



**SKRIPSI - TK141581**

**PENGARUH PERBEDAAN SUHU DAN WAKTU REAKSI  
PADA DEGRADASI SELULOSA DENGAN METODE  
HIDROTHERMAL PADA TEKANAN 70 bar UNTUK  
MENDAPATKAN GULA PEREDUKSI**

**I Gede Widyatman**

**NRP. 2309 100 006**

**Dosen Pembimbing**

**Dr. Ir. Sumarno, M.Eng**

**NIP. 1964 06 08 1991 02 1001**

**Prida Novarita T, ST,MT**

**NIP. 1983 11 14 2015 04 2002**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA**

**FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI**

**INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER**

**SURABAYA**

**2017**



**FINAL PROJECT - TK141581**

**INFLUENCE OF TEMPERATURE DIFFERENCES AND TIME REACTIONS ON CELLULOSE DEGRADATION WITH HYDROTHERMAL METHODS ON PRESSURE 70 bar TO GET THE REDUCING SUGAR**

**I Gede Widyatman**

**NRP. 2309 100 006**

**Advisor**

**Dr. Ir. Sumarno, M.Eng**

**NIP. 1964 06 08 1991 02 1001**

**Prida Novarita T, ST,MT**

**NIP. 1983 11 14 2015 04 2002**

**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA**

**2017**

## LEMBAR PENGESAHAN

Pengaruh Perbedaan Suhu dan Waktu Reaksi pada Degradasi Selulosa dengan Metode Hidrothermal Pada Tekanan 70 bar untuk Mendapatkan Gula Pereduksi

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Departemen Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

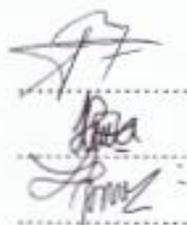
Oleh :

I Gede Widyatman

2309 100 006

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Dr.Ir.Sumarno, M.Eng  
(Pembimbing I)
2. Prida Novarita T., S.T., M.T.  
(Pembimbing II)
3. Dr.Eva Oktavia Ningrum, S.T., M.S  
(Penguji I)
4. Firman Kurniawansyah, S.T., M.Eng, Ph.D  
(Penguji II)
5. Juwari, ST,M.Eng,Ph.D  
( Penguji III)



# **PENGARUH PERBEDAAN SUHU DAN WAKTU REAKSI PADA DEGRADASI SELULOSA DENGAN METODE HIDROTHERMAL PADA TEKANAN 70 bar UNTUK MENDAPATKAN GULA**

## **PEREDUKSI**

Nama / NRP : I Gede Widyatman (2309100006)  
Jurusan : Teknik Kimia FTI – ITS  
Pembimbing : Dr.Ir.Sumarno, M.Eng  
: Prida Novarita T., ST., MT.

## **ABSTRAK**

Pasokan sumber bahan baku biomassa dapat berasal dari tanaman maupun limbah pertanian, perkebunan, peternakan, dan kehutanan. Akan tetapi, pemanfaatannya selama ini masih sangat terbatas. Oleh karena itu, proses pengolahan biomassa menjadi sesuatu yang bernilai guna tinggi. Pada umumnya, kandungan terbesar dalam biomassa adalah selulosa. Selulosa adalah komponen utama dari tanaman, dimana mempunyai struktur kristalin yang kuat sehingga selulosa sulit larut dalam air. Pemecahan selulosa tanpa modifikasi kimia sulit dicapai karena selulosa memiliki struktur yang kuat akibat adanya ikatan hidrogen pada rantai glukosanya. Selulosa dapat dihidrolisis menjadi beberapa produk seperti oligosakarida, glukosa, gliseraldehida, dan lain sebagainya. Beberapa teknologi untuk konversi selulosa seperti degradasi dengan cairan ionik. Pada penelitian ini, dekomposisi selulosa (Flocel PH 102) menggunakan proses hidrothermal dan dengan didahului perlakuan awal pengadukan dan pemanasan. Untuk analisa selanjutnya menggunakan Liquid Chromatography – Mass Spectrometry (LC-MS), X-Ray Diffraction (XRD), dan Scanning Electron Microscopy (SEM). Dari analisa XRD menunjukkan

bahwa terjadi penurunan nilai persentase kristalinitas dari selulosa setelah proses hidrothermal. Analisa SEM menunjukkan perubahan struktur dan morfologi dari selulosa setelah dilakukan proses hidrothermal. Untuk analisa selanjutnya menggunakan LC-MS, menunjukkan bahwa selulosa telah mengalami degradasi menjadi gula pereduksi dengan diidentifikasinya 5-HMF, glukosa, fruktosa, dan eritrosa. Nilai gula pereduksi semakin tinggi seiring dengan kenaikan waktu proses hidrothermal dengan suhu 125°C. Sedangkan akan mengalami penurunan seiring dengan kenaikan waktu proses hidrothermal pada suhu 200°C

**Kata kunci :** Biomassa, Selulosa, Degradasi, Hidrothermal, Gula pereduksi

# **INFLUENCE OF TEMPERATURE DIFFERENCES AND TIME REACTIONS ON CELLULOSE DEGRADATION WITH HYDROTHERMAL METHODS ON PRESSURE 70 bar TO GET THE REDUCING SUGAR**

Nama / NRP : I Gede Widyatman (2309100006)  
Departement : Chemical Engineering FTI – ITS  
Advisor : Dr.Ir.Sumarno, M.Eng  
: Prida Novarita T., ST., MT.

## **ABSTRACT**

Supply of biomass feedstock sources can be derived from plants and agricultural waste, plantation, animal husbandry, and forestry. However, its use for this is still very limited. Therefore, the processing of biomass into something of value to high. In general, the largest content in biomass is cellulose. Cellulose is the main component of the plant, which has a crystalline structure that is strong that cellulose is difficult to dissolve in water. The breakdown of cellulose without chemical modification is difficult to achieve because the cellulose has a strong structure due to hydrogen bonding in the glucose chains. Cellulose can be hydrolyzed to some products such as oligosaccharides, glucose, glyceraldehyde, and so forth. Some of the technologies for the conversion of cellulose such as degradation with ionic liquids. In this study, the decomposition of cellulose (Flocel PH 102) using hydrothermal processes and the pretreatment sonication. For further analysis using Liquid Chromatography - Mass Spectrometry (LC-MS), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). From XRD analysis obtained that there is a decrease of crytallinity after hydrothermal process. SEM analysis obtained that changes of cellulose structure and morphology after

hydrothermal process. LC-MS analyzed that reducing sugars like 5-HMF, eritrose, glucose, and fructose have been identified as a result of cellulose degradation. The value of 5-HMF,eritrose,glucose,and fructose was increasing as a result of reaction time adding in hydrothermal process with 125°C operation temperature. But with hydrothermal process with 200°C operation temperature,the value of 5-HMF,eritrose,fructose,and glucose was decreased equivalent with reaction time added

**Keywords :** *Biomass,Cellulose,Degradation,Hydrothermal, Reducing Sugar*

## KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur atas kehadiran Tuhan YME atas berkat kasih sayang dan anugerah-Nya yang telah memberi kemudahan dan kekuatan kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul **“Pengaruh perbedaan suhu dan waktu reaksi pada degradasi selulosa dengan metode hidrothermal pada tekanan 70 bar untuk mendapatkan gula pereduksi”** yang merupakan salah satu syarat kelulusan bagi mahasiswa sarjana Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya

Dalam penyusunan skripsi ini, penulis banyak mendapat bantuan baik secara langsung maupun tidak langsung dari beberapa pihak. Oleh karena itu, penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Juwari.,ST .,M.Eng.,Ph.D sebagai Ketua Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS
2. Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng. selaku Ketua Laboratorium Teknologi Material Jurusan Teknik Kimia FTI – ITS.
3. Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng selaku Dosen Pembimbing I atas bimbingan dan arahan yang sudah diberikan.
4. Ibu Prida Novarita T., S.T., M.T. selaku Dosen Pembimbing II atas bimbingan dan arahan yang sudah diberikan.
5. Bapak dan Ibu Dosen pengajar dan seluruh karyawan Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS.

6. Orang tua dan seluruh keluarga yang telah memberikan dukungan, doa, dan perhatian selama ini.
7. Teman-teman Laboratorium Teknologi Material yang telah memberikan bantuan dan yang selalu berbagi informasi.

Semoga segala kebaikan dan keikhlasan yang telah diberikan mendapatkan balasan dari Tuhan YME.

Akhir kata semoga skripsi ini dapat bermanfaat untuk sekarang dan masa yang akan datang. Penulis menyadari bahwa dalam penulisan skripsi ini masih banyak terdapat kekurangan, sehingga saran dan kritik yang membangun dari pembaca sangat diperlukan.

