

PENGARUH BERAT MOLEKUL KITOSAN TERHADAP SIFAT FISIS KERTAS DAUR ULANG

Natalia Suseno^{*}, Karsono S. Padmawijaya, Andree S., dan Nathanael K.

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Surabaya

Jl. Raya Kalirungkut, Surabaya 60293

**E-mail: suseno.natalia@yahoo.com*

Diterima: 6 November 2014 Diperbaiki: 5 Maret 2015 Disetujui: 15 Mei 2015

ABSTRAK

PENGARUH BERAT MOLEKUL KITOSAN TERHADAP SIFAT FISIS KERTAS DAUR ULANG. Pada penelitian ini, dilakukan proses pembuatan kertas dari campuran kertas daur ulang dan serat jerami padi yang telah mengalami proses penghilangan lignin, dengan rasio perbandingan 9:1. Biopolimer kitosan ditambahkan ke dalam formulasi untuk meningkatkan mutu kertas daur ulang yang ditinjau dari sifat fisisnya. Untuk mendapatkan kitosan dengan berbagai berat molekul ($M_v = 3,52.10^5 - 2,55.10^4$) dilakukan proses hidrolisis kimia dengan larutan HCl pada berbagai variasi konsentrasi dan waktu hidrolisis. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari pengaruh berat molekul dan konsentrasi kitosan yang ditambahkan terhadap sifat fisis kertas ditinjau dari kekuatan tarik dan daya serap terhadap air. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kitosan dengan berat molekul rendah dapat meningkatkan kekuatan tarik dan menurunkan daya serap air kertas daur ulang. Kekuatan tarik maksimum dan daya serap air minimum dicapai dengan penambahan kitosan pada berat molekul ($M_v = 4,95.10^4$) dan konsentrasi 8% berat.

Kata Kunci: kertas daur ulang, kitosan, berat molekul, kekuatan tarik, daya serap air

ABSTRACT

THE EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT OF CHITOSAN ON PHYSICAL PROPERTIES OF RECYCLED PAPERS. In this research, recycled papers were made by mixing delignified rice straw and used paper with a mass ratio of 9 : 1. In order to increase the physical properties of recycled papers, biopolymers such as chitosan were added into the mixtures. To obtain chitosan with various molecular weight ($M_v: 3.52.10^5 - 2.55.10^4$), chemical hydrolysis processes were carried out using various hydrochloric acid concentrations combined with varying time of hydrolysis. The purpose of this research was to study the effect of molecular weight and concentration of chitosan on the paper quality in terms of tensile strength and water uptake. The results showed that the lower the molecular weight chitosan the higher the tensile strength and the lower water absorption of recycled papers. The maximum tensile strength of paper and the minimum water uptake of paper were obtained for recycled paper added chitosan with molecular weight (M_v) of $4.95.10^4$ and the concentration of 8% w/w.

Keywords: recycled paper, chitosan, molecular weight, tensile strength, water uptake

PENDAHULUAN

Penggunaan kertas daur ulang sebagai bahan baku *pulp* dapat mengurangi limbah kertas sebagai dampak penggunaan kertas yang berlebihan. Selain itu, penggunaan kertas daur ulang diharapkan dapat mereduksi penggunaan sumber daya hutan dari bahan baku kayu maupun pemakaian energi pada proses delignifikasi. Proses repulping pada pembuatan kertas daur ulang (*reused*) dapat menyebabkan penurunan kualitas, terutama ditinjau dari segi kekuatan tariknya. Untuk memperbaiki mutu kertas daur ulang, pada umumnya kertas daur ulang dicampur dengan sumber serat selulosa dari bahan non kayu, seperti jerami padi. Di negara Indonesia, jerami padi terdapat dalam jumlah cukup melimpah. Komponen senyawa pada jerami padi adalah 28-36% selulosa, 23-28% hemiselulosa dan 12-16% lignin [1]. Walaupun kandungan lignin cukup kecil dalam jerami padi, namun keberadaan lignin harus dihilangkan dari serat kayu agar kertas yang diolah memiliki kualitas yang tinggi [2]. Pemisahan lignin dari serat kayu dapat menggunakan berbagai macam metoda. Salah satu cara pemisahan lignin yang digunakan pada penelitian ini adalah proses soda [3].

