



THESIS
TK 092305

**STUDI PEMBUATAN NANOKRISTAL SELULOSA DARI SELULOSA
TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT (TKKS) MELALUI PROSES
SONIKASI-HIDROTHERMAL**

FIKA ANJANA
2314201022

Dosen Pembimbing
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA
1950 04 28 1979 03 1002

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES
PROGRAM PASCASARJANA
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016



THESIS
TK 092305

**STUDY OF PRODUCTION OF CELLULOSE NANOCRYSTAL
FROM OIL PALM EMPTY FRUIT BUNCHES (OPEFB) USING
SONICATION-HYDROTHERMAL METHODS**

FIKA ANJANA
2314201022

ADVISOR
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA
1950 04 28 1979 03 1002

MASTER PROGRAM
PROCESS TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2016

LEMBAR PENGESAHAN

STUDI PEMBUATAN NANOKRISTAL SELULOSA DARI SELULOSA TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT (TKKS) MELALUI PROSES SONIKASI-HIDROTHERMAL

Tesis ini disusun memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar

Magister Teknik (MT)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh:

Fika Anjana

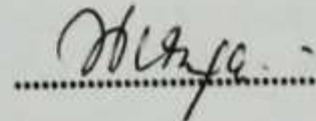
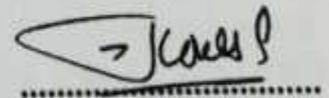
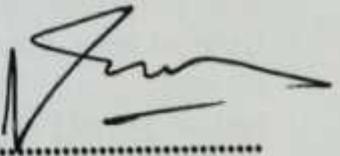
NRP. 2314 201 022

Tanggal Ujian : 13 Juli 2016

Periode Wisuda : September 2016

Disetujui oleh:

1. Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA (Pembimbing)
NIP. 1950 04 28 1979 03 1002
2. Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M. Eng (Penguji)
NIP. 1967 02 03 1991 02 1001
3. Dr. Ir. Sumarno, M. Eng (Penguji)
NIP. 1964 06 08 1991 02 1001
4. Dr. Widiyastuti, ST, MT (Penguji)
NIP. 1975 03 06 2002 12 2002



Direktur Program Pascasarjana,

Prof. Ir. Djauhar Manfaat, M.Sc, Ph D

NIP. 1960 12 02 1987 01 1001

STUDI PEMBUATAN NANOKRISTAL SELULOSA DARI SELULOSA TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT (TKKS) MELALUI PROSES SONIKASI-HIDROTHERMAL

Nama : Fika Anjana
NRP : 2314 201 022
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

ABSTRAKSI

Limbah kelapa sawit kaya selulosa dan hemiselulosa. TKKS mengandung 51,7 % selulosa dan 10,9 % hemiselulosa. Tingginya kadar selulosa pada polisakarida ini dapat diolah menjadi nanokristal selulosa dengan proses sonikasi-hidrotermal. Sebuah pabrik dengan kapasitas 60 ton/jam dapat menghasilkan limbah kira-kira 100 ton/hari. Produksi limbah dapat meningkat atau berkurang tergantung TBS (Tandan Buah Segar) yang diolah. Jika seluruh TKKS ini diolah menjadi nanokristal selulosa maka potensinya diperkirakan sebesar 15 ton/hari. Metode umum untuk mengekstrak CNCs adalah hidrolisis asam sulfat, Sayangnya penggunaan katalis asam sulfat menghasilkan SO_4^{2-} yang susah di hilangkan, selain itu SO_4^{2-} dapat menyebabkan degradasi pada CNCs.

Tujuan utama penelitian ini adalah mempelajari proses pembuatan nanokristal selulosa dari selulosa tandan kosong kelapa sawit dengan menggunakan proses sonikasi hidrotermal. Percobaan dilakukan pada 3 tahap yaitu: preparasi serat TKKS, ekstraksi selulosa, pembuatan CNCs dalam reaktor batch serta mencari model kinetika reaksi. Ekstraksi selulosa dilakukan dengan cara menimbang 50 gram TKKS dimasukkan dalam labu leher tiga, kemudian ditambah 250 mL NaOH 17,5% direfluk pada suhu 80 °C selama 2 jam. Setelah itu disaring dan residu yang diperoleh merupakan ekstrak selulosa, dan ekstrak tersebut dicuci hingga netral. Selanjutnya dilakukan pemucatan dengan 250 mL larutan NaOCl 2% pada temperatur 70 °C selama 1 jam. Sedangkan pembuatan CNCs dilakukan dengan cara menimbang 6 gram selulosa kemudian mencampurkan selulosa : HCL dengan konsentrasi 1,2,3,4,5 M (1g/60mL). Campuran tersebut di sonikasi selama 30 menit dalam water bath pada temperatur 40 °C, kemudian memindahkan ke reaktor hidrotermal, memanaskan sampai suhu 110 dan 120 °C dan waktu 0,1,2,3,4,5 jam. Produk nanokristal selulosa yang terbentuk dianalisa menggunakan Spektrofotometer FTIR dan XRD.

Delignifikasi yang tepat untuk menghasilkan selulosa yang digunakan dalam pembuatan nanokristal selulosa adalah dengan menggunakan NaOH 17,5%. Penggunaan NaOH 17,5% pada proses delignifikasi menghasilkan selulosa dengan nilai indeks kristal 61,37%. Nilai kristalinitas CNCs tertinggi didapatkan pada konsentrasi HCL 4 M pada suhu 110°C dengan waktu reaksi 1 jam yaitu sebesar 77,74%. Yield tertinggi di hasilkan pada kosentrasi 2 M suhu 110°C waktu reaksi 1 jam sebesar 79%. Reaksi pembentukan selulosa menjadi CNCs memenuhi reaksi orde 1.

Kata Kunci: Nanokristal Selulosa, Selulosa, Sonikasi-Hidrotermal

STUDY OF PRODUCTION OF CELLULOSE NANOCRYSTAL FROM OIL PALM EMPTY FRUIT BUNCHES (OPEFB) USING SONICATION-HYDROTHERMAL METHODS

Name : Fika Anjana
NRP : 2314 201 022
Advisor : Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

ABSTRACT

Waste oil palm empty fruit bunch contain 51,7 % cellulose and 10,9 % hemicellulose. High levels of cellulose in these polysaccharides can be processed into cellulose nanocrystal (CNCs) by sonication-hydrothermal methods. A plant with capacity of 60 tons/hour produce waste about 100 tons OPEFB/day. Waste of production maybe increased or decreased depending on Fresh Fruit Bunch (FFB) that is processed. If all of OPEFB is processed into CNCs, it can produce as much as 15 tons/day. General method to extract CNCs are sulfuric acid hydrolysis. Unfortunately, the use of sulfuric acid catalyst produce SO_4^{2-} that complicated to remove, otherwise SO_4^{2-} cause degradation in the CNCs.

Experiment is consist of 3 step: Preparation of OPEFB fiber, delignification and Produce CNCs in batch reactor. For delignification, 50 gram OPEFB was mixed with 250 mL 17,5% NaOH and then the mixture was transferred to three-neck flask. OPEFB was refluxed for 2 hour at 80°C. Further the suspension was bleached with 250 mL of NaOCl 2% for 1 hour at 70°C. The purpose of process to reduce lignin from OPEFB, producing cellulose. Then, to produce CNCs, Cellulose was firstly sonicated for 30 minutes at 40°C. After that cellulose was hydrolyzed at hydrothermal reactor for 0,1,2,3,4,5, hours with variation of HCL concentration 1,2,3,4,5 M at 110 and 120°C respectively. CNCs product were analyzed using X-Ray Diffraction analysis and FT-IR analysis.

Delignification of cellulose nanocrystal was used NaOH 17.5%. The use of NaOH 17.5% in the delignification process produces crystalline cellulose with an index crystallinity of 61.37%. the highest CNCs crystallinity value obtained at a concentration of 4 M HCL at a temperature of 110°C with a reaction time of one hour is 77.74%. The highest yields is 79% in the concentration of 2 M at 110°C temperature at reaction time 1 h. Reaction formation of cellulose into CNCs is first order reaction.

Keywords: nanocrystal Cellulose, Cellulose, sonication-Hydrothermal

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	
LEMBAR PENGESAHAN	
ABSTRAKSI.....	i
ABSTRACT	ii
KATA PENGANTAR.....	iii
DAFTAR ISI	v
DAFTAR TABEL	vii
DAFTAR GAMBAR	viii
BAB 1 PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Peumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Tandan Kosong Kelapa sawit.....	5
2.2 Selulosa.....	6
2.3 Kristaliniti dan Polimerfisme pada selulosa.....	11
2.4 Nanokristal Selulosa.....	11
2.5 Perlakuan awal TKKS.....	14
2.6 Degradasi selulosa menjadi nanokristal selulosa dengan metode sonikasi.....	15
2.6.1 Mekanisme reaksi sonikasi.....	19
2.7 Degradasi selulosa menjadi nanokristal selulosa dengan	

Metode hidrolisa di bawah kondisi hidrotermal	19
2.7.1 Mekanisme reaksi hidrolisa dibawah kondisi hidrotermal.....	21
2.8 Peneliti Terdahulu	24
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Rancangan Penelitian.....	26
3.2 Bahan Penelitian.....	26
3.3 Peralatan Penelitian.....	26
3.4 Variabel Penelitian	26
3.5 Prosedur Percobaan	27
3.6 Diagram Alir Percobaan	31
3.7 Analisa Data	32
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Analisa Chesson.....	34
4.2 Analisa Fisik.....	35
4.3 Analisa Spektrum FT-IR.....	36
4.4 Analisa XRD.....	40
4.5 Yield nanokristal selulosa	53
4.6 Kinetika nanokristal selulosa.....	56
BAB 5 KESIMPULAN	
5.1 Kesimpulan	65
DAFTAR PUSTAKA.....	x
DAFTAR NOTASI.....	xiv
APPENDIKS.....	xv

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Komposisi kimiawi tandan kosong kelapa sawit.....	6
Tabel 2.2	Kadar selulosa dan lignin pada beberapa tipe biomas.....	10
Tabel 2.3	Contoh biopolimer yang digunakan untuk nanokomposit dengan nanokristal selulosa sebagai filler.....	12
Tabel 2.4	Penelitian terdahulu	24
Tabel 4.1	Komposisi Tandan Kosong Kelapa Sawit.....	34
Tabel 4.2	Hasil FTIR TKKS, Selulosa dan CNCs.....	36
Tabel 4.3	Ukuran Kristal TKKS.....	52
Tabel 4.4	Ukuran Kristal CNCs	52
Tabel 4.5	Konstanta reaksi setiap konsentrasi katalis.....	61

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Perkembangan luas areal dan produksi kelapa sawit.....	5
Gambar 2.2	Tandan Kosong Kelapa Sawit.....	6
Gambar 2.3	Struktur Selulosa.....	7
Gambar 2.4	Model Fibril Supermolekul Selulosa.....	7
Gambar 2.5	Ikatan Hidrogen pada selulosa I dan Selulosa II	8
Gambar 2.6	Alfa Selulosa	9
Gambar 2.7	Beta Selulosa	9
Gambar 2.8	Ilustrasi hidrolisa asam.....	12
Gambar 2.9	Reference pattern untuk selulosa (JCPDS 00-003-0289).....	14
Gambar 2.10	Pola <i>x-ray diffraction</i> untuk CNCs	14
Gambar 2.11	Kisaran frekuensi suara	16
Gambar 2.12	Perambatan suara didalam cairan yang menunjukkan pembentukan gelembung kavitasi dan kolaps.....	16
Gambar 2.13	Mekanisme ultrasonikasi pada selulosa	17
Gambar 2.14	(a)Mekanisme hidrolisa asam (b) Esterifikasi pada permukaan nanokristal selulosa	22
Gambar 3.1	Proses Sonikasi.....	28
Gambar 3.2	Rangkaian peralatan hidrotermal	28
Gambar 3.3	Preparasi serat TKKS.....	31
Gambar 3.4	Deliginifikasi TKKS.....	31
Gambar 3.5	Pembuatan CNCs.....	32
Gambar 4.1	Tandan Kosong Kelapa sawit (a) tanpa perlakuan (b) dengan perlakuan alkali (c) nanokristal selulosa.....	34
Gambar 4.2	CNCs pada konsentrasi 2 M pada suhu 120°C.....	35
Gambar 4.3	Hasil FT-IR TKKS, Selulosa dan CNCs.....	39
Gambar 4.4	Hasil XRD (a) TKKS (b) Selulosa.....	40
Gambar 4.5	CNCs (a) Konsentrasi HCL 1 M pada suhu 110°C (b) Konsentrasi HCL 2 M pada suhu 110°C (c) Konsentrasi HCL 3 M pada suhu 110°C (d) Konsentrasi HCL 4 M pada suhu 110°C (e) Konsentrasi HCL 5 M pada suhu 110°.....	43

Gambar 4.6 CNCs (a) Konsentrasi HCL 1 M pada suhu 120°C (b) Konsentrasi HCL 2 M pada suhu 120°C (c) Konsentrasi HCL 3 M pada suhu 120°C (d) Konsentrasi HCL 4 M pada suhu 120°C (e) Konsentrasi HCL 5 M pada suhu 120°C.....	45
Gambar 4.7 Nilai kristalinitas pada suhu reaksi 110°C vs 120°C pada konsentrasi HCL 1 M	46
Gambar 4.8 Nilai kristalinitas pada suhu reaksi 110°C vs 120°C pada konsentrasi HCL 2 M	47
Gambar 4.9 Nilai kristalinitas pada suhu reaksi 110°C vs 120°C pada konsentrasi HCL 3 M	48
Gambar 4.10 Nilai kristalinitas pada suhu reaksi 110°C vs 120°C pada konsentrasi HCL 4 M	49
Gambar 4.11 Nilai kristalinitas pada suhu reaksi 110°C vs 120°C pada konsentrasi HCL 5 M	50
Gambar 4.12 Grafik antara (a) waktu (jam) vs yield (%) pada suhu 110°C pada konsentrasi HCL 1 M, 2 M, 3 M, 4 M dan 5 M (b) waktu (jam) vs konsentrasi glukosa (gram/L) pada suhu 110°C pada konsentrasi HCL 1 M, 2 M, 3 M, 4 M dan 5 M	53
Gambar 4.13 Grafik antara (a) waktu (jam) vs yield (%) pada suhu 120°C pada konsentrasi HCL 1 M, 2 M, 3 M, 4 M dan 5 M (b) waktu (jam) vs Konsentrasi Glukosa (gram/L) pada suhu 120°C pada konsentrasi HCL 1 M, 2 M, 3 M, 4 M dan 5 M	54
Gambar 4.14 Hubungan antara (a) waktu vs konsentrasi selulosa (C_A) (b) waktu vs konsentrasi CNCs (C_R) (c) waktu vs konsentrasi glukosa (C_S).....	59
Gambar 4.15 Hubungan antara (a) waktu vs $-\ln C_A/C_{A0}$ pada suhu 110°C (b) waktu vs $-\ln C_A/C_{A0}$ pada suhu 120 °C.....	60
Gambar 4.16 Hubungan antara waktu vs konsentrasi glukosa (C_S).....	62
Gambar 4.17 Grafik profil energi aktivasi	62
Gambar 4.18 Hubungan antara (a) Konsentrasi HCL (M) vs E_a (J/mol) pada reaksi $A \rightarrow R$ (b) Konsentrasi HCL (M) vs E_a (J/mol) pada reaksi $R \rightarrow S$	64

DAFTAR NOTASI

Notasi	Keterangan	satuan
E	energy aktivasi	J/mol
k	Konstanta kecepatan reaksi	Jam ⁻¹
R	temperature gas constant	J/mol
T	temperature absolute	C
C _{A0}	konsentrasi selulosa awal	Mol/ml
C _A	konsentrasi selulosa tiap	Mol/ml
C _R	waktu	Mol/ml
C _s	konsentrasi CNCs tiap waktu	Mol/ml
t	konsentrasi glukosa tiap	Jam
	waktu	
	waktu	

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Indonesia memiliki perkebunan kelapa sawit yang sangat luas di daerah Sumatera dan Kalimantan yang sudah merupakan daerah sentra penghasil kelapa sawit. Luas areal perkebunan kelapa sawit selama tujuh tahun terakhir cenderung menunjukkan peningkatan sekitar 2,49 s.d. 11,33 persen. Pada tahun 2013 diperkirakan luas areal perkebunan kelapa sawit masih meningkat sebesar 4,74 persen dari tahun 2012 menjadi 10,59 juta hektar dan di tahun 2014 meningkat sebesar 2,49 persen menjadi 10,85 juta hektar (*Badan pusat statistika, 2014*).

