

SINTESIS BIOPLASTIK DARI SELULOSA ASETAT TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT: SEBUAH KAJIAN

Resi Levi Permadani^{1*}, Silvia²

¹Jurusan Teknik Kimia Bahan Nabati, Politeknik ATI Padang
Jalan Bungo Pasang, Kec. Koto Tangah, Kota Padang, Sumatera Barat, Indonesia

²Program Studi Teknik Kimia Polimer, Politeknik STMI Jakarta
Jl. Letjen Suprpto No.26, RT.10/RW.5, Cempaka Putih, Kec. Cempaka Putih, Kota Jakarta
Pusat, Jakarta, Indonesia

*Email: resilp@kemenperin.go.id

Abstrak

Seiring perkembangan zaman, kesadaran masyarakat akan produk-produk ramah lingkungan terus meningkat. Salah satu material yang tidak ramah lingkungan adalah plastik dan yang paling sering kita jumpai dalam kehidupan sehari-hari adalah kantong plastik. Material plastik yang banyak dimanfaatkan saat ini merupakan plastik berbasis petrokimia yang sulit terdegradasi di alam. Seiring dengan perkembangan teknologi, alternatif yang dapat menggantikannya yaitu bioplastik. Material bioplastik diproduksi dari bahan baku biomassa. Pemanfaatan limbah biomassa seperti tandan kosong kelapa sawit (TKKS) sangat berpotensi untuk dijadikan bahan baku pembuatan bioplastik. TKKS mengandung kadar selulosa yang tinggi, yang nantinya diproses menjadi selulosa asetat untuk pembuatan bioplastik. Limbah TKKS harus melalui proses pretreatment, delignifikasi dan *bleaching* terlebih dahulu untuk memperoleh selulosa murni, selanjutnya selulosa murni dilakukan proses asetilasi menghasilkan selulosa asetat. Pada proses pembuatan bioplastik, selulosa asetat sebagai matriks polimer ditambahkan bahan aditif seperti *plasticizer* dan *filler* untuk meningkatkan sifat fisik dan mekaniknya. Salah satu aplikasi dari bioplastik selulosa asetat yaitu untuk *packaging* atau kantong kemasan. Penggunaan limbah biomassa TKKS ini dapat memberikan nilai tambah yang semulanya hanya dibuang ke lingkungan atau dijadikan kompos. Artikel kajian ini membahas mengenai pembuatan bioplastik dari selulosa asetat tandan kosong kelapa sawit yang berfokus pada penambahan *plasticizer* dan *filler*.

Kata Kunci: Bioplastik, Plasticizer, Selulosa, Selulosa Asetat, Tandan Kosong Kelapa Sawit

Abstract

These days public awareness of eco-friendly products continues to increase. One of the non-ecofriendly and non-biodegradable products people use daily is plastic, such as plastic bags. With the development of technology, an alternative material can replace plastic called bioplastic. It is a material produced from biomass, and the result of its utilization is oil palm empty fruit bunches (OPEFB). It has the capability as raw material for the production of bioplastic. The high amount of cellulose in OPEFB is processed into cellulose acetate then the waste of it must go through pretreatment, delignification and bleaching to obtain pure cellulose. After that, the pure cellulose is acetylated, resulting in cellulose acetate. In bioplastic production, cellulose acetate as a polymer matrix is added with additives such as plasticizers and fillers to improve its physical and mechanical properties. One of the applications of cellulose acetate bioplastic is for packaging. OPEFB as material for bioplastic itself can add another value since it is initially either disposed of or made into compost. This review article discusses the manufacture of bioplastics from cellulose acetate of empty palm oil fruit bunches, which focuses on adding plasticizers and fillers.

Keywords: Bioplastic, Cellulose, Cellulose Acetate, Oil Palm Empty Fruit Bunch, Plasticizer

1. PENDAHULUAN

Plastik merupakan bahan baku yang sering digunakan dan mudah ditemukan dalam kehidupan sehari-hari manusia. Plastik acap kali dimanfaatkan sebagai kantong belanja, untuk peralatan makan dan minum, kemasan makanan dan minuman dan lain-lain. Plastik dianggap lebih murah dan ringan, serta daya tahannya lebih baik dibanding dengan kayu, kertas, logam, dan material lain (Atiwesh et al., 2021; Boonniteewanich et al., 2014; Shah et al., 2021). Saat ini, mayoritas material plastik diproduksi dari minyak bumi yang tidak dapat terdegradasi dengan baik di alam. Hal ini dapat menyebabkan dampak buruk pada lingkungan. Produk-produk berbasis petrokimia dapat terakumulasi menjadi limbah di tanah, perairan dan lain-lain (Rayung et al., 2014; Shah et al., 2021; Yang et al., 2019). Di Indonesia sendiri setiap tahunnya menghasilkan sampah plastik sebanyak 64 juta ton per tahun dan sebanyak 3,2 juta ton dibuang ke laut (data dari Badan Pusat Statistik (BPS) dan Asosiasi Industri Plastik Indonesia (INAPLAS)). Sedangkan untuk sampah kantong plastik sebanyak 10 miliar lembar/tahun atau 85.000 ton/tahun (Soleman, 2019). Pengolahan sampah dengan insinerasi atau membakar plastik menghasilkan berbagai macam emisi toksik seperti karbon dioksida dan gas metana. Gas rumah kaca ini dapat menyebabkan perubahan iklim dunia. Selain itu, pada produksi plastik menggunakan aditif kimia yang sifatnya toksik dan karsinogenik seperti *plasticizer* ftalat dan *flame retardants* brominat. Kerusakan lingkungan dan bahaya dari penggunaan aditif tersebut, membuat perspektif publik terhadap penggunaan plastik berbasis petrokimia menjadi semakin negatif (Atiwesh et al., 2021; Bishop et al., 2021; Shah et al., 2021). Oleh karena itu, banyak peneliti yang mencari alternatif lain untuk mengatasi masalah ini.

Pada beberapa tahun terakhir, salah satu alternatif yang menggantikan plastik berbasis petrokimia adalah bioplastik (Okolie et al., 2021; Reshmy et al., 2021). Bioplastik merupakan senyawa polimer yang secara fungsional seperti plastik sintesis dan sebagian besar bersifat ramah lingkungan. Bioplastik menghasilkan lebih sedikit karbon *footprint* dan gas rumah kaca dibanding plastik pada umumnya, sehingga bioplastik dapat berkontribusi lebih pada lingkungan. Bioplastik terbagi menjadi dua kriteria yaitu polimer yang berbasis-bio dan polimer yang *biodegradable*. Polimer berbasis-bio merupakan polimer yang secara keseluruhan atau sebagian diperoleh dari biomassa seperti dari material organik yang terbarukan atau limbah organik. Sedangkan polimer yang *biodegradable* merupakan material yang dapat terurai menjadi substansi alami seperti karbon dioksida, air, dan biomassa akibat aktifitas mikroorganisme (Atiwesh et al., 2021; Coppola et al., 2021; Di Bartolo et al., 2021; Ibrahim et al., 2021; M. H. Rahman & Bhoi, 2021). Beberapa contoh bioplastik yang berbasis-bio dan *biodegradable* adalah *polylactic acid* (PLA), *polyhydroxyalkanoates*

(PHAs) dan *bio-based polybutylene succinate* (bio-PBS), serta plastik yang diproduksi dari pati, selulosa, lignin, dan kitosan. Contoh dari bioplastik yang berbasis-bio dan tidak *biodegradable* adalah bio-polietilen (bio-PE), bio polipropilen (bio-PP), bio-poliamida (bio-PA), bio polietilen tereftalat (bio-PET). Bioplastik sudah banyak diaplikasikan khususnya sebagai kemasan. Selain itu juga diaplikasikan pada sektor agrikultura dan hortikultura serta industri otomotif dan elektronik (Di Bartolo et al., 2021; M. H. Rahman & Bhoi, 2021). Bioplastik diproduksi dari bahan baku biomassa seperti minyak nabati, pati, lignoselulosa dan protein. Diantara beberapa bahan baku tersebut, lignoselulosa merupakan biomassa *non-edible* yang paling melimpah. Setiap hari jumlah limbah lignoselulosa paling banyak dihasilkan dari aktivitas pertanian, pengolahan makanan, industri kayu dan produksi gula. Biasanya limbah tersebut dibuang dengan cara yang tidak terkendali. Seiring bertambahnya waktu, limbah akan terakumulasi menimbulkan masalah keselamatan, kesehatan, estetika dan lingkungan. Solusi yang efektif dan terbaik untuk mengatasi isu ini adalah dengan memanfaatkan kembali (*reuse*) limbah lignoselulosa (Pei et al., 2011; Reshmy et al., 2021).



