

POTENSI PEMANFAATAN LIGNOSELULOSA PADA COIR DUST SEBAGAI PENYERAP TUMPAHAN MINYAK PADA AIR

Vera Barlianti*; Edi Iswanto Wiloso

* Pusat Penelitian Kimia-LIPI; PUSPIPTEK, Serpong-Tangerang
e-mail : vera_barlianti@yahoo.com

POTENCY OF LIGNOCELLULOSE UTILIZATION FROM COIR DUST AS AN OIL SPILL SORBENT IN WATER

ABSTRACT

Oil spill can contaminate the environment as a consequence of activities related to crude oil exploration, oil refinery, transportation, pipeline leaking, and industrial processes. This research related with the characteristics of coir dust as oil sorbent material to remove oil from water. Hydrophobicity is an important parameter that determines the effectiveness of the oil sorbent. Some treatments were done in this research to increase the hydrophobicity of coir dust. Moreover, these treatments were expected to improve oil sorption capacity of coir dust. They are heating and acetylation process. The results showed both of heating and acetylation could increase hydrophobicity and oil sorption capacity onto coir dust.

Keywords : coir dust, hydrophobic, oil sorption capacity, sorbent, lignocelluloses

INTISARI

Tumpahan minyak dapat mencemari lingkungan sebagai konsekuensi dari aktivitas-aktivitas eksplorasi minyak bumi, pengilangan minyak, kecelakaan transportasi, kebocoran pipa, dan proses industri. Penelitian ini berhubungan dengan karakteristik coir dust sebagai bahan penyerap (sorben) minyak untuk menyisihkan cemaran minyak dalam air. Hidrofobisitas (sifat tidak suka air) merupakan parameter penting yang menentukan efektivitas sorben tersebut. Pada penelitian ini dilakukan beberapa perlakuan, baik secara fisik maupun kimia untuk meningkatkan hidrofobisitas coir dust, yang selanjutnya diharapkan dapat memperbaiki kapasitas penyerapan minyak pada coir dust. Perlakuan-perlakuan yang dimaksud adalah pemanasan dan proses asetilasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses pemanasan dan asetilasi dapat meningkatkan hidrofobisitas dan kapasitas penyerapan minyak pada coir dust.

Kata kunci : coir dust, hidrofobik, kapasitas penyerapan minyak, sorben, lignoselulosa

PENDAHULUAN

Tumpahan minyak merupakan salah satu sumber utama masalah pencemaran lingkungan. Hal ini dapat terjadi di lingkungan kerja maupun lingkungan secara umum sebagai konsekuensi dari aktivitas-aktivitas eksplorasi minyak bumi, pengilangan minyak, kecelakaan transportasi, kebocoran pipa, dan proses industri. Tumpahan minyak pada tanah akan menembus matriks tanah dan kemungkinan dapat mengkontaminasi air tanah, sedangkan tumpahan minyak pada badan air akan membentuk lapisan tipis yang dapat mengganggu perpindahan panas, kelembaban, dan pertukaran gas antara badan air dan

atmosfir. Cemaran minyak pada perairan dapat berakibat buruk pada kesehatan manusia karena berpotensi menurunkan kualitas air baku air minum dan mengganggu kegiatan pertanian dan perikanan. Kasus yang pernah terjadi, antara lain adanya tumpahan minyak mentah di Indramayu yang menyebabkan kegagalan panen udang seluas 700 ha (Pikiran Rakyat, 2004), dan ditemukannya tumpahan minyak di perairan Kepulauan Seribu (Kompas 2007).

Salah satu metode untuk menyisihkan minyak dari air adalah menggunakan bahan penyerap (sorben) minyak. Kontak antara sorben dengan minyak akan mengubah fasa

minyak dari bentuk cair menjadi semi solid dengan volume yang lebih kecil. Penanganan terhadap minyak yang sudah terperangkap dalam struktur sorben menjadi lebih mudah.