Produk utama pohon kelapa sawit yang di manfaatkan adalah tandan buah segar yang menghasilkan minyak dari daging buah dan kemel (inti sawit). Setelah dilakukan proses pengolahan kelapa sawit tersebut pada akhirnya menyisakan Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) berkisar 20-25 persen dari jumlah panen tandan buah sawit yang di pasok ke pengolah. Tandan kosong kelapa sawit merupakan limbah lignoselulosa yang belum dimanfaatkan secara optimal. Komponen terbesar dalam limbah padat tersebut adalah selulosa, komponen lain meskipun lebih kecil yang terdapat dalam limbah TKKS adalah abu, hemiselulosa, dan lignin. Selama ini pemanfaatan TKKS hanya sebagai bahan bakar boiler, kompos, dan juga sebagai pengeras jalan di perkebunan kelapa sawit. Padahal TKKS berpotensi untuk dikembangkan menjadi produk yang lebih berguna, salah satunya menjadi bahan baku pembuatan nanokristal selulosa.

Nanokristal selulosa adalah material yang terbuat dari selulosa serta berukuran nano dengan bentuk molekulnya memanjang yakni lebar 5-20 nm dan panjangnya 10 nm sampai 1 mikrometer. Aplikasi dari nano selulosa sendiri sangat luas. Nanokristal selulosa digunakan sebagai bahan yang berperan dalam pembuatan obat-obatan yang selama ini di impor ke Indonesia sehingga harga obat relatif meningkat (*Fenny, 2013*). Nanokristal selulosa dapat dibuat menjadi aerogel, penguat bahan pada komposit, pengganti karbohidrat rendah kalori pada makanan, absorben, pengemulsi minyak di air, coating agent, komponen elektronik dan lain

sebagainya. Selain itu nanokristal selulosa juga di gunakan sebagai bahan dasar di dalam nanokomposit biopolimer karena memiliki dimensi nano, properti mekanis yang sangat baik (*young's modulus 1,38 GPa* dan *Tensile strength 1,7 GPa*), permukaan yang sangat reaktif dan mudah terurai (*Houyong, 2013*). Pada penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa nanokristal selulosa dapat di produksi dari hidrolisa asam pada berbagai tumbuhan yang mengandung serat selulosa seperti kapas, limbah dari agroindustri seperti jerami gandum, serat eceng gondok dan tandan kosong kelapa sawit (*Narjes,2012*).

Metode umum untuk mengekstrak nanokristal selulosa adalah hidrolisis asam sulfat, Sayangnya produk yang dihasilkan menunjukkan stabilitas termal rendah dengan suhu degradasi maksimum (T_{max}) 250 °C, untuk mencegah fabrikasi lebih lanjut mereka menggunakan beberapa teknik pengolahan pencairan seperti injection molding, pencampuran twin-screw dan extrusion. Degradasi dapat dianggap berasal dari reaksi dehidrasi yang disebabkan oleh kelompok sisa sulfat (SO_4^{2-}) dalam nanokristal selulosa. Meskipun kelompok sulfat dapat dihilangkan dengan dialisis atau desulfation, hal ini sangat rumit dan memakan waktu, dan terutama sulit untuk menghindari partikel aggregation. Selain itu, yield nanokristal selulosa 63,8% dapat dicapai dari serat pulp kapas dengan mengoptimalkan kondisi preparasi. Sedangkan Fahma dkk. (2010) telah melakukan isolasi pada *nanofiber* dari tandan kosong kelapa sawit (TKKS) menggunakan metode hidrolisa asam sulfat 64% dengan pengadukan selama 15-60 menit pada suhu 45°C, diperoleh yield lebih dari 80 %, cristalinitas tertinggi 58,78% dengan ketebalan nanofiber 1-3,5 nm.

Pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan nanokristal selulosa dari selulosa TKKS melalui proses sonikasi-hidrothermal. Faktor-faktor yang mempengaruhi pembentukan nanokristal selulosa meliputi suhu, waktu reaksi dan konsentrasi asam. Sedangkan tahapan yang dipelajari meliputi proses ekstraksi TKKS menjadi selulosa, penetralan selulosa dengan aquades, pemutihan selulosa dengan $NaOCl_2$, serta hidrolisis selulosa menggunakan asam klorida dengan proses sonikasi-hidrotermal untuk menghasilkan nanokristal selulosa.

1.2 Perumusan Masalah

Dari latar belakang yang telah diuraikan sebelumnya maka dapat dirumuskan beberapa permasalahan sebagai berikut :

1. Bagaimana cara delignifikasi TKKS yang baik untuk menghasilkan selulosa?
2. Bagaimana mekanisme pemutusan rantai native selulosa menjadi nanokristal selulosa melalui proses sonikasi-hidrotermal pada kondisi asam?
3. Bagaimana pengaruh kondisi asam dan temperatur terhadap *yield*, *crystallinity degree* dan *crystallite size* dari nanokristal selulosa yang dihasilkan melalui proses sonikasi-hidrotermal?
4. Bagaimana model kinetika reaksi degradasi selulosa menjadi nanokristal selulosa dengan asam klorida menggunakan sonikasi-hidrotermal?

1.3 Batasan Masalah

1. Bahan yang digunakan untuk pembuatan nanokristal selulosa adalah selulosa dari TKKS. Sedangkan reaktor yang digunakan untuk proses hidrolisis adalah reaktor hidrotermal.
2. Untuk mengubah rantai selulosa menjadi nanokristal selulosa dilakukan hidrolisis dengan asam klorida dengan metode sonikasi dan hidrotermal.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mempelajari proses delignifikasi TKKS yang tepat untuk menghasilkan selulosa yang digunakan dalam pembuatan nanokristal selulosa.
2. Mempelajari proses pemutusan rantai amorf selulosa melalui proses sonikasi dan hidrotermal pada suasana asam.
3. Mempelajari pengaruh konsentrasi asam, waktu reaksi dan suhu terhadap *yield*, *crystallinity degree*, dan *crystallite size*, dari nanokristal selulosa yang dihasilkan.

4. Mempelajari model kinetika reaksi dari proses degradasi selulosa menjadi nanokristal selulosa.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

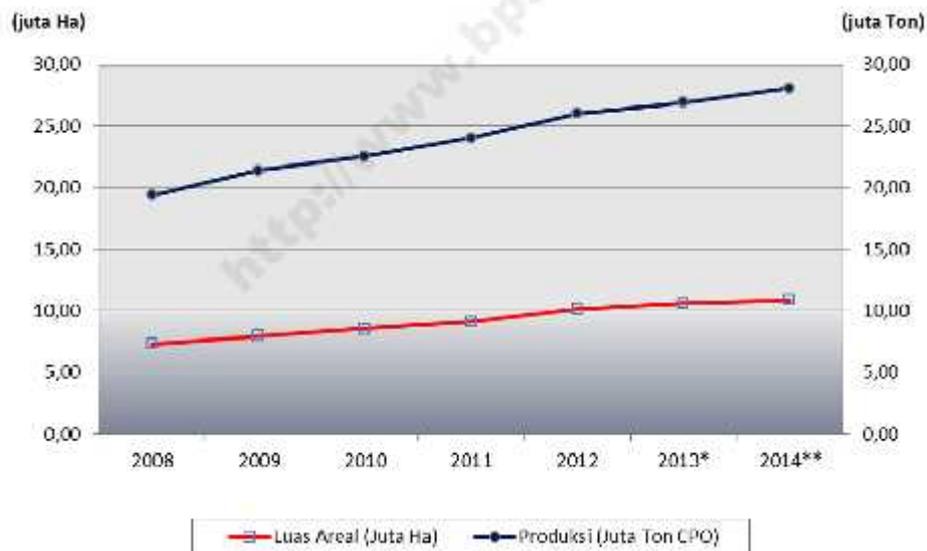
1. Meminimalisir limbah TKKS yang dihasilkan di Indonesia dengan cara merubahnya menjadi nanokristal selulosa.
2. Mengurangi import nanokristal selulosa yang selama ini digunakan sebagai bahan obat-obatan sehingga harga obat akan relatif menurun.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tandan Kosong kelapa Sawit

Dewasa ini perkebunan kelapa sawit Indonesia telah menyebar di 22 propinsi. Luas areal perkebunan kelapa sawit selama tujuh tahun terakhir cenderung menunjukkan peningkatan sekitar 2,49 % - 11,33 %. Pada tahun 2013 diperkirakan luas areal perkebunan kelapa sawit masih meningkat sebesar 4,74 % dari tahun 2012 menjadi 10,59 juta hektar dan di tahun 2014 meningkat sebesar 2,49 % menjadi 10,85 juta hektar (*badan pusat statistika, 2014*). Semakin luasnya perkebunan kelapa sawit akan diikuti dengan peningkatan produksi dan jumlah limbah kelapa sawit.



Gambar 2.1 Perkembangan Luas Areal dan Produksi Kelapa Sawit Indonesia 2008-2014

TKKS mengandung 45% selulosa dan 26% hemiselulosa. Tingginya kadar selulosa pada polisakarida ini sangat berpotensi diolah menjadi nanokristal selulosa. Sebuah pabrik dengan kapasitas 60 ton/jam dapat menghasilkan limbah kira-kira 100 ton/hari. Produksi limbah dapat meningkat atau berkurang tergantung TBS (Tandan Buah Segar) yang diolah. Jika seluruh TKKS ini diolah menjadi nanokristal selulosa maka potensinya diperkirakan sebesar 15 ton/hari.



Gambar 2.2 Tandan Kosong Kelapa Sawit (*Dede Ropiah,2010*)

Tandan kosong kelapa sawit mengandung serat yang tinggi. Kandungan utama TKKS adalah selulosa dan lignin. Selulosa dalam TKKS dapat mencapai 54-60 %, sedangkan kandungan lignin mencapai 22-27%.

Tabel 2.1 Komposisi kimiawi tandan kosong kelapa sawit

Komposisi	%
Lignin	14,2
Selulosa	44,4
Hemiselulosa	30,9

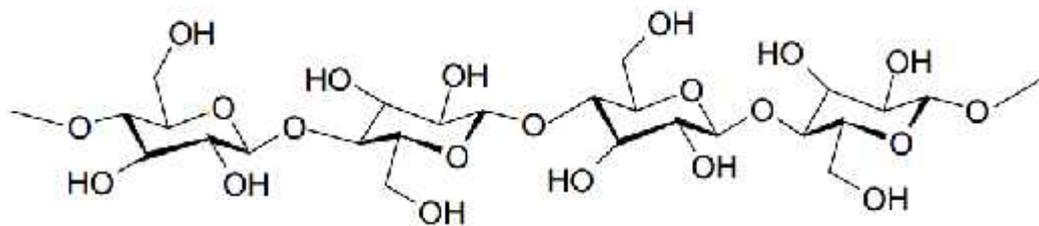
(*Aliabadra Pitaloka,dkk, 2013*)

Dua bagian tandan kosong kelapa sawit yang banyak mengandung selulosa adalah bagian pangkal dan bagian ujung tandan kosong sawit yang agak runcing dan agak keras (*Dede Ropiah,2010*).

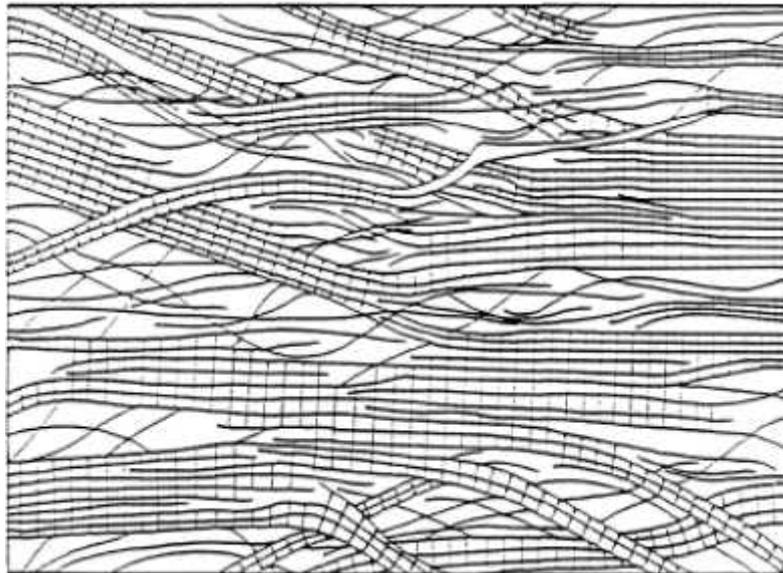
2.2 Selulosa

Selulosa adalah polimer tak bercabang dari glukosa yang dihubungkan melalui ikatan beta 1,4 atau 1,4 beta glukosidase. Secara alamiah molekul-molekul selulosa tersusun dalam bentuk fibril-fibril yang terdiri dari beberapa molekul selulosa yang dihubungkan dengan ikatan glikosidik. Fibril-fibril ini membentuk struktur kristal yang dibungkus oleh lignin. Komposisi kimia dan struktur yang demikian membuat kebanyakan bahan yang mengandung selulosa bersifat kuat dan keras. Molekul lurus dengan unik glukosa rata-rata sebanyak 5000 ini beragregasi membentuk fibril yang terikat melalui ikatan hidrogen di antara gugus hidroksil pada rantai di

sebelahnya. Serat selulosa yang mempunyai kekuatan fisik yang tinggi terbentuk dari fibril-fibril ini, tergulung seperti siral dengan arah-arah yang berlawanan menurut satu sumbu (Norihan,2008).Selulosa mempunyai rumus empirik $(C_6H_{10}O_5)_n$ dengan $n \sim 1500$ dan berat molekul ~ 243.000 dimana n adalah jumlah satuan glukosa yang berikatan atau menyatakan derajat polimerasi selulosa. (Rowe, dkk., 2009).



Gambar 2.3 Struktur selulosa (Norihan,2008)

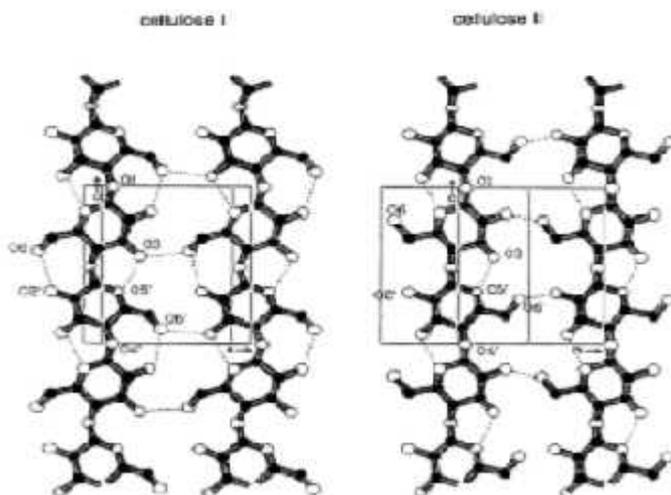


Gambar 2.4 Model Fibril Supramolekul Selulosa (Norihan,2008)

Selulosa biasanya di temukan dalam bentuk mikrofibril yang biasanya di sebut dengan serat, dinding sel dan lain-lain. Dalam mikrofibril selulosa, rantai selulosa berjajar paralel dengan sumbu microfibril sampai di serat selulosa. Penelitian dengan *X-ray diffraction* dan *electron micrisopic* mengindikasikan

bahwa mikrofibril terdiri dari banyak unit yang sangat kecil. Microfibrils terdiri dari dua region yaitu area kristal dan yang lainnya area amorf (Norihan,2008).

