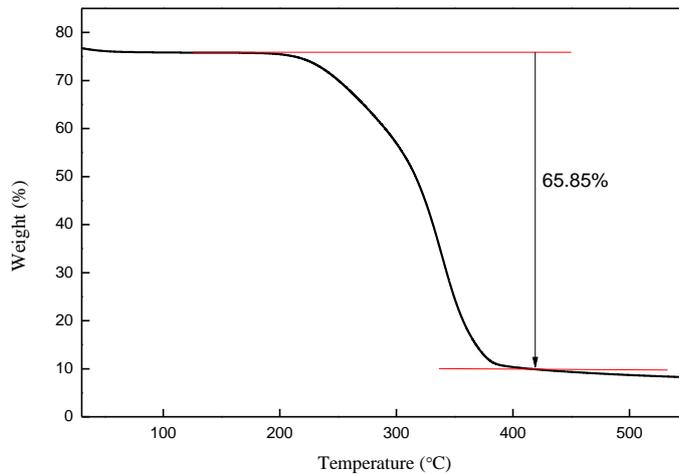
Analisis *Differential Thermal Analysis/ Thermal Gravimetry Analysis* (DTA/TGA)

Analisis TGA merupakan metode analisis termal dengan memperhatikan penurunan massa pada saat sampel diberikan sebuah perlakuan panas. Analisis TGA dilakukan pada sampel yang memiliki nilai DS tertinggi yaitu pada sampel A₂. Hasil analisis TGA sampel A₂ akan dibandingkan dengan hasil analisis TGA selulosa dari literatur (Chiau yeng *et al.*, 2015) bahwa selulosa terdegradasi pada suhu 305°C hingga 338 °C dengan persentase berat residu sebesar 13,92%.

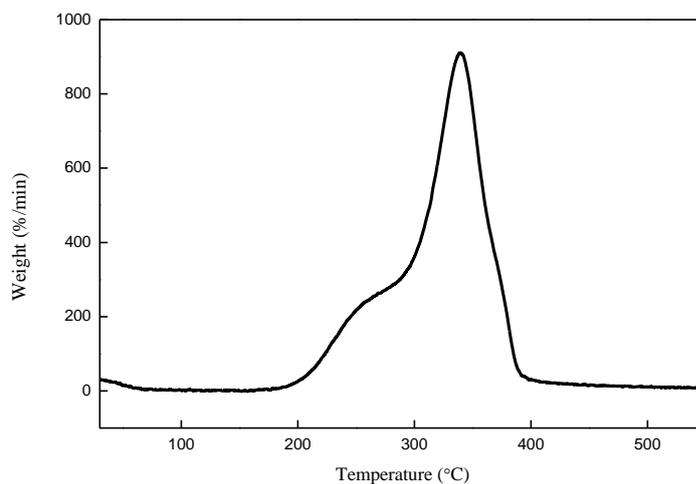
Gambar 7 dan Gambar 8, menunjukkan hasil dari percobaan analisis TGA dan DTG sampel A₂. Pada pirolisis terjadi 3 tahap, pertama adalah tahap pengeringan yang ditandai dengan adanya penurunan massa secara perlahan, tahap kedua adalah degradasi yaitu penurunan massa yang sangat besar pada TG dengan puncak tertinggi pada kurva DTG, tahap ketiga yaitu proses karbonasi adalah proses dimana massa kembali mengalami penurunan secara perlahan dan stabil (Mayasari *et al.*, 2016).

Ester selulosa yang terdegradasi lebih rendah dari pada selulosa, yaitu ester selulosa mulai terdegradasi pada suhu 206,4°C yang ditunjukkan pada Gambar 7, sedangkan selulosa mulai terdedragasi pada suhu 305°C (Chiau yeng *et al.*, 2015). Pada tahap ini selulosa dan ester selulosa hampir seluruhnya terbakar karena degradasi termal oksidatif dan penghancuran struktur kristal (Chiau yeng *et al.*, 2015).

Pada Gambar 8, terdapat dua puncak pada kurva DTG yaitu pada temperatur 268,5°C dan 340,1°C, dengan puncak tertinggi yaitu pada temperatur 340,1°C yang mengalami pelepasan selulosa maksimal. Sedangkan selulosa puncak tertinggi pada temperatur 338°C (Chiau yeng *et al.*, 2015). Kedua puncak menunjukkan selisih maksimum yang tidak signifikan, persentase berat residu selulosa adalah 13,92% (Chiau yeng *et al.*, 2015) dan untuk ester selulosa adalah 10,1%. Tahap selanjutnya yaitu proses karbonasi yang terjadi pada temperatur antara 396,7°C-550°C.