Surabaya, 31 Juli 2017

Penyusun

# DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	i
ABSTRAK .....	i
ABSTRACT .....	iii
KATA PENGANTAR.....	v
DAFTAR ISI .....	vii
DAFTAR GAMBAR.....	ix
DAFTAR GRAFIK .....	x
DAFTAR TABEL .....	xi
BAB I PENDAHULUAN .....	1
1.1 Latar Belakang Masalah .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA .....	5
2.1 Selulosa .....	5
2.1.1 Pengertian Selulosa .....	5
2.1.2 Penambahan Katalis Asam Oksalat Pada Degradasi Selulosa.....	7
2.2 NaCl Sebagai Cairan Ionik.....	8

2.3 Hidrothermal .....	9
2.4 Konstanta Dielektrik .....	11
2.5 Disosiasi Air .....	12
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN .....</b>	<b>14</b>
3.1 Bahan Penelitian .....	13
3.2 Peralatan Penelitian .....	14
3.3 Variabel Penelitian .....	15
3.4 Prosedur Penelitian .....	16
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	
4.1 Analisa LC – MS .....	19
4.2 Analisa SEM .....	22
4.3 Analisa XRD .....	24
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN</b>	
5.1 Kesimpulan .....	27
5.2 Saran .....	27
Daftar Pustaka .....	28
Daftar Notasi .....	xii
Appendiks .....	xiii

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur Selulosa.....	5
Gambar 2.2 Skema Degradasi Selulosa.....	6
Gambar 2.3 Skema Pemutusan Ikatan Hidrogen Cairan Ionik..	8
Gambar 2.4 Diagram Fase Air.....	9
Gambar 2.5 Hubungan Konstanta Dielektrik,Densitas,dan Produk Ionisasi Terhadap Suhu dan Tekanan Tetap 25 MPa .....	11
Gambar 3.1 Peralatan Proses Pengadukan dan Pemanasan.....	14
Gambar 3.2 Peralatan Proses Hidrothermal.....	15
Gambar 4.1 Hasil SEM dengan Perbesaran 1000x pada Sampel Hidrothermal 125°C .....	22
Gambar 4.2 Hasil SEM dengan Perbesaran 1000x pada Sampel Hidrothermal 200°C .....	23

## DAFTAR GRAFIK

Grafik 4.1 Hasil Analisa LC-MS pada Hidrothermal dengan suhu 125°C .....	20
Grafik 4.2 Hasil Analisa LC-MS pada Hidrothermal dengan suhu 200°C .....	21
Grafik 4.3 Hasil Analisa XRD pada Hidrothermal dengan suhu 125°C .....	24
Grafik 4.4 Hasil Analisa XRD pada Hidrothermal dengan suhu 200°C .....	25

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Properti Air Pada Beberapa Kondisi Berbeda .....	10
Tabel 4.1 Hasil Analisa LC-MS pada Hidrothermal dengan suhu 125°C .....	19
Tabel 4.1 Hasil Analisa LC-MS pada Hidrothermal dengan suhu 200°C .....	20

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang Masalah

Indonesia merupakan salah satu negara penghasil biomassa terbesar di dunia. Namun selama ini, pemanfaatannya masih dirasa belum maksimal. Selama ini, pemanfaatan biomassa hanya terbatas pada pembuatan pakan ternak, padahal biomassa jika dimanfaatkan dengan teknologi yang lebih baik dapat dimanfaatkan menjadi produk yang bernilai lebih tinggi. Oleh karena itu, proses pemanfaatan biomassa menjadi berguna nilai tinggi menjadi sangat penting.

Pada umumnya, biomassa mengandung 35-50% selulosa, 25-35% hemiselulosa, dan 10-25% lignin (*Zhou dkk, 2011*). Komponen utama dari biomassa adalah selulosa. Selulosa merupakan komponen yang paling penting dalam penyusunan tanaman dan bahan terbarukan yang melimpah di alam. Sifat ketidaklarutannya dalam pelarut air yang paling umum menjadi masalah dalam pengolahan selulosa untuk pemanfaatan yang efektif (*Zhang dkk, 2010*). Bahkan pemecahan selulosa tanpa modifikasi kimia sulit dicapai karena selulosa memiliki struktur yang kuat akibat adanya ikatan hidrogen pada rantai glukosanya. Gugus hidroksil ganda pada rantai glukosa membentuk ikatan hidrogen dengan molekul oksigen pada rantai glukosa yang sama atau pada rantai glukosa terdekat, membentuk ikatan yang kuat dengan kekuatan tarik yang tinggi (*Yun Yu, 2009*).

Untuk mengatasi permasalahan tersebut, terdapat beberapa metode yang sering digunakan dalam degradasi selulosa yaitu menggunakan cairan ionik, hidrolisis asam, hidrolisis enzimatis/fermentasi, dan proses hidrotermal (*Zhang, 2008*). Metode yang sering digunakan dalam pemecahan selulosa yaitu hidrolisis dengan berbasis enzimatis dan fermentasi. Namun metode ini cenderung membutuhkan waktu yang lama dan tingkat sterilisasi peralatan yang tinggi. Metode lain yang dapat

digunakan untuk degradasi selulosa yaitu hidrotermal menggunakan air pada kondisi sub-/super-kritis, dimana air pada kondisi tersebut dapat melarutkan hampir semua senyawa organik bahkan dengan fase gas. Keuntungan lain dari penggunaan air pada kondisi ini yaitu murah, tidak beracun, tidak mudah terbakar, dan ramah lingkungan (*Shaw dkk, 1991*).

Produk utama dari hidrolisis selulosa yaitu oligomer (selohexaosa, selopentaosa, selotetraosa, selotriosa, dan selobiosa), monomer (glukosa, fruktosa), dan dekomposisi produk glukosa (*1,6-anhydruglucose, glyceraldehydes, erythrose, glycolaldehyde, dihydroxyacetone, pyruvaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (5-HMF), furaldehyde, and acid*) (*Sasaki dkk, 2000*). Hasil akhir dari hidrolisis selulosa dipengaruhi oleh berbagai faktor seperti tekanan, suhu, komposisi reaktan, katalis, dan lain-lain.

Rogalinski, dkk (2008) membuat kinetika hidrolisis dari biopolymer dalam air subkritis. Biopolimer yang digunakan adalah pati jagung dan selulosa murni. Penambahan karbon dioksida dalam air yang disertai peningkatan tekanan dan peningkatan menghasilkan kenaikan kecepatan reaksi yang signifikan. Hasil yang diperoleh yaitu konstanta laju reaksi hidrolisis selulosa dalam system air/CO<sub>2</sub> lebih tinggi daripada air murni pada suhu yang sama yaitu 240-260°C.

Yan Zhao, dkk (2009) menggunakan kombinasi teknologi superkritis/subkritis sebagai pre-treatment dan metode hidrolisis untuk memperoleh etanol dari selulosa. Bahan yang dipakai yaitu *microcrystalline cellulose* dengan perbandingan 60 mg per 2,5 ml air dengan *salt bath* sebagai pemanasnya. Yield oligosakarida terbesar sebanyak 40% dicapai pada kondisi 380°C dan 25MPa dengan waktu reaksi 16 detik. Sedangkan untuk yield heksosa 24% sehingga memberkan produk yield hidrolisis sekitar 63%.

Stein dkk (2010) melakukan penelitian dengan menggunakan NaCl 30% berat sebagai garam inorganic yang dapat dianalogikan sebagai cairan ionic dan asam dikarboksilat 0,1 M (asam oksalat dan asam maleat) sebagai katalis asam organic pada

depolymerisasi selulosa yang menghasilkan oligomer dan glukosa. Penelitian ini dilakukan pada suhu 125°C dan tekanan 30 bar dengan menggunakan gas penekan CO<sub>2</sub> serta membutuhkan waktu reaksi selama 6 jam. Hasil yang didapatkan yaitu apabila menggunakan kombinasi antara NaCl dari asam dikarbositat akan menghasilkan *soluble oligomer* yang lebih tinggi dari pada hanya menggunakan asam, sedangkan untuk produk glukosa sebesar 2,80-3,00 g/L.

Mayangsari (2014) juga melakukan degradasi selulosa menjadi glukosa dan oligosakarida menggunakan metode hidrothermal dan sonikasi dengan cairan ionik. Diketahui bahwa dihasilkan produk glukosa yang lebih tinggi akibat adanya katalis cairan ionik dan asam oksalat. Serta terjadinya perubahan struktur dan kristalinitas dengan adanya proses sonikasi dan hidrothermal dengan nilai penurunan kristalinitas terbesar pada proses kombinasi hidrothermal dan sonikasi pada tekanan operasi 70 dan 200 bar, yaitu sebesar 25,09%.