Selulosa memiliki struktur yang unik karena kecenderungannya membentuk ikatan hidrogen yang kuat. Ikatan hidrogen intramolekular terbentuk antara: (1) gugus hidroksil C3 pada unit glukosa dan atom O cincin piranosa yang terdapat pada unit glukosa terdekat, (2) gugus hidroksil pada C2 dan atom O pada C6 unit glukosa tetangganya. Ikatan hidrogen antarmolekul terbentuk antara gugus hidroksil C6 dan atom O pada C3 di sepanjang sumbu b (Gambar 2.5). Selulosa I memiliki gugus hidroksil C2 yang berikatan dengan gugus hidroksil C6 sedangkan pada selulosa II, gugus hidroksil C2 tidak berikatan dengan gugus hidroksil C6 (Klemm dkk, 1998).

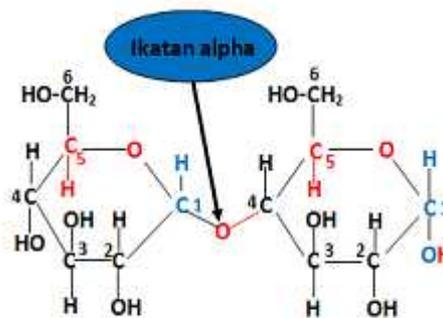


Gambar 2.5 Ikatan Hidrogen pada selulosa I dan selulosa II (Klemm dkk, 1998)

Di alam, selulosa tidak terdapat sebagai molekul individu yang terisolasi, tetapi di temukan sebagai sekumpulan rantai selulosa berbentuk serat. Hirarki morfologi di definisikan sebagai *elementary fibril*, yang mana di dalam unit yang lebih besar di sebut dengan mikrofibril. Microfibrils terdiri dari dua region yaitu area kristal dan yang lainnya area amorf. Di daerah kristal ini yang di ekstrak menghasilkan nanokristal selulosa(Brinchi dkk, 2013).

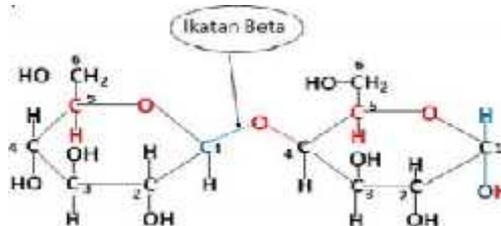
Berdasarkan derajat polimerisasi dan kelarutan dalam senyawa natrium hidroksida (NaOH) 17,5%, selulosa dapat dibedakan menjadi 3 jenis yaitu:

1. Selulosa (Selulosa (Alpha Cellulose) adalah selulosa berantai panjang, tidak larut dalam larutan NaOH 17,5% atau larutan basa kuat dengan derajat polimerisasi 600 - 1500. Selulosa dipakai sebagai penduga dan atau penentu tingkat kemurnian selulosa. Selulosa merupakan kualitas selulosa yang paling tinggi (murni). Selulosa > 92% memenuhi syarat untuk digunakan sebagai bahan baku utama pembuatan propelan dan atau bahan peledak, sedangkan selulosa kualitas dibawahnya digunakan sebagai bahan baku pada industri kertas dan industri sandang/kain. Semakin tinggi kadar alfa selulosa, maka semakin baik mutu bahannya (Nuringtyas,2010).



Gambar 2.6 Alfa selulosa (Nuringtyas,2010)

2. Selulosa (Beta Cellulose) adalah selulosa berantai pendek, larut dalam larutan NaOH 17,5% atau basa kuat dengan derajat polimerisasi 15 - 90, dapat mengendap bila dinetralkan.



Gambar 2.7 Beta selulosa (Nuringtyas,2010)

3. Selulosa (Gamma cellulose) adalah sama dengan selulosa , tetapi derajat polimerisasinya kurang dari 15.

Tabel 2.2 Kadar selulosa dan lignin pada beberapa tipe biomassa

Tipe biomassa	Selulosa, %wt	Lignin, %wt
Serat serabut	43	45
Jerami Gandum	30	15
Kayu	40-60	10-35
Ampas tebu	40	20

(Brinchi dkk, 2013)

Selulosa tidak memiliki rasa dan tidak berbau. Selulosa tidak larut dalam air dan sebagian besar pelarut organik karena ikatan hidrogen yang panjang dan kecenderungan untuk membentuk struktur kristal. Namun selulosa larut dalam pelarut yang eksotis seperti CdO/ethylendiaamine (cadoxen), aqueous N-methylmorpholine-N-oxide (NMNO), mendekati air superkritis dan di beberapa cairan ion.

Panjang rantai atau derajat polimerisasi adalah sifat yang penting pada polimer. Beberapa sifat dari selulosa berhubungan dengan panjang rantainya. Panjang rantai selulosa berbeda-beda tergantung pada sumbernya. DP pada kayu sekitar 10000 dan sekitar 15000 pada kapas. Panjang rantai dari bahan yang sama mungkin juga berbeda dari berbagai bagian dari tanaman. Panjang rantai yang lebih pendek juga dihasilkan dari degradasi kimia dan mekanis selama proses purifikasi dan analisis. Molekul yang lebih pendek ini disebut sebagai cellodextrin, yang mana biasanya larut dalam air dan sebagian besar pelarut organik.

Seperti yang disebutkan sebelumnya, konsentrasi tinggi pada gugus hidroksil menghasilkan gaya yang kuat pada intra- dan inter-molekul, yang memiliki pengaruh yang kuat pada sifat selulosa. Misalnya sifat *hydrophilic* dan *swelling* yang sangat dipengaruhi oleh ikatan hidrogen. Selulosa adalah material yang sangat hidropolic yang membengkak ketika terkena lingkungan yang kelembabannya tinggi. Pembengkakan adalah bersifat reversibel sampai batas tertentu (Sugiyama dll, 1991), kurva desorpsi selulosa memiliki kadar kelembaban yang lebih tinggi dari pada kurva adsorpsi. Efek histerisis ini menjelaskan bahwa tidak dapat diaksesnya gugus hidroksil pada keadaan kering. Dengan kata lain gugus hidroksil lebih susah untuk di akses pada keadaan kering karena gugus hidroksil menyokong satu sama lain, sementara pada tingkat kelembaban tinggi gugus hidroksil lebih mudah untuk

mengaksesnya karena air yang di serap memecah ikatan hidrogen antara rantai polimer (*Dhan Chen,2011*).

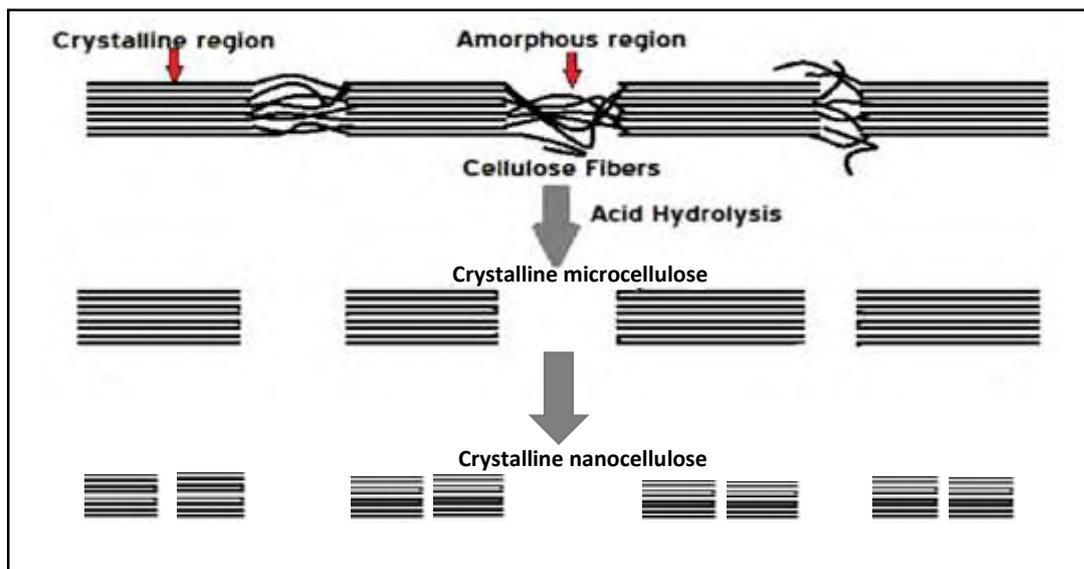
2.3 Kristalinitas dan polimerisasi pada selulosa

Terdapat tiga grup hidroksil per monomer. Jadi makromolekul selulosa mungkin terkait dalam sejumlah ikatan hidrogen molekul intra dan inter yang berperan dalam mengarahkan pengepakan kristal (*John dan Thomas, 2008*). Ikatan hidrogen yang kompleks menghasilkan berbagai susunan kristal. Kristalinitas dapat ditentukan dengan membandingkan densitas fase kristal dan sampel alamiah. Densitas fase kristal sekitar $1,59 \text{ g/cm}^3$, dimana densitas selulosa alamiah sekitar $1,55 \text{ g/cm}^3$, yang mana sesuai dengan kristalinitas sekitar 70% (*Herman, 1949*).

Empat allomorph kristal utama selulosa telah diidentifikasi, yaitu selulosa I, II, III, IV. Setiap bentuk mempunyai pola karakteristik X-ray nya. Selulosa I yang disebut dengan selulosa alamiah., yang mana tentu saja bentuk yang paling melimpah. Selulosa II disebut sebagai selulosa yang diperbaharui, yang dapat dibuat dari selulosa I dengan merserisasi diikuti dengan rekristalisasi (*Blackwell dan Kolpak,1976*). Bentuk kristal dari selulosa III (III_I dan III_{II}) dapat dibuat dari selulosa I (untuk mendapatkan selulosa III_I) atau selulosa II (untuk mendapatkan selulosa III_{III}) dengan perlakuan menggunakan cairan amonia atau ethylene diamine (EDA). Selulosa IV dapat dibuat dengan memanaskan selulosa III ke dalam gliserol selama 20 menit pada suhu tinggi (*Watanabe, dkk ,1975*).

2.4 Nanokristal selulosa

Nanokristal selulosa merupakan daerah kristal yang diperoleh dari selulosa, dengan metode yang biasa di gunakan adalah hidrolisa asam. Ranby (1951) pertama melaporkan produksi suspensi stabil pada kristal selulosa menggunakan hidrolisa asam pada kayu dan kapas. Daerah amorf pada selulosa lebih mudah dihancurkan menggunakan asam dibandingkan daerah kristal, oleh karena itu di bawah kondisi yang terkontrol, daerah amorf di asumsi tidak ada sedangkan daerah kristal masih tetap ada, seperti yang di ilustrasikan pada **Gambar 2.8** . Asumsi ini telah di tunjukkan dengan *X-ray diffraction*, yang mana menunjukkan bahwa perlakuan asam memberikan ukuran kristal yang sama seperti *original cellulosa* (*Mukherjee dkk, 1952*).



Gambar 2.8 Ilustrasi hidrolisa asam (Dan Chen,2011)

Nanokristal selulosa di produksi dari biomassa yang sangat berlimpah dan terbarukan. Baru-baru ini nanokristal selulosa telah banyak menarik perhatian sebagai material yang memiliki struktur nano. Di sebabkan karena berukuran nano, memiliki propertis mekanik yang baik (modulus young 138 GPa dan tensile strength 1,7 GPa), permukaan yang sangat reaktif dan mudah terurai, sehingga nanokristal selulosa digunakan sebagai penguat nanokomposit biopolimer. Biopolimer diketahui memiliki sifat mudah rapuh dan stabilitas termal yang buruk selama penggunaan mereka di beberapa aplikasi. Penggunaan nanokristal selulosa sebagai filler dalam biopolimer menyebabkan peningkatan dalam sifat mekanis dan termal pada biopolimer tersebut hal ini disebabkan karena nanokristal selulosa memiliki jaringan rantai hidrogen yang sangat rapat dalam matrix polimer. (Houyong dkk, 2013). Beberapa contoh biopolimer yang digunakan untuk nanokomposit dengan nanokristal selulosa sebagai filler di tunjukkan pada Tabel 2.3

Tabel 2.3 Contoh biopolimer yang digunakan untuk nanokomposit dengan nanokristal selulosa sebagai filler

Polimer	Reference
Protein kedelei	Wang, Cao, dan Zhang (2006)
chitosan	Lie et al (2009), Azeredo et al (2010)
Polypropilene,PP	Ljungberg et al (2005)

xylan	Saxena and raguskas (2009), saxena, elder, kevin and raguskas (2010)
Tepung berbahan dasar polimer	Angles and dufresne (2000,2001)

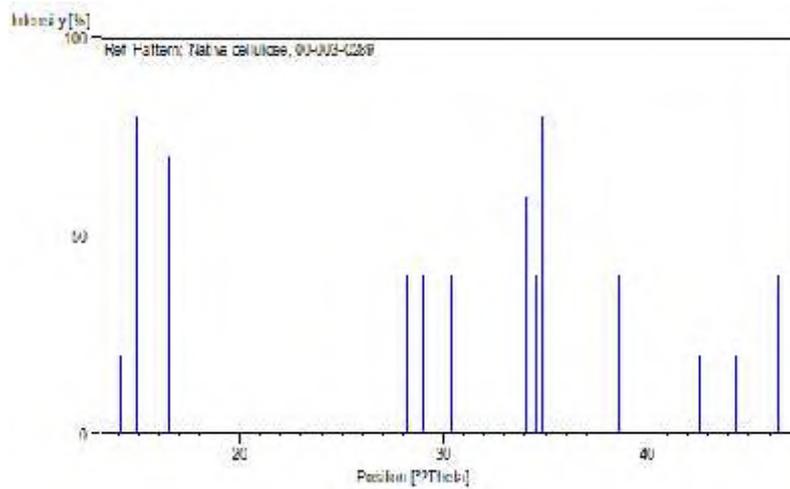
Nanokristal selulosa berbentuk batang yang memiliki lebar 5-70 nm dan panjang antara 100 nm. Nanokristal selulosa adalah partikel dengan kandungan 100% selulosa dan memiliki kristalinitas yang tinggi antara 54-88%. Variasi dimensi, morfologi dan derajat kristal tergantung pada kandungan selulosa pada biomassa, perlakuan pada saat persiapan dan juga prosedur percobaan yang dilakukan (*Brinchi dkk, 2013*)

Nanokristal selulosa diisolasi dari bermacam-macam sumber selulosa, meliputi tanaman, binatang, bakteri dan alga. Tetapi kebanyakan peneliti biasanya menggunakan bahan untuk menghasilkan nanokristal selulosa dari kayu, tanaman dan bermacam-macam selulosa murni seperti MCC (mikrokristal selulosa). Pada umumnya untuk penelitian yang berhubungan dengan nanokomposit, nanokristal selulosa dibuat dari mikrokristal selulosa atau dari saringan kertas karena kemurnian mereka.