Gambar 1. Limbah tandan kosong kelapa sawit (Suriani et al., 2021)

Indonesia memiliki limbah lignoselulosa yang melimpah seperti tandan kosong kelapa sawit (TKKS). Saat ini, produk-produk bioplastik sudah banyak dikembangkan dari TKKS (Bahmid et al., 2014; Daud & Djuned, 2015; Dewanti, 2018; Etikaningrum et al., 2018; Gaol et al., 2013; Handayani et al., 2019; Herawan et al., 2018; Hidayani et al., 2017; Indrayani et al., 2019; Isroi et al., 2017; Lee et al., 2020; Mandasari et al., 2017; Maryana et al., 2019; Mauliana et al., 2019; Nilawati et al., 2019; A. Rahman et al., 2019; Saffian et al., 2016; Samah, 2017; Setyaningsih et al., 2018; Syamsu et al., 2016; Tristantini & Sandra, 2018). Inovasi ini akan mendukung Indonesia *Sustainable Palm Oil* (ISPO). ISPO adalah sistem standar perkebunan kelapa sawit berkelanjutan di Indonesia yang layak secara ekonomi, dapat diterima masyarakat dan ramah lingkungan serta wajib sesuai dengan peraturan yang berlaku. Berdasarkan konsep dari pembangunan berkelanjutan, terdapat 3 aspek yang harus diperhatikan yaitu keuntungan (ekonomi), masyarakat (sosial), dan lingkungan (A. Rahman et al., 2019).

TKKS adalah limbah padat yang dihasilkan dari proses pengolahan minyak kelapa sawit yang biasanya akan dibuang begitu saja. Dari satu buah tandan buah segar dapat menghasilkan 22-23% limbah TKKS, maka dalam 100 ton/jam kelapa sawit dihasilkan limbah sebesar 22-23 ton/jam (D. N. Aini et al., 2021; Apriani et al., 2017). Kementerian pertanian melaporkan selama dua tahun terakhir (2019-2021) luas perkebunan sawit di Indonesia mengalami peningkatan. Luas perkebunan tahun 2021 naik 1,5% dibanding tahun 2020 dan jumlah produksi kelapa sawit nasional naik 2,9% dari tahun 2020 (49,7 ton pada 2021) (Kementerian Perindustrian, 2021). Kajian ini merangkum berbagai macam proses pembuatan bioplastik dari selulosa TKKS menjadi selulosa asetat dan berfokus pada penambahan *plasticizer* dan *filler*.

2. SELULOSA TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT (TKKS)

Selulosa merupakan salah satu senyawa yang terkandung pada limbah TKKS. Selulosa dapat dimanfaatkan menjadi produk lain yang bernilai tinggi seperti bioplastik. Aplikasi dari bioplastik berbasis selulosa diantaranya adalah untuk pengemasan, peralatan rumah tangga sekali pakai, dan perangkat elektronik (Coppola et al., 2021; Shah et al., 2021). Adapun komposisi kimia dalam TKKS yang telah dilaporkan pada beberapa penelitian dapat dilihat pada Tabel 1. Struktur dan kandungan serat alami tergantung pada tipe spesies dan asal tanaman. Serat TKKS adalah lignoselulosa dimana selulosa dan hemiselulosa diperkuat dalam matriks lignin yang mirip dengan serat alami lainnya. Terdapat faktor-faktor yang dapat mempengaruhi kandungan kimia dalam TKKS seperti kondisi tanah, umur dan kondisi tanaman, pengaruh cuaca serta metode pengujian yang digunakan (A. Hassan et al., 2010). Kandungan selulosa dari TKKS yang tinggi (>29%) berpotensi sebagai bahan baku untuk produksi bioplastik. Selulosa sudah menjadi perhatian sebagai bahan baku polimer karena ketersediannya yang melimpah di alam. Selulosa memiliki sifat mekanis yang baik dan dapat digunakan secara langsung sebagai isian atau penguat dalam produk polimer (Herawan & Rivani, 2015; Herawan et al., 2018). Salehudin et al. (2014) melaporkan penambahan nanofiber selulosa TKKS

sebesar 2% pada matriks film kemasan berbasis pati dapat meningkatkan kekuatan film, kekuatan elongasi dan *modulus young*. Hairani et al. (2015) dan Isroi et al. (2017) juga melaporkan pengaruh dari penambahan selulosa TKKS pada komposit bioplastik pati singkong terhadap daya tarik, modulus elastis dan kekuatan elongasi yang meningkat. Disisi lain, struktur ikatan hidrogen pada selulosa sangat kompleks sehingga menyulitkan untuk bereaksi dengan senyawa kimia. Salah satu karakteristik dari selulosa adalah hidrofobik yang menyebabkan senyawa ini tidak dapat larut pada kebanyakan jenis pelarut. Maka dari itu selulosa harus melalui berbagai proses untuk menjadi bioplastik. Masalah ini dapat diatasi dengan modifikasi selulosa melalui proses kimia. Selain itu, juga dapat meningkatkan keplastisannya. Turunan selulosa yang telah digunakan pada sintesis bioplastik adalah selulosa nanokristal (CNC), selulosa nano fiber (NFC) (Siró & Plackett, 2010), selulosa asetat butirat (Grunert & Winter, 2002), selulosa asetat dan bio-PE (Dewanti, 2018; Herawan et al., 2018; Isroi et al., 2017).

Metode modifikasi kimia selulosa terdapat dua cara yaitu homogen dan heterogen. Pada sistem homogen, selulosa larut dalam pelarut non-derivatif seperti *N-dimethylacetamide/lithium chloride* atau *dimethylsulfoxide/tetrabutylammonium*. Pelarut ini akan memecah ikatan molekular hidrogen selulosa yang kompleks dan memudahkan gugus hidroksil untuk dapat bereaksi dengan senyawa lain. Modifikasi ini sulit untuk serat kayu keras karena struktur molekulnya yang lebih kompleks. Tetapi metode ini dapat digunakan untuk serat TKKS atau limbah agroindustri lain karena seratnya yang lebih pendek dan densitasnya yang rendah. Kelemahan dari modifikasi homogen adalah membutuhkan rasio volume pelarut dan selulosa yang besar dan jika sistem larutan tidak benar akan menyebabkan ikatan hidrogen terpecah tidak merata. Sedangkan kelebihanannya adalah derajat substitusi dapat disesuaikan, proses berlangsung pada suhu rendah (<70°C) dan tidak beresiko merusak rantai polimer selulosa. Modifikasi selulosa dilakukan menggunakan larutan homogen (DMAc/LiCl) dengan campuran *p-toluenesulfonic/carboxylic acid anhydride* menghasilkan ester selulosa dengan derajat substitusi yang tinggi antara 2,8 dan 2,9

Tabel 1. Komposisi kimia TKKS dari penelitian yang berbeda

Referensi	Kandungan (%)				
	Lignin	Selulosa	Hemiselulosa	Ekstraktif	Kadar Abu
(Isroi, 2015)	23,89	40,37	20,06	-	-
(N. Hassan & Idris, 2016)	19,85±0,07	41,68±1,12	28,45±1,23	10,02±0,04	-
(Isroi et al., 2017)	31,16	36,67	13,50	17,79	0,89
(A. P. Aini et al., 2018)	22,66	29,37	14,40	-	-
(Herawan et al., 2018)	20,62	37,50	28,43	7,78	6,23
(Dewanti, 2018)	25,83	33,25	23,24	4,19	-
(Maryana et al., 2019)	15,36	42,56	20,27	-	-
(Rahayu et al., 2020)	37,44	50,24	14,28	-	-
(D. N. Aini et al., 2021)	22,84	45,95	16,49	-	-

(Sealey et al., 1996). Selain itu, modifikasi heterogen dilakukan dengan cara mencampur surfaktan, asam encer, sulfonil klorida, atau asam karboksilat. Metode ini sangat rumit, sulit untuk menentukan senyawa yang sesuai dan lebih berpengaruh untuk pemecahan molekul hidrogen selulosa serta memerlukan suhu tinggi, durasi yang lama dan risiko terpecahnya ikatan polimer utama (Herawan et al., 2018). Metode heterogen dilakukan pada penelitian Vaca-Gracia et al (1998) dan Vaca-Gracia et al (2003) dengan media reaksi padat-cair dimana selulosa diaduk dengan piridin yang berlebih lalu dipanaskan. Reaksi ini membutuhkan suhu yang tinggi dan waktu reaksi yang lama (Crépy et al., 2009).

Selulosa yang dimodifikasi akan bereaksi dengan ester (alkil donor) seperti asam lemak klorida atau asam asetat. Selulosa dapat diasetilasi menjadi selulosa ester seperti selulosa (di)asetat dan selulosa (tri)asetat yang selanjutnya dikonversi menjadi material termoplastik. Selulosa asetat tipe ini penting di industri karena toksisitasnya yang rendah dan harga yang relatif murah (Daud & Djuned, 2015; Dewanti, 2018; Gaol et al., 2013; Herawan et al., 2018; Nurhadini & Arcana, 2018).