Oleh karena itu perlu dilakukan upaya untuk mendegradasi selulosa dengan metode yang efektif dan efisien untuk menghasilkan gula pereduksi. Salah satu cara yang perlu dilakukan dengan melakukan degradasi selulosa menggunakan metode hidrothermal dengan gas penekan berupa Nitrogen dengan perlakuan awal pengadukan dan pemanasan

## **1.2 Perumusan Masalah**

Selulosa merupakan komponen biomassa dengan ikatan hidrogen yang kuat dan sulit larut dalam air sehingga menjadi masalah dalam pengolahan selulosa untuk pemanfaatan yang efektif dan efisien. Oleh karena itu, selulosa perlu didegradasi menjadi oligomer dan glukosa agar memiliki nilai guna yang tinggi. Salah satu alternatif yang dapat digunakan yaitu melalui proses hidrothermal menggunakan katalis asam dan cairan ionik dengan perlakuan awal pengadukan dan pemanasan. Katalis asam yang dikombinasikan dengan larutan ionik, diharapkan mampu berinteraksi dengan jaringan kuat ikatan hidrogen inter-/intramolekuler sehingga memudahkan katalis asam dalam

memotong ikatan glikosidik dari selulosa. Sedangkan proses pengadukan dengan pemanasan bertujuan untuk merubah struktur dari granul selulosa sehingga memudahkan terjadinya proses hidrolisa selulosa pada proses hidrothermal

### **1.3 Tujuan Penelitian**

Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari pengaruh suhu dan waktu dengan proses hidrotermal pada tekanan 70 bar dalam hidrolisis selulosa untuk mendapatkan gula pereduksi

### **1.4 Manfaat Penelitian**

Manfaat dari penelitian ini adalah :

1. Penelitian ini diharapkan menjadi peluang untuk memproduksi senyawa berbasis selulosa yang mempunyai nilai ekonomis tinggi sebagai produk lain yang pemanfaatannya lebih luas
2. Penelitian ini diharapkan pada penggunaan cairan ionik dan asam dikarboksilat dapat dijadikan alternatif sebagai pengganti bahan yang berbahaya
3. Penelitian ini juga diharapkan dapat memberikan kontribusi pengembangan metode menggunakan metode hidrotermal dengan perlakuan awal pengadukan dan pemanasan untuk degradasi selulosa agar dapat diterapkan dalam proses produksi berskala besar.

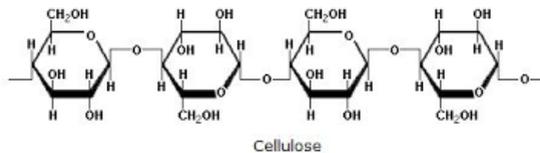
# BAB II

## TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Selulosa

#### 2.1.1 Pengertian Selulosa

Sebuah molekul selulosa memiliki rumus kimia generik  $(C_6H_{12}O_5)_n$ , dimana merupakan senyawa organik polisakarida yang berasal dari unit D-glukosa yang terkondensasi melalui ikatan  $\beta$ -(1-4) glikosidik. Selulosa memiliki struktur yang kuat akibat adanya ikatan hydrogen pada rantai glukosanya. Gugus hidroksil ganda pada rantai glukosa yang sama atau pada rantai glukosa terdekta, membentuk ikatan yang kuat dengan kekuatan tarik yang tinggi (Yun Yu, 2009). Rantai panjang molekul selulosa berkisar dari 100 sampai 14000 unit. Oleh karena itu, selulosa memiliki berat molekul rata-rata sekitar 3000000-5000000. Dan itu adalah komponen penyusun semua dinding sel tanaman (Zhou dkk, 2011).

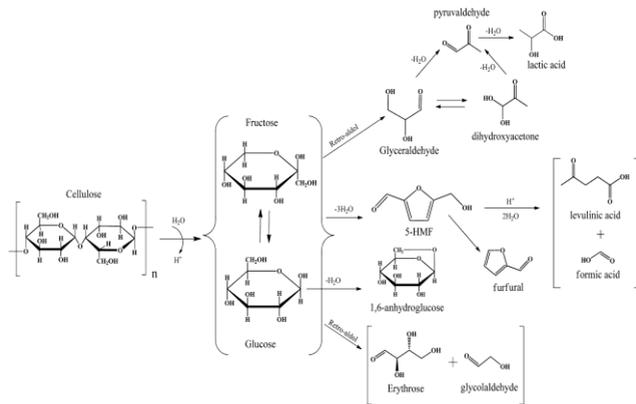


**Gambar 2.1.** Struktur Selulosa (Zhou dkk,2011).

Dalam usaha pemanfaatan yang lebih luas dari bahan selulosa, maka dilakukan degradasi sehingga didapatkan produk turunan yang berupa oligomer dan glukosa yang dapat larut dalam air dikarenakan memiliki rantai yang lebih pendek. Selulosa dapat didegradasi menjadi monomer gula seperti glukosa, erythrosa, dan lain sebagainya. Umumnya, degradasi selulosa dilakukan dengan metode enzimatik atau fermentasi. Metode-metode ini memiliki kelemahan diantaranya biaya yang mahal, waktu proses yang lama, serta pemisahan produk yang cukup sulit. Saat ini telah

dikembangkan metode degradasi selulosa dengan menggunakan air pada kondisi subkritis maupun superkritis atau yang dikenal dengan metode hidrotermal. Metode ini memiliki keunggulan yaitu prosesnya cepat, pemisahan produk yang relative mudah, serta ramah lingkungan, karena limbah yang dihasilkan metode ini tidak berbahaya bagi lingkungan (Yun Yu, 2009).

Mekanisme degradasi selulosa dengan metode hidrotermal ini terdiri dari beberapa tahap reaksi degradasi. Salah satu mekanisme degradasi selulosa ditunjukkan pada gambar 2.2. Selulosa terdegradasi menjadi oligosakarida, yaitu berupa cellobiosa, cellotriosa, dll. Kemudian menjadi glukosa serta monomer gula yang lain. Bila digradasi ini dilanjutkan, maka akan terbentuk gas hidrogen maupun metana sebagai produk akhir selulosa (Mohan, dkk 2015)



**Gambar 2.2** Skema degradasi selulosa (Mohan, dkk 2015)

Ketika daerah kristalit berada pada subkritis/superkritis molekul-molekul selulosa membentuk ikatan jaringan hidrogen intermolekular disekitar molekul. Pada kondisi subkritis, kristalit dihidrolisa pada daerah permukaan tanpa pelarutan. Sehingga laju konversi overall yang dihasilkan lambat. Berbeda hal nya pada near- dan superkritis, bagian kristalit terjadi pelarutan dan terlarut

dibagian sekitar permukaan sehingga membentuk bagian yang amorf. Molekul-molekul ini tidak aktif sehingga dapat dengan mudah dihidrolisa menjadi selulosa DP rendah serta oligosakarida. Beberapa hidrolisat berubah dari fase polimer menjadi fase air akibat dari pemutusan jaringan ikatan hidrogen, sementara yang lain akan tetap pada kristalinit menjadi residu. Bagian fase air selanjutnya akan dihidrolisa menjadi sakarida yang larut dalam air atau dikristalisasi menjadi selulosa yang tidak larut dalam air setelah reaksi. Pada sisi lain, bagian amorf pada fase polimer dihidrolisa menjadi sakarida yang larut dalam airdan terlarut sehingga menjadi fase air. Karena itu laju konversi overall dapat menjadi lebih cepat (Sasaki dkk, 2004).

### **2.1.2 Penambahan Katalis Asam Oksalat Pada Degradasi Selulosa**

Teknologi katalis semakin berkembang dikarenakan dengan penambahan katalis diharapkan jumlah produk yang terbentuk semakin besar. Teknologi tersebut berkembang pula dalam bidang degradasi selulosa. Katalis untuk proses selulosa dapat berupa katalis padat berupa : logam Pt,Ru,*carbon sulfonated acid,nickel catalyst* dan alkali catalyst (Minowa dkk. 1988) maupun katalis cair yang berupa : low sulfuric acid,acetic acid,maleic acid dan oxalic acid dimana masing-masing memiliki kelebihan dan kekurangan. Penggunaan katalis padat memiliki kelebihan dalam pemisahan produk dengan katalis asamnya,namun membutuhkan biaya yang mahal dalam operasionalnya. Penggunaan katalis cair memiliki kelebihan dalam biaya dan aplikasinya namun kendalanya adalah saat proses pemisahannya. Katalis yang sering digunakan adalah asam oksalat karena tidak berbau dan tidak terlalu berbahaya dibanding asam lainnya.

Asam oksalat merupakan jenis asam dikarboksilat yang dapat digunakan untuk katalis pada degradasi selulosa. Penggunaan asam dikarboksilat pada degradasi selulosa karena asam dikarboksilat merupakan asam yang lebih kuat dari asam

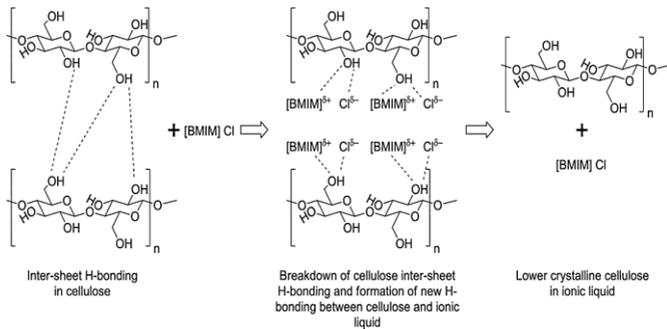
monokarboksilat karena memiliki nilai pKa yang kecil sehingga dapat digunakan sebagai katalis untuk degradasi selulosa.