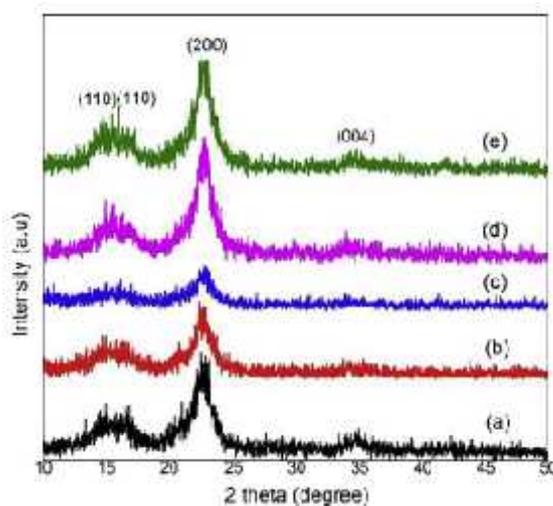
Isolasi nanokristal selulosa dari sumber bahan selulosa dibagi menjadi dua tahapan. Pertama adalah perlakuan awal pada sumber bahan. Untuk perlakuan awal pada tandon kosong kelapa sawit meliputi menghilangkan semua kandungan yang tidak di butuhkan atau menghilangkan sebagian (hemiselulosa, lignin, dll) dan isolasi serat selulosa. Yang kedua adalah perlakuan kimia umumnya adalah hidrolisa yang berfungsi untuk menghilangkan daerah amorf pada selulosa.

Struktur kristal pada nanokristal selulosa di analisa dengan XRD. Peak tertinggi yang biasanya muncul pada selulosa adalah $2\theta = 14,9$ (110), $16,44$ (110) dan $22,56$ (200) seperti pada Gambar 2.10. Menurut Xiou yun bentuk pantern XRD selulosa terdiri dari puncak utama dari selulosa yaitu pada $2\theta = 22,6$ dan intensitas difraksi rendah pada $2\theta = 14,9$ dan $16,4$ yang merupakan daerah kristal. Sedangkan menurut Matheus, hasil XRD pada selulosa memiliki perbedaan dengan kisaran puncak antara $2\theta = 21,90^\circ$ dan $22,20^\circ$ yang merupakan puncak utama selulosa. Daerah

kristal tersebut merupakan mengacu pada native cellulose. Setelah dekonvolusi semua difraktogram menunjukkan refleksi $2\theta = 14,5-15,3^\circ$ yang merupakan bidang kristal (110), refleksi $2\theta = 15,7^\circ - 16,30^\circ$ yang merupakan bidang kristal (110), refleksi $2\theta = 21,90^\circ$ dan $22,20^\circ$ yang merupakan bidang kristal 200 dan refleksi $2\theta = 18,30^\circ-18,40^\circ$ yang merupakan fase amorf .



Gambar 2.9 Reference pattern untuk selulosa (JCPDS 00-003-0289)



Gambar 2.10 Pola *x-ray diffraction* untuk CNCs (Xiou yun tan,2015)

2.5 Perlakuan awal pada TKKS

Lignin merupakan kandungan yang dapat menghambat pemisahan pada TKKS (Tandan kosong kelapa sawit) terhadap komponen seratnya. Untuk mendapatkan mutu selulosa yang baik lignin harus dihilangkan terlebih dahulu. Maka

dari itu delignifikasi merupakan perlakuan awal yang dibutuhkan untuk memproduksi nanokristal selulosa. Untuk perlakuan kimia pada tandon kosong kelapa sawit, terlebih dahulu tandan kosong kelapa sawit dipotong-potong untuk depolimerisasi kemudian melarutkan lignin dan hemiselulosa, dan selanjutnya pemutihan dengan agen oksidasi seperti oksigen atau NaOCl_2 .

Lignin sulit didegradasi karena strukturnya yang kompleks dan heterogen yang berikatan dengan selulosa dalam jaringan tanaman. Penghilangan lignin dapat dilakukan dengan menambahkan asam atau basa agar menjadi senyawa lain yang mudah larut. Proses delignifikasi di kenal dua macam proses yaitu proses mekanis dan proses kimia. Untuk proses kimia dapat di bedakan menjadi berbagai macam cara yaitu: proses soda, proses sulfat, proses organik netral seperti alkohol dan benzene (*Stephenson, 1950*).

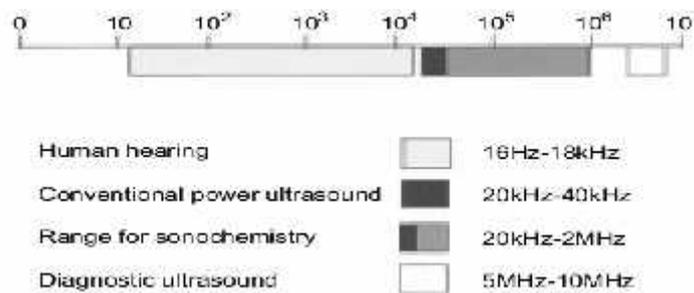
Purnawan (2011) melaporkan bahwa secara analitis selulosa dibagi menjadi 3 golongan yaitu: 1) alpha selulosa yaitu bagian selulosa yang tidak dapat larut dalam larutan NaOH 17,5%. 2) beta selulosa yaitu bagian yang dapat larut dalam larutan NaOH 17,5% tetapi dapat diendapkan pada suhu antara 15 sampai 35°C sesudah larutan diasamkan. 3) Gama selulosa yaitu selulosa yang dapat larut dalam NaOH 17,5% tetapi dapat diendapkan sesudah larutan diasamkan pada suhu antara 15 sampai 35°C.

2.6 Degradasi selulosa menjadi nanokristal selulosa dengan metode sonikasi

Gelombang ultrasonik didefinisikan sebagai gelombang suara yang memiliki frekuensi diluar respon pendengaran manusia. Batas pendengaran normal antara 16-18 kHz dan ultrasonik memiliki batas frekuensi antara 20 kHz hingga 100 MHz. Untuk sonokimia sendiri menggunakan frekuensi antara 20-40 kHz sebab pada batasan inilah peralatan laboratorium biasa digunakan. Medan ultrasonik akan menghasilkan efek kimia dan fisika yang diakibatkan oleh meledaknya gelembung kavitasi mikro yang disebabkan getaran ultrasonik, sehingga efek tersebut yang berdampak terjadinya proses sonokimia.

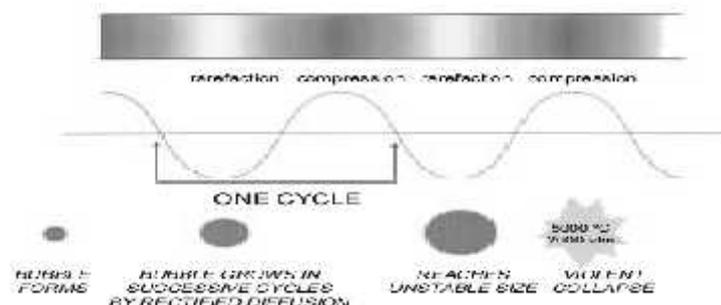
Gelombang ultrasonik dapat merambat dalam medium padat, cair dan gas. Frekuensi yang diasosiasikan dengan gelombang ultrasonik pada aplikasi elektronik

dihasilkan oleh getaran elastis dari sebuah kristal kuarsa yang diinduksikan oleh resonans dengan suatu medan listrik bolak-balik yang dipakaikan (efek piezoelektrik).



Gambar 2.11 Kisaran frekuensi suara(Timothy,1997).

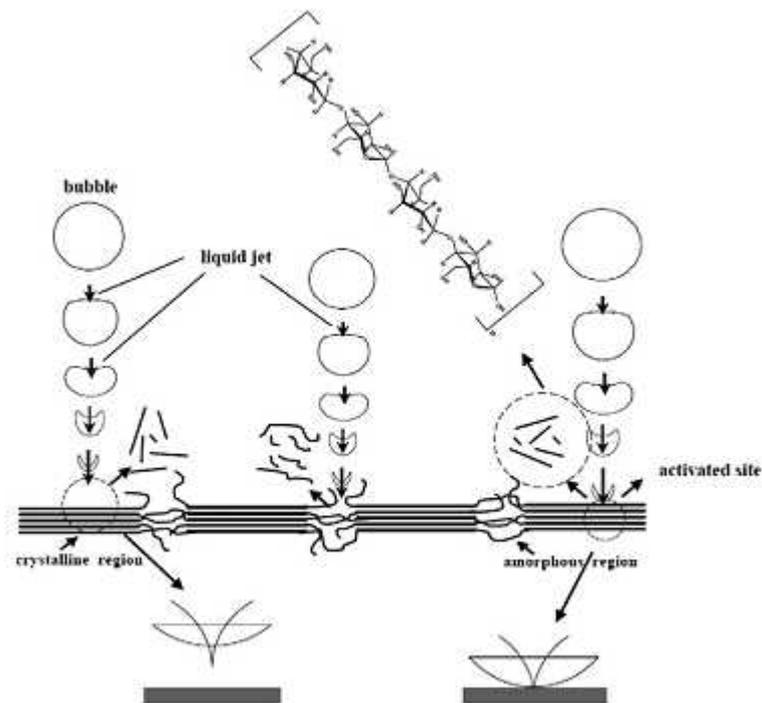
Seperti semua energi bunyi, ultrasonik menyebarkan secara seri *compression* dan *rarefaction* gelombang di dalam molekul dari medium yang dilewatinya seperti gambar di bawah ini. Pada power yang cukup tinggi siklus rarefaction bisa jadi melebihi gaya tarik molekul cairan dan menyebabkan terjadinya kavitasi. Akustik oleh gelembung ini tidak stabil disebabkan karena adanya gangguan terbentuknya gelembung lain dan adanya resonansi. Akibatnya beberapa gelembung mengalami ekspansi mendadak hingga ukurannya tidak stabil dan terjadi *collapse*. Dengan adanya kavitasi selama gelembung *collapse* akan menghasilkan energi baik untuk kimia dan efek mekanik. Ada beberapa teori yang menjelaskan pelepasan energi dengan kavitasi dimana yang paling dapat dimengerti dalam suatu nilai kualitatif adalah pendekatan "hot spot". Masing-masing aktivitas kavitasi gelembung bertindak sebagai localises microreactor dimana dalam suatu sistem yang mengandung air akan menghasilkan suhu beribu-ribu derajat dan mengakibatkan timbulnya tekanan lebih dari seribu atmosfer (Timothy,1997).



Gambar 2.12 Perambatan suara didalam cairan yang menunjukkan pembentukan gelembung kavitasi dan kolaps (Timothy,1997).

Sonikasi mengandalkan energi gelombang yang menyebabkan proses kavitasi, yaitu proses pembentukan gelembung-gelembung kecil akibat adanya transmisi gelombang ultrasonik. Sonikasi setelah hidrolisa asam pada selulosa berfungsi untuk menyebarkan produksi nanokristal selulosa (Narjes,2012).

Li dkk., (2012) menggunakan metode mekanik dengan cara ultrasonikasi untuk memperoleh nanoselulosa seperti pada Gambar 2.11.



Gambar 2.13 Mekanisme ultrasonikasi pada selulosa(Li dkk,2012).

Pengaruh Aktivasi ultrasonik dalam sistem heterogen adalah akibat utama dari kavitasi. Selama kavitasi, energi potensial pada ekspansi gelembung dikonversi kedalam energi kinetik dari *Liquid jet* yang bergerak melalui bagian dalam gelembung dan menembus dinding gelembung yang lain pada beberapa ratus meter perdetik dan menghantam permukaan selulosa. *Liquid jets* ini menghantam permukaan dengan energi yang luar biasa yang dapat menyebabkan kerusakan parah pada titik benturan dan menghasilkan bentuk yang baru dengan permukaan yang sangat reaktif. Di dalam sistem ini keduanya daerah kristal dan amorf sama-sama terbentur secara terus menerus. Tetapi kristalinitasi pada selulosa hanya menurun sekitar 11%(Li dkk., 2012).

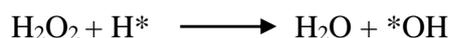
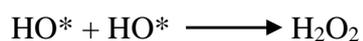
Ultrasonikasi diusulkan untuk membantu hidrolisa asam. Baru-baru ini nanokristal selulosa baru berbentuk bola di persiapkan menggunakan post-treatment dengan asam sulfat pada nanokristal selulosa yang dihasilkan oleh hidrolisa HCL di bawah perlakuan ultrasonikasi. Metode ini di ikuti dengan kontrol kerapatan muatan permukaan. Selain itu produksi nanokristal selulosa telah di dapatkan menggunakan sono-chemical membantu hidrolisis di dalam air atau asam maleic (anorganik bukan asam kuat) meskipun di laporkan yield yang dihasilkan rendah: 2-5% di dalam air dan 10% di asam maleic berdasarkan berat kering pada bahan awal (*Filson dan Dawson, 2009*).

Li dan yue (2012) melaporkan bahwa ultrasonik memiliki efek yang sama pada penyulingan. sonikasi menyebabkan kavitasi yang mengarah untuk melonggarkan amorf dan kerusakan kristal pada daerah dinding sel. Sebaliknya Liu dkk melaporkan bahwa daerah kristal sedikit rusak dan mempertahankan kerapatan strukturnya. Kristalinitas meningkat sampai waktu sonikasi 20 menit karena sebagian besar daerah amorf terhidrolisa. Akan tetapi ketika waktu sonikasi melebihi 20 menit, secara signifikan degradasi terjadi pada daerah kristal yang mengurangi produksi kristal. Hasil ini mengindikasikan bahwa pretreatment ultrasonikasi dapat meningkatkan selektivitas degradasi dari selulosa amorf.

Wang dkk (2007) melaporkan bahwa metode baru pada pembuatan bola nanokristal selulosa menggunakan hidrolisa dengan campuran asam sulfat dan asam klorida di bawah perlakuan ultrasonik atau sonikasi. Hidrolisis terjadi pada konsentrasi asam ringan jadi serat selulosa tidak akan memecah ke dalam ukuran nano. Perlakuan ultrasonikasi membantu hidrolisa yang secara simultan terjadi pada permukaan dan daerah dalam amorf, dan membentuk potongan berukuran mikrometer. Potongan ini lebih lanjut di hidrolisa untuk membentuk partikel bola secara bertahap. Karena bola nanokristal selulosa di persiapkan dengan asam campuran, grup permukaan bermuatan konsentrasinya lebih rendah dari pada nanokristal selulosa yang menggunakan perlakuan hidrolisa asam sulfat, yang berarti bola nano kristal selulosa mempunyai stabilitas thermal yang lebih baik dari pada perlakuan nanokristal selulosa menggunakan asam sulfat.

2.6.1 Mekanisme reaksi sonikasi

Dalam proses sonikasi, karena melibatkan kondisi energi yang besar, maka banyak reaksi kimia yang dapat diaktivasi dengan proses ini. Secara umum, reaksi yang terlibat dalam sistem sonikasi antara lain (Feng dkk, 2004):



Karena energi yang dihasilkan oleh sonikator sangat tinggi, maka kondisi tersebut mengubah air menjadi radikal hidroksil dan radikal hidrogen. Radikal hidroksil sangat reaktif membentuk hidrogen peroksida. Hidrogen peroksida akan selalu terdekomposisi dengan cepat membentuk radikal hidroksil kembali. Radikal hidroksil merupakan oksidan yang sangat kuat dan bertanggung jawab terhadap degradasi selulosa melalui pengambilan atom hidrogen dari selulosa. Polisakarida yang kehilangan atom hidrogennya berubah menjadi radikal dengan pengaturan struktur kembali menyebabkan terputusnya ikatan 1,4 glukosidik pada rantai selulosa.

2.7 Degradasi selulosa menjadi nanokristal dengan metode hidrolisa di bawah kondisi hidrothermal

Reaksi hidrotermal yaitu reaksi hidrolisis yang terjadi dalam air pada suhu tinggi (Hot Compressed Water) diikuti dengan reaksi termal (Sasaki, dkk,1998). Hot Compressed Water (HCW) merupakan air yang berada pada daerah subcritical (diantara titik didih dan titik kritis) dan supercritical (di atas titik kritis). Air pada kondisi ini mempunyai sifat fisik yang jauh berbeda dengan air pada kondisi lingkungan. 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 reaksi ionik yang berubah menjadi reaksi radikal bebas dengan air sebagai penggeraknya (Aryanto, 2002).