2.1 Selulosa Asetat

Selulosa asetat merupakan turunan selulosa yang dapat digunakan untuk berbagai aplikasi seperti *coating*, film, tekstil, plastik, dan membran polimer sintesis. Aplikasi tersebut tergantung pada derajat substitusi (DS) selulosa asetat. DS ditentukan dari jumlah gugus -OH yang digantikan oleh gugus asetil pada proses asetilasi. Selulosa diasetat atau selulosa sekunder dengan DS 2,4-2,5 digunakan untuk pembuatan membran dan Gaol et al. (2013) melaporkan DS 1,2-1,9 digunakan untuk pembuatan bioplastik lembaran (Tabel 2). Selulosa asetat dengan DS 2,5 adalah yang paling umum digunakan karena kelarutannya yang baik pada berbagai jenis pelarut, berat molekul dan titik leleh yang baik. Meningkatnya DS selulosa asetat akan meningkatkan titik leleh. Titik leleh selulosa asetat adalah 170-240°C (Gaol et al., 2013). Selain itu, selulosa asetat juga memiliki kualitas transparansi yang baik, tahan terhadap panas, kekuatan tarik yang tinggi, daya serap terhadap air rendah, dan dapat terdegradasi secara alami. Di industri, selulosa asetat diproduksi dari reaksi antara selulosa dengan asetat anhidrat berlebih dan katalis asam sulfat atau asam perklorat pada proses asetilasi dua tahap, kemudian diikuti dengan hidrolisis. Proses hidrolisis diperlukan untuk memperoleh DS yang diinginkan (Bahmid et al., 2014; Daud & Djuned, 2015; Puls et al., 2011). Sifat fisik dari selulosa asetat sangat berpotensi untuk pengembangan bioplastik. Beberapa masih terkendala pada sifat mekanik yang kurang baik dibanding dengan plastik konvensional. Sifat mekanik bioplastik sangat dipengaruhi oleh ukuran serat, semakin kecil diameter serat maka semakin meningkat nilai kuat tarik (*tensile strength*) dan

modulus elastisitasnya, begitu juga sebaliknya (Bahmid et al., 2014).

Tabel 2. Derajat substitusi (DS) selulosa diasetat berdasarkan aplikasinya (Chinn et al., 2004; Puls et al., 2011)

Material Selulosa Diasetat	Derajat Substitusi (DS)
Serat tekstil	2,5
Filter tow	2,5
Coating, plastik dan film	2,5
LCD, film foto dan tekstil	3,0

3. SINTESIS SELULOSA ASETAT DARI TKKS

Produksi selulosa asetat di industri diperoleh dari proses asetilasi selulosa TKKS dengan asam asetat yang mengubah gugus hidroksil pada selulosa menjadi gugus asetil (reaksi esterifikasi) (Wolfs & Meier, 2021). Untuk mendapatkan selulosa asetat yang memenuhi syarat maka diperlukan selulosa dengan kemurnian tinggi yang diproduksi melalui proses ekstraksi selulosa dengan beberapa tahapan yaitu pre-hidrolisis, delignifikasi, *pulping* dan *bleaching* (Bahmid et al., 2013). Asam asetat glasial, asam sulfat dan asam asetat anhidrat merupakan senyawa yang digunakan untuk sintesis selulosa asetat. Sebagai agen *pretreatment*, asam asetat glasial digunakan untuk memompa serat selulosa agar dapat lebih terbuka serta mempercepat reaksi asetilasi menggunakan asetat anhidrat sehingga derajat polimerisasi dapat diturunkan sampai pada level yang diinginkan untuk asetilasi. Asam sulfat digunakan sebagai katalis dan asam asetat digunakan sebagai asetil donor (Mauliana et al., 2019). Souhoka et al (2018) menggunakan asam asetat glasial, asam asetat anhidrida dan asam sulfat pekat untuk mensintesis selulosa asetat dan diperoleh kadar asetil sebesar 28,413% dan 38,207%. Darmawan et al (2018) menggunakan asam asetat glasial, asetat anhidrida diperoleh selulosa asetat dengan kadar asetil sebesar 40,36%. Dari uraian beberapa penelitian diatas dapat diketahui bahwa penggunaan asam asetat glasial dan asam asetat anhidrat yaitu sebagai agen asetilasi dan asam sulfat digunakan sebagai katalis.

Pada beberapa tahun terakhir, peneliti telah mengembangkan beberapa pelarut baru untuk proses asetilasi selulosa diantaranya yaitu N,N-dimethylacetamide–lithium chloride (DMAc–LiCl) or dimethyl sulfoxide–tetrabutylammonium fluoride (DMSO–TBAF), ionic liquids (ILs), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)/CO₂ dan vinyl acetate (Chen et al., 2018; Gericke et al., 2012; Soyler et al., 2018; Wolfs & Meier, 2021; Yang et al., 2015). Hanya saja dari pelarut-pelarut tersebut harganya lebih mahal dan beberapa terbatas karena mudah terkontaminasi selama reaksi sehingga sulit untuk di *recovery* (Wolfs & Meier, 2021). Kualitas selulosa asetat dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti kandungan asetil dan derajat substitusi. Hal ini dapat mempengaruhi hasil akhir dan kelarutan

selulosa asetat dalam pelarut. Selain itu, kandungan asetil juga dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti rasio selulosa dan asetat, waktu asetilasi, dan interaksi antara faktor-faktor *treatment* (Bahmid et al., 2013).

3.1 Preparasi Selulosa

Preparasi selulosa dilakukan dengan proses delignifikasi dan *bleaching*. Delignifikasi biasanya disebut juga dengan *pulping* adalah proses awal penghilangan lignin dalam material lignoselulosa sehingga hasil yang diperoleh dari pemrosesan tersebut sudah dalam bentuk selulosa dengan kemurnian yang tinggi. Tujuan dari proses delignifikasi adalah untuk menghilangkan lignin dan menurunkan kristalinitas selulosa.

Proses delignifikasi menggunakan alkali atau larutan alkali seperti sodium hidroksida (NaOH) untuk membantu memisahkan lignin dari serat selulosa. NaOH banyak digunakan di industri pulp dan kertas untuk memisahkan lignin dari selulosa karena keefektifannya dan prosesnya yang ekonomis (Maryana et al., 2019; Mauliana et al., 2019). Selain itu, penggunaan alkali diketahui lebih aman dan tidak membuat korosif (Kurniaty et al., 2017). Hargono et al (2021) melakukan penelitian delignifikasi basa menggunakan NaOH, KOH, dan Ca(OH)₂ diperoleh hasil kadar lignin secara berturut-turut sebesar 3%; 3,2%; dan 4%. Berdasarkan hasil penelitiannya diketahui bahwa NaOH memiliki sifat basa yang lebih kuat dibandingkan KOH dan Ca(OH)₂.

Beberapa peneliti menggunakan asam formiat dalam proses delignifikasi secara *organosolv* seperti Ligerio et al. (2008) menggunakan asam formiat serta asam asetat untuk delignifikasi batang eukaliptus. Fatmayati & Deli N.A (2017) melakukan delignifikasi batang sawit secara *organosolv* menggunakan asam formiat dan dari hasil penelitiannya diperoleh kadar lignin sebesar 8%. Apabila dibandingkan dengan asam organik yang lain maka asam formiat lebih unggul karena dapat dilakukan tanpa atau dengan katalis serta suhu dan tekanan rendah dengan biaya yang ekonomis (Fatmayati & Deli N.A, 2017). Apabila dibandingkan dengan pelarut asam maka delignifikasi menggunakan larutan basa menghasilkan hasil yang lebih baik (Nasruddin, 2012). Hal ini dibuktikan pada penelitian Nasruddin (2012), delignifikasi TKKS menggunakan NaOH 8% diperoleh penurunan kadar lignin sebesar 19,797%.

Sebelum proses delignifikasi, limbah TKKS dilakukan preparasi terlebih dahulu dengan pencucian untuk menghilangkan pengotor kemudian dihaluskan dan dikeringkan hingga dihasilkan bubuk. Bubuk TKKS dapat disimpan dalam wadah pada suhu ruang (Hamzah et al., 2021; Isroi et al., 2017; Rahayu et al., 2020; Syamsu et al., 2016). Setelah sampel disiapkan, maka dapat dilanjutkan dengan proses delignifikasi.