Selain penggunaan jerami padi sebagai sumber serat selulosa alami, peningkatan mutu kertas dapat menggunakan aditif berbagai jenis polimer antara lain kitosan, *cianoethyl*, *carboxymethyl chitosan*, *starch*, urea, fenol dan *melamine formaldehyde* serta jenis resin perekat lainnya. Dalam pembuatan kertas, kitosan terbukti efektif digunakan sebagai bahan aditif kertas antara lain digunakan sebagai *dry strength agent* dan *wet strength agent*, *coating*, *sizing*, dan *retention* [4-8].

Kitosan merupakan turunan dari senyawa kitin yang banyak terdapat pada kulit udang, kepiting atau hewan bercangkang keras lainnya. Kitosan dari hasil deasetilasi limbah kulit udang memiliki berat molekul relatif tinggi (10^6 - 10^7) [9], sedangkan sebagai

bahan aditif kertas, dibutuhkan kitosan dengan berat molekul yang lebih rendah supaya mudah larut dalam pH netral atau asam encer. Upaya penurunan berat molekul kitosan dapat dilakukan dengan satu dan dua tahap proses hidrolisis kimiawi dengan menggunakan larutan HCl. Kondisi proses hidrolisis, meliputi konsentrasi larutan HCl, suhu dan waktu hidrolisis divariasikan untuk mendapatkan kitosan dengan berbagai kisaran berat molekul antara (10^5 - 10^4) [10-11]. Kitosan dapat digunakan untuk memperbaiki mutu kertas karena memiliki sifat-sifat non toksik, tidak berbau, tidak larut dalam air, mampu membentuk lapis tipis, dan bersifat antibakteri, maupun anti jamur. Kertas yang diberi perlakuan dengan kitosan akan bersifat kuat karena kitosan dapat membentuk *crosslink* antara serat kertas melalui ikatan hidrogen, dan mampu mengurangi absorpsi air atau udara lembab [12].

Sejauh ini belum ada penelitian tentang pengaruh berat molekul kitosan untuk aplikasi kertas, sehingga penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan kitosan dengan berbagai variasi berat molekul terhadap sifat kekuatan tarik (*tensile strength*) dan daya serap air kertas daur ulang. Hasil uji tarik ini menggambarkan kekuatan struktur kertas dan sifat dari serat kertas. Selain sifat masing-masing serat, keteraturan serat serta ikatan serat yang terbentuk pada kertas juga sangat mempengaruhi kekuatan kertas [13]. Kualitas atau mutu dari kertas dibatasi terhadap karakteristik utama dari kertas yaitu terhadap uji kekuatan tarik dan daya serap terhadap air.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan meliputi kitosan komersial grade dengan derajat deasetilasi (DD) = 72,44% dan berat molekul (M_v) = $2,18.10^6$, HCl (37 %, Merck), NaOH (95%, Chiwi Kimia), jerami padi dari limbah

pertanian di Mojokerto, kertas HVS 70 gsm. Kertas koran dari limbah kegiatan administrasi di Jurusan Teknik Kimia Universitas Surabaya.

Hidrolisis Kitosan

Proses hidrolisis kitosan dilakukan dalam dua tahap. Pada tahap pertama, proses hidrolisis kitosan menggunakan konsentrasi larutan HCl 0,075 N, pada suhu 80 °C, selama 6 jam. Proses ini menghasilkan kitosan dengan $DD = 76,95\%$ dan $Mv = 3,52 \cdot 10^5$. Pada tahap kedua, dilakukan hidrolisis lanjut dengan berbagai konsentrasi larutan HCl (0,075; 0,15; dan 0,30) N, suhu (80; 100) °C, dan selama (4, 6, 8, dan 12) jam. Kitosan hasil hidrolisis dikarakterisasi nilai Mv menggunakan metode viskosimetri.

Pembuatan Kertas Daur Ulang

Kertas daur ulang dicampur dengan jerami padi yang telah didelignifikasi dengan larutan NaOH 7 % b/b, suhu 70 °C, selama 1 jam. Rasio campuran kertas daur ulang terhadap jerami padi adalah 9:1 dan total padatan 60 g/L. Kitosan dilarutkan dalam asam asetat encer 2% b/v dan ditambahkan dalam campuran kertas daur ulang dan jerami padi yang telah diblender pada berbagai variasi konsentrasi (2, 4, 6, dan 8) % b/b. Campuran tersebut disaring dan dilakukan pemisahan antara bubur kertas dan filtrat menggunakan gaya gravitasi dari penambahan air pada volume tertentu. Proses penyaringan menghasilkan bubur kertas (pulp), kemudian dikeringkan dalam oven untuk dilakukan karakterisasi.