Proses perlakuan hidrotermal seperti air panas cair, solvolisis, aliran fraksinasi, aquasolv atau hidrotermolisis yang dilakukan pada suhu tinggi (160-240

°C) dan tekanan (1-3,5 Mpa atau 10 bar-30,5 bar) dari waktu ke waktu mulai beberapa menit sampai beberapa jam dengan konsentrasi padatan di bawah 20%. Perlakuan hidrotermal menghidrolisa secara otomatis rantai selulosa menggunakan ion hidronium yang di hasilkan dari air. Air cair pada suhu tinggi mempunyai ion hidronium yang tinggi yang mana bertindak sebagai asam dan menghidrolisa polisakarida biomasa. Pembentukan proton selanjutnya mengkatalisasi proses deasetilasi dan hidrolisis dan oleh karena itu reaksi ekstraksi dianggap sebagai autokatalis (Ling ping xio,2013).

Hidrotermal pada kondisi sub atau superkritis merupakan metode yang efisien untuk dekomposisi biomassa, limbah polimer dan senyawa lain yang mengandung halogen. Air subkritis atau superkritis mempunyai sifat yang jauh berbeda dengan kondisi lingkungan. Sebagai media reaksi beberapa bahan biopolimer seperti selulosa, lignin, protein dan pati dapat bereaksi dalam waktu yang singkat pada suhu tinggi dengan konversi sistem yang tinggi.

Salah satu reaksi yang menggunakan media ini adalah reaksi hidrothermal, yaitu reaksi hidrolisis yang terjadi dalam air pada suhu tinggi di ikuti dengan reaksi termal akan semakin besar. Densitas dan konstanta dielektrik dari air subkritis dan superkritis memegang peranan yang sangat penting dalam melarutkan senyawa organik.

Nilai produk ion yang tinggi mengindikasikan bahwa konsentrasi ion hidrogen dan ion hidroksil tinggi, sehingga reaksi hidrolisis kemungkinan dapat dipercepat karena air berkelakuan baik sebagai katalis asam atau katalis basa. Konstanta dielektrik dari air subkritis dan superkritis sekitar 2-30 sedangkan pada kondisi lingkungan air memiliki konstanta dielektrik sekitar 80, sehingga air akan menjadi pelarut yang baik bagi senyawa organik pada suhu dan tekanan tinggi (*Emma Savitri,2014*).

Kondisi hidrotemal ini dapat di tingkatkan untuk kerjanya , jika digunakan katalis. Salah satu katalis yang dapat di gunakan untuk sistem hidrotermal adalah asam klorida. Katalis asam dengan cepat ke lapisan dalam pada rantai selulosa dan menghidrolisa daerah amorf pada rantir selulosa, sementara itu daerah kristal pada selulosa lebih resistan terhadap hidrolisa asam ringan karena hidrogen mengikat antara molekul selulosa yang berdekatan di dibandingkan daerah amorf yang kurang rapat. Reaksi hidrolitik di batasi untuk waktu reaksi yang relatif pendek sehingga asam dapat

mendegradasi hanya daerah amorf pada selulosa dan meninggalkan hanya daerah kristal.

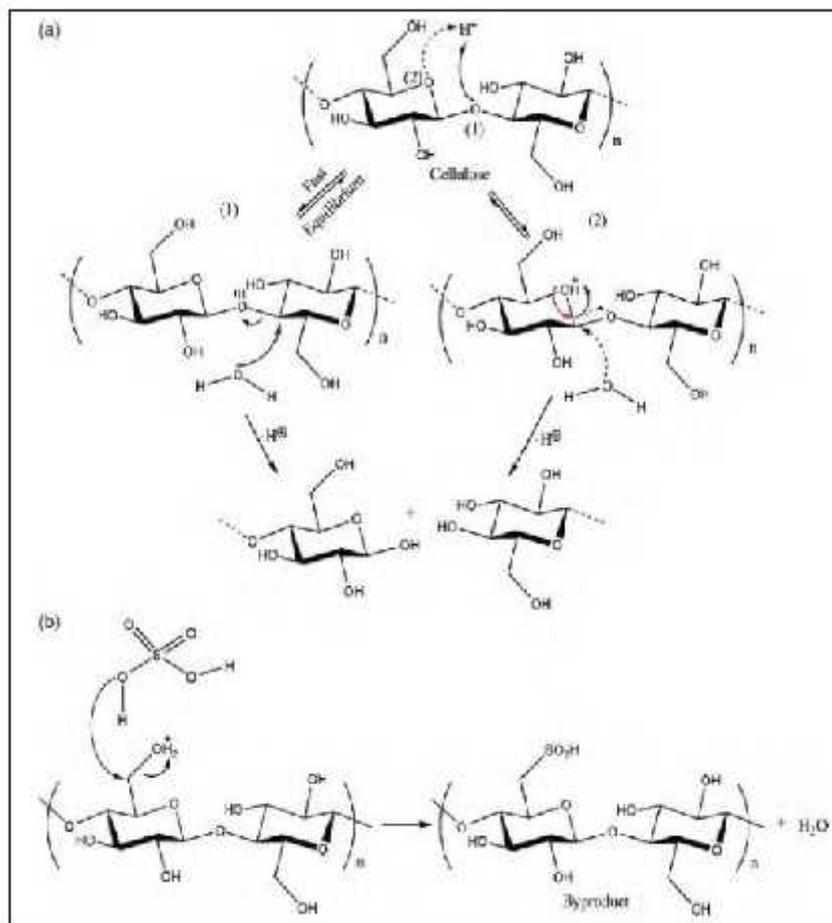
Houyong dkk (2013) melaporkan bahwa struktur kristalinitas pada nanokristal selulosa dengan hidrolisa menggunakan asam klorida di bawah kondisi hidrotermal adalah 87,3% hal ini dikarenakan asam klorida lebih sedikit menghancurkan daerah kristal seperti halnya dengan asam ringan lainnya dari pada hidrolisa menggunakan asam sulfat. Setelah daerah yang tidak teratur pada selulosa di hilangkan, relatif susah untuk menghancurkan daerah yang masih tersisa dengan asam klorida. Hanya permukaan kristal selulosa yang di hancurkan sehingga degradasi kristal selulosa benar-benar di kurangi.

2.7.1 Mekanisme hidrolisa dibawah kondisi hidrotermal

Hidrolisa asam adalah proses heterogen yang mana terdiri dari difusi asam kedalam daerah amorf dan di ikuti dengan pembelahan rantai glycosidic (*Dan Chen, 2011*). Mekanisme hidrolisis ditunjukkan pada **Gambar 2.8** (a), meliputi 2 jalur: protonasi cepat pada oksigen glukosidik (jalur 1) atau siklus oksigen (jalur 2), di ikuti dengan penambahan air untuk mematahkan rantai glucosidik. Reaksi memotong rantai panjang ke dalam rantai yang lebih pendek sementara struktur dasar backbone tetap. Pada umumnya derajat polimerisasi (DP) pada selulosa menurun dengan cepat selama hidrolisa asam sampai sebuah *level-off* DP (LODP). Kemudian pengurangan derajat polimerisasi akan berkurang. LODP ditentukan dengan ukuran kristal di dalam bahan baku, dengan nilai umum sebesar 250 untuk hidrolisa kapas, 300 untuk serat rumput dan 140-200 untuk pemutihan bubur kayu.

Prosedur umum yang sekarang di aplikasikan untuk memproduksi nanokristal selulosa adalah hidrolisa asam kuat pada bahan selulosa murni pada suhu yang dikontrol dan selama reaksi (hidrotermal). Hasi campuran di cairkan dengan air, di cuci dan dipisahkan dengan sentrifuge untuk menghilangkan asam. Ketika supernatan pada produk sentrifugasi menjadi keruh, di dialalis lagi menggunakan air yang berfungsi untuk menghilangkan asam sampai pH nanokristal selulosa relative netral (*Bondeson dkk, 2006*). Untuk perlakuan asam sulfat biasanya sedikit asam (pH~6) disebabkan oleh terikat grup sulfat (*Dong & Roman, 2007*).

Asam sulfat dan asam klorida biasanya di gunakan untuk hidrolisa asam. Ketika asam sulfat digunakan sebagai agen hidrolisa, asam sulfat bereaksi dengan grup hidroksil pada permukaan selulosa. Reaksi esterifikasi ini menghasilkan sulfat selulosa seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 2.12 (b)**. Kelompok bermuatan negative membantu didalam pembentukan suspensi nanokristal selulosa yang stabil di dalam air di sebabkan oleh interaksi elektrostatis. Gaya tolak pada lapisan listrik ganda secara efisien mencegah agregasi nanokristal selulosa (*Habibi dkk, 2010*). Bagaimanapun stabilitas termal pada perlakuan nanokristal selulosa menggunakan asam sulfat lebih rendah daripada perlakuan nanokristal selulosa menggunakan asam klorida. Perlakuan nanokristal selulosa menggunakan asam klorida mempunyai stabilitas thermal lebih tinggi, tetapi di sana tidak ada grup permukaan bermuatan pada nanokristal selulosa. Sehingga perlakuan nanokristal selulosa menggunakan asam klorida sedikit stabil di dalam air karena mereka cenderung terflokulasi (*Wang dkk, 2007*).



Gambar 2.14 (a) Mekanisme hidrolisa asam (b) Esterifikasi pada permukaan nanokristal selulosa (*Dan Chen,2011*)

Hidrolisa asam sulfat menghasilkan produk yang menunjukkan stabilitas termal yang buruk dengan suhu degradasi maksimum 250°C, yang mana untuk mencegah fabrikasi lebih lanjut menggunakan teknis proses pelelehan seperti *injection molding*, *twin screw compounding* dan *extrusion*. Degradasi dapat di anggap berasal dari rekasi dehidrasi yang di pengaruhi oleh sisa grup sulfat di dalam nanokristal selulosa. Meskipun grup sulfat dapat dihilangkan dengan dialisis dan desulfasi, itu adalah sangat sulit dan membutuhkan waktu, dan sulit untuk menghindari pengumpulan partikel. Selain itu yield yang dicapai nanokristal selulosa pada serat kapas sebesar 63,8% dengan mengoptimumkan kondisi persiapan. Tetapi untuk hidrolisa asam biasanya yield yang di capai kurang dari 30%. Oleh karena itu, penting untuk memproduksi nanokristal selulosa dalam jumlah besar berdasarkan nanokomposit polimer untuk mendapatkan stabilitas thermal yang meningkat dan yield nanokristal selulosa yang lebih tinggi(Houyong, et al, 2013).

Sebagai alternatif untuk asam kuat, beberapa asam mineral ringan (HCl), dan asam organik (maleic acid) di gunakan di bawah ultrasonik dan microwave irradiation. Telah di laporkan bahwa nanokristal selulosa diproduksi melalui hidrolisa asam klorida menunjukkan stabilitas termal yang tinggi, tetapi suspensi cair mereka cenderung menggumpal, dan hanya yield yang di capai sebesar 20%. Filson dan dawson-andoh menyingkat waktu persiapan nanokristal selulosa dengan menggunakan *high-power ultrasonic irradiation*, tetapi hanya mendapatkan yield sebesar 2-5%. Mereka juga mendapatkan yield sebesar 38,2% dengan menambahkan enzim endoglucanase dan pemanasan menggunakan microwave. Tang et al melaporkan yield sebesar 40-50% dengan mengaplikasikan metode hidrolisa menggunakan resin cation exchanger. Tetapi bagaimanapun untuk menghilangkan resin kation exchanger dengan post treatment dan sentrifugasi berulang-ulang dan itu membutuhkan waktu yang sangat lama (Houyong dkk, 2013).

2.8 Penelitian Terdahulu

Tabel 2.4 Penelitian terdahulu

No.	Peneliti	Jurnal	Hasil
1.	Farah fahma, Shinichiro Iwamoto, Naruhito Hori, Tadahisa Iwata dan Akio Takemura	Isolation, Preparation and characterization of nanofibers from oil palm empty-fruit- bunch (OPEFB) vol. 17 (2010) Cellulose	Selulosa nanofiber dari tandan kosong kelapa sawit di isolasi menggunakan hidrolisa asam sulfat 64%. Waktu hidrolisa 60 menit menghasilkan yield sebesar 80% meskipun menunjukkan kristalinitas yang rendah yaitu 53,83%.
2.	Nor liyana ahmad dan ishak ahmad	Pengekstrakan dan pencirian nanoselulosa daripada serabut kelapa vol. 17 (2013) The Malaysian Journal of Analytical Sciences	Selulosa nanokristal diekstrak menggunakan asam sulfat pekat dengan kepekatan 64% H ₂ SO ₄ . Selulosa nanokristal menunjukkan persen kristal yang paling tinggi dengan indeks kristal 63,18
3.	Fenny Aulia, Marpongahtun, Saharman Gea	Studi Penyediaan Nanokristal selulosa dari Tandan kosong kelapa sawit. vol. 1 (2013) Jurnal saintia kimia	Hidrolisa menggunakan asam sulfat 45%. Analisa menggunakan SEM menunjukkan bahwa nanokristal yang di peroleh berukuran 79 nm. Analisa degradasi thermal menggunakan TGA menunjukkan bahwa nanokristal selulosa terdegradasi pada suhu 160°C dan memiliki residu 28%
4.	Mehdi Jonoobi, Abolghasem Khazaiean, Paridah Md. Tahir, Syeed Saiful Azry dan Kristiina Oksman	Characteristics of cellulose nanofibers isolated from rubberwood and empty fruit bunches of oil palm using chemo- mechanical process Vol. 18 (2011) Cellulose	Nanofiber dari tandan kosong kelapa di buat menggunakan metode grinding menggunakan wiley mill. Nanofiber yang dihasilkan memiliki kristalinitas sebesar 69%.

5	Ireana Yustra A. Fatah, H. P. S. Abdul Khalil, Sohrab Hossain, Astimar A. Aziz, Yalda Davoudpour, Rudi Dungani dan Amie Bhat	Exploration of a Chemo-Mechanical Technique for the isolation of nanofibrillated cellulosic fiber from oil palm empty fruit bunch as a reinforcing agent in composites materials Vol 6 (2014) Polymers	Serat selulosa Tandan kosong kelapa sawit di isolasi menggunakan hidrolisa asam sulfat kemudian di homogenisasi menggunakan <i>high-pressure homogenizer</i> untuk memproduksi nanofiber cellulose (NFC). Nanofiber yang dihasilkan memiliki kristalinitas sebesar 42,52% dan ukuran NFC sebesar 5-10 nm.
---	--	--	---

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Rancangan Penelitian

Desain eksperimental yang dilakukan dalam penelitian ini meliputi ekstraksi selulosa dari TKKS dengan metode alkalinasi. Selanjutnya ekstrak selulosa dihidrolisis dengan asam untuk mendapatkan CNCs dengan proses hidrolisis sonikasi-hidrotermal. Adapun tahapan penelitian yang dilakukan sebagai berikut :

1. Persiapan serat TKKS
2. Proses ekstraksi untuk mendapatkan selulosa
3. Proses pembuatan CNCs dengan metode sonikasi-hidrotermal

3.2 Bahan Penelitian

TKKS, aquadest, NaOH 17,5 (%), NaOCl 2%, HCl 1, 2, 3, 4, 5 (M)

3.3 Peralatan Penelitian

Peralatan kaca dan gelas yang biasa digunakan di laboratorium, neraca analitis, kertas saring, termometer, hot plate, oven, indikator universal, desikator, sentrifugas, sonikator, hydrothermal dan seperangkat alat FT-IR, XRD, SEM, dan PSA.