Proses delignifikasi yang telah dilakukan pada beberapa penelitian dapat dilihat pada Tabel 3. Konsentrasi NaOH yang digunakan dan waktu pemrosesan berbeda pada beberapa penelitian dengan kisaran suhu 80-100°C. Campuran hasil delignifikasi dari penelitian yang terdapat pada Tabel 3 perlu dilakukan pendinginan dan penyangiran, hal ini dilakukan untuk memisahkan selulosa dengan larutan NaOH yang mengandung lignin. Pada proses delignifikasi konsentrasi NaOH yang digunakan juga tidak boleh melebihi 17%, karena selulosa akan mengalami perubahan struktur yang berbeda dari aslinya pada konsentrasi NaOH 15-20% (Chen, 2014; Dewanti, 2018). Jumlah selulosa yang diperoleh dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu konsentrasi NaOH, suhu dan karakteristik TKKS. Berdasarkan yang telah dilaporkan oleh Dewanti (2018) pada konsentrasi NaOH yang lebih rendah diperoleh *yield* selulosa yang rendah juga sedangkan pada konsentrasi yang terlalu tinggi menyebabkan *yield* selulosa menurun. Kemudian untuk pengaruh suhu, dijaga kurang dari 100°C untuk menghindari banyaknya air yang menguap dan menyebabkan peningkatan konsentrasi NaOH. Dikarenakan kandungan selulosa TKKS berbeda-beda yang diakibatkan oleh pengaruh distribusi nutrisi dapat mempengaruhi karakteristik TKKS. Meskipun bersumber dari pohon yang sama tetapi hasil selulosa yang didapatkan dapat berbeda (Chen, 2014; Dewanti, 2018).

Isroi et al. (2017) melakukan delignifikasi dengan NaOH 10% dalam digester yang dipanaskan sampai tekanan 6 bar selama 5 jam. Pulp kemudian dicuci dengan air untuk menghilangkan sisa NaOH dan *black liquor*. Pemurnian selulosa menggunakan sodium hipoklorit (NaOCl) 5,25% (b/b). Pulp dimasukkan dalam labu yang berisi air deionisasi dengan NaOCl pada suhu 70-57°C. Penambahan NaOCl dilanjutkan pada interval 2 jam hingga selulosa berwarna putih. Selulosa dibiarkan dalam kondisi asam selama 12 jam sebelum dicuci. Setelah

Tabel 3. Delignifikasi serat TKKS dengan NaOH

Referensi	Konsentrasi NaOH (%)	Kondisi Proses	
		Suhu (°C)	Waktu (menit)
(Syamsu et al., 2016) dan (Mandasari et al., 2017)	17,5	80	30
(Tristantini & Sandra, 2018)	17,5	90-100	90
(Maulina et al., 2019)	2	80	30
(Dewanti, 2018)	12	90-95	180
(Maryana et al., 2019)	1	90-100	120

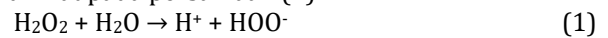
dicuci menggunakan air deionisasi dilanjutkan dengan *bleaching* menggunakan hidrogen peroksida (H_2O_2). Selain itu, beberapa penelitian melakukan delignifikasi tanpa proses *bleaching*. Hamzah et al. (2021) dan Rahayu et al. (2020) melakukan delignifikasi dengan larutan NaOH 4% dan bubuk TKKS dipanaskan selama 1 jam pada suhu $50^\circ C$. Selanjutnya disaring, dinetralisasi dan dikeringkan pada suhu $60^\circ C$ selama 5 jam. Sampel selanjutnya direndam dalam asam klorida (HCl) 0,2 M, dipanaskan kembali selama 2 jam pada suhu $50^\circ C$, disaring dan dinetralisasi. Sampel direndam sekali lagi dengan NaOCl 12% dan dikeringkan dengan oven pada suhu $60^\circ C$ selama 5 jam. Kemudian dicuci kembali dengan aquadest dan dikeringkan pada suhu $60^\circ C$ selama 5 jam. Herawan et al. (2018) mencampurkan sampel TKKS dengan kalium hidroksida (KOH) 4% dan dipanaskan pada suhu $100^\circ C$ selama 2 jam. Kemudian residu direndam dalam NaOCl 2,5% selama 24 jam pada suhu ruang. Selulosa TKKS disaring, dicuci hingga netral dan dikeringkan. Selulosa TKKS kering direndam dalam NaOH 17,5% selama 1 jam kemudian disaring. Residu dicuci dengan NaOH 8,3% dan dicuci dengan *aquadest* lalu dikeringkan.

Untuk menghilangkan lignin yang masih tersisa pada pulp diperlukan proses *bleaching* yang berguna untuk meningkatkan kecerahan dan kemurnian selulosa, serta jumlah serat selulosa yang terdegradasi sesedikit mungkin (Mauliana et al., 2019). Beberapa penelitian melakukan *bleaching* selulosa dari TKKS dengan larutan sodium hipoklorit (NaOCl), sodium klorit ($NaClO_2$), dan hidrogen peroksida (H_2O_2) (Dewanti, 2018; Indrayani et al., 2019; Mauliana et al., 2019; Nilawati et al., 2019; Rahmatullah et al., 2022; Rohmawati et al., 2018; Salehudin et al., 2014; Saputri & Sukmawan, 2020; Septevani et al., 2018; Supian et al., 2020; Syamsu et al., 2016; Tristantini & Sandra, 2018). Agen pemutih tersebut yang paling umum digunakan pada pemucatan selulosa. Namun, senyawa hipoklorit diketahui dapat menghasilkan senyawa klorida dioksida yang menyebabkan pencemaran lingkungan. Adanya regulasi terkait lingkungan yang semakin ketat menyebabkan industri untuk mencari dan mengembangkan agen pemutih yang bebas dari unsur klorin (ECF) dan bebas dari total klorin (TCF) (Arnata, et al., 2019). Proses pemucatan dengan larutan H_2O_2 lebih aman penggunaannya karena berbasis oksigen, sangat efisien dan biayanya yang rendah. Sampel hasil delignifikasi dilakukan *bleaching* menggunakan larutan H_2O_2 10% (v/v) selama 1,5 jam pada suhu $80-90^\circ C$. Selulosa hasil *bleaching* perlu dilakukan pencucian untuk menetralkan pH kemudian dilanjutkan dengan pengeringan (Dewanti, 2018; Mauliana et al., 2019; Syamsu et al., 2016; Tristantini & Sandra, 2018).

Isroi et al. (2017) melakukan variasi konsentrasi larutan H_2O_2 yang digunakan dan melaporkan kristalinitas selulosa akan menurun dengan meningkatnya konsentrasi H_2O_2 . Selain itu, Dewanti (2018) melaporkan waktu *bleaching* kurang dari 1,5

jam menghasilkan selulosa dengan tingkat kecerahan yang masih rendah tetapi ketika lebih dari 1,5 jam, kecerahannya cenderung konstan.

Pada proses *bleaching* selulosa yang awalnya berwarna cokelat gelap atau hitam berubah menjadi putih kekuningan. Agen pemutih H_2O_2 adalah radikal peroksida ($HOO\cdot$), yang terbentuk dari ionisasi dalam air. Reaksi ionisasi H_2O_2 dalam air dapat dilihat pada persamaan (1).



Bleaching terjadi ketika ion $HOO\cdot$ yang sangat tidak stabil terdekomposisi akibat zat yang dapat dioksidasi, yang merupakan pigmen dalam selulosa. Proses dilakukan pemanasan untuk membuat ion $HOO\cdot$ lebih tidak stabil sehingga *bleaching* berlangsung lebih cepat (Tristantini & Sandra, 2018).

3.2 Proses Asetilasi Selulosa Asetat

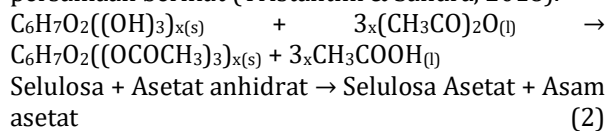
Asetilasi adalah proses disolusi dengan mereaksikan selulosa yang sudah diaktivasi dengan asam asetat glasial sebagai pelarut. Pada kasus asetilasi diperlukan luas permukaan serat selulosa yang besar. Hal ini dikarenakan laju reaksi proses asetilasi ditetapkan oleh aksesibilitas (kemampuan untuk membuka permukaan serat) dari selulosa, dimana semakin luas permukaan serat akan memfasilitasi penyerapan asam asetat sebagai reaktan oleh serat selulosa sehingga lebih mudah bereaksi (Mauliana et al., 2019; Wahyusi et al., 2017). Hasil sintesis selulosa asetat pada beberapa penelitian dapat dilihat pada Tabel 4. Rasio selulosa dan asam asetat glasial dapat mempengaruhi nilai derajat substitusi (DS), persentase kandungan asetil dan *yield* selulosa asetat. Semakin besar konsentrasi asam asetat glasial yang digunakan menyebabkan degradasi karbohidrat dan menurunkan berat serta persentase kandungan asetil. Volume asam asetat glasial yang optimum dapat memperbesar serat selulosa sehingga luas permukaan reaksi semakin meningkat (Bello et al., 2016). Temperatur asetilasi juga dapat mempengaruhi nilai derajat substitusi. Handayani et al. (2019) melaporkan temperatur optimum untuk reaksi heterogen selulosa triasetat adalah pada $50^\circ C$. Selulosa asetat komersial merupakan jenis selulosa triasetat dengan kandungan asetil sebesar 45% dan nilai DS sebesar 3 (Nurhadini & Arcana, 2018). Berdasarkan SNI (Standar Nasional Indonesia), parameter kadar asetil pada selulosa asetat adalah sebesar 39-40% (Bahmid et al., 2013). Sedangkan selulosa asetat dengan nilai $DS < 2$ merupakan selulosa monoasetat (Nurhadini & Arcana, 2018). Selain itu, semakin lama waktu reaksi asetilasi maka kandungan asetil akan semakin menurun karena terjadi degradasi struktur selulosa asetat menjadi asam glukosa (Darmawan et al., 2018).