Karakterisasi Kertas Daur Ulang

Uji tarik dilakukan dengan alat autograph. Kekuatan tarik merupakan gaya tarik maksimum yang dapat dikenakan tiap 1 m² bahan yang akan diuji sebelum bahan tersebut sobek. Hasil uji tarik dinyatakan dalam satuan N/m².

Daya serap air pada kertas (Cobb) dihitung sebagai rasio selisih antara berat kertas akhir sesudah terjadi penyerapan dan berat kertas awal terhadap area penyerapan 1 m² lembaran kertas dalam waktu tertentu.

Karakterisasi dilakukan pada kertas daur ulang tanpa dan dengan penambahan kitosan. Kertas daur ulang yang telah ditambah kitosan pada kondisi kekuatan tarik tertinggi dan daya serap air terendah akan dibandingkan dengan berbagai jenis kertas komersial antara lain jenis kertas HVS 70 gsm, kertas koran, dan kertas buram.

Kondisi optimum dari pengaruh penambahan kitosan ditentukan melalui metode *response surface*. Dalam metode ini, variabel input dan output dimodelkan dengan persamaan polinomial orde dua, sebagai berikut :

$$Y_i = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1 \cdot X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 \quad (1)$$

dimana X_1 , X_2 adalah variabel bebas/prediktor, Y_i ($i=1-2$) adalah variabel respon. Variabel-variabel prediktor dalam penelitian ini adalah Mv ($3,52 \cdot 10^5$; $2,30 \cdot 10^5$; $1,68 \cdot 10^5$; $1,27 \cdot 10^5$; $1,13 \cdot 10^5$; $6,86 \cdot 10^4$; $4,95 \cdot 10^4$; $2,55 \cdot 10^4$) dan konsentrasi kitosan (2; 4; 6; 8) % b/b, sedangkan variabel respon adalah kuat tarik dan daya serap air. b_0 = konstanta, b_1 , b_2 adalah koefisien regresi linier, b_{11} , b_{22} adalah koefisien kuadratik, b_{12} adalah koefisien interaksi. Hasil percobaan dianalisis secara statistika menggunakan metode Anova Microsoft Excel 2007, sedangkan visualisasi hasil regresi dilakukan menggunakan software Matlab.

HASIL DAN PEMBAHASAN .

Hidrolisis kitosan dilakukan dengan variasi random terhadap konsentrasi HCl, suhu, dan waktu berdasarkan penelitian sebelumnya [11]. Dari proses hidrolisis tersebut, dihasilkan kitosan dengan variasi

berat molekul seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Berat molekul kitosan pada berbagai variasi kondisi proses hidrolisis

	Konsentrasi HCl (N)	Suhu (°C)	Waktu Hidrolisis (jam)	Berat Molekul (Mv)
A	0,075	80	6	$3,52.10^5$
B	0,075	80	4	$2,30.10^5$
C	0,15	80	6	$1,66.10^5$
D	0,15	80	12	$1,27.10^5$
E	0,15	100	4	$1,13.10^5$
F	0,15	100	8	$6,86.10^4$
G	0,15	100	12	$4,95.10^4$
H	0,30	80	4	$2,55.10^4$

Secara kuantitatif, kertas daur ulang dikarakterisasi sifat fisisnya meliputi kekuatan tarik dan daya serap terhadap air, kemudian dibandingkan dengan berbagai jenis kertas komersial (Tabel 2 dan Tabel 3).