3.4 Variabel Penelitian

3.4.1 Delignifikasi

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| 1. Rasio TKKS ; NaOH | : 50 g ; 500 mL |
| 2. Ekstraksi dengan refluks | : NaOH 17,5%, 80°C, 2 jam |
| 3. Pemucatan | : NaOCl 2%, 70°C, 1 jam |

3.4.2 Pembuatan CNCs

Variabel tetap :

- | | |
|------------------------------|-----------------|
| 1. Rasio selulosa ; HCl | : 1 g ; 60 mL |
| 2. Tekanan hidrotermal (bar) | : kesetimbangan |

Variabel berubah :

- | | |
|------------------------|-----------------|
| 3. Konsentrasi HCl (M) | : 1, 2, 3, 4, 5 |
|------------------------|-----------------|

- | | |
|---------------------------|--------------------|
| 4. Waktu hidrolisis (jam) | : 0, 1, 2, 3, 4, 5 |
| 5. Suhu Hidrolisis (°C) | : 110,120 |

3.5 Prosedur Penelitian

3.5.1 Preparasi Serat TKKS

TKKS dicuci dan direndam dalam air selama 2 jam untuk menghilangkan debu dan zat pengotor lainnya. Selanjutnya dikeringkan di bawah sinar matahari dan digiling hingga diperoleh serat pendek sekitar 0,5 - 1 cm.

3.5.2 Analisa Kandungan Lignoselulosa berdasarkan Metode Chesson-Datta

1. Sampel kering 1 g (berat a) ditambahkan 150 mL H₂O direfluk pada suhu 100 °C dengan water bath selama 1 jam.
2. Hasilnya disaring, residu dicuci dengan air panas sampai netral. Residu kemudian dikeringkan dengan oven sampai beratnya konstan dan kemudian ditimbang (berat b).
3. Residu (b) ditambah 150 mL H₂SO₄ 0,5M, kemudian direfluk 1 jam pada suhu 100 °C, hasilnya disaring dan dicuci sampai netral dan residunya dikeringkan hingga beratnya konstan, (berat c).
4. Residu kering ditambahkan 10 mL H₂SO₄ 72% dan direndam pada suhu kamar selama 4 jam, ditambahkan 150 mL H₂SO₄ 0,5 M dan direfluk pada suhu 100°C dengan water bath selama 2 jam.
5. Residu disaring dan dicuci dengan H₂O sampai netral. Residu kemudian dipanaskan dengan oven dengan suhu 105 °C sampai beratnya konstant dan ditimbang (berat d).
6. Selanjutnya residu diabukan dan ditimbang (berat e)
7. Perhitungan sebagai berikut :

$$\text{Hot water soluble (\%)} = \frac{a-b}{a} \times 100\%$$

$$\text{Hemiselulosa (\%)} = \frac{b-c}{a} \times 100\%$$

$$\text{Selulosa (\%)} = \frac{c-d}{a} \times 100\%$$

$$\text{Lignin (\%)} = \frac{d-e}{a} \times 100\%$$

$$\text{Abu (\%)} = \frac{e}{a} \times 100\%$$

3.5.3 Delignifikasi

Delignifikasi dengan Refluk

Sebanyak 50 gram TKKS dimasukkan dalam labu leher tiga, kemudian ditambah 500 mL NaOH 17,5% direfluk pada suhu 80 °C selama 2 jam. Setelah itu disaring dan residu yang diperoleh merupakan selulosa, dan selulosa tersebut dicuci hingga netral. Selanjutnya dilakukan pemucatan dengan 250 mL larutan NaOCl 2% pada temperatur 70 °C selama 1 jam, kemudian disaring dan selulosa yang diperoleh dicuci sampai putih dan pH filtrat netral.

3.5.4 Pembuatan CNCs

Proses sonikasi bertujuan untuk melemahkan daerah amorf. Campuran selulosa dan HCL di Sonikasi dilakukan pada suhu 40°C selama 30 menit dengan frekuensi 40 Hz. Setelah proses sonikasi terdapat perbedaan fisik yaitu padatan terlihat lebih swelling dari proses sebelum proses sonikasi.

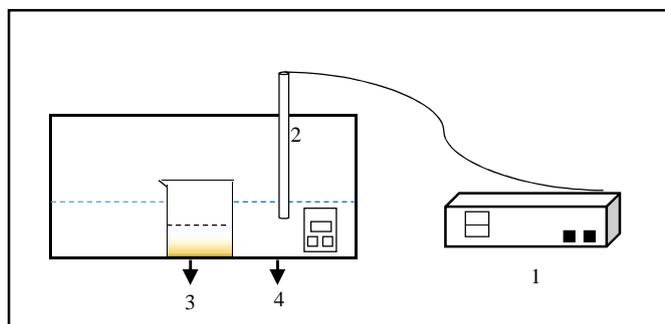
Setelah proses sonikasi, campuran selulosa di masukkan ke dalam reaktor hidrotermal. Proses hidrotermal dilakukan pada tekanan kesetimbangan pada suhu 120°C. Campuran selulosa dan HCL dimasukkan kedalam reaktor dan dilakukan hidrotermal sesuai dengan suhu dan waktu reaksi yang ditentukan. Produk hasil proses sonikasi-hidrotermal berupa filtrat dan padatan. filtrat dan padatannya dipisahkan kemudian padatannya di cuci menggunakan aquades sampai pH netral. Padatan tersebut kemudian di analisa menggunakan XRD.

Hidrolisis dengan Sonikasi-Hidrotermal

1. Campuran selulosa : HCl 1M (1 g/60 mL), disonikasi 30 menit dalam water bath pada temperatur 40 °C, menggunakan Vibra-Cell VCF1500 (1500 W, 20 KHz), kemudian campuran dipindahkan ke dalam reaktor hidrotermal.
2. Setelah rangkaian peralatan disusun seperti pada gambar 3.1 di bawah ini tabung reaktor ditutup dengan rapat, kemudian gas N₂ dialirkan ke dalam reaktor.
3. *Band heater* dipanaskan sampai mencapai suhu 120 °C.

4. Reaksi dijalankan pada temperatur 120 °C dengan waktu reaksi mulai dari 0, 1, 2, 3, 4, dan 5 jam.
5. Setelah mencapai waktu t jam penyamplingan dilakukan, campuran suspensi yang diperoleh didekantasi dalam botol selama 0-4 hari, selanjutnya dicuci dengan aquabides sampai pH 7 dan disentrifus 1200 rpm dan di keringkan
6. Kemudian diulangi untuk konsentrasi HC 2, 3, 4 dan 5 M.

Rangkaian Peralatan Sonikasi



Gambar 3.1 Proses Sonikasi

Keterangan:

- | | |
|------------------------|-------------------|
| 1. Alat Kontrol Suhu | 4. Ultrasonikator |
| 2. <i>Thermocouple</i> | |
| 3. <i>Beaker Glass</i> | |

Spesikasi alat Ultrasonikasi:

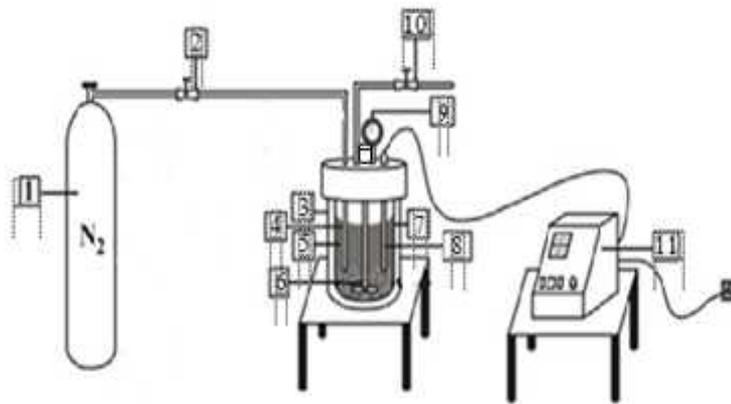
Digital Ultrasonicator Cleaner dengan kapasitas 1 liter

Dimensi tangki = 150 mm x 85 mm x 100 mm

Frekuensi = 40 kHz

Voltase = 220 V/50 Hz

Rangkaian peralatan hidrotermal :



Gambar 3.2 Rangkaian peralatan hidrotermal

Keterangan:

- | | | |
|---|------------------------------|-----------------------|
| 1. Tabung gas N ₂ | 6. Pengaduk | 11. <i>Controller</i> |
| 2. <i>Valve tube</i> gas N ₂ | 7. Reaktor | |
| 3. <i>Heater</i> | 8. <i>Thermocouple</i> | |
| 4. <i>Tube</i> reaktor gas N ₂ | 9. Indikator Tekanan reaktor | |
| 5. Larutan HCL dan selulosa | 10. <i>Gas Outlet Valve</i> | |

Spesifikasi alat reaktor hidrotermal:

Volume	:600 mL
Tekanan Maksimum	:200 bar
Diameter tangki	: 2,5 in
Tinggi tangki	: 36 in
Kedalaman Reaktor	: 8 in
Bahan Material	: Stainless Steel 316

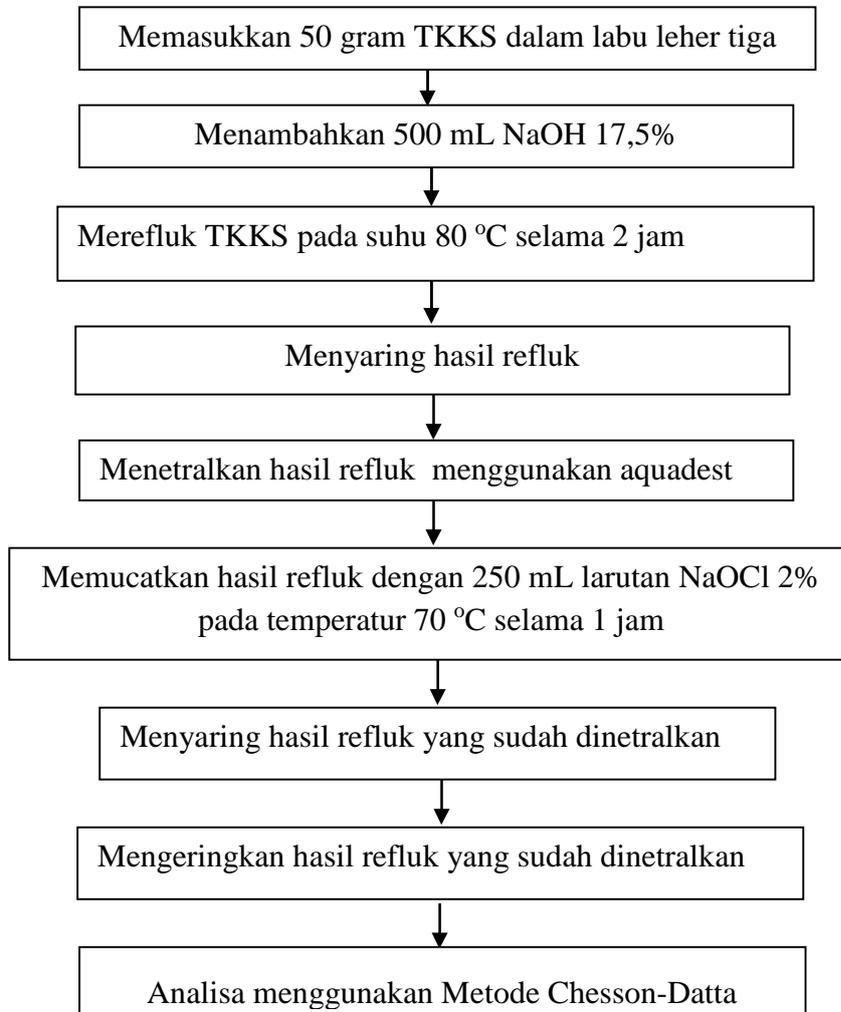
3.6 Diagram Alir

1. Preparasi Serat TKKS



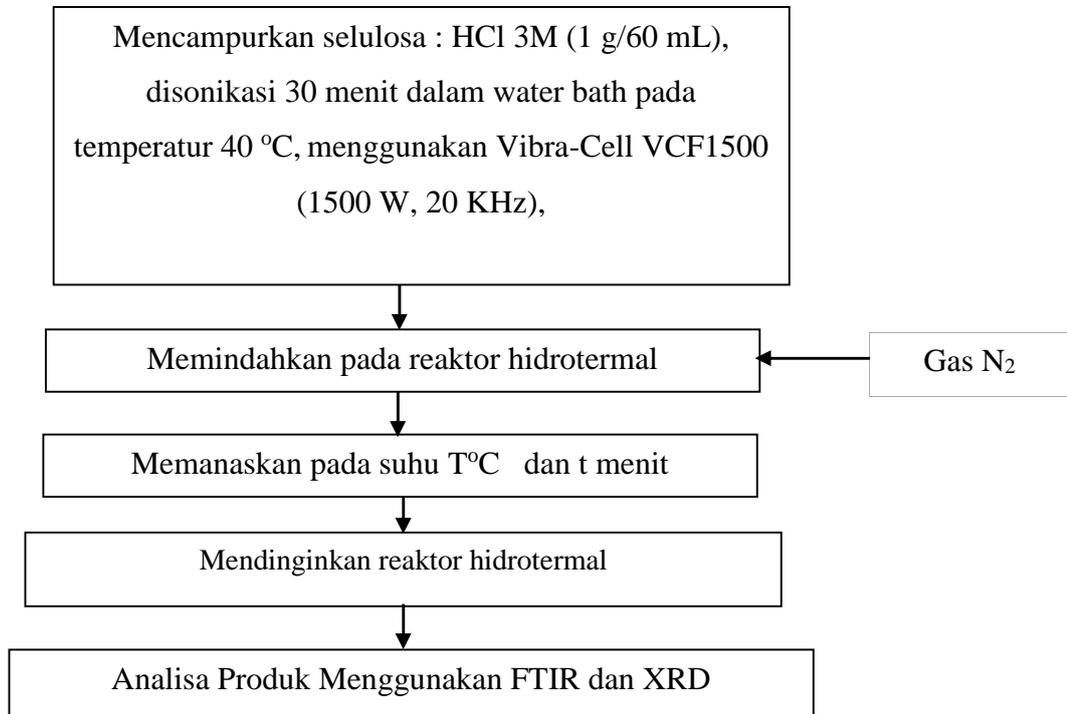
Gambar 3.3 Preparasi Serat TKKS

2. Delignifikasi



Gambar 3.4 Delignifikasi TKKS

3. Pembuatan CNCs



Gambar 3.5 Pembuatan CNCs

3.7 Analisis Data

3.7.1 Perhitungan Yield

Perhitungan rendemen dilakukan dengan cara menghitung mol produk dan membandingkan dengan jumlah mol awal, dengan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\text{Yield produk (\%)} = \frac{\text{massa produk}}{\text{massa selulosa awal}} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

3.7.2 Analisa Gugus Fungsi dengan FT-IR

Untuk menganalisa gugus fungsi dari kristal selulosa dapat dilakukan dengan spektroskopi FT-IR, yang dilihat pada peak yang terdapat pada spektrum.

3.7.3 Analisa Kristalinitas dengan X-RD

Analisa *X-Ray Diffraction* bertujuan untuk melihat perubahan kristalinitas dari padatan selulosa. Struktur kristal dikarakterisasi dengan *X-Ray* dengan menggunakan sinar X Cu K dengan tegangan 40 kV dan arus 30 mA. Data difraksi *X-Ray* diambil melalui berbagai sudut 5-40° dengan step awal 0,02° pada temperatur kamar. Indeks kristalinitas (X_c) dari sampel ditentukan dengan metode Segal (1959) :

$$X_c = \frac{I(200) - I(amorf)}{I(200)} 100 \% \dots\dots\dots (2)$$

dimana $I_{(crystalline)}$ adalah intensitas yang merepresentasikan keduanya kristal dan amorf dimana intensitas maksimum dapat di lihat pada 2θ antara 22° - 23°. sedangkan $I_{(amorf)}$ adalah intensitas yang merupakan hanya bagian amorf dimana intensitas minimum pada 2θ antara 18° untuk selulosa, sedangkan θ adalah sudut Bragg yang sesuai.