Tristantini & Sandra (2018) melaporkan bahwa sintesis selulosa asetat diawali dengan aktivasi selulosa oleh asam asetat glasial. Selama proses aktivasi, struktur selulosa mengembang dan membuat luas permukaan semakin besar dan ikatan

Tabel 4. Sintesis selulosa asetat dari TKKS

Referensi	(Mauliana et al., 2019)	(Tristantini & Sandra, 2018)	(Handayani et al., 2019)	(Nurhadini & Arcana, 2018)	(Darmawan et al., 2018)
Rasio selulosa dan asam asetat glasial (b/v)	1:10	1:20	1:17,5	1:12,5	1:25
Waktu reaksi dengan asam asetat glasial (jam)	3	1	1	1	3
Rasio selulosa dan asetat anhidrat (b/v)	1:15	1:10	1:5	1:7,5	1:7,5
Katalis H ₂ SO ₄ (ml)	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2
Suhu (°C)	40	38	50	40	25
Waktu reaksi (menit)	150	75	60	150	150
Yield selulosa asetat (%)	-	81,75	98,8	-	-
Kandungan asetil (%)	24,58	-	-	27	40,36
Derajat substitusi	1,22	-	2,87	1,4	2,51

hidrogen antarmolekul menurun, sehingga selulosa lebih mudah bereaksi dan mengikat gugus asetil selama proses asetilasi. Selanjutnya, asetat anhidrat dan H₂SO₄ sebagai katalis ditambahkan. Selama proses asetilasi terjadi, hanya perlu pengadukan dan tidak dibutuhkan pemanasan, karena reaksi eksotermis. Suhu rendah mencegah kerusakan rantai selulosa asetat yang sudah terbentuk dan mencegah pembentukan gel. Reaksi katalis asam sulfat dengan asam asetat anhidrat membentuk asetil sulfat, kemudian bereaksi dengan selulosa untuk menghasilkan selulosa asetat. Dengan demikian, gugus hidroksil selulosa akan digantikan oleh gugus asetil. Reaksi dapat dilihat pada persamaan berikut (Tristantini & Sandra, 2018).



Langkah selanjutnya adalah hidrolisis, dimulai ketika air ditambahkan. Proses ini membuat warna larutan berubah dari coklat terang menjadi putih keruh. Warna putih menunjukkan selulosa asetat yang dihasilkan berbentuk padatan (bubuk putih kecokelatan). Asetilasi selama 45 menit, selulosa asetat sangat mudah terbentuk menjadi bubuk. Sedangkan setelah 45 menit, selulosa asetat lebih sulit membentuk bubuk. Ini terjadi karena semakin lama waktu asetilasi, asetil dalam struktur selulosa asetat meningkat. Oleh karena itu, struktur selulosa asetat memiliki sifat dan fungsi yang berbeda. Selain itu, degradasi struktural terjadi pada asam glukosa (Tristantini & Sandra, 2018).

Proses asetilasi selain menggunakan asam asetat, juga dapat menggunakan asam lemak klorida. Asam lemak klorida memiliki rantai karbon yang lebih panjang. Rantai karbon ini memberikan pengaruh pada sifat termo-mekanik selulosa ester. Herawan et al. (2018) melaporkan penggunaan asam lemak klorida dengan rantai karbon yang panjang akan menurunkan rasio molar reagen dan meningkatkan sifat mekanik bioplastik. Rantai selulosa ester yang panjang memiliki stabilitas termal yang lebih baik. Herawan et al. (2018) melakukan preparasi asam lemak klorida terlebih

dahulu. Minyak sawit yang mengandung asam palmitat atau asam laurat yang tinggi dicampur dalam larutan tionil dengan rasio berat 1:25. Kemudian sekitar 10% dimetilformamida ditambahkan ke dalam reaktor yang sama dan dipanaskan selama 2 jam pada suhu 65°C. Selanjutnya, sintesis selulosa ester dilakukan dengan mencampurkan selulosa TKKS dan larutan 0,7% *N-dimethylacetamide/lithium chloride*. Campuran diaduk dan dipanaskan selama 3 jam pada suhu 110°C. Kemudian suhu diturunkan hingga 80°C sebelum ditambahkan asam lemak klorida (*lauryl chloride* atau *palmitoyl chloride*). Rasio mol selulosa dan asam lemak klorida yang digunakan sebesar 1:7. Proses esterifikasi berlangsung selama 5 jam dengan refluks dan pengadukan. Produk selulosa ester yang dihasilkan diekstraksi dengan etanol selama 6 jam, selanjutnya dikeringkan. Sebanyak ± 0,7 g selulosa ester dilarutkan dalam 15 ml kloroform, kemudian dicetak diatas *glass plate*. Kloroform diuapkan dan diperoleh produk lembaran bioplastik. Modifikasi selulosa menjadi selulosa ester berantai panjang akan sangat memudahkan pengaplikasiannya sebagai produk kemasan atau produk habis pakai lainnya karena titik lelehnya yang mendekati titik leleh plastik komersial yaitu berkisar antara 100-180°C. Bioplastik selulosa ester baik digunakan sebagai bahan kemasan tahan air, minyak dan juga alkohol.

4. PEMBUATAN BIOPLASTIK

Proses pembuatan bioplastik membutuhkan bahan aditif seperti *plasticizer* dan *filler*, kemudian dilanjutkan dengan proses fisika meliputi *laminating*, cetakan injeksi atau ekstrusi sehingga terbentuk lembaran (Dewanti, 2018; Jabeen et al., 2015).

4.1 *Plasticizer*

Salah satu kelemahan dari plastik selulosa asetat adalah suhu proses pelelehan melebihi suhu dekomposisinya. Sehingga diperlukan penambahan *plasticizer*. *Plasticizer* adalah molekul organik yang ditambahkan ke polimer untuk mengurangi kerapuhan dan kristalinitas, meningkatkan daya

tahan, kekerasan, dan menurunkan suhu leleh. Pada produksi bioplastik, digunakan beberapa jenis *plasticizer* yang mencakup poliol seperti glikol, gliserol, sorbitol, fruktosa, sukrosa dan mannos, asam lemak seperti palmitat atau miristat (Shah et al., 2021). Plastik selulosa asetat komersial menggunakan *plasticizer* ftalat. Ftalat belakangan di bawah pengawasan lingkungan karena isu kesehatan sehingga ada kekhawatiran tentang penggunaan jangka panjang (Park et al., 2004). Salah satu *eco-friendly plasticizer* yang dapat menggantikan ftalat adalah sitrat. Park et al. (2004) menggunakan trietil sitrat sebagai *plasticizer*. Penambahan trietil sitrat sebesar 20% menunjukkan sifat fisik dan mekanik terbaik dari nanokomposit yang dihasilkan. Sifat mekanik dari bioplastik dapat dipengaruhi oleh bahan aditif seperti pemlastis (*plasticizer*), penstabil, pewarna dan antistatik. Bahmid et al. (2014) dan Syamsu et al. (2016) melakukan pembuatan bioplastik dari selulosa asetat (mikrofiber dan nanofiber) dengan penambahan pemlastis dietilen glikol (DEG). Pembuatan bioplastik dilakukan dengan metode *solution casting*, selulosa asetat (mikrofiber dan nanofiber) dilarutkan dalam aseton 1:15 pada suhu ruang dan diaduk selama 1 jam hingga homogen. Kemudian ditambahkan DEG 10% dan diaduk selama 1 jam hingga homogen. Larutan dituang pada plat kaca 15×17,5 cm, selanjutnya dikeringkan dalam oven suhu 100°C. Bioplastik nanofiber lebih baik dibanding dengan mikrofiber. Selain itu penambahan pemlastis DEG dapat meningkatkan kuat tarik, elongasi, modulus elastis, dan densitas bioplastik serta menurunkan daya serap air. Peningkatan densitas menyebabkan derajat kristalinitas bioplastik menurun.