Tabel 2. Kekuatan tarik dan daya serap air berbagai jenis kertas komersial

Jenis Kertas	Kekuatan tarik (N/mm ²)	Daya serap air (g/m ²)
Kertas daur ulang	2,08	209,11
Kertas HVS 70 gsm	13,59	44,81
Kertas koran	9,94	70,76
Kertas buram	7,43	81,26

Tabel 3 menunjukkan bahwa penambahan kitosan pada kertas daur ulang dengan berbagai variasi Mv dan konsentrasi menghasilkan kekuatan tarik lebih tinggi dibandingkan kertas daur ulang tanpa penambahan kitosan. Nilai kekuatan tarik maksimum kertas daur ulang sebesar 5,15 N/mm² diperoleh dengan penambahan kitosan (Mv $4,95.10^4$) dan konsentrasi 8%. Nilai tersebut sedikit lebih rendah dibandingkan jenis kertas buram komersial. Penambahan kitosan pada kertas daur ulang dengan berbagai variasi berat molekul dan konsentrasi juga mampu menurunkan nilai daya serap air dibandingkan kertas daur ulang tanpa penambahan kitosan. Nilai daya serap air terendah sebesar 38,51 N/mm² didapatkan

pada penambahan kitosan dengan (Mv : $6,86.10^5$) dan konsentrasi 6% b/b.

Tabel 3. Kekuatan tarik dan daya serap air pada berbagai berat molekul, konsentrasi kitosan

Berat Molekul Kitosan	Konsentrasi Kitosan (% berat)	Kekuatan Tarik (N/mm ²)	Daya Serap Air (g/m ²)
$3,52.10^5$	2	3,30	136,96
	4	3,07	117,00
	6	3,26	89,65
	8	3,74	66,41
$2,30.10^5$	2	2,96	78,05
	4	3,45	56,56
	6	3,33	47,34
	8	3,79	43,34
$1,68.10^5$	2	3,44	72,57
	4	3,94	67,62
	6	4,47	42,58
	8	4,78	46,95
$1,27.10^5$	2	3,60	95,65
	4	3,90	84,10
	6	4,22	69,01
	8	4,64	42,60
$1,13.10^5$	2	3,86	98,09
	4	4,30	75,25
	6	4,55	56,57
	8	4,68	63,10
$6,86.10^4$	2	3,65	42,81
	4	4,60	46,95
	6	4,29	38,51
	8	5,06	40,23
$4,95.10^4$	2	3,97	92,56
	4	4,09	56,91
	6	3,95	55,52
	8	5,15	39,05
$2,55.10^4$	2	3,57	113,59
	4	4,08	103,84
	6	4,37	55,60
	8	4,75	47,67

Secara kualitatif, kertas daur ulang yang dibuat dengan penambahan kitosan lebih halus dan kaku dibandingkan dengan tanpa penambahan kitosan. Data-data hasil pengukuran yang tercantum di Tabel 3 dianalisis secara statistika dengan metode regresi. Analisis statistika ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh variabel prediktor terhadap variabel respon.

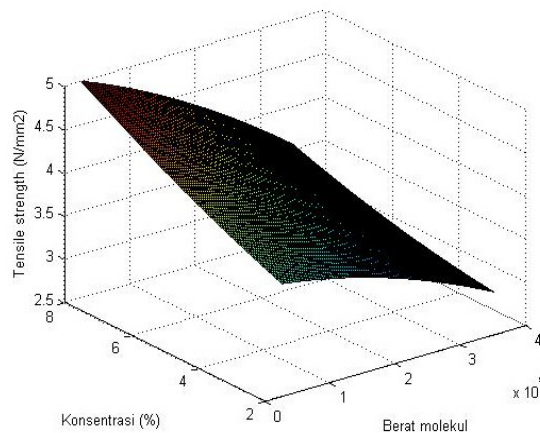
Kekuatan tarik (*Tensile Strength*)

Dengan metode regresi, diperoleh hubungan berat molekul dan konsentrasi kitosan terhadap kekuatan tarik kertas melalui persamaan (2). Pemodelan persamaan tersebut ditunjukkan pada Gambar 1.

$$Y = -1,39 \cdot 10^{-7} X_1 + 0,13 X_2 - 4,45 \cdot 10^{-12} X_1^2 + 0,008 X_2^2 - 3,26 \cdot 10^{-7} X_1 X_2 + 3,53 \quad (2)$$

dimana Y = Kekuatan tarik (N/mm²), X₁ = Berat molekul kitosan, X₂ = Konsentrasi kitosan (%).