Ukuran kristal (D_{hkl}) yang diperkirakan dari bidang kisi selulosa 110, 110, dan 200 atau yang terletak pada bidang puncak kristal maksimum, dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{B_{hkl} \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots (3)$$

dimana D_{hkl} adalah ukuran kristal dalam arah normal terhadap kelompok bidang kisi hkl , K adalah konstanta Scherrer (1.0 untuk kristal batang atau bentuk jarum), λ adalah panjang gelombang radiasi (1,54 Å), dan B_{hkl} adalah lebar penuh pada setengah maksimum dalam radian dari reflksi pada bidang kisi (FWHMLeft).

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) merupakan polisakarida yang memiliki kandungan selulosa sebesar 45%. Tingginya kadar selulosa pada TKKS sangat berpotensi diolah menjadi nanokristal selulosa (CNCs). Oleh karena itu selulosa dari TKKS perlu di hidrolisa dengan metode yang efektif dan efisien untuk menghasilkan produk berupa CNCs. Salah satu metode yang dapat digunakan yaitu metode hidrotermal dengan perlakuan awal sonikasi. Metode hidrotermal dengan perlakuan awal sonikasi ini dilakukan menggunakan NaOH 17,5% yang berfungsi untuk mengurangi lignin, kemudian selulosa 6 gram di campur dengan HCL yang berfungsi untuk menghidrolisa selulosa menjadi CNCs.

4.1 Analisa Chesson

Sebelum dilakukan *pretreatment* pada Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) terlebih dahulu perlu dilakukan analisa bahan baku dengan mengukur kadar selulosa, hemiselulosa, dan lignin dengan menggunakan metode Chesson. Hasil pengukuran dapat di lihat pada Tabel 4.1

Tabel 4.1 Komposisi Tandan Kosong Kelapa Sawit

Komposisi	%
Lignin	13,7
Selulosa	51,7
Hemiselulosa	10,9

Hasil yang didapatkan kandungan selulosa pada TKKs sebelum dilakukan proses *pretreatment* sudah tinggi (51,7%) dan kandungan lignin yang jauh lebih kecil (13,7%) menjadikan TKKS layak untuk dilakukan penelitian lebih lanjut dalam pembuatan nanokristal selulosa (CNCs).

4.2 Analisa Fisik



(a)

(b)

(c)

Gambar 4.1. Tandan Kosong kelapa sawit (a) tanpa perlakuan (b) dengan perlakuan alkali (delignifikasi) (c) nanokristal selulosa

Secara fisik TKKS dapat di analisa pada Gambar 4.1., warna TKKS yang telah mendapat perlakuan alkali (delignifikasi) menjadi semakin terang. Hal ini disebabkan karena adanya berkurangnya lignin dan hemiselulosa yang terkandung pada TKKS. Namun pada nanoselulosa berwarna gelap disebabkan karena perlakuan asam yang berlangsung lama mengakibatkan kerusakan pada daerah amorf menyebabkan terjadinya karbonisasi sehingga menyebabkan nanokristal berwarna gelap walaupun persentasenya sangat kecil. Yu dkk juga melaporkan bahwa perlakuan asam yang berlangsung lama mengakibatkan melemahnya daerah kristal (merusak rantai hidrogen) sehingga nanokristal selulosa mengalami karbonasi.



Gambar 4.2 CNCs semakin bertambahnya waktu reaksi

Pada Gambar 4.2 dapat dilihat bahwa semakin lama waktu hidrolisa asam warna dari CNCs semakin gelap hal ini di sebabkan karena semakin lama waktu hidrolisa asam pada selulosa dapat melemahkan daerah kristal dan mengarah pada kerusakan yang menghasilkan karbonisasi pada CNCs.

4.3 Analisa spektrum FTIR

Perubahan struktur TKKS di analisa dengan seprafotometer IR pada bahan yang belum di deliginifikasi dan sudah di deliginifikasi. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 4.3. Pembahasan dari getaran yang muncul pada hasil FTIR mengacu pada literatur dirangkum pada Tabel 4.1.

Tabel 4.2 Hasil FTIR pada TKKS, Selulosa, dan CNCs

Wavenumber (cm ⁻¹) TKKS	Wavenumber (cm ⁻¹) selulosa	Wavenumber (cm ⁻¹) CNCs	Keterangan	bahan	sumber
-	895,90	894,34	perubahan bentuk C(1)-H, getaran valensi cincin glukosa	selulosa	<i>Nor,2013</i>
1029,36	1024,19	1026,72	Peregangan rantai C-O	selulosa	<i>Prasad,2014</i>
-	1157,51	1158,88	Peregangan valensi C-O-C asimetris,	polysacharides	<i>Facler,2010</i>
1318,18	1318,26	1313,96	CH ₂ rocking vibration	selulosa	<i>Facler,2010</i>

1376,08	-	1364,16	Perubahan bentuk akibat getaran C-H	selulosa	<i>Schwanninger, 2004</i>
-	1420,21	1427,10	Getaran rantai aromatik dikombinasi dengan perubahan bentuk C-H	lignin	<i>Schwanninger, 2004</i>
-	1459,81	-	Getaran perubahan bentuk OH	selulosa	<i>Isroi, 2012</i>
1540,40	1504,66	-	Getaran rantai aromatik	lignin	<i>Isroi, 2012</i>
1574,96	1593,13	-	Getaran rantai aromatik ditambah peregangan C=O	lignin	<i>Isroi, 2012</i>
2849,17	2891,27	2893,20	Getaran Valensi CH ₂ tidak simetris		<i>Isroi, 2012</i>
2916,54	-	-	Getaran valensi CH ₂ simetris.		<i>Isroi, 2012</i>

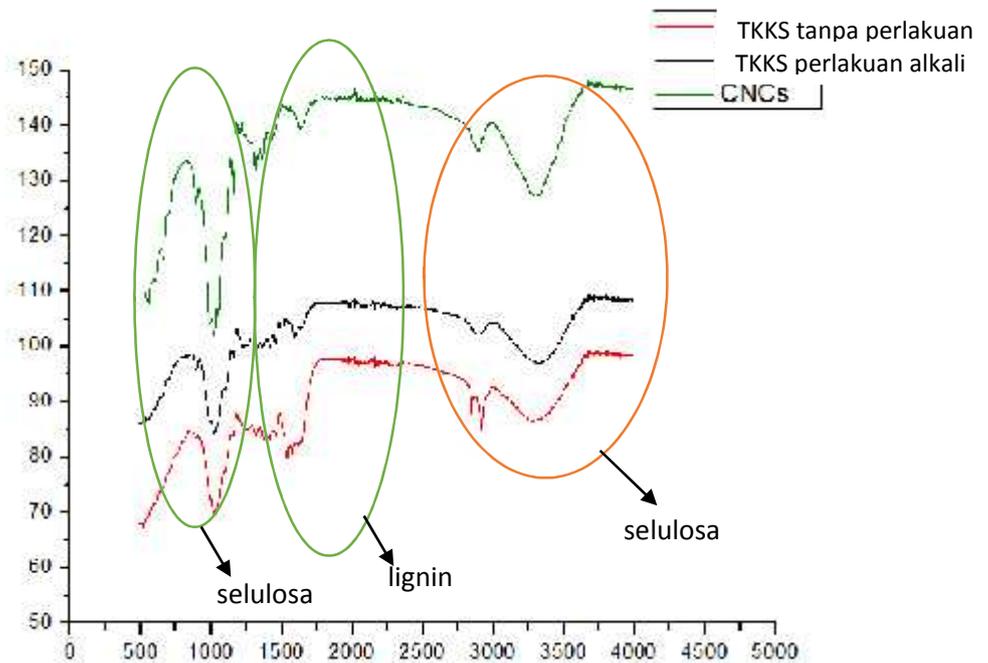
			Getaran valensi O-H pada rantai hidrogen		
3280,80	-	-	O(6)H---- O(3) intermolecula r di dalam selulosa	selulosa	<i>Schwanninge r, 2004</i>
-	3334,27	3330,36	O(3)H---- O(5) intrmolecular di dalam selulosa	selulosa	<i>Facler,2010</i>

Semua sampel menunjukkan dua daerah absorbansi yang utama. Daerah ini ditemukan pada panjang gelombang tinggi ($2800-3500\text{ cm}^{-1}$) dan panjang gelombang rendah ($800-1700\text{ cm}^{-1}$). Daerah luasan $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ mengacu pada getaran OH. Pada literatur sebelumnya telah menjelaskan mengenai lebar peak ini dan menyatakan tiga tipe rantai hidrogen di dalam selulosa : O(2)H---O(6) intramolekular, O(3)H----O(5) intramolekular, O(6)H---O(3) intermolekular (*Isroi,2012*).

Daerah serapan yang lebar pada 3280 dan 3334 pada grafik TKKS perlakuan alkali dan TKKS tanpa perlakuan menunjukkan getaran O-H bebas oleh sekumpulan hidroksil pada molekul selulosa. Puncak yang mempunyai perubahan yang terlihat yaitu pada wavenumber 1593 cm^{-1} pada grafik TKKS perlakuan alkali dan CNCs yang menunjukkan getaran rantai aromatik pada lignin. Puncak pada grafik selulosa ini semakin berkurang, hal ini menunjukkan bahwa perlakuan alkali pada selulosa dapat menghilangkan kandungan lignin pada TKKS. Begitu pula pada grafik CNCs puncaknya juga semakin berkurang hal ini menunjukkan bahwa proses hidrolisa mampu mengurangi lignin pada TKKS. Peak yang muncul pada 1024-

1029 pada ketiga sampel merupakan peregangan C-O pada selulosa. Peak ini semakin tajam pada grafik CNCs. Hal ini menunjukkan bahwa perlakuan asam mampu mempertahankan struktur kristal selulosa. Dengan adanya perlakuan asam pada selulosa, struktur yang tidak berubah pada hasil analisa FTIR ini berbeda dengan struktur yang mengalami karbonisasi pada analisa fisik. Terdapat dua struktur pada selulosa yaitu struktur kristal dan amorf. Di sini yang menyebabkan warna hitam pada nanokristal selulosa adalah struktur amorf.

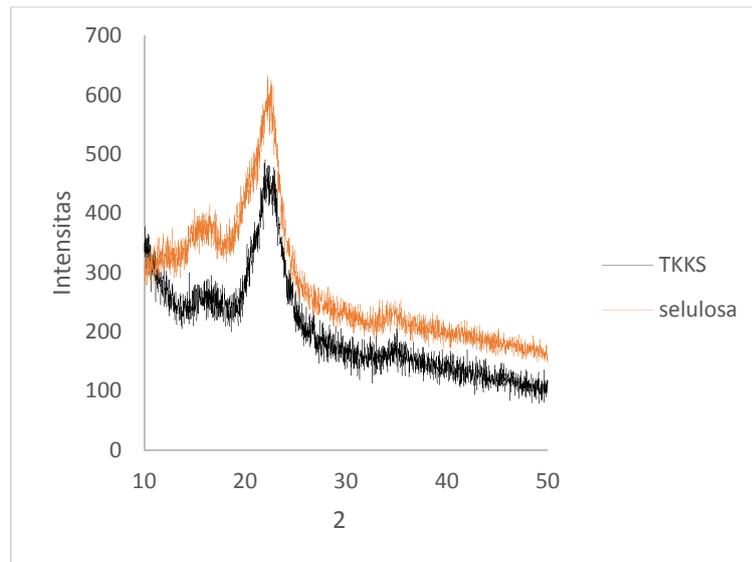
Pada grafik selulosa dan CNCs dapat dilihat terdapat puncak 895 cm^{-1} . Puncak ini merupakan regangan cincin glukosa, yaitu merupakan perubahan bentuk C-H pada selulosa dan hemiselulosa.



Gambar 4.3 Hasil FT-IR TKKS, selulosa dan CNCs

4.4 Analisa XRD

4.4.1 Kristalinitas pada TKKS



Gambar 4.4 Hasil XRD(a) TKKS (b) selulosa

Di dalam pattern XRD pada TKKS yang terdapat pada Gambar 4.4 terdapat peak tertinggi pada $2\theta = 22,8$ yang menunjukkan native selulosa. Begitu juga pada selulosa memperlihatkan daerah kristal yang biasanya terdapat pada selulosa yang mana dapat dilihat pada peak yang muncul pada $2\theta = 22-23^\circ$ (Houyoung,2013). TKKS memiliki nilai kristalinitas sebesar 51,3% persen. Setelah mengalami proses delignifikasi nilai kristalinitasnya menjadi meningkat sebesar 61,37%. Hal ini menunjukkan bahwa perlakuan alkali (delignifikasi) mampu meningkatkan kristalinitas pada selulosa.

4.4.2 Kristalinitas pada delignifikasi menggunakan NaOH

Analisa XRD bertujuan mengetahui perubahan kristalinitas selulosa pada setiap perbedaan kondisi hidrolisa asam. Table 4.3 menunjukkan kristalinitas

selulosa yang diperoleh melalui delignifikasi menggunakan NaOH dengan konsentrasi NaOH 15%, NaOH 17,5% dan NaOH 20%. Kristalinitas selulosa yang dihasilkan melalui ekstraksi dengan NaOH 17,5% mencapai 61,37%, nilai ini lebih tinggi jika dibandingkan dengan kristalinitas yang dihasilkan nanokristal selulosa yang dihidrolisis dari TKKS dengan menggunakan H₂SO₄ adalah 59% (Fahma dkk., 2010). Tingginya kristalinitas yang diperoleh disebabkan berkurangnya kadar hemiselulose dan lignin yang ada di daerah amorf yang mengarah kepenataan molekul selulosa (Li dkk., 2009).

Tabel 4.3 Kristalinitas pada proses delignifikasi menggunakan NaOH dengan konsentrasi NaOH 15%, NaOH 17,5% dan NaOH 20%.

Delignifikasi	Kristalinitas (%)
NaOH 15 %	52,93
NaOH 17,5 %	61,37
NaOH 20 %	46,38

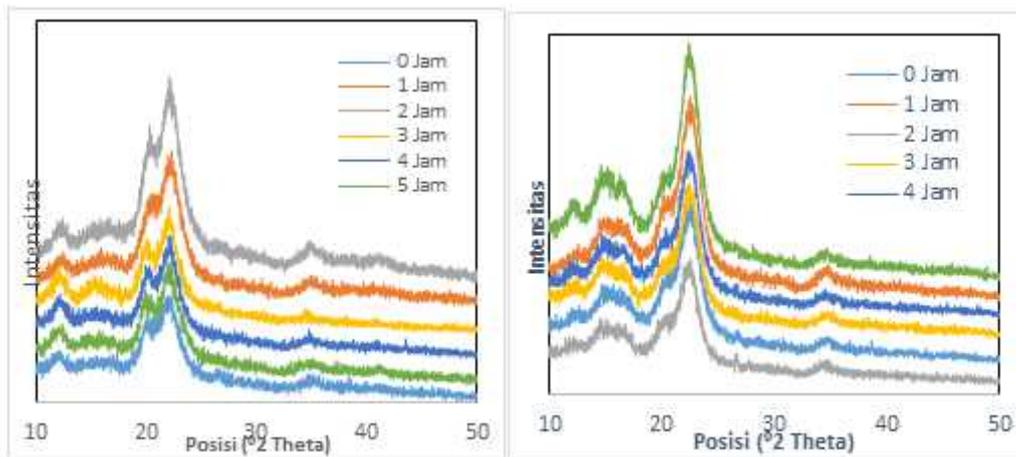
4.4.3 Kristalinitas pada proses hidrothermal

Kristalinitas CNCs yang diperoleh melalui hidrolisis menggunakan proses hidrothermal dengan konsentrasi HCl 3M adalah 62,4 sedangkan kristalinitas CNCs yang diperoleh melalui hidrolisis menggunakan proses sonikasi-hidrothermal dengan konsentrasi HCl 3M adalah 77,07%. Hal ini membuktikan bahwa proses pretreatment sonikasi pada hidrolisa mampu meregangkan daerah amorf sehingga memudahkan proses hidrolisa pada amorf dan dapat meningkatkan kristalinitas pada nokristal selulosa.