Berdasarkan bahan baku yang digunakan, sorben terbagi dalam 3 kelompok, yaitu yang terbuat dari mineral anorganik (zeolit, silica, dan clay), organik sintetik (polypropylene dan polyurethane), dan organik bahan alam (gambut, bonggol jagung, kenaf, dan jerami) (Adebajo dkk, 2003). Bahan alam organik berpotensi sebagai sorben minyak karena diperoleh dari sumber yang dapat diperbaharui (*renewable*), bahannya tersedia secara lokal, penanganan akhir sorben dapat dilakukan dengan penguraian alami karena bahan ini mudah dibiodegradasi (Ghalambor, 1998). Selain itu, harga bahan alam organik relatif tidak mahal karena dapat berupa limbah atau produk samping dari kegiatan pertanian, perkebunan, dan kehutanan. Selain berbagai keuntungan di atas, sorben dari bahan alam organik memiliki beberapa kelemahan pula, yaitu berdebu, kapasitas penyerapan minyak yang rendah, menyerap air, dan mudah tenggelam (Ghalambor, 1998).

Beberapa peneliti telah melaporkan potensi beberapa bahan alam organik sebagai sorben penyerap minyak, yaitu *Salvinia* sp. dilaporkan mampu menyerap 4,8 g minyak mentah/g biomasa (Ribeiro dkk, 2000), dan bonggol jagung mampu menyerap 6,9 g minyak pelumas/g biomasa (Wiloso dkk, 2005). Bahan-bahan lain yang telah dilaporkan adalah serbuk gergaji, kapuk, wool, kulit kayu, milkweed, kenaf, dan jerami. Beberapa di antaranya telah dipasarkan di pasar internasional, termasuk di Indonesia, seperti bonggol jagung (DriZorb-AS) dan gambut (PeatSorb-Kanada).

Karakteristik utama suatu sorben penyerap minyak adalah kapasitas penyerapan minyak yang tinggi. Selain itu, minyak harus diikat cukup kuat oleh sorben, tetapi minyak tersebut masih dapat diperoleh kembali (*recovery*) dengan mudah dan sorben dapat digunakan kembali. Untuk kasus tumpahan minyak di air, sorben minyak harus bersifat hidrofobik dan memiliki kemampuan terapung yang baik (Ghalambor, 1998). Bersifat hidrofobik didefinisikan sebagai kemampuan menyerap air yang rendah. Semakin rendah kemampuan suatu sorben untuk menyerap air, berarti semakin tinggi hidrofobitasnya. Pada kasus tumpahan minyak di air, akan terjadi kompetisi antara molekul-molekul air dan molekul-molekul minyak untuk berikatan dengan sorben. Sorben

yang bersifat hidrofobik cenderung berikatan dengan molekul minyak dan menolak molekul air, sedangkan sifat kemampuan terapung yang baik memudahkan pemisahan sorben yang sudah berikatan dengan minyak dari fasa airnya.

Salah satu kandidat bahan alam organik yang berpotensi untuk dijadikan sorben minyak adalah *coir dust* (*Cocos nucifera*). *Coir dust* merupakan produk samping dari industri pengolahan kelapa yang memiliki serat yang kuat, tahan lama, dan dapat dibiodegradasi. *Coir dust* adalah bahan berbentuk granul pada lapisan terluar serat kelapa, dan terdiri dari filamen-filamen kecil berukuran panjang 1 mm dan berdiameter 10-20 μ m. Karakteristik *coir dust* dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik *Coir Dust*

Karakteristik	Nilai
pH	5,0-6,8
Selulosa	20-30%
Lignin	65-70%
Kapasitas mengikat air	8-9 kali beratnya
Porositas	36%
Densitas	1,01 g/cm ³