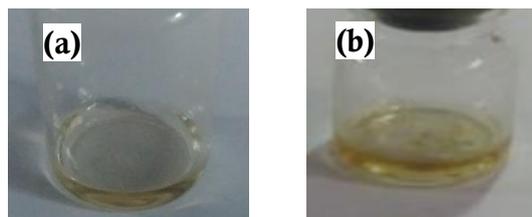
Gambar 7. Kurva termogravi (TG) selulosa ester dari selulosa dan sinamaldehida dengan EmimOAc dan DBU 0,3.



Gambar 8. Kurva DTG Selulosa ester dari selulosa dan sinamaldehida dengan EmimOAc dan DBU 0,3.

Uji Kelarutan

Uji kelarutan dilakukan pada sampel A₂ yang merupakan sampel ester selulosa dengan nilai DS tertinggi yaitu 2,47. Derajat substitusi (DS) yaitu jumlah rata-rata substituen per unit anhidro glukosa. Nilai DS ini menunjukkan seberapa banyak gugus OH dari selulosa yang tersubstitusi pada saat proses sintesis esterifikasi (Rahmida *et al.*, 2018). Pengujian kelarutan dilakukan pada dua media yaitu aseton dan DMSO. Dari uji kelarutan ester selulosa dalam DMSO dan aseton, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 9 dan Tabel 4.



Gambar 9. Hasil uji kelarutan pada sampel A₂ (a) DMSO, (b) Aseton.

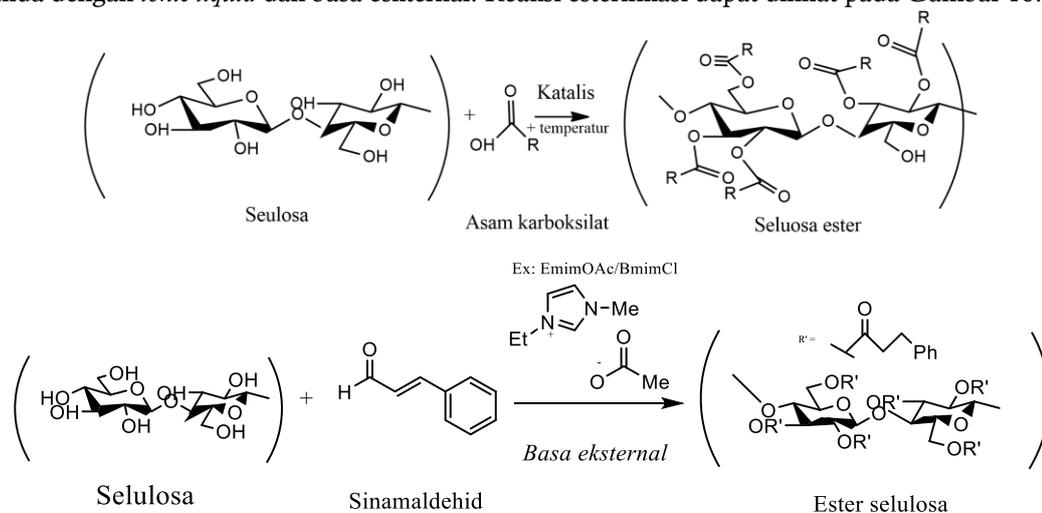
Tabel 4. Hasil uji kelarutan ester selulosa dengan rasio mol EmimOAc dan DBU = 1 : 3 (A₂)

Pelarut	Hasil	Keterangan
DMSO	+	Larut sempurna
Aseton	+	Larut tidak sempurna

Hasil uji kelarutan ester selulosa menggunakan DMSO menunjukkan bahwa ester selulosa larut sempurna. Sedangkan ester selulosa dilarutkan dalam aseton sedikit larut atau larut tidak sempurna.