## **2.2. NaCl sebagai Cairan Ionik**

Cairan ionik merupakan garam organik yang mencair di bawah 100 C atau mendekati suhu ruang. Keunggulan cairan ionik dibanding dengan cairan molekul adalah volatilitas yang sangat rendah dan stabilitas termal tinggi. Sifat fisiokimia cairan ionik bervariasi sesuai dengan struktur ioniknya. Ragam komponen kation organik dan anion organik atau inorganik dapat menentukan sifat fisiokimia cairan ionik. Oleh sebab itu, cairan ionik tepat untuk pelarut polar selulosa yang ramah lingkungan (Ohno dan Fukaya, 2008)

Jenis kation dan anion yang digunakan pada cairan ionik hendaknya adalah bahan yang mudah dicari. Contohnya yaitu jenis garam inorganik, seperti NaCl, LiCl, dan KCl. Garam inorganik efektif dalam hidrolisis selulosa karena memiliki persen aktivitas hidrolisis dengan asam dikarboksilat yang cukup tinggi (Stein dkk, 2010).

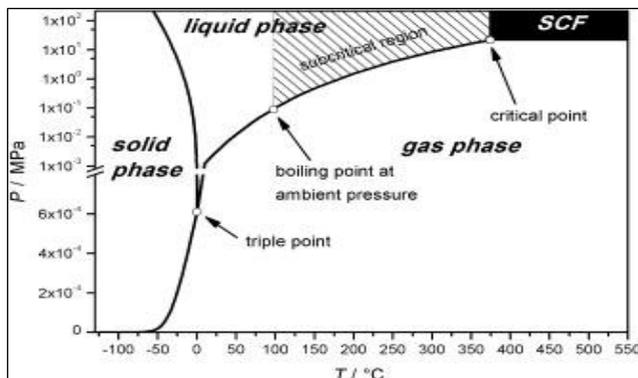
Cairan ionik sangat efektif dalam dekrystalisasi selulosa. Bagian anionic ( $Cl^-$ ) merusak ikatan hidrogen dalam rantai selulosa dengan membentuk ikatan hidrogen baru dengan struktur glukosa nya dalam 1 : 1 rasio stoikiometri. Mekanisme pembentukan ikatan hidrogen baru ini membantu pelarutan selulosa dalam cairan ionik. Kemudian diperkirakan bahwa kehadiran kation ( $Na^+$ ) akan membantu tercapainya pelarutan selulosa yang maksimal (Prasnjit, dkk 2016)



**Gambar 2.3** Pemutusan ikatan hidrogen oleh cairan ionic  
(Prasenjit,dkk 2016).

### 2.3. Hidrotermal

Reaksi hidrotermal yaitu reaksi hidrolisis yang terjadi dalam air pada suhu tinggi (*Hot Compressed Water*) diikuti dengan reaksi termal. *Hot Compressed Water* (HCW) merupakan air yang berada pada daerah subcritical (diantara titik didih dan titik kritis) dan supercritical (diatas titik kritis). Air pada kondisi ini mempunyai sifat fisik yang jauh berbeda dengan air pada kondisi lingkungan. Air pada daerah di atas suhu lewat jenuh, range ikatan hidrogen pada air akan mengalami penurunan sehingga kepolaran air berkurang. Menurunnya kepolaran air menyebabkan kelarutan bahan organik dan gas-gas terhadap air pada kondisi ini meningkat. Selain itu, perubahan sifat air juga dapat digunakan sebagai indikator adanya perubahan dari karakteristik reaksi yang terjadi dalam air. Perubahan karakteristik dapat dilihat dari mekanisme ionik yang berubah menjadi reaksi radikal bebas dengan air sebagai penggeraknya



Pada kondisi dekat titik kritis, air memiliki sifat fisik dan kimia yang berbeda pada kondisi normal. Beberapa perbedaan properti air pada berbagai kondisi dapat dilihat pada table berikut:

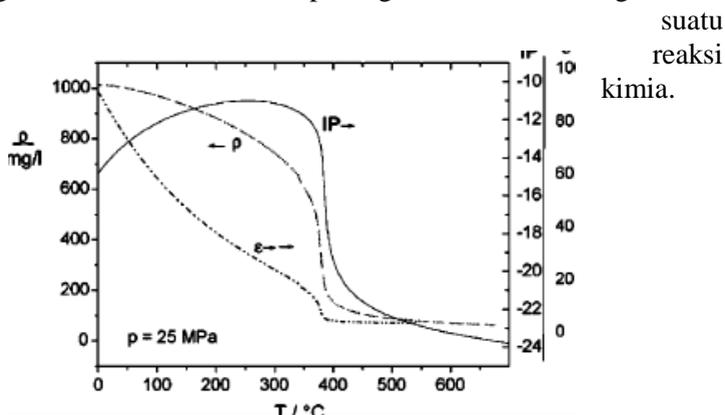
fluid	ordinary subcritical			
	water	water	supercritical water	
temperature T (°C)	25	250	400	400
pressure p (MPa)	0.1	5	25	50
density $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1	0.80	0.17	0.58
dielectric constant $\epsilon$	78.5	27.1	5.9	10.5
pKw	14.0	11.2	19.4	11.9
heat capacity Cp (Kj/kg K)	4.22	4.86	13.0	6.8
dynamic viscosity $\eta$ (mPas)	0.89	0.11	0.03	0.07
heat conductivity $\lambda$ (mW/m K)	608	620	160	438

Tabel 2.1 Properti Air pada Beberapa Kondisi Berbeda  
(Kruse, 2007).

Peningkatan suhu hingga mendekati titik kritis dapat meningkatkan produksi ion hydronium ( $H_3O^+$ ) dan ion hidroksida ( $OH^-$ ) hingga 100 kali lipat. Ini menyebabkan berbagai reaksi dengan air semakin mungkin terjadi dan hal ini mengikuti hokum Arhenius mengenai konstanta kecepatan reaksi. Tingginya produk ionisasi menunjukkan bahwa pada keadaan tersebut terdapat adanya asam kuat dan basa kuat secara bersamaan. Keadaan ini menjadikan kegunaan air semakin luas disebabkan sifat asam dan basa yang semakin kuat. Sehingga air dapat berperan sebagai katalisator, degradator, oksidator (Arai, 2002).

## 2.4 Konstanta Dielektrik

Konstanta dielektrik merupakan sifat yang dapat mempengaruhi efek polaritas dan sifat medium sebagai katalis asam atau basa. Konstanta dielektrik statis pada suhu 25°C yang bernilai 78.5 menurun drastis pada nilai 6 saat mencapai titik kritis, dengan begitu ini menjelaskan perbedaan sifat larutan pada kondisi *Super Critical Water* (SCW) dibandingkan dengan air normal. Properti dari suatu pelarut juga berpengaruh terhadap rate reaksi dari suatu reaksi kimia. Selama reaksi, akan terjadi ‘transisi polaritas menjadi lebih tinggi ataupun lebih rendah dari keadaan awal. Konstanta dielektrik yang tinggi dapat menurunkan energy aktivasi akibat adanya transisi polaritas yang lebih tinggi dari keadaan awal. Modifikasi Konstanta dielektrik dengan cara mengatur tekanan dan suhu dapat digunakan untuk mengarahkan



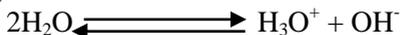
Gambar 2.5. Hubungan Konstanta Dielektrik, Densitas dan Produk Ionisasi Terhadap Suhu pada Tekanan Tetap 25 MPa (Yu, dkk,2007).

Pada daerah diatas titik kritis, HCW adalah pelarut yang bersifat kompressibel dengan kecenderungan yang tinggi untuk

membentuk cluster. Oleh karena itu transisi antara polaritas menjadi semakin tinggi (Kruse, dkk, 2006).

## 2.5 Disosiasi Air

Sebagaimana dijelaskan sebelumnya, bahwa pada sistem hidrotermal kondisi air subkritis akan menghasilkan ion hidrogen dan ion hidroksil yang dapat berperan sebagai katalis dalam reaksi hidrolisis. Persamaan kesetimbangan dari reaksi disosiasi air adalah sebagai berikut.



dengan konstanta disosiasi  $K_w$  (Underwood, 1999)

Peningkatan suhu hingga mendekati titik kritis dapat meningkatkan produksi ion hidronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) dan ion hidroksida ( $\text{OH}^-$ ) hingga 100 kali lipat sehingga bermacam – macam reaksi dengan air semakin mungkin terjadi, dan hal ini mengikuti hukum arhenius mengenai konstanta kecepatan reaks. Tingginya produk ionisasi menunjukkan bahwa pada keadaan tersebut terdapat presensi asam kuat dan basa kuat secara bersamaan (Arai, 2002). Keadaan ini menjadikan kegunaan air semakin luas, disebabkan asam dan basa yang semakin kuat. Sehingga air berperan sebagai katalisator, degradator, oksidator dll. Komponen organik teroksidasi dengan sangat cepat tanpa menghasilkan bahan racun, dan kadang – kadang menghasilkan pembakaran. Beberapa tipe reaksi, dimana air sebagai reaktan, katalis dan pelarut digambarkan oleh Kartizky, dkk, 2008. Trigliserida dapat dihidrolisis menjadi asam lemak jenuh dari gliserol dengan air super jenuh pada 275°C (King, dkk, 2008). Akan tetapi, presensi ion hidronium yang tinggi juga dapat meningkatkan korosifitas dari air. Pada daerah di atas suhu lewat jenuh, *range* ikatan hidrogen air akan mengalami penurunan.