Sumber : <http://en.CoirPeat.Aust.PtyL.td>, 2003

Struktur sel tiap butirnya berongga sempit dengan dinding tersusun oleh selulosa. *Coir dust* dari kelapa yang belum masak berwarna pucat dan selanjutnya akan berwarna kuning dan keras karena lapisan lignin pada dinding selnya. Setelah dewasa, *coir dust* akan berwarna coklat dan lebih banyak mengandung lignin dan sedikit selulosa sehingga strukturnya kuat tetapi kurang elastis. *Coir dust* relatif bersifat tahan air dan merupakan salah satu serat alam yang tidak rusak oleh air asin (air laut) (Cresswell, 2005). Parameter kapasitas mengikat air yang tinggi (8-9 kali beratnya), seperti tercantum pada Tabel 1, menunjukkan kecenderungan *coir dust* untuk lebih menyerap air daripada menyerap minyak. Modifikasi terhadap sifat menyerap air yang dimiliki *coir dust* diperlukan sehingga proses penyisihan minyak dari air dapat berjalan efektif. Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan hidrofobitas *coir dust*, yang selanjutnya diharapkan dapat meningkatkan kapasitas penyerapan minyaknya. Upaya yang dilakukan adalah melakukan proses pemanasan dan asetilasi terhadap *coir dust*.

METODOLOGI

Bahan alam organik yang diuji sebagai sorben adalah *coir dust*. Bahan ini dikeringkan dan diayak menggunakan *laboratory test sieve* (Retsch, Germany) untuk memperoleh partikel-partikel berukuran 500-600 μ m. Minyak yang diuji terdiri dari 4 jenis minyak, yaitu minyak mentah Cemara, solar, dan pelumas dari Pertamina, serta minyak kelapa sawit dari PT Sinar Mas.

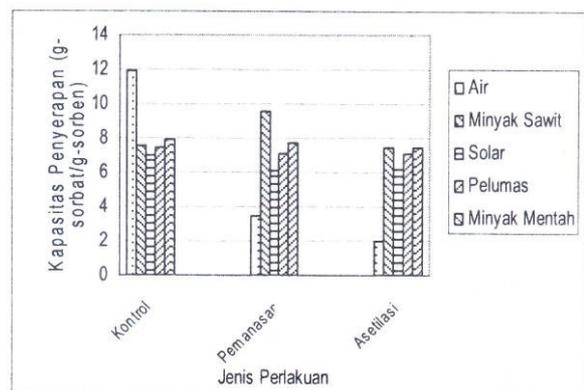
Penentuan kapasitas penyerapan minyak dan air pada *coir dust* dilakukan berdasarkan ASTM F726-82. 0,25 g sorben ditempatkan pada keranjang yang terbuat dari kawat baja dengan bukaan pori berukuran (120 mesh). Selanjutnya keranjang tersebut dimasukkan ke dalam 500 ml minyak uji di dalam gelas beaker yang dilengkapi pengaduk dengan kecepatan 100 rpm, dan diaduk selama 20 menit. Keranjang yang berisi sorben diangkat dan ditiriskan selama 1 menit, kemudian ditimbang. Kapasitas penyerapan minyak pada *coir dust* dihitung dari selisih berat keranjang berisi sorben sesudah dan sebelum pencelupan. Seluruh percobaan dilakukan pada suhu kamar.

Proses pemanasan dilakukan dengan mencuci *coir dust* dengan air keran sampai air cucian terlihat jernih. Selanjutnya *coir dust* dibilas dengan aqua dm dan dikeringkan pada suhu 50°C selama 16 jam. Selanjutnya 15 g *coir dust* dipanaskan pada suhu 150°C selama 17 menit. Proses asetilasi dilakukan dengan cara menempatkan 10 g *coir dust* pada labu yang berisi 200 mL larutan anhidrida asetat dan 0,5 g DMAP. Selanjutnya labu tersebut direfluks pada suhu 120°C selama 30 menit. Kemudian *coir dust* dicuci dengan etanol dan aseton untuk menyingkirkan anhidrida asetat yang tidak bereaksi dan asam asetat sebagai produk samping. Selanjutnya *coir dust* dikeringkan dalam oven pada suhu 50°C selama 16 jam. Hasil proses asetilasi terhadap *coir dust* dievaluasi menggunakan FT-IR (Jasou FT/IR 40 S spectrophotometer), dengan menggunakan lempeng KBr yang mengandung 1% contoh yang sudah digiling halus.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, *coir dust* alami digunakan sebagai kontrol terhadap seluruh percobaan. Kemampuan *coir dust* alami sebagai sorben minyak disebabkan oleh bentuk struktur sel *coir dust* yang berongga sehingga diperoleh