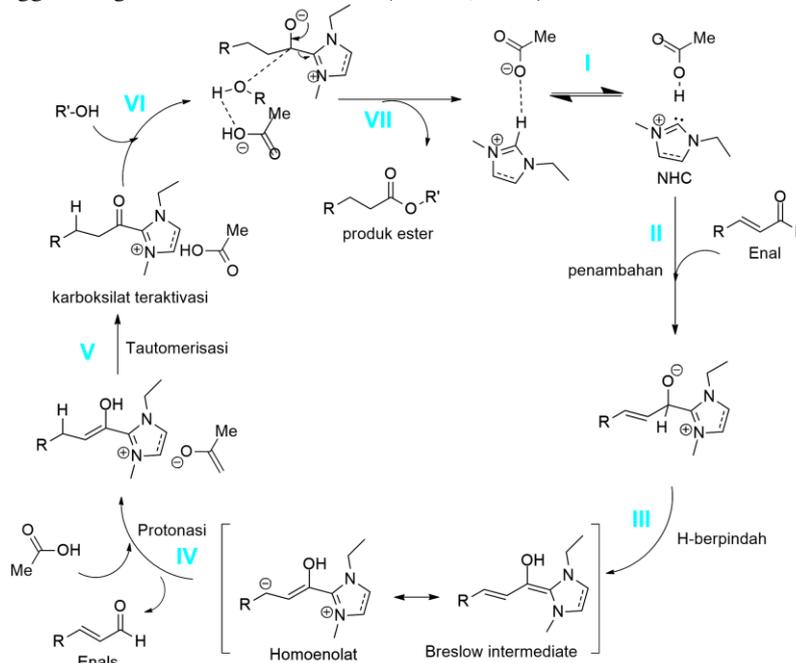
Mekanisme Reaksi

Sintesis selulosa ester dilakukan melalui reaksi esterifikasi dimana menggunakan selulosa dan sinamaldehida dengan *ionic liquid* dan basa eksternal. Reaksi esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 10.



Gambar 10. Mekanisme reaksi sintesis ester selulosa

Reaksi esterifikasi pada Gambar 10 yaitu selulosa bereaksi dengan sinamaldehida menggunakan katalis *ionic liquid* sehingga menghasilkan selulosa ester (Hirose, 2018).



Gambar 11. Mekanisme umum NHC reaksi esterifikasi oksidatif

Mekanisme reaksi pembentukan NHC terdapat beberapa tahap pembentukan produk ester seperti yang ditunjukkan pada Gambar 11. Pertama yaitu pembentukan anion (CH_3COO^-) dan kation (imidazolium) EmimOAc. Tahap kedua adalah penambahan β -tak jenuh sinamaldehida pada imidazolium yang bertindak sebagai nukleofil. kemudian H berpindah mengikat O. Tahap keempat yaitu protonasi yang merupakan proses penambahan kation. Selanjutnya tahap kelima tautomerisasi yang merupakan perpindahan atom hidrogen atau proton yang diikuti dengan pergantian ikatan tunggal menjadi rangkap, sehingga karboksilat teraktivasi dan didapatkan produk ester.

Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian Sintesis Ester Selulosa Melalui Reaksi Esterifikasi Oksidatif dengan Selulosa dan Sinamaldehida dalam *Ionic Liquid* dan Basa Eksternal disimpulkan bahwa penggunaan sinamaldehida dan basa eksternal terbentuk biopolimer ester selulosa dengan nilai DS tertinggi 2,47 pada sintesis ester selulosa variasi EmimOAc dan DBU dengan rasio mol 1 : 0,3.