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

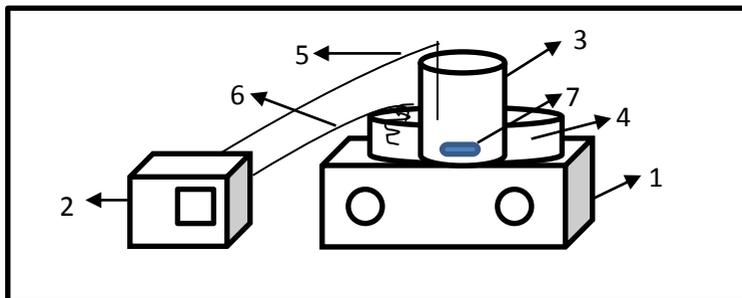
Penelitian ini diawali dengan membuat larutan asam oksalat 0,1 M. Kemudian memasukkan NaCl dengan konsentrasi 20% w/w ke dalam asam oksalat. Menambahkan selulosa ke dalam larutan asam oksalat dan NaCl dengan konsentrasi 20 g/l. Selanjutnya melakukan pengadukan dan pemanasan pada suhu 40° C. Setelah proses pengadukan dan pemanasan lalu dilanjutkan dengan proses hidrothermal dengan mengambil larutan sebanyak 3 ml yang dimasukkan ke dalam reaktor hidrothermal dengan sistem batch. Gas nitrogen dialirkan untuk menaikkan tekanan hingga 70 bar dalam reaktor. Kemudian, reaktor dimasukkan ke dalam *heater* dan dipanaskan dengan suhu dan waktu hidrothermal yang telah ditentukan. Sampel yang didapat kemudian dipisahkan antara padatan dan liquidnya lalu kemudian dianalisa. Analisa yang dilakukan adalah analisa SEM, X-Ray diffraction, dan LC-MS

#### **3.1 Bahan Penelitian**

- a. Flocel Microcrystalline Cellulose PH 102
- b. Aquadest
- c. NaCl sebagai analogi cairan ionik
- d. Asam Oksalat sebagai katalis
- e. *Pressurizer Gas* : Gas Nitrogen
- f. NaOH (Merck)
- g. Potassium sodium tartrate (Merck)

## 3.2 Peralatan Penelitian

### 3.2.1 Proses Pengadukan dengan Pemanasan

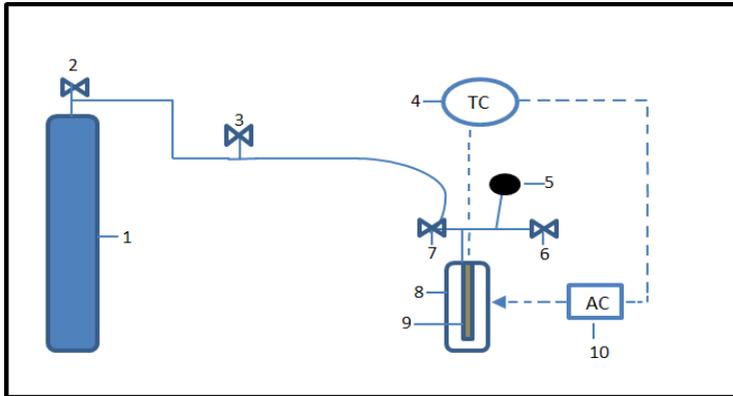


**Gambar 3.1** Peralatan Proses Pengadukan dengan Pemanasan

Keterangan:

1. Hot Plate
2. *controller suhu*
3. *Beaker glass*
4. *waterbath*
5. *Thermocouple larutan*
6. Heater
7. Magnetic bar

### 3.2.2 Proses Hidrotermal



**Gambar III.2** Peralatan Proses Hidrotermal

Keterangan:

- |                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| 1. Tabung Nitrogen UHP    | 8. Heater band     |
| 2. Valve pengatur gas     | 9. Reaktor         |
| 3. Safety valve           | 10. Sumber listrik |
| 4. Controller temperature |                    |
| 5. Pressure gauge         |                    |
| 6. Gas release valve      |                    |
| 7. Valve menuju reaktor   |                    |

Spesifikasi:

Reaktor yang digunakan pada penelitian ini adalah reaktor *batch* yang terbuat dari *tubing stainless steel* jenis *super duplex*. *Tubing* diperoleh dari *Swagelok*. Dimensi dari reaktor antara lain, diameter luar 1/4 in, diameter dalam 0,18 in, panjang 340 mm dengan volume 4 mL. Di dalam reaktor dipasang *thermocouple* tipe K dengan ukuran 1/16 in sebagai sensor agar suhu di dalam reaktor sesuai dengan *setting point*. Sebagai indikator tekanan digunakan *pressure gauge* (Hanyo) dengan pembacaan tekanan maksimum 350 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>.

### 3.3. Variabel Penelitian

Variabel penelitian yang digunakan pada penelitian ini adalah :

A. Proses Persiapan Bahan pada Perlakuan Awal

1. Konsentrasi selulosa = 20 g/L (w/v selulosa dalam larutan NaCl-asam oksalat)
2. Konsentrasi asam oksalat = 0,1 M
3. Konsentrasi NaCl = 20 % (w/w)
4. Waktu Pengadukan = 1 jam
5. Suhu Pemanasan = 40 C

B. Proses Hidrothermal

1. Konsentrasi selulosa = 20 g/L (w/v selulosa dalam larutan NaCl-asam oksalat)
2. Konsentrasi asam oksalat = 0,1 M
3. Konsentrasi NaCl = 20% (w/w)
4. Gas penekan = Nitrogen
5. Suhu Hidrothermal = 125 dan 200 (C)
6. Tekanan Hidrothermal = 70 bar
7. Waktu Hidrothermal = 30,60,90,120,150,180 (menit)

**3.4. Prosedur Penelitian**

A. Persiapan Reaktan

1. Membuat larutan asam oksalat 0,1 M dengan mencampurkan 1,26 gram asam oksalat kemudian tambahkan hingga 100 ml aquadest.
2. Membuat larutan NaCl 20 % berat dengan menambahkan 42,8348 gram NaCl dalam larutan asam oksalat
3. Menambahkan selulosa 2 gram ke dalam larutan asam oksalat – NaCl untuk mendapatkan konsentrasi selulosa sebesar 20 gram/L

B. Pengadukan dan Pemanasan

Selulosa dalam larutan asam oksalat-NaCl yang telah dibuat dimasukkan ke dalam beaker glass, kemudian dilakukan pengaturan suhu larutan pada suhu 40 C kemudian dilakukan pengadukan 30 rpm selama 1 jam.

### C. Metode Hidrothermal

1. Memasukkan larutan pada reaktor batch sebanyak 3 ml
2. Memasukkan reaktor batch pada reaktor
3. Melakukan pressurizing hingga tekanan 70 bar setelah reaktor terpasang.
4. Mengatur suhu reaktor hidrothermal sesuai dengan variabel
5. Melakukan pemanasan sesuai variabel waktu dengan kondisi heater terisolasi.
6. Mengamati tekanan dan suhu dalam reaktor batch
7. Jika terjadi over pressure, sistem dikompresi dengan membuka *gas release valve*
8. Setelah waktu reaksi yang telah ditentukan, *valve gas release* dibuka perlahan-lahan untuk menurunkan tekanan
9. Setelah tekanan atmosferik tercapai, reaktor dilepaskan dari rangkaian alat.
10. Mengambil sampel dari reaktor
11. Melakukan kembali langkah 1 sampai 11 untuk variabel sampel dan suhu reaksi lainnya

### D. Sampling

Produk setelah proses hidrothermal dipisahkan antara liquid dan padatan menggunakan proses sentrifugasi. Setelah terpisah, padatan dicuci dan dikeringkan menggunakan metode freeze drying. Hasil berupa liquid dan padatan diletakkan di dalam botol sampel untuk dianalisa.

### E. Analisis Produk

Padatan dianalisa dengan Scanning Electron Microscopy (SEM) dan X-Ray Diffraction (XRD). Liquid dianalisa dengan Liquid Chromatography Mass Spectrometry (LC-MS) dan DNS

#### 1. Analisa Padatan

Produk padat yang dihasilkan oleh proses sonikasi dan proses hidrothermal dilakukan analisis SEM dan XRD.