luas permukaan yang besar, adanya lapisan lilin (ekstraktif) dan adanya senyawa lignoselulosa. Minyak akan diserap oleh *coir dust* melalui pori-pori tersebut menurut gejala kapiler. Pori-pori *coir dust* yang dapat ditempati udara sebanyak 36% (Tabel 1), memungkinkan *coir dust* untuk mengapung pada permukaan air sehingga dapat menyerap minyak yang terapung pada permukaan air.



Gambar 1. Kapasitas Penyerapan Air dari Beberapa Jenis Minyak pada *Coir Dust* yang Telah Diproses

Kapasitas penyerapan air (mewakili hidrofobisitas) dan kapasitas penyerapan minyak pada kontrol dan *coir dust* yang telah diproses dapat dilihat pada Gambar 1. Data-data yang tercantum dalam Gambar 1 merupakan hasil rata-rata dua kali ulangan modifikasi dan dua kali ulangan pengujian.

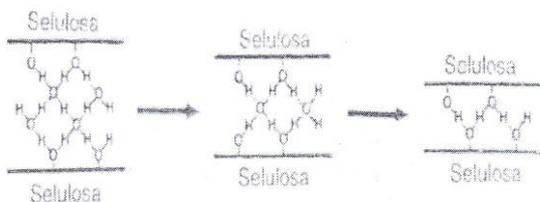
Proses Pemanasan

Proses pemanasan dipilih pada suhu 150°C berdasarkan hasil percobaan pendahuluan yang menunjukkan bahwa suhu tersebut merupakan suhu maksimal, dimana *coir dust* tidak terdegradasi secara termal. Proses pemanasan dilakukan secara bertahap mulai suhu 100°C, kemudian pemanasan secara konstan pada suhu 150°C selama 17 menit, dan dilanjutkan dengan pendinginan secara bertahap pula sampai suhu 100°C sebelum didinginkan dalam desikator.

Penyerapan air oleh bahan lignoselulosa tergantung pada jumlah gugus -OH bebas yang terdapat pada bahan tersebut. Berkurangnya kapasitas penyerapan air diperkirakan terjadi karena berkurangnya gugus -OH bebas pada lignoselulosa sehingga mengurangi terjadinya ikatan hidrogen dengan molekul air. Pada proses ini diperkirakan senyawa yang berperan adalah

selulosa, karena secara alami lignin telah bersifat hidrofobik (Sjostrom, 1995). Diduga pada tahap pertama pemanasan terjadi pemecahan ikatan hidrogen antar molekul air, yang merupakan ikatan dengan energi paling rendah dalam sistem selulosa-air. Sebagian air lepas dan permukaan selulosa mendekat satu sama lain. Proses ini berlanjut hingga hanya tertinggal lapisan air monomolekul antara dua permukaan selulosa. Kemudian ikatan hidrogen antara OH-air dan OH-selulosa terbelah dan terbentuk ikatan hidrogen antara permukaan-permukaan selulosa seperti yang terlihat pada Gambar 2 (Fengel dan Wegener, 1989).

Pengurangan kapasitas penyerapan air pada *coir dust* yang telah mengalami pemanasan, dari kapasitas awal 11,87 g/g menjadi 3,43 g/g, menunjukkan telah terjadi peningkatan hidrofobisitas *coir dust* sebesar 4 kali hidrofobisitas awal.



Gambar 2. Perubahan Ikatan Hidrogen selama Pelepasan Air dari Dua Permukaan Selulosa

Seiring dengan peningkatan hidrofobisitas, maka kapasitas penyerapan minyak sawit pada *coir dust* meningkat dari 7,54 g/g menjadi 9,57 g/g. Sementara kapasitas penyerapan terhadap jenis minyak yang lain (minyak mineral) relatif konstan. Diperkirakan masih ada parameter lain, selain hidrofobisitas, yang perlu dimodifikasi untuk meningkatkan kapasitas penyerapan minyak mineral pada *coir dust*.