Penggunaan pemlastis dapat memudahkan proses pencetakan dan meningkatkan fleksibilitas produk. Salah satu *plasticizer* yang sering digunakan untuk produksi plastik *biodegradable* adalah gliserol. Penggunaannya relatif efektif dalam menurunkan ikatan hidrogen internal, dengan demikian meningkatkan jarak antarmolekul (Mandasari et al., 2017). Kelebihan gliserol adalah sifatnya yang non-toksik, harga yang lebih murah, dan titik didih yang tinggi (292°C) (Shah et al., 2021). Hamzah et al. (2021) melakukan pembuatan bioplastik dengan 5 g selulosa dan 0,5 g CMC dilarutkan dalam air distilat hingga volume mencapai 100 ml, kemudian selama 30 menit larutan dipanaskan pada suhu 70°C sambil diaduk. Gliserol 1% (v) ditambahkan tetes demi tetes, larutan kemudian diangkat dan gelembung-gelembung yang terbentuk dibuang. Larutan dituang ke atas cetakan gelas 10×15 cm dan dikeringkan selama 48 jam pada suhu ruang. Penambahan gliserol meningkatkan elongasi, kekuatan tarik, dan *water resistance* dari bioplastik. Isroi et al. (2017) juga menggunakan gliserol sebagai *plasticizer* untuk sintesis bioplastik. Rohmawati et al. (2018) menggunakan *plasticizer* gliserol dan kitosan. Selulosa asetat kering sebanyak 0,804 g ditambahkan 15 ml larutan cuka (0,665 M).

0,4 g kitosan dan 1 ml gliserol ditambahkan dan diaduk selama 15 menit, kemudian dicetak dengan metode *casting*. Pengeringan dilakukan menggunakan oven pada suhu 60°C dengan durasi 1 jam. Bioplastik yang dihasilkan memiliki kekuatan tarik yang tinggi. Rahmatullah et al. (2022) menggunakan sorbitol sebagai *plasticizer*. Pati singkong sebanyak 1,5 g dilarutkan dalam 9 ml air distilat dan dipanaskan 15 menit pada 70°C sambil diaduk terus menerus hingga terbentuk gelatin. Kemudian ditambahkan selulosa asetat 1 g dan *plasticizer* sorbitol 20%. Selama 15 menit dipanaskan pada suhu 50°C larutan diaduk hingga kental dan jernih. Larutan bioplastik dicetak di atas cawan petri dengan aluminium foil dan dikeringkan pada suhu ruang. Hasil bioplastik menunjukkan penambahan sorbitol dapat meningkatkan *water resistance*, persen elongasi, *modulus young* dan kuat tarik.

4.2 Filler

Selain penambahan *plasticizer* untuk peningkatan kekuatan mekanis, *filler* seperti bahan inorganik biasanya dapat ditambahkan ke dalam matriks polimer. Salah satu *filler* yang dapat digunakan adalah *zinc oksida* (ZnO). Kelebihan dari material ZnO yaitu bersifat antimikroba (Mandasari et al., 2017). Mandasari et al. (2017) melakukan penambahan *filler* ZnO pada pembuatan bioplastik, hanya saja penggunaannya pada bioplastik dari pati dan selulosa TKKS. Sehingga *filler* ZnO berpotensi untuk pengembangan bioplastik selulosa asetat dari TKKS. Wibowo et al. (2006) menggunakan *nanofiller clay* 5% (b/b) untuk pembuatan bioplastik selulosa asetat. Hasil menunjukkan peningkatan kekuatan tarik, tetapi *compatibilizer* yang tepat diperlukan untuk meningkatkan *miscibility* (ketercampuran) antara *clay* dan matriks selulosa asetat sehingga dapat meningkatkan adhesi dan juga meningkatkan sifat termal dan mekanik bioplastik. Koedel et al. (2020) melakukan penambahan aditif tahan api untuk meningkatkan sifat pembakaran dari selulosa asetat. Selulosa asetat memiliki sifat yang mudah terbakar sehingga perlu diturunkan untuk memperluas cakupan aplikasinya, salah satunya dengan penambahan aditif tersebut. Koedel et al. (2020) menggunakan melamin dan aditif organik berbasis DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide) yang hasilnya dapat menurunkan laju pelepasan panas, produksi asap dan mengurangi pembentukan CO toksik.

5. KESIMPULAN

Selulosa TKKS sangat berpotensi untuk menjadi bahan baku pembuatan bioplastik dan telah dibuktikan keberhasilannya dengan penelitian-penelitian. Pemanfaatan TKKS dapat menjadi solusi untuk memberikan nilai tambah pada limbah biomassa. Selain itu bioplastik yang dihasilkan juga bersifat ramah lingkungan. Pembuatan bioplastik dari selulosa TKKS diawali dengan proses preparasi selulosa yang terdiri dari tahap delignifikasi dan

bleaching, kemudian dilanjutkan dengan proses asetilasi selulosa astetat dan tahap akhir yaitu pembuatan bioplastik. Jika dibandingkan dengan plastik konvensional, salah satu kelemahan dari selulosa asetat TKKS yaitu memiliki sifat mekanik yang kurang baik. Penambahan aditif pada proses pembuatan bioplastik seperti *plasticizer* dan *filler* diperlukan untuk meningkatkan sifat mekanik seperti kekuatan tarik, elongasi, modulus elastis, *water resistance*, densitas dan kristalinitas. Pada hasil dari penelitian-penelitian yang telah disampaikan dalam review ini telah terbukti bahwa penambahan *plasticizer* dan *filler* dapat meningkatkan sifat fisik dan mekanik dari bioplastik selulosa asetat TKKS.