- SEM dilakukan untuk mengetahui morfologi permukaan dari selulosa.
  - XRD untuk mengetahui persen kristalinitas dari selulosa yang dihasilkan.  
Derajat kristalinitas dihitung dengan mencari luasan di bawah kurva, yaitu luasan total dan luasan amorf
2. Analisa Liquid
- Liquid hasil pemisahan dianalisa menggunakan metode LC-MS
- LC-MS dilakukan untuk mengetahui semua produk yang terkandung setelah proses degradasi selulosa

## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

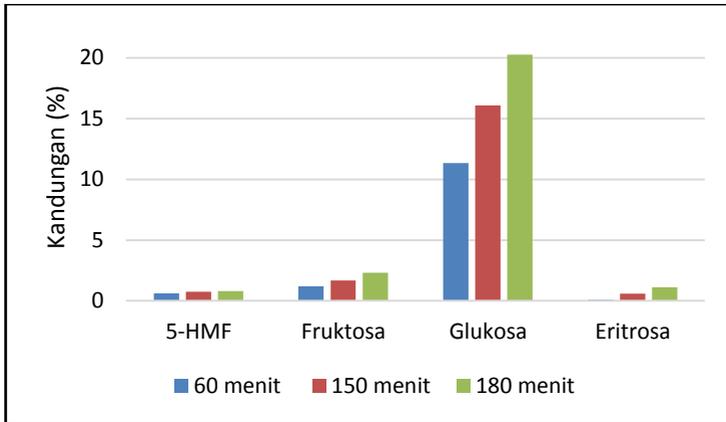
Gula pereduksi dapat diperoleh dengan adanya pemutusan dari rantai selulosa. Salah satunya adalah dengan menggunakan metode hidrothermal. Proses hidrothermal dilakukan pada tekanan 70 bar dengan suhu 125°C dan 200°C. Sebelum proses hidrothermal, dilakukan pengadukan selama 1 jam dengan suhu 40°C. Setelah dilakukan pengadukan dan pemanasan, larutan kemudian dimasukkan ke dalam reaktor dan dilakukan metode hidrothermal sesuai dengan suhu dan waktu reaksi yang telah ditentukan.

### 4.1 Analisa *Liquid Chromatography Mass Spectrometry* (LC-MS)

Metode analisa dengan *Liquid Chromatography Mass Spectrometry* dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui kandungan liquid sebagai produk hasil degradasi selulosa. Dalam metode ini, diambil beberapa sampel untuk dilakukan analisa dengan parameter 5-HMF, Fruktosa, Glukosa, dan Eritrosa.

**Tabel 4.1** Hasil analisa LC-MS pada proses hidrothermal dengan suhu 125°C.

No.	Waktu (menit)	5- HMF (%)	Fruktosa (%)	Glukosa (%)	Eritrosa (%)
1.	60	0,63	1,20	11,35	0,08
2.	150	0,74	1,68	16,08	0,59
3.	180	0,81	2,32	20,27	1,12



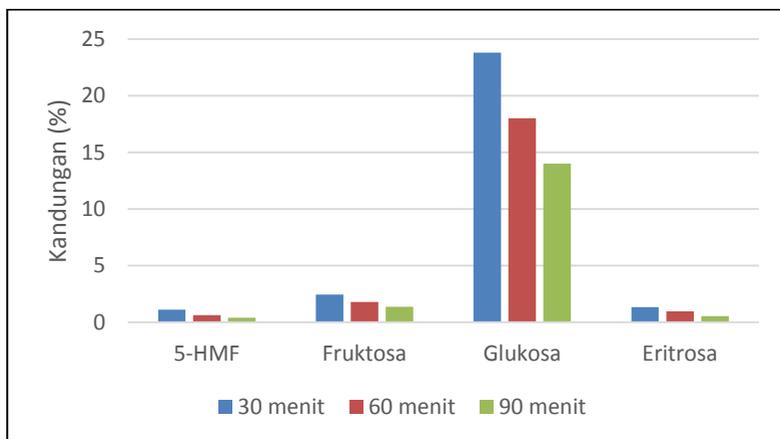
**Grafik 4.1** Hasil analisa LC-MS pada hidrothermal dengan suhu 125°C.

Dari Tabel 4.1 dan Grafik 4.1 menunjukkan bahwa selulosa telah mengalami degradasi menjadi 5-HMF, Fruktosa, Glukosa, dan Eritrosa. Nilai persentase dari 5-HMF, Glukosa, Eritrosa, dan Fruktosa meningkat seiring dengan kenaikan waktu lamanya proses hidrothermal. Hal ini disebabkan karena dengan waktu hidrothermal yang pendek, pemotongan rantai selulosa masih mengarah pada ikatan hidrogen dan glikosidik pembentuk oligosakarida yang memiliki derajat polimerisasi yang lebih panjang. Sedangkan dengan semakin lamanya waktu hidrothermal, maka monosakarida sebagai hasil depolimerisasi dari selulosa (polisakarida) maupun oligosakarida akan semakin banyak terbentuk.

**Tabel 4.2** Hasil analisa LC-MS pada proses hidrothermal dengan suhu 200°C.

No	Waktu (menit)	5- HMF (%)	Fruktosa (%)	Glukosa (%)	Eritrosa (%)
1	30	1,13	2,44	23,79	1,34

2	60	0,63	1,79	18,02	0,96
3	90	0,42	1,36	14,00	0,55

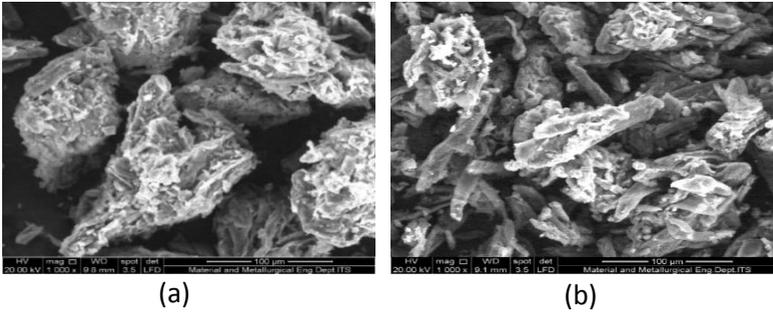


**Grafik 4.2** Hasil analisa LC-MS proses hidrothermal dengan suhu 200°C.

Dari Tabel 4.2 dan Grafik 4.2 menunjukkan bahwa pada suhu hidrothermal 200°C telah terjadi degradasi selulosa. Hal ini ditunjukkan dengan teridentifikasinya 5-HMF, Glukosa, Eritrosa, dan Fruktosa sebagai hasil dari degradasi selulosa. Nilai persentase dari 5-HMF, Eritrosa, Fruktosa, dan glukosa menurun seiring dengan kenaikan waktu lamanya proses hidrothermal. Terjadinya penurunan nilai persentase ini disebabkan karena 5-HMF mengalami degradasi lanjut menjadi asam format dan asam levulinik. Fruktosa dan glukosa juga mengalami degradasi lanjut menjadi *glyceraldehyde*, *pyruvaldehyde*, *glycoaldehyde*, *dihydroxyacetone*, *lactic acid* serta *1,6 anhydroglucose*.

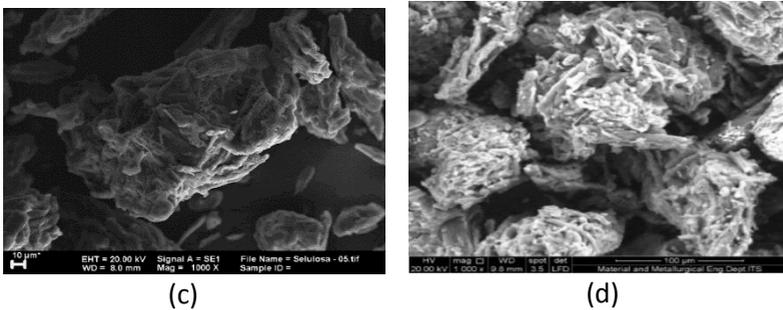
## 4.2 Analisa Scanning Electron Microscope (SEM)

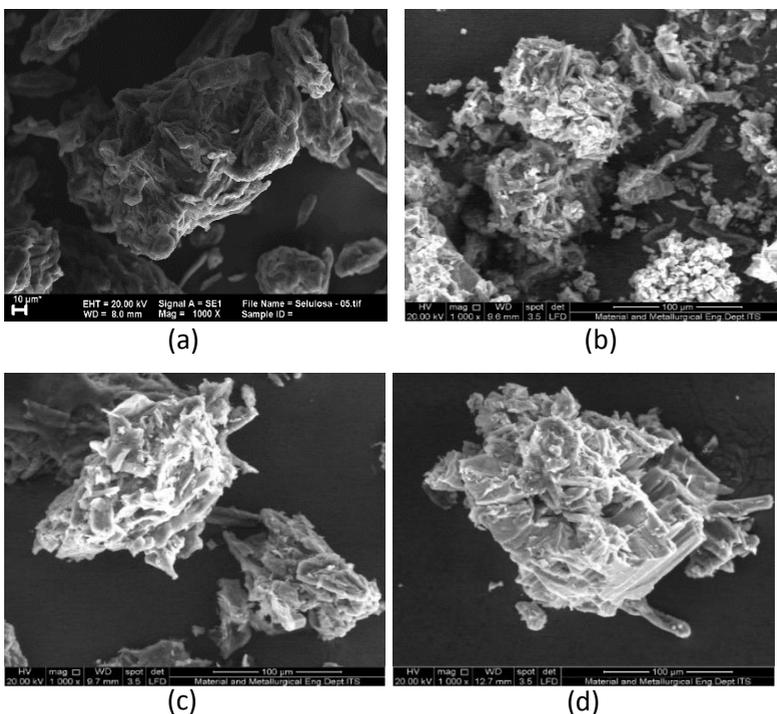
Analisa SEM dilakukan untuk mengetahui perubahan struktur dan morfologi dari permukaan selulosa yang tidak terdegradasi setelah proses hidrotermal.