Proses Asetilasi

Penurunan kapasitas penyerapan air pada proses asetilasi menunjukkan efektifitas asetilasi dengan pengurangan gugus -OH dari lignoselulosa sehingga mengurangi terjadinya pembentukan ikatan hidrogen dengan molekul air. Gugus -OH pada lignoselulosa disubstitusi oleh gugus asetil yang bersifat hidrofobik. Urutan senyawa pada lignoselulosa dari yang paling reaktif terhadap proses asetilasi adalah lignin, hemiselulosa, dan holoselulosa (campuran antara hemiselulosa dan selulosa) (Rowell dkk, dalam Sun dkk, 2002).

Kapasitas penyerapan air pada *coir dust* yang telah diasetilasi berkurang dari 11,87 g/g menjadi 2,05 g/g, dengan kata lain telah terjadi peningkatan hidrofobisitas pada *coir dust* sebesar 6 kali kondisi awalnya. Peningkatan hidrofobisitas setelah asetilasi lebih besar daripada setelah pemanasan karena perubahan yang terjadi pada proses asetilasi lebih menyeluruh pada setiap komponen lignoselulosa (selulosa, hemiselulosa, dan lignin).

Meskipun terjadi peningkatan hidrofobisitas, tidak menyebabkan peningkatan kapasitas penyerapan minyak pada *coir dust*. Kapasitas penyerapan minyak pada *coir dust* yang relatif konstan, diduga disebabkan oleh terhalangnya pori-pori *coir dust* oleh keberadaan gugus asetil (faktor sterik) sehingga molekul minyak yang dapat menempati pori-pori tersebut hanya sedikit dan hanya melekat pada permukaan pori yang bersifat lipofil saja. Kemungkinan lain adalah perlu dicari kondisi operasi untuk proses asetilasi yang lebih optimum.

Evaluasi Keberhasilan Proses Asetilasi

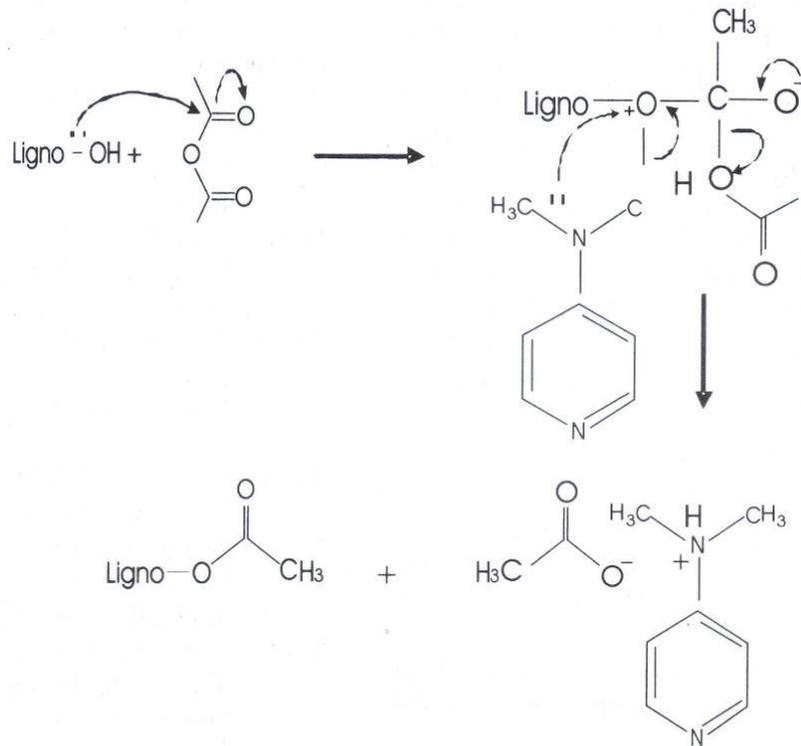
Proses asetilasi dilakukan terhadap *coir dust* yang telah dihilangkan kandungan ekstraktifnya, sehingga gugus -OH yang terasetilasi hanya yang terdapat pada lignoselulosa saja (lignin, selulosa dan hemiselulosa). Mekanisme reaksi asetilasi ditampilkan pada Gambar 3. Reaksi diawali dengan penyerangan substrat sebagai nukleofil terhadap atom karbon karbonil anhidrida asetat menghasilkan intermediet tetrahedral piridinium ($C_7H_{11}N_2^+$). Kemudian DMAP (4-dimetil amino piridin) sebagai basa akan menarik atom hidrogen dari ligno-OH bersamaan dengan pelepasan gugus pergi CH_3COO^- . Ion CH_3COO^- merupakan basa lemah sehingga berfungsi sebagai gugus pergi yang baik.