Daftar Referensi

- Abidi, N., Cabrales, L., & Haigler, C. H. 2014. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 100: 9-16.
- CNBCIndonesia. 2019. *Sebegini Parahnya Ternyata Masalah Sampah Plastik di Indonesia*. <https://www.cnbcindonesia.com/lifestyle/20190721140139-33-86420/sebegini-parah-ternyata-masalah-sampah-plastik-di-indonesia>. Diakses 2 Februari 2022.
- Elschner, T., Kötteritzsch, M., & Heinze, T. 2014. Synthesis of cellulose tricarbonates in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/pyridine. *Macromolecular Bioscience*, 14(2):161–165. <https://doi.org/10.1002/mabi.201300345>
- Falah, I. I., Ulfa, M., Trisunaryanti, W., & Kartini, I. 2014. Synthesis of mesoporous carbon using gelatin as source of carbon by hard template technique and its characterizations. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 7(5): 1-7.
- Green, R. A., Pletcher, D., Leach, S. G., & Brown, R. C. D. 2015. N-Heterocyclic Carbene-Mediated Oxidative Electrosynthesis of Esters in a Microflow Cell. *Organic Letters*, 17(13): 3290–3293. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b01459>
- Hanifa, M. B. 2007. Pengembangan Sintesis Selulosa Asetat Berbasis Selulosa Bakterial Sebagai Material Membran. *Skrripsi*. Jember: Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Jember.
- Heinze, T., Dorn, S., Schöbitz, M., Liebert, T., Köhler, S., & Meister, F. 2008. Interactions of ionic liquids with polysaccharides-2: Cellulose. *Macromolecular Symposia*, 262(1): 8–22. <https://doi.org/10.1002/masy.200850202>
- Heinze, T., Seoud, O. A. El, & Koschella, A. 2018. *Springer Series on Polymer and Composite Materials Cellulose Derivatives Synthesis, Structure, and Properties*. <http://www.springer.com/series/13173>
- Hirose, D., Kusuma, S. B. W., Ina, D., Wada, N., & Takahashi, K. 2019. Direct one-step synthesis of a formally fully bio-based polymer from cellulose and cinnamon flavor. *Green Chemistry*, 21(18): 4927–4931. <https://doi.org/10.1039/c9gc01333d>
- Jambeck, J., Hardesty, B. D., Brooks, A. L., Friend, T., Teleki, K., Fabres, J., & Wilcox, C. 2018. Challenges and emerging solutions to the land-based plastic waste issue in Africa. *Marine Policy*, 96: 256-263.
- Kusuma, S. B. W., Hirose, D., Yoshizawa, A., Szabó, L., Ina, D., Wada, N., & Takahashi, K. 2021. Direct Synthesis of Full-Biobased Cellulose Esters from Essential Oil Component α,β -Unsaturated Aldehydes. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01267>

- Laptenkova, A. V., Tolstoy, V. P., & Selyutin, A. A. 2019. Layer-by-layer synthesis of ferrocyanides of transition metals, as a new method of controlled self-assembly of cathodic materials. *AIP Conference Proceedings*, 2064. <https://doi.org/10.1063/1.5087670>
- Mayasari, H. E., & Yuniari, A. 2016. Karakteristik termogravimetri dan kinetika dekomposisi EPDM dengan bahan pengisi carbon black. *Majalah Kulit, Karet, dan Plastik*, 32(2): 125-134.
- Mudzakir Ahmad, Siti Aisyah, Asep Kadarohman, Budiman Anwar, dan Yanuar Setiadi. 2009. 1,3-Alkylmethyl-1,2,3-benzotriazolium salt: the New Ionic Solvent in the Dissolving Process and Cellulose Reconstitutions. *Jurnal Chemica*, 10 (2): 1 – 13.
- Rahmidar, L., Nurilah, I., & Sudiarty, T. 2018. Karakterisasi Metil Selulosa Yang Disintesis Dari Kulit Jagung (*Zea Mays*). *PENDIPA Journal of Science Education*, 2(1): 117-122.
- Salim, Mufid et. All. 2020. Membentuk kesadaran dampak sampah melalui pemahaman gaya hidup minim sampah. *Journal Comunity Development and Society*, 2(2): 119-127
- Shun, X. 2012 *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Overview of Plant Polymers-Resources, Demands, and Sustainability*. PDL Hanbook Series, Elsevier, USA.
- Oktaviani, O., Budiando, E., & Danu, S. 2015. Sintesis dan Karakterisasi Kopolimer Cangkok Selulosa Bakteri (SB)-Poliakrilonitril Teramidoksimasi Menggunakan Teknik Pra-iradiasi. *Jurnal Ilmiah Aplikasi Isotop dan Radiasi*, 11(1): 1-12.
- Tasia Winda Rein Nimas, Tri Dewanti Widyaningsih. 2014. Black Cincau (*Mesona palustris* Bl.), Pandanus Leaves (*Pandanus amaryllifolius*) and Cinnamon (*Cinnamomum burmannii*) Potential as Basic Ingredients of Functional Herbal Drink. *Jurnal Pangan dan Agroindustri*, 2(4):128-136,
- Wurzburg, O.B. 1989. *Modified starches: properties and uses*. CRC Press, Boca Raton, 277.
- Yeng, L. C., Wahit, M. U., & Othman, N. 2015. Thermal and flexural properties of regenerated cellulose (RC)/poly (3-hydroxybutyrate)(PHB) biocomposites. *Jurnal Teknologi*, 75(11): 107–112.
- Yugatama, A., Ramelan, A. H., & Novitasari, E. D. W. 2019. Optimatitation of mole ratio for synthesis reaction of Ketoprofen Eugenol Ester. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 578, No. 1, p. 012056). IOP Publishing.