Gambar 4.1 Hasil SEM dengan perbesaran 1000x pada sampel hidrotermal 125°C

- a) 150 menit ; b) 60 menit ; c) Flocel PH 102 murni  
d) 180 menit





Gambar 4.2 Hasil SEM dengan perbesaran 1000x pada sampel

hidrothermal 200°C,

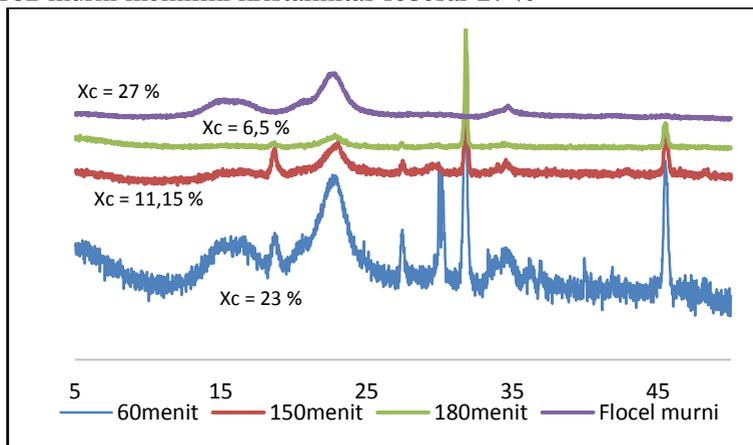
a) Flocel PH 102 murni ; b) 30 menit ; c) 60 menit ; d) 90 menit

Dari gambar 4.2 dan 4.3 menunjukkan bahwa struktur dan morfologi selulosa setelah dilakukan proses hidrothermal dengan katalis asam dan cairan ionik mengalami perengkahan dan perusakan jika dibandingkan dengan gambar struktur dari Flocel PH 102 murni. Perubahan struktur selulosa hanya terlihat pada permukaan partikel selulosa. Hal ini terjadi karena pada kondisi subkritis air, permukaan partikel selulosa dihidrolisis tanpa *swelling* dan mengikuti teori *shrinking core* model. Selain itu, perubahan struktur yang terjadi karena terdapat dua komponen

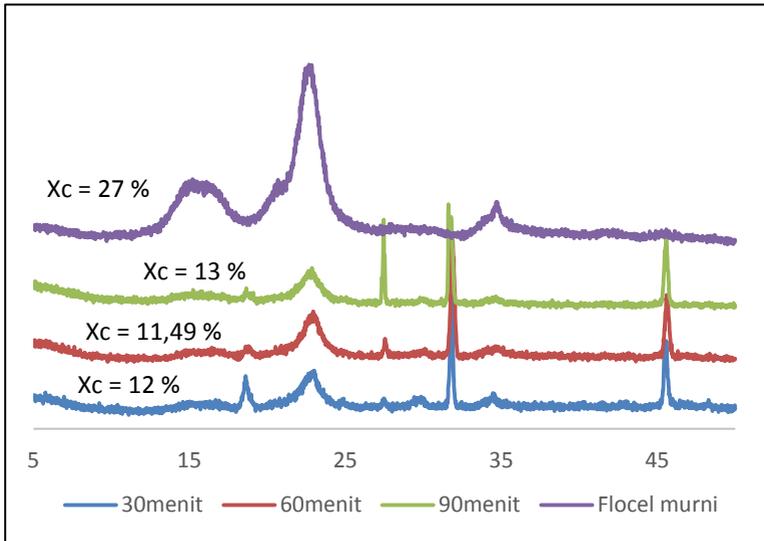
(NaCl dan asam oksalat) yang bertindak secara terpadu yaitu ketika ion dari garam merusak ikatan hidrogen dari selulosa, asam oksalat kemudian mendepolimerisasi selulosa melalui ikatan glikosidiknya. Pada proses hidrothermal juga terjadi kenaikan nilai konstanta dielektrik dari air akibat terjadinya kondisi air subkritis. Semakin tinggi nilai konstanta dielektrik, maka meningkatkan nilai reaktivitas dari reaksi yang terjadi. Semakin reaktif, maka pemecahan struktur selulosa akan semakin aktif.

### 4.3 Analisa X-Ray Diffraction (XRD)

Selanjutnya padatan dianalisa dengan menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) untuk mengetahui perubahan derajat kristalinitas dari selulosa setelah proses hidrothermal. Flocel PH 102 murni memiliki kristalinitas sebesar 27 %



Grafik 4.3 Grafik hasil analisa XRD pada proses hidrothermal pada suhu 125°C



Grafik 4.4 Grafik hasil analisa XRD pada proses hidrothermal 200°C.

Pada gambar diatas terlihat bahwa nilai kristalinitas ( $X_c$ ) pada Flocel PH 102 mengalami perubahan setelah melalui proses hidrothermal pada suhu 125°C dan 200°C. Nilai kristalinitas selulosa Flocel PH 102 yang sebesar 27 % mengalami penurunan yang cukup signifikan. Hal ini membuktikan bahwa proses hidrothermal membuat partikel selulosa mengalami degradasi. Degradasi ini menyebabkan terjadi perubahan daerah kristalin dan amorf. Berkurangnya nilai kristalinitas dan ukuran partikel selulosa berbanding terbalik dengan nilai *surface area*, volume pori, *bulk density*, dan fraksi terlarut dalam air sehingga meningkatkan aksesibilitas untuk pemotongan ikatan glikosidik pada selulosa. Molekul NaCl dan asam oksalat dapat menembus ke dalam dinding permukaan selulosa dalam kondisi operasi tertentu. Bagian permukaan yang amorf akan dihidrolisis pertama

kali dan diikuti dengan permukaan selulosa yang kristal. Proses ini terjadi berulang kali hingga degradasi selulosa tercapai sesuai dengan kondisi operasi (Zhao,2007). Daerah kristalin pada selulosa akan berubah menjadi daerah amorf, sedangkan daerah amorf kemudian akan terdegradasi menjadi produk yang bisa larut dalam air sehingga dapat dihasilkan gula pereduksi (Sasaki dkk,2004). Hal ini yang menyebabkan semakin kecil nilai kristalinitas, maka nilai gula pereduksi yang dihasilkan akan semakin besar.

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **V.1. Kesimpulan**

1. Analisa SEM (*scanning electron microscope*) menunjukkan perubahan struktur dan morfologi dari selulosa setelah dilakukan proses hidrothermal
2. Berdasarkan hasil Analisa LC-MS (*liquid chromatography-mass spectrophotometry*), nilai persentase gula pereduksi Glukosa, 5-HMF, Eritrosa, dan Fruktosa tertinggi adalah pada proses hidrothermal dengan suhu 200°C selama 30 menit
3. Hasil analisa XRD (*x-ray diffraction*) menunjukkan bahwa nilai kristalinitas terendah adalah pada proses hidrothermal dengan suhu 125°C selama 180 menit

#### **V.2.Saran**

1. Perlu dilakukan analisa LC-MS untuk parameter hasil degradasi selulosa yang lain
2. Perlu dilakukan analisa kualitatif untuk menunjukkan seluruh produk hasil degradasi selulosa yang dihasilkan

## DAFTAR PUSTAKA

Arai, K., 2002. *“Supercritical Fluid Molecular Interaction, physical properties and new application, 1<sup>st</sup> edition”*. Springer, Berlin.