Garam $C_7H_{11}N_2^+ OOH_3C$ akan terurai menjadi asam asetat dan 4 dimetil amino piridin, sehingga produk akhir asetilasi akan menghasilkan lignoselulosa terasetilasi dan asam asetat. Sisa anhidrida asetat yang tidak bereaksi dihilangkan menggunakan etanol dan aseton.

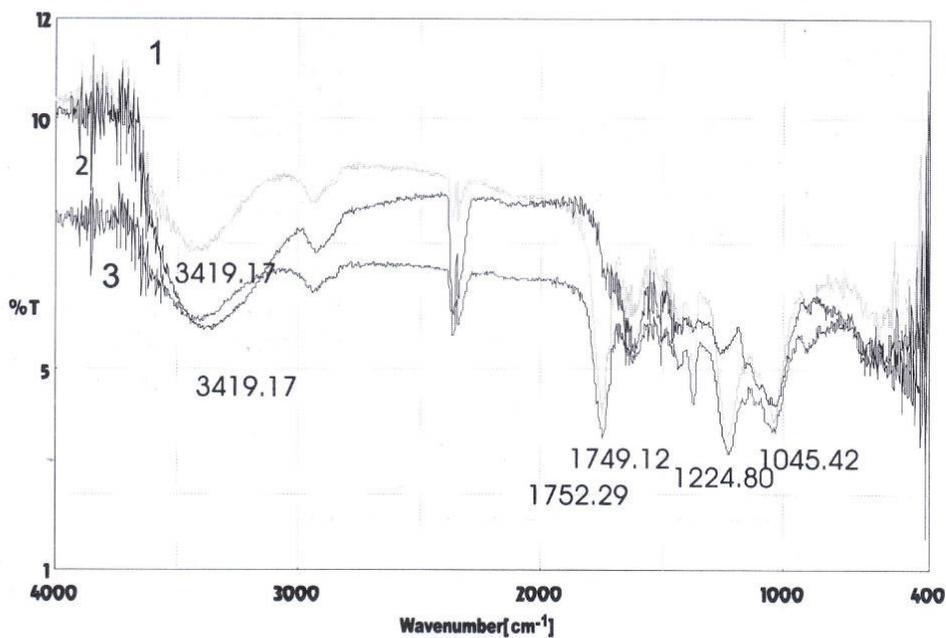
Salah satu bukti keberhasilan proses asetilasi dapat ditunjukkan dari hasil karakterisasi menggunakan FTIR. Spektrum IR *coir* kelapa sebelum dan sesudah asetilasi dapat dilihat pada Gambar 4. Bukti telah terjadinya asetilasi ditunjukkan oleh munculnya tiga pita

serapan dari ikatan ester yang tidak terdapat pada spektrum IR coir alami. Serapan yang tajam dan kuat pada 1749.12 cm^{-1} dan 1753.29 cm^{-1} menunjukkan regangan dari gugus C=O

ester, 1373.07 cm^{-1} menunjukkan regangan dari ikatan C-H dalam $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$ grup, dan 1228.43 cm^{-1} menunjukkan uluran ikatan $-\text{CO}-$ dari gugus asetil.