Tabel 4.4 Kristalinitas pada konsentrasi HCL 3 M, suhu 110°C waktu reaksi 2 jam pada proses hidrothermal dan sonikasi-hidrothermal.

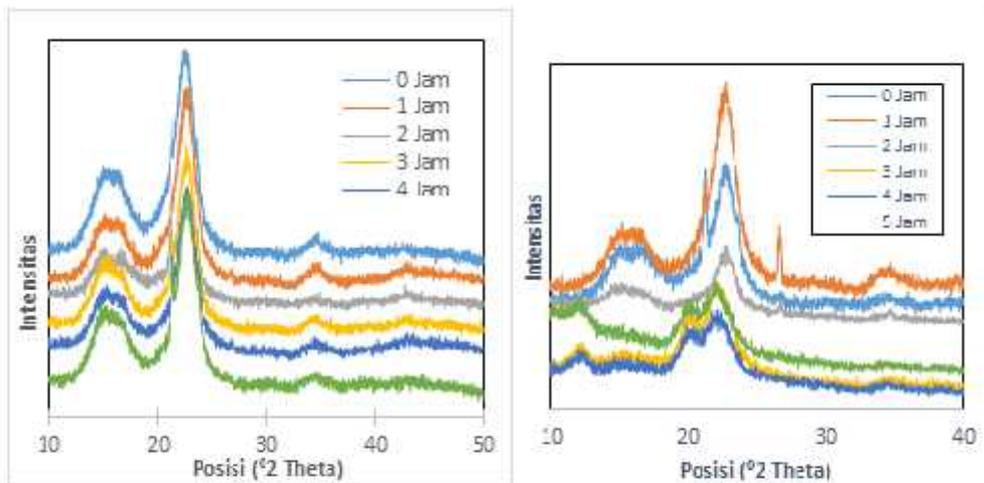
Proses	Kristalinitas (%)
Hidrothermal	62,41%
Sonikasi-hidrothermal	77,07%

4.4.4 Kristalinitas pada proses sonikasi-hidrothermal



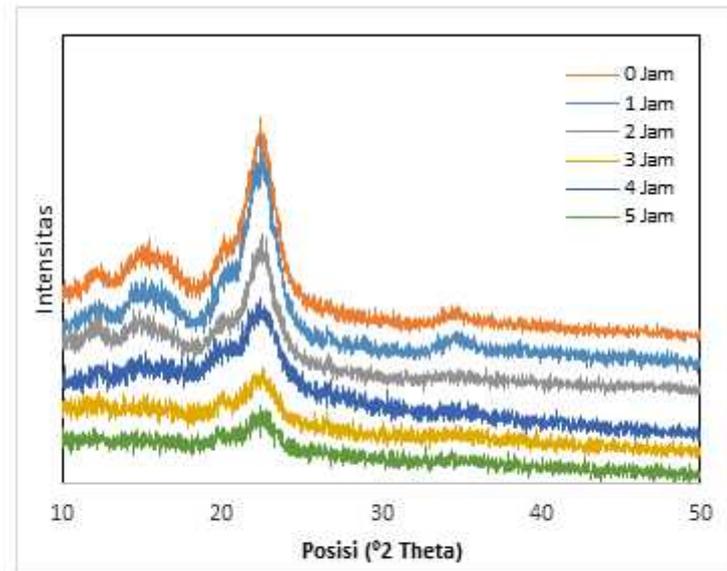
(a)

(b)



(c)

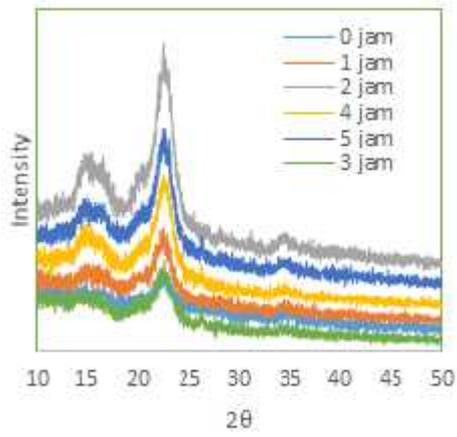
(d)



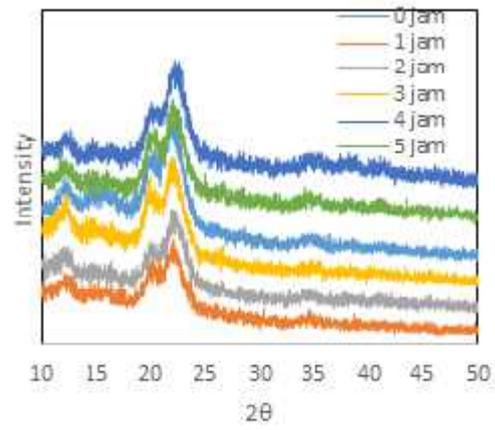
(e)

Gambar 4.5 CNCs (a) Konsentrasi HCL 1 M pada suhu 110°C (b) Konsentrasi HCL 2 M pada suhu 110°C (c) Konsentrasi HCL 3 M pada suhu 110°C (d) Konsentrasi HCL 4 M pada suhu 110°C (e) Konsentrasi HCL 5 M pada suhu 110°C

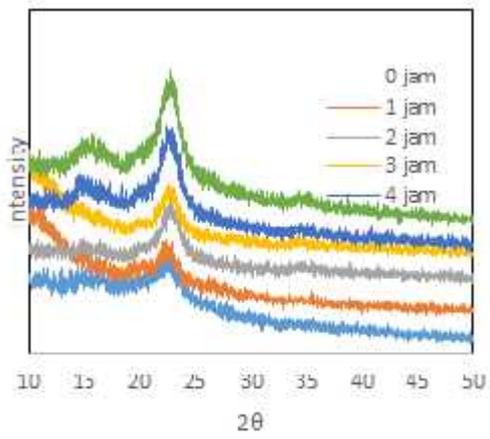
Pada CNCs yang dihasilkan setelah proses hidrolisa asam pada Gambar 4.5 memperlihatkan peak-peak yang baru muncul yang biasa terdapat pada selulosa yang mana dapat dilihat pada munculnya $2\theta = 14,67$ (110), $16,96$ (110) dan $22,38$ (200). Hal ini sesuai yang dilakukan Xiu;2015. Menurut Xiu yun pattern dari XRD selulosa yaitu terdiri dari puncak utama dari selulosa yaitu pada $2\theta = 22,6$ dan intensitas difraksi rendah pada $2\theta = 14,9$ dan $16,4$. Sudut 2θ yang ditunjukkan pada semua pola CNCs yang dihidrolisis pada suhu 110°C di bawah kondisi sonikasi hidrotermal menunjukkan kesamaan dengan pola peak selulosa yaitu dengan munculnya peak 110, 110 dan 200 Hal ini mengindikasikan hidrolisis dengan HCL dapat mempertahankan posisi kristal selulosa.



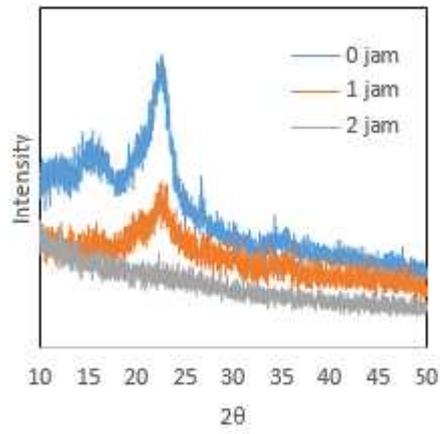
(a)



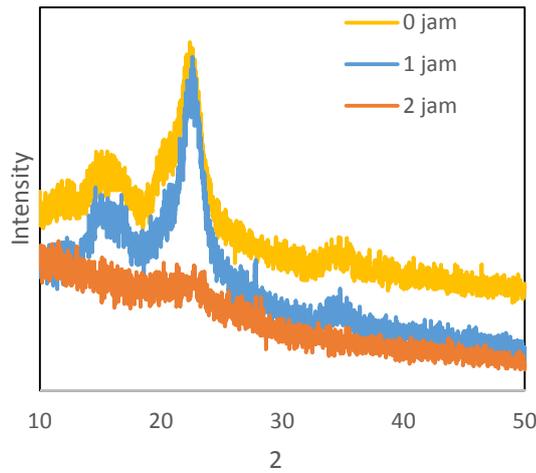
(b)



(c)



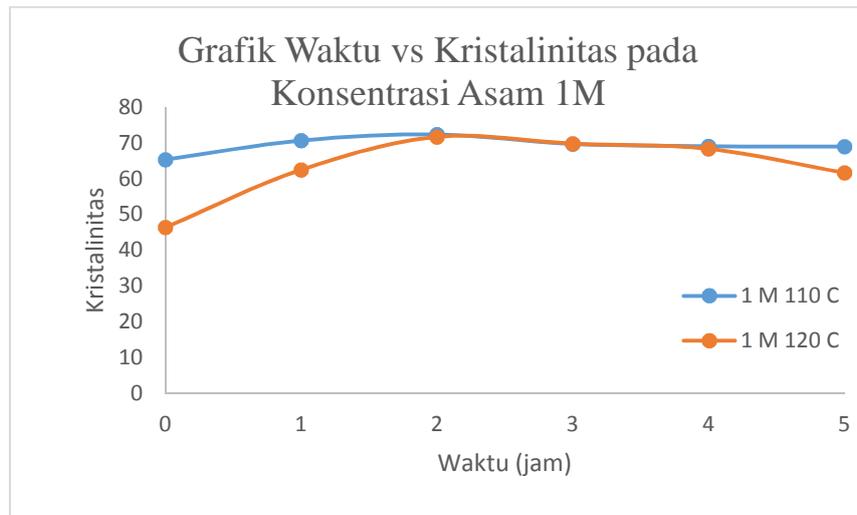
(d)



(e)

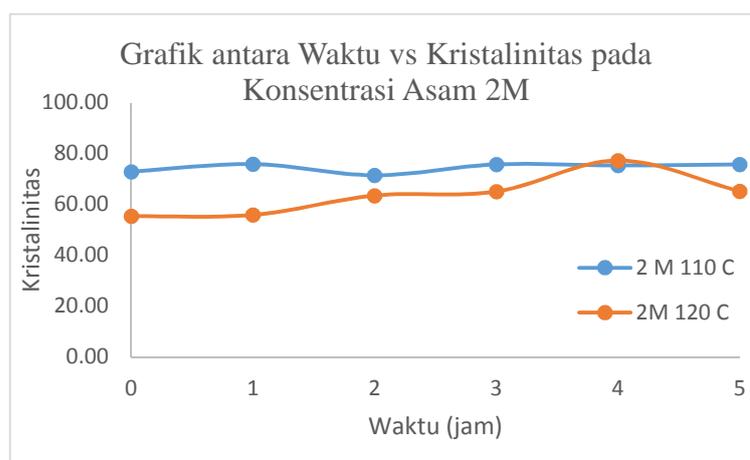
Gambar 4.6 CNCs (a) Konsentrasi HCL 1 M pada suhu 120°C (b) Konsentrasi HCL 2 M pada suhu 120°C (c) Konsentrasi HCL 3 M pada suhu 120°C (d) Konsentrasi HCL 4 M pada suhu 120°C (e) Konsentrasi HCL 5 M pada suhu 120°C

Pada CNCs yang dihasilkan setelah proses hidrolisa asam pada suhu 120°C dan konsentrasi HCL 1 M, 2M dan 3 M pada Gambar 4.6 a, b dan c memperlihatkan daerah kristal yang biasanya terdapat pada selulosa yang mana dapat dilihat pada munculnya puncak tertinggi yaitu pada peak peak $2\theta = 22-23^\circ$. Hal ini sesuai yang dilakukan Yu;2013. Sudut 2θ yang ditunjukkan pada semua pola CNCs yang dihidrolisis pada suhu 120°C dan konsentrasi 1 M, 2M dan 3 M di bawah kondisi sonikasi hodrotermal menunjukkan kesamaan dengan pola peak selulosa. Hal ini mengindikasikan hidrolisis dengan HCL dapat mempertahankan posisi kristal selulosa. Namun CNCs yang di hasilkan setelah proses hidrolisa asam pada suhu 120°C dan konsentrasi HCL 4 M dan 5 M pada Gambar 4.6 d dan e pada waktu reaksi yang lebih lama, peak $2\theta = 22-23^\circ$ tidak muncul di pattern XRD tersebut. Hal ini disebabkan karena daerah kristalin pada selulosa telah berubah menjadi daerah amorf, sedangkan daerah amorf telah terdegradasi menjadi produk yang bisa larut dalam air (Sasaki dkk, 2004).



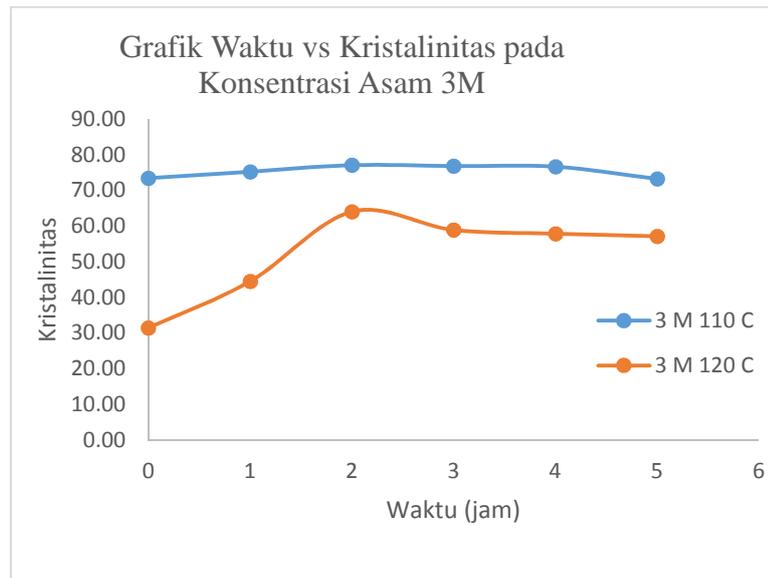
Gambar 4.7. Nilai kristalinitas pada suhu reaksi 110°C vs 120°C pada konsentrasi HCL 1M

Kristalinitas yang di peroleh melalui hidrolisis menggunakan HCL 1 M pada suhu 110°C dan 120°C dengan perbedaan waktu di tunjukkan pada Gambar 4.7. Pada suhu 110°C kristalinitas CNCs meningkat mulai 1 jam sampai waktu reaksi 2 jam hal ini dikarenakan asam mampu menghilangkan daerah amorf di dalam rantai selulosa sehingga nilai kristalinitas meningkat. Namun pada waktu reaksi 3 jam sampai 5 jam nilai kristalinitas mengalami penurunan. Hal ini diperkirakan hidrolisa asam pada waktu yang lebih lama dapat merusak daerah kristal selulosa. Sedangkan pada suhu 120°C kristalinitas CNCs meningkat mulai 1 jam sampai waktu reaksi 2 jam hal ini dikarenakan asam mampu menghilangkan daerah amorf di dalam rantai selulosa sehingga nilai kristalinitas meningkat. Namun pada waktu reaksi 3 jam sampai 5 jam nilai kristalinitas mengalami penurunan. Hal ini diperkirakan hidrolisa asam pada waktu yang lebih lama dapat merusak daerah kristal selulosa. Hal ini sesuai dengan Yu yang menyebutkan bahwa perlakuan asam yang berlangsung lama dapat menyebabkan melemahkan daerah kristal sehingga mengacu pada kerusakan pada daerah kristal dan dapat mengurangi nilai kristalinitas.