Caesaria M.A., Belvanita N. 2011. *“Pengaruh Sonikasi sebagai Perlakuan Awal pada Degradasi Selulosa untuk Memperoleh Oligosakarida dengan Metode Hidrotermal”*. Teknik Kimia ITS, Surabaya

B.Prasenjit, D.L. Phares. 2016. *“Biomass Sugars for non-fuel Applications”*. RSC Green Chemistry. 44, 10-13

Kruse, A., E. Dinjus. 2007. *“Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reaction Properties and Synthesis Reactions”*. The Journal of Supercritical Fluids. 13, 253-259

Mohan M., Robinson T., 2015. *“Optimization and hydrolysis of cellulose under subcritical water treatment for the production of total reducing sugars”* RSC Advance

Rogalinski T., K. Liu, Albrecht, G. Brunner. 2007. *“Hydrolysis Kinetics of Biopolymers in Subcritical Water”*. Journal of Supercritical Fluids 46, 335-341

Sasaki M., Adschiri T., Arai K., 2004. *“Kinetics of Cellulose Conversion at 25 Mpa in Sub and Supercritical Water”*. AICHE. Vol. 50, No. 1

Stein T., Grande P., Sibilla F., Commandeur U., Fischer R., Leitner W., Maria P.D. 201. *“Salt Assisted Organic Acid Catalyzed Depolymerization of Cellulose”*. Green Chemistry. 12, 1844-1849

Underwood, A.L. 2001. *“Analisa Kimia Kuantitatif”*. Jakarta; PT. Gramedia Pustaka Utama

Yu Yun, Hongwei Wu. 2010. *“Significant Differences in the Hydrolysis Behaviour of Amorphous and Crystalline Portions within Microcrystalline Cellulose in Hot Compressed Water.”* Ind. Eng. Chem. Res, 49, 3902-3909

## DAFTAR NOTASI

1. M = Molaritas
2. V = Volume larutan (ml)
3. P = Tekanan (bar)
4. T = Temperatur (celcius)
5.  $\rho$  = Massa jenis ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )
6. m = Massa (gr)
7. BM = Berat Molekul
8. % wt = Persentase Berat Komponen Terhadap Larutan
9. t = Waktu (menit)

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## APPENDIKS

1. Pembuatan Larutan Selulosa-NaCl-asam oksalat  
Larutan Selulosa-NaCl-asam oksalat dibuat sebanyak 100 ml.

- a. Membuat laruta asam oksalat ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) dengan konsentrasi 0,1 M

$$BM_{\text{asam oksalat}} = 126 \text{ g/mol}$$

$$M \times V = n$$

$$0,1 \text{ M} \times 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ mol}$$

$$\text{nasam oksalat} = \frac{\text{massa}}{BM}$$

$$\text{massa} = 0,01 \text{ mol} \times 126 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,26 \text{ g}$$

Jadi, larutan asam oksalat 0,1 M dibuat dengan 1,26 gram asam oksalat ditambahkan air hingga 100 ml.

- b. Membuat larutan 20% wt NaCl dalam larutan asam oksalat

Menentukan massa NaCl dengan mengetahui massa larutan asam oksalat dari hasil pengukuran densitas menggunakan piknometer.

$$\text{Massa pikonometer kosong} = 13,1056$$

$$13,1053$$

$$13,1051$$

$$\text{Rata-rata} = 13,1053$$

$$\text{Massa piknometer} + H_2O = 23,0748$$

$$23,0743$$

$$23,0730$$

$$\text{Rata-rata} = 23,0740$$

$$\text{Massa piknometer} + \quad = \quad 23,1100$$

$$\text{Larutan asam oksalat} \quad = \quad 23,1095$$

$$23,1085$$

$$\text{Rata-rata} \quad = \quad 23,1093$$

Suhu H<sub>2</sub>O = 29°C maka densitasnya sebesar 0,9959478 g/cm<sup>3</sup>

$$0,9959478 \text{ g/cm}^3 = \frac{(23,0740 - 13,1053)g}{V}$$

$$V_{\text{piknometer}} = 10,0092 \text{ cm}^3 = 10,0092 \text{ ml}$$

$$P_{\text{asam oksalat}} = \frac{(23,0740 - 13,1053)g}{10,0092 \text{ ml}} = 0,99948 \frac{g}{ml}$$

Jika membuat larutan sebanyak 100 ml, maka :

$$\text{Massa} = p \times V = 0,99948 \frac{g}{ml} \times 100 \text{ ml} = 99,948 \text{ g}$$

$$\%wt \quad \quad \quad \text{NaCl} \quad \quad \quad =$$

$$20\% \text{ wt NaCl} = \frac{\text{massa NaCl}}{\text{massa NaCl} + \text{massa larutan asam oksalat}}$$

$$20\% \text{ wt NaCl} = \frac{\text{massa NaCl}}{\text{massa NaCl} + 99,948 \text{ g}}$$

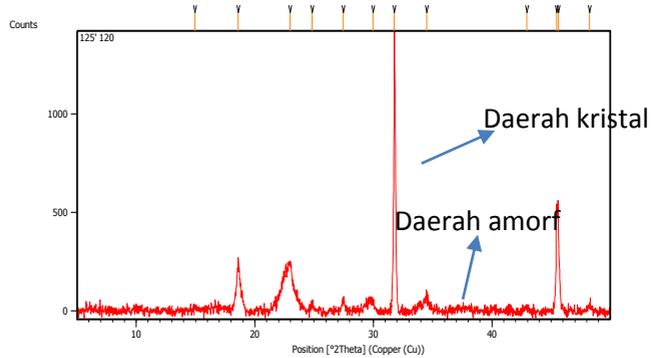
$$\text{Massa NaCl} = 42,8348 \text{ g}$$

Jadi, larutan NaCl-asam oksalat dibuat dengan 42,8348 g NaCl ditambahkan larutan asam oksalat hingga 100 ml

- c. Membuat larutan selulosa dengan konsentrasi 20 g/L dengan menimbang 2 g selulosa kemudian ditambahkan air hingga 100 mL

## 2. Analisa XRD

Contoh penentuan derajat kristalinitas untuk hidrothermal pada suhu 200°C selama 1 jam



$$\begin{aligned}
 \% \text{ Kristalinitas} &= (\text{Luasan Kristal} / \text{Luasan Total}) \times 100\% \\
 &= ((\text{Luasan total} - \text{Luasan amorf}) / \text{Luasan total}) \times 100 \% \\
 &= ((10044 - 8817) / 10044) \times 100 \% = 12 \%
 \end{aligned}$$

Tabel A.1 Hasil perhitungan analisa XRD untuk kombinasi proses hidrothermal dengan suhu 125°C

Keterangan	Luasan Total	Luasan Amorf	% kristalinitas
125°C , 60menit	4941	3805	23 %
125°C , 150menit	16153	14354	11,15 %
125°C , 180menit	1497	1601	6,5 %

Tabel A.2 Hasil perhitungan analisa XRD untuk kombinasi proses hidrothermal dengan suhu 200°C

Keterangan	Luasan Total	Luasan Amorf	% kristalinitas
200°C , 30menit	10044	8817	12 %
200°C , 60menit	10284	9102	11,49 %
200°C , 90menit	10117	8732	13 %

Tabel A.3 Nilai Kristalinitas Setiap Variabel

Variabel	Kristalinitas
Flocel PH 102	27 %
125°C , 60 menit	23 %
125°C , 150 menit	11,15 %
125°C , 180 menit	6,5 %
200°C , 30 menit	12 %
200°C , 60 menit	11,49 %
200°C , 90 menit	13 %

Tabel A.4 Hasil analisa LC-MS pada proses hidrothermal dengan suhu 125°C

<b>No.</b>	<b>Waktu (menit)</b>	<b>5- HMF (%)</b>	<b>Fruktosa (%)</b>	<b>Glukosa (%)</b>	<b>Eritrosa (%)</b>
1.	60	0,63	1,20	11,35	0,08
2.	150	0,74	1,68	16,08	0,59
3.	180	0,81	2,32	20,27	1,12

Tabel A.5 Hasil analisa LC-MS pada proses hidrothermal dengan suhu 200°C

<b>No</b>	<b>Waktu (menit)</b>	<b>5- HMF (%)</b>	<b>Fruktosa (%)</b>	<b>Glukosa (%)</b>	<b>Eritrosa (%)</b>
1	30	1,13	2,44	23,79	1,34
2	60	0,63	1,79	18,02	0,96
3	90	0,42	1,36	14,00	0,55

## BIODATA PENULIS



Penulis merupakan mahasiswa kelahiran Bontang, 19 Juli 1991. Merupakan anak pertama pasangan I Ketut Budiawan dan Ni Ketut Suastadi. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SD 2 Yayasan Pupuk Kaltim, SMP Yayasan Pupuk Kaltim, dan SMA Yayasan Pupuk Kaltim. Kemudian penulis melanjutkan pendidikan sarjana di Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri ITS Surabaya dan Jurusan Manajemen

Fakultas Ekonomi Universitas Narotama Surabaya. Pada tahun terakhir kuliah, penulis melakukan penelitian di Laboratorium Teknologi Material Jurusan Teknik Kimia ITS untuk menyelesaikan tugas Pra Desain Pabrik dan skripsi melalui bimbingan Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng dan Ibu Prida Novarita T S.T, M.T. Penulis telah menyelesaikan tugas Pra Desain Pabrik yang berjudul **“Pra Desain Pabrik Garam Industri dari Air Laut”** serta skripsi yang berjudul **“Pengaruh Perbedaan Suhu dan Waktu Reaksi pada Degradasi Selulosa dengan Metode Hidrothermal pada Tekanan 70 bar untuk Mendapatkan Gula Pereduksi”**

Contact Person

Email : bli.gevedidya@gmail.com