Gambar 3. Mekanisme Reaksi Asetilasi pada Lignoselulosa



Gambar 4. Spektrum FT-IR dari Coir Dust setelah Asetilasi (Spektrum 1 dan 3) dan Coir Dust Alami (spektrum 2)

Bukti telah terjadinya asetilasi ditunjukkan oleh munculnya tiga pita serapan dari ikatan ester yang tidak terdapat pada spektrum IR coir alami. Serapan yang tajam dan kuat pada 1749.12 cm^{-1} dan 1753.29 cm^{-1} menunjukkan regangan dari gugus C=O ester, 1373.07 cm^{-1} menunjukkan regangan dari ikatan C-H dalam $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$ grup, dan 1228.43 cm^{-1} menunjukkan uluran ikatan $-\text{CO}-$ dari gugus setil. Penurunan intensitas pita absorpsi gugus $-\text{OH}$ pada 3419.17 cm^{-1} (spektrum 1 dan 3) mengindikasikan bahwa proses asetilasi telah terjadi terhadap gugus $-\text{OH}$. Ketidakhadiran pita absorpsi pada $1840 - 1760\text{ cm}^{-1}$ (spektrum 1 dan 3) mengindikasikan bahwa *coir dust* yang telah diasetilasi tidak mengandung sisa anhidrida asetat. Tidak adanya pita absorpsi pada 1700 cm^{-1} menyatakan bahwa *coir dust* yang telah diasetilasi tidak mengandung produk samping asam asetat (Adebajo dkk, 2003).

KESIMPULAN

Proses pemanasan dapat meningkatkan kapasitas penyerapan minyak sawit oleh *coir dust*, dan hidrofobisitas *coir dust* sebesar 4 kali kondisi awalnya.

Proses asetilasi dapat meningkatkan hidrofobisitas *coir dust* sebesar 6 kali kondisi awalnya.

Lignoselulosa berperan penting terhadap peningkatan hidrofobisitas dan kapasitas penyerapan minyak pada *coir dust*.

DAFTAR PUSTAKA

- Adebajo, O. Moses., Frost L.R. 2003. *Acetylation of Raw Cotton For Oil Spill Clean Up Application: an FTIR and C MAS NMR Spectroscopic Investigation*. Marine Pollution Bulletin
- Cresswell, Geoff. 2005. *Coir Dust A Proven Alternative To Peat*. Cresswell Horticultural Services
- Fengel, D., G. Wegener. 1989. *Kayu, Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi. Terjemahan oleh H. Sastrohamidjoyo*. Gajah Mada University Press. Yogyakarta.
- Ghalambor, A. 1998. *Composting technology for practical and safe remediation of oil spill residual*. University of Southwestern Louisiana.
- Kompas (2007). 14 pulau tercemar, kawasan Kepulauan Seribu 'sekarat'. 12 Juni. Hal. 14.
- Pikiran Rakyat (2004). Kematian udang berlangsung massal : tercemar, 700 hektar tambak gagal panen. 11 Agustus
- Ribeiro, T.H., Smith, R.W., and Rubio, J., 2000. *Sorption of oil by the Non Living Biomass of a Salvinia sp*. Environmental sciences and Technology. 34. 5201-5205
- Sjöström, E. 1995. *Kimia kayu, dasar-dasar dan penggunaan*. Edisi Kedua, Gajah Mada University Press Yogyakarta.
- Sun Feng Xiao., Sun Run Cang., Sun Jing Xia. 2002. *Acetylation of Rice Straw With Or Without Catalyst And Its Characterization as a Natural Sorbent in Oil Spill Cleanup*. American Chemical Society.
- Wiloso, E.I., Setiawan, A.H., and Barlianti, V., 2005. *Use of Lignocellulosic Wastes as an Oil Sorbent*. Proceeding of 2nd International Seminar on Environmental Chemistry and Toxicology. Yogyakarta. Indonesia