6. DAFTAR PUSTAKA

- Aini, A. P., Lee, H. W., Sitompul, J. P., & Rasrendra, C. B. (2018). Production of lactic acid from empty fruit bunch of palm oil using catalyst of barium hydroxide. Paper presented at the MATEC Web of Conferences.
- Aini, D. N., Hanifa, H., Mulfa, D. S., & Linda, T. M. (2021). Pengaruh Bioaktivator Selulolitik untuk Mempercepat Pengomposan Tandan Kosong Kelapa Sawit (*Elaeis guineensis* Jacq.). *Biota: Jurnal Ilmiah Ilmu-Ilmu Hayati*, 1-7.
- Apriani, R., Rohman, T., & Mustikasari, K. (2017). Sintesis dan Karakterisasi Membran Selulosa Asetat dari Tandan Kosong Kelapa Sawit (Synthesis and Characterization of Cellulose Acetate Membranes from Oil Palm Empty Fruit Bunches). *Jurnal Riset Industri Hasil Hutan*, 9(2), 91-98.
- Arnata, I. W., Suprihatin, S., Fahma, F., Richana, N., & Candra Sunarti, T. (2019). Cellulose production from sago frond with alkaline delignification and bleaching on various types of bleach agents. *Orient. J. Chem*, 35(1), 08-19.
- Atiweh, G., Mikhael, A., Parrish, C. C., Banoub, J., & Le, T. A. T. (2021). Environmental impact of bioplastic use: A review. *Heliyon*, 7(9), e07918.
- Bahmid, N. A., Syamsu, K., & Maddu, A. (2013). Production of cellulose acetate from oil palm empty fruit bunches cellulose. *Chemical and Process Engineering Research*, 17(21), 12-20.
- Bahmid, N. A., Syamsu, K., & TIP, A. M. (2014). Pengaruh ukuran serat selulosa asetat dan penambahan dietilen glikol (DEG) terhadap sifat fisik dan mekanik bioplastik. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian*, 24(3).
- Bello, A., Isa, M. T., Aderemi, B. O., & Mukhtar, B. (2016). Acetylation of cotton stalk for cellulose acetate production. *American Academic Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences*, 15(1), 137-150.
- Bishop, G., Styles, D., & Lens, P. N. (2021). Environmental performance comparison of bioplastics and petrochemical plastics: A review of life cycle assessment (LCA) methodological decisions. *Resources, Conservation and Recycling*, 168, 105451.
- Boonniteewanich, J., Pitivut, S., Tongjoy, S., Lapnonkawow, S., & Suttiruengwong, S. (2014). Evaluation of carbon footprint of bioplastic straw compared to petroleum based straw products. *Energy Procedia*, 56, 518-524.
- Chen, H. (2014). Chemical composition and structure of natural lignocellulose. *Biotechnology of lignocellulose* (pp. 25-71): Springer.
- Chen, H., Yang, F., Du, J., Xie, H., Zhang, L., Guo, Y., ... & Liu, Y. (2018). Efficient transesterification reaction of cellulose with vinyl esters in DBU/DMSO/CO₂ solvent system at low temperature. *Cellulose*, 25(12), 6935-6945.
- Chinn, H., Cox, W., & Yokose, K. (2004). *Chemical Economics Handbook (CEH) Marketing Research Report*. Vinyl Acetate, SRI Consulting.
- Coppola, G., Gaudio, M. T., Lopresto, C. G., Calabro, V., Curcio, S., & Chakraborty, S. (2021). Bioplastic from renewable biomass: a facile solution for a greener environment. *Earth Systems and Environment*, 5(2), 231-251.
- Crépy, L., Chaveriat, L., Banoub, J., Martin, P., & Joly, N. (2009). Synthesis of cellulose fatty esters as plastics—influence of the degree of substitution and the fatty chain length on mechanical properties. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 2(2), 165-170.
- Darmawan, M. T., Elma, M., & Ihsan, M. (2018). Sintesis dan Karakterisasi Selulosa Asetat dari Alfa Selulosa Tandan Kosong Kelapa Sawit. *Jukung (Jurnal Teknik Lingkungan)*, 4(1).
- Daud, W. R. W., & Djuned, F. M. (2015). Cellulose acetate from oil palm empty fruit bunch via a one step heterogeneous acetylation. *Carbohydrate Polymers*, 132, 252-260.
- Dewanti, D. P. (2018). Potensi Selulosa dari Limbah Tandan Kosong Kelapa Sawit untuk Bahan Baku Bioplastik Ramah Lingkungan Cellulose Potential of Empty Fruit Bunches Waste as The Raw Material of Bioplastics Environmentally Friendly. *Jurnal Teknologi Lingkungan*, 19(1).
- Di Bartolo, A., Infurna, G., & Dintcheva, N. T. (2021). A review of bioplastics and their adoption in the circular economy. *Polymers*, 13(8), 1229.
- Etikaningrum, J. H., Iriani, E. S., Syarieff, R., & Permana, A. W. (2016). Pengaruh Penambahan Berbagai Modifikasi Serat Tandan Kosong Sawit Pada Sifat Fungsional Biodegradable Foam. *Jurnal Penelitian Pascapanen Pertanian*, 3(3), 146-155.
- Fatmayati, F., & Deli, N. A. (2017). Delignifikasi Batang Sawit Nonproduktif secara Organosolv dengan Asam Formiat. *Industria: Jurnal Teknologi dan Manajemen Agroindustri*, 6(3), 113-118.
- Gaol, M. R. L. L., Sitorus, R., Yanthi, S., Surya, I., & Manurung, R. (2013). Pembuatan selulosa asetat dari α -selulosa tandan kosong kelapa sawit. *Jurnal Teknik Kimia USU*, 2(3), 33-39.
- Gericke, M., Fardim, P., & Heinze, T. (2012). Ionic liquids—promising but challenging solvents for

- homogeneous derivatization of cellulose. *Molecules*, 17(6), 7458-7502.
- Grunert, M., & Winter, W. T. (2002). Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1), 27-30.
- Hairani, N., Harahap, H., & Herawan, T. (2015). The Effect of Glycerol and Oil Palm Empty Fruit Bunches Microcrystalline Cellulose Loading on Tensile Properties and Water Absorption of Cassava Starch Composite. In *Advanced Materials Research* (Vol. 1123, pp. 151-154). Trans Tech Publications Ltd.
- Hamzah, F. H., Sitompul, F. F., Ayu, D. F., & Pramana, A. (2021). Effect of the Glycerol Addition on the Physical Characteristics of Biodegradable Plastic Made from Oil Palm Empty Fruit Bunch. *Industria: Jurnal Teknologi dan Manajemen Agroindustri*, 10(3).
- Handayani, A. S., Chrisvynlia, Doohan, T., Christwardana, M., & Enjarlis. (2019). Cellulose triacetate synthesis from empty fruit bunches of oil palm's cellulose. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2175, No. 1, p. 020075). AIP Publishing LLC.
- Hargono, H., Nurcahyaningasih, I., & Candra, P. D. (2021). Pengaruh Senyawa Delignifikasi dan Hidrolisis Asam dengan Penambahan FeSO₄ pada Produksi Glukosa dari Spirodela Polyrhiza. *Jurnal Inovasi Teknik Kimia*, 6(2), 55-59.
- Hassan, A., Salema, A. A., Ani, F. N., & Bakar, A. A. (2010). A review on oil palm empty fruit bunch fiber-reinforced polymer composite materials. *Polymer Composites*, 31(12), 2079-2101.
- Hassan, N., & Idris, A. (2016). Simultaneous saccharification and fermentation of lactic acid from empty fruit bunch at high solids loading. *BioResources*, 11(2), 3799-3812.
- Herawan, T., & Rivani, M. (2015). Synthesis of biodegradable plastic films from oil palm empty fruit bunch cellulose. In *Advanced Materials Research* (Vol. 1123, pp. 173-176). Trans Tech Publications Ltd.
- Herawan, T., Rivani, M., Halimatudahlia, H., & Irawan, S. (2018). Oil palm based cellulose esters as raw material for environmentally friendly bioplastic. *Majalah Kulit, Karet, dan Plastik*, 34(1), 33-40.
- Hidayani, T. R., Pelita, E., & Gusfiesi, G. (2017). Analisis sifat fisika pemanfaatan pati tandan kosong sawit dan limbah plastik LDPE sebagai bahan pembuatan plastik biodegradabel. *Majalah Kulit, Karet, dan Plastik*, 33(1), 29-34.
- Ibrahim, N. I., Shahar, F. S., Sultan, M. T. H., Shah, A. U. M., Safri, S. N. A., & Mat Yazik, M. H. (2021). Overview of bioplastic introduction and its applications in product packaging. *Coatings*, 11(11), 1423.
- Indrayani, Y., Suryanegara, L., Sagiman, S., Roslinda, E., & Marwanto, M. (2019). Biodegradable of biocomposites made from Polylactid Acid (PLA) and cellulose fibers from oil palm empty fruit bunch. *Nusantara Bioscience*, 11(1), 8-11.
- Isroi. (2015). Biological Pretreatment of Oil Palm Empty Fruit Bunches. Paper presented at the 2nd International Symposium on Integrated Biorefinary (ISIBio), Bogor.
- Isroi, Cifriadi, A., Panji, T., Wibowo, N. A., & Syamsu, K. (2017). Bioplastic production from cellulose of oil palm empty fruit bunch. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 65, No. 1, p. 012011). IOP Publishing.
- Jabeen, N., Majid, I., & Nayik, G. A. (2015). Bioplastics and food packaging: A review. *Cogent Food & Agriculture*, 1(1), 1117749.
- Koedel, J., Callsen, C., Weise, M., Puchler, F., Weidinger, A., Altstaedt, V., ... & Biersack, B. (2020). Investigation of melamine and DOPO-derived flame retardants for the bioplastic cellulose acetate. *Polymer Testing*, 90, 106702.
- Kurniaty, I., Hasyim, U. H., & Yustiana, D. (2017). Proses delignifikasi menggunakan naoh dan amonia (nh₃) pada tempurung kelapa. *Jurnal Integrasi Proses*, 6(4), 197-201.
- Lee, Y. D., Pang, M. M., Koay, S. C., Ong, T. K., & Tshai, K. Y. (2020). Effect of empty fruit bunch fibre loading on properties of plasticised polylactic acid biocomposites. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2233, No. 1, p. 040002). AIP Publishing LLC.
- Ligero, P., Villaverde, J. J., de Vega, A., & Bao, M. (2008). Delignification of Eucalyptus globulus saplings in two organosolv systems (formic and acetic acid): Preliminary analysis of dissolved lignins. *Industrial Crops and Products*, 27(1), 110-117.
- Mandasari, A., Safitri, M. F., Perangin-angin, E. R., Sunarwati, D., Safitri, W. D., & Nasution, H. I. (2017). Karakterisasi Uji Kekuatan Tarik (Tensile Strength) Film Plastik Biodegradable dari Tandan Kosong Kelapa Sawit dengan Penguat Zink Oksida dan Gliserol. *EINSTEIN (e-Journal)*, 5(2).
- Maryana, R., Jatmiko, T. H., Prasetyo, D. J., Rizal, W. A., Suwanto, A., Praharasti, A. S., ... & Rizaluddin, A. T. (2019). Evaluation of high purity cellulose production from pretreated various agricultural biomass wastes. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 251, No. 1, p. 012001). IOP Publishing.
- Mauliana, M., Kurniasih, E., & Syafruddin, S. (2019). Synthesis of Acetate Cellulosa from The Palm Oil Empty Floor through The Reaction of Activation. *Jurnal Sains dan Teknologi Reaksi*, 17(1).
- Nasruddin, N. (2012). Delignifikasi tandan kosong kelapa sawit dilanjutkan dengan hidrolisis bertahap untuk menghasilkan glukosa. *Jurnal Dinamika Penelitian Industri*, 23(1), 77888.
- Nilawati, N., Rahmi, R., & Desiyana, L. S. (2019, May). Effect of H₂SO₄ concentration on cellulose isolation from palm empty fruit bunches. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 523, No. 1, p. 012030). IOP Publishing.