Nilai kekuatan tarik kertas daur ulang meningkat dengan menaikkan konsentrasi kitosan seperti terlihat pada Gambar 1. Peningkatan nilai kekuatan tarik terjadi secara linier seiring dengan meningkatnya konsentrasi kitosan yang ditambahkan untuk semua variasi berat molekul kitosan. Kitosan dapat berinteraksi dengan selulosa. Interaksi yang terbentuk berupa ikatan hidrogen antara gugus (-OH) pada selulosa dengan gugus (-NH₂) dan (-OH) pada kitosan.



Gambar 1. Pengaruh berat molekul dan konsentrasi kitosan terhadap kekuatan tarik kertas daur ulang

Semakin banyak kitosan yang ditambahkan maka semakin banyak ikatan hidrogen yang terbentuk sehingga kekuatan tarik meningkat [12]. Di sisi lain, makin tinggi berat molekul kitosan yang ditambahkan ke kertas daur ulang, makin

rendah kekuatan tarik yang dihasilkan. Hal ini dapat disebabkan tidak semua molekul-molekul kitosan dengan berat molekul tinggi mengisi di sela-sela serat selulosa dan berikatan dengan selulosa untuk membentuk ikatan hidrogen.

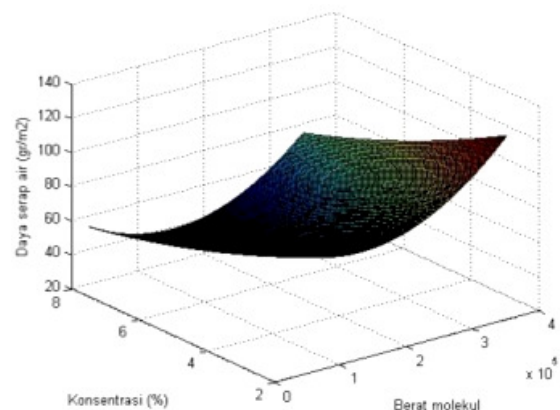
Daya Serap Air

Daya serap air merupakan kemampuan suatu kertas dalam menyerap air diantara sela-sela seratnya. Umumnya, kertas dapat menyerap air karena sifatnya yang higroskopis. Air dapat berikatan dengan serat selulosa membentuk solvasi sehingga menyebabkan kertas melunak dan rusak. Oleh karena itu, banyaknya air yang dapat diserap oleh kertas sangat tergantung pada ikatan serat pada kertas tersebut [12].

Analisis statistika untuk hubungan antara berat molekul dan konsentrasi kitosan terhadap daya serap air kertas menghasilkan persamaan (3). Pemodelan persamaan tersebut ditunjukkan pada Gambar 2.

$$Y = -2,22 \cdot 10^{-4} X_1 - 10,71 X_2 + 9,23 \cdot 10^{-10} X_1^2 + 0,44 X_2^2 - 7,50 \cdot 10^{-6} X_1 X_2 + 117,39 \quad (3)$$

dimana Y = Daya serap air (g/m²), X₁ = Berat molekul kitosan, X₂ = Konsentrasi (%).



Gambar 2. Berat molekul dan konsentrasi kitosan terhadap daya serap air kertas daur ulang

Di lain pihak, peningkatan ikatan hidrogen karena meningkatnya konsentrasi kitosan yang ditambahkan pada kertas daur ulang menghalangi air berinteraksi dengan selulosa. Hal ini mengakibatkan penurunan daya serap air, seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Seperti yang sudah dijelaskan sebelumnya, variasi berat molekul kitosan menghasilkan variasi jumlah selulosa yang tidak terikat oleh molekul kitosan. Hal ini berdampak pada peningkatan daya serap terhadap air (Gambar 2).

Untuk mengetahui sejauh mana signifikansi pengaruh konsentrasi dan berat molekul kitosan terhadap kekuatan tarik dan daya serap air, dilakukan analisis terhadap nilai *p-value* seperti ditunjukkan pada Tabel 4. Nilai signifikansi pengaruh nilai variabel input terhadap respon (kekuatan tarik) ditentukan sebesar $p < 0,1$. Dari Tabel 4 terlihat bahwa pengaruh berat molekul kitosan terhadap kekuatan tarik tidak signifikan untuk fungsi linier maupun kuadrat ($p\text{-value} > 0,1$), namun pengaruh berat molekul kitosan terhadap kekuatan tarik lebih mengikuti pola fungsi kuadrat ditinjau dari nilai *p-value* berat molekul untuk fungsi kuadrat lebih kecil dibandingkan fungsi linier. Interaksi antara variabel berat molekul dan konsentrasi kitosan terhadap kekuatan tarik menunjukkan pengaruh yang lebih signifikan dengan *p-value* lebih rendah dibandingkan pengaruh konsentrasi kitosan atau pengaruh berat molekul.

Tabel 4. Nilai *p-value* kekuatan tarik dan daya serap air

Variasi	Kekuatan tarik	Daya serap air
X_1	0,951	0,095
X_2	0,335	0,174
X_1^2	0,379	0,003
X_2^2	0,556	0,551
X_1X_2	0,161	0,569

Pengaruh berat molekul kitosan terhadap daya serap air pada Gambar 2, membentuk kurva parabolik terbuka keatas

(fungsi kuadrat). Hal ini juga didukung dari nilai $p < 0,1$ untuk variabel X_1^2 lebih kecil dari variabel X_1 . Pada Gambar 2, daya serap air secara linier menurun seiring meningkatnya konsentrasi kitosan yang ditambahkan. Penurunan secara linier ini juga ditunjukkan dari *p-value* fungsi linier lebih kecil dibandingkan untuk fungsi kuadrat. Untuk pengaruh konsentrasi dan interaksi antara konsentrasi kitosan dan berat molekul tidak terlihat adanya pengaruh yang signifikan apabila ditinjau dari nilai $p > 0,1$.

KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan bahwa peningkatan kekuatan tarik pada kertas daur ulang dipengaruhi oleh parameter hasil interaksi berat molekul dan konsentrasi kitosan. Penurunan daya serap air pada kertas daur ulang lebih dominan dipengaruhi oleh parameter kenaikan berat molekul kitosan daripada peningkatan konsentrasi kitosan. Kitosan dengan berat molekul lebih rendah dapat meningkatkan kekuatan tarik dan menurunkan daya serap air kertas daur ulang. Kekuatan tarik maksimum sebesar 5,15 (N/mm²) dan daya serap air 39,05 (g/m²) kertas daur ulang diperoleh dengan penambahan kitosan pada $Mv = 4,95 \cdot 10^4$ dan konsentrasi 8% berat.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada jurusan Teknik Kimia Universitas Surabaya yang telah memberikan dukungan dana untuk kelancaran pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Y. SUN and J. CHENG, *Bioresour. Technol.*, **83** (2002) 1

- [2]. E. SJOOSTROM, *Kimia Kayu, Dasar-dasar dan Penggunaan*. Terjemahan Hardjono Sastrohamidjojo, Edisi kedua, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta (1995)
- [3]. A. RODRIGUEZ, R. SANCHEZ, A. REQUEJO, and A. FERRER, *J. Cleaner Prod.*, **18** (2010) 1084
- [4]. P. LERTSUTTHIWONG, S. CHANDRKRACHANG, M. M. NAZHAD, and W. F. STEVENS, *Appita J.*, **55** (2002) 208
- [5]. M. LALEG and I. I. PIKULIK, *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **6** (1991) 99
- [6]. H. KJELLGREN, M. GALLSTEDT, G. ENGSTROM, and L. JARNSTROM, *Carbohydr. Polym.*, **65** (2006) 453
- [7]. A. ASHORI, W. D. RAVERTY, and J. HARUN, *Fibers Polym.*, **6** (2005) 174
- [8]. H. LI, Y. DU, and Y. XU, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91** (2004) 2642
- [9]. M. RINAUDO, *Prog. Polym. Sci.*, **31** (2006) 603
- [10]. M. R. KASAAI, J. ARUL, and G. CHARLET, *Sci. World J.*, **2013** (2013) 508540
- [11]. A. HELEN, N. SUSENO, T. ADIARTO, *Pengaruh Hidrolisis Lanjut Kitosan dari Limbah Kulit Udang*. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia, Teknik Kimia – UNPAR, Bandung (2015) 274
- [12]. A. M. A. NADA, M. EL-SAKHAWY, S. KAMEL, M. A. M. EID, and A. M. ADEL, *Egypti. J. Solids*, **28** (2005) 202
- [13]. D. F. CAULFIELD and D. E. GUNDERSON, *Paper Testing and Strength Characteristic*. TAPPI Press, Washington (1988) 31