- Nurhadini, N., & Arcana, I. M. (2018). Synthesis of Cellulose Acetate From Oil Palm Empty Fruit Bunch and Its Properties As Polymer Electrolyte Membranes on Lithium Ion Battery. *Jurnal Kimia Mulawarman*, 15(2), 111-117.
- Okolie, J. A., Nanda, S., Dalai, A. K., & Kozinski, J. A. (2021). Chemistry and specialty industrial applications of lignocellulosic biomass. *Waste and Biomass Valorization*, 12(5), 2145-2169.
- Park, H. M., Misra, M., Drzal, L. T., & Mohanty, A. K. (2004). "Green" nanocomposites from cellulose acetate bioplastic and clay: effect of eco-friendly triethyl citrate plasticizer. *Biomacromolecules*, 5(6), 2281-2288.
- Pei, L., Schmidt, M., & Wei, W. (2011). Conversion of biomass into bioplastics and their potential environmental impacts. *Biotechnology of biopolymers*, 3, 58-74.
- Puls, J., Wilson, S. A., & Hölter, D. (2011). Degradation of cellulose acetate-based materials: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(1), 152-165.
- Rahayu, D. U. C., Hutaaruk, J. E., Krisnandi, Y. K., & Saepudin, E. (2020). Oil palm empty fruit bunch (OPEFB) (*Elaeis guineensis* Jacq.) cellulose conversion into levulinic acid using hierarchical Mn/ZSM-5 heterogeneous catalyst. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 763(1), 012034.
- Rahman, A. R., Syamsu, K. S., & Isroi, I. I. (2019). Biodegradability of bioplastic in natural environment. *Jurnal Pengelolaan Sumberdaya Alam dan Lingkungan (Journal of Natural Resources and Environmental Management)*, 9(2), 258-263.
- Rahman, M. H., & Bhoi, P. R. (2021). An overview of non-biodegradable bioplastics. *Journal of cleaner production*, 294, 126218.
- Rayung, M., Ibrahim, N. A., Zainuddin, N., Saad, W. Z., Razak, N. I. A., & Chieng, B. W. (2014). The effect of fiber bleaching treatment on the properties of poly (lactic acid)/oil palm empty fruit bunch fiber composites. *International journal of molecular sciences*, 15(8), 14728-14742.
- Reshmy, R., Thomas, D., Philip, E., Paul, S. A., Madhavan, A., Sindhu, R., ... & Binod, P. (2021). Bioplastic production from renewable lignocellulosic feedstocks: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 20(1), 167-187.
- Rohmawati, B., Sya'idah, F. A. N., Alighiri, D., & Eden, W. T. (2018). Synthesis of bioplastic-based renewable cellulose acetate from teak wood (*tectona grandis*) biowaste using glycerol-chitosan plasticizer. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(4), 1810.
- Saffian, H. A., Abdan, K., Hassan, M. A., Ibrahim, N. A., & Jawaid, M. (2016). Characterisation and biodegradation of poly (lactic acid) blended with oil palm biomass and fertiliser for bioplastic fertiliser composites. *BioResources*, 11(1), 2055-2070.
- Salehudin, M. H., Salleh, E., Mamat, S. N. H., & Muhamad, I. I. (2014). Starch based active packaging film reinforced with empty fruit bunch (EFB) cellulose nanofiber. *Procedia Chemistry*, 9, 23-33.
- Samah, S. D. (2017). Karakterisasi Plastik Biodegradabel Dari Ldpe-G-Ma Dan Pati Tandan Kosong Sawit. *Eksakta: Berkala Ilmiah Bidang MIPA (E-ISSN: 2549-7464)*, 18(02), 30-38.
- Saputri, L. H., & Sukmawan, R. (2020). Pengaruh proses blending dan ultrasonikasi terhadap struktur morfologi ekstrak serat limbah batang kelapa sawit untuk bahan baku bioplastik (selulosa asetat). *Rekayasa*, 13(1), 15-21.
- Sealey, J. E., Samaranayake, G., Todd, J. G., & Glasser, W. G. (1996). Novel cellulose derivatives. IV. Preparation and thermal analysis of waxy esters of cellulose. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34(9), 1613-1620.
- Septevani, A. A., Burhani, D., & Sudiyarmanto. (2018). Pengaruh Proses Pemutihan Multi Tahap Serat Selulosa dari Limbah Tandan Kosong Kelapa Sawit. *Jurnal Kimia dan Kemasan*, 40(2), 71-78.
- Setyaningsih, D., Muna, N., Suryawan, N. B., & Nurfauzi, A. A. (2018). Cellulose nanofiber isolation from palm oil Empty Fruit Bunches (EFB) through strong acid hydrolysis. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 141, No. 1, p. 012027)*. IOP Publishing.
- Shah, M., Rajhans, S., Pandya, H. A., & Mankad, A. U. (2021). Bioplastic for future: A review then and now. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 9(2), 056-067.
- Siró, I., & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17(3), 459-494.
- Soleman, A. A. (2019). Kantong plastik berbayar membutuhkan regulasi nasional. *Berita Kedokteran Masyarakat (BKM)(Vol 35, No 4 (2019): Proceedings the 5th UGM Public Health Symposium)*, OP10-13.
- Souhoka, F. A., & Latupeirissa, J. (2018). Sintesis dan Karakterisasi Selulosa Asetat (CA). *Indonesian Journal of Chemical Research*, 5(2), 58-62.
- Söyler, Z., Onwukamike, K. N., Grelier, S., Grau, E., Cramail, H., & Meier, M. A. (2018). Sustainable succinylation of cellulose in a CO₂-based switchable solvent and subsequent Passerini 3-CR and Ugi 4-CR modification. *Green chemistry*, 20(1), 214-224.
- Suriani, M. J., Radzi, F. S. M., Ilyas, R. A., Petrú, M., Sapuan, S. M., & Ruzaidi, C. M. (2021). Flammability, tensile, and morphological properties of oil palm empty fruit bunches fiber/pet yarn-reinforced epoxy fire retardant hybrid polymer composites. *Polymers*, 13(8), 1282.
- Syamsu, K., Maddu, A., & Bahmid, N. A. (2016). Synthesis of nanofiber from oil palm empty fruit bunches cellulose acetate for bioplastics production. *Synthesis*, 8(5).

- Tristantini, D., & Sandra, C. (2018). Synthesis of cellulose acetate from palm oil bunches and dried jackfruit leaves. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 67, p. 04035). EDP Sciences.
- Vaca-Garcia, C., Gozzelino, G., Glasser, W. G., & Borredon, M. E. (2003). Dynamic mechanical thermal analysis transitions of partially and fully substituted cellulose fatty esters. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(3), 281-288.
- Vaca-Garcia, C., Thiebaud, S., Borredon, M. E., & Gozzelino, G. (1998). Cellulose esterification with fatty acids and acetic anhydride in lithium chloride/N, N-dimethylacetamide medium. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(2), 315-319.
- Wahyusi, K. N., Moenandar, S., & Utami, L. I. (2017). Kajian Proses Asetilasi Terhadap Kadar Asetil Selulosa Asetat dari Ampas Tebu. *Jurnal Teknik Kimia*, 12(1), 36-40.
- Wibowo, A. C., Misra, M., Park, H. M., Drzal, L. T., Schalek, R., & Mohanty, A. K. (2006). Biodegradable nanocomposites from cellulose acetate: Mechanical, morphological, and thermal properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(9), 1428-1433.
- Wolfs, J., & Meier, M. A. (2021). A more sustainable synthesis approach for cellulose acetate using the DBU/CO₂ switchable solvent system. *Green Chemistry*, 23(12), 4410-4420.
- Yang, J., Ching, Y. C., & Chuah, C. H. (2019). Applications of lignocellulosic fibers and lignin in bioplastics: A review. *Polymers*, 11(5), 751.
- Yang, Y., Song, L., Peng, C., Liu, E., & Xie, H. (2015). Activating cellulose via its reversible reaction with CO₂ in the presence of 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene for the efficient synthesis of cellulose acetate. *Green Chemistry*, 17(5), 2758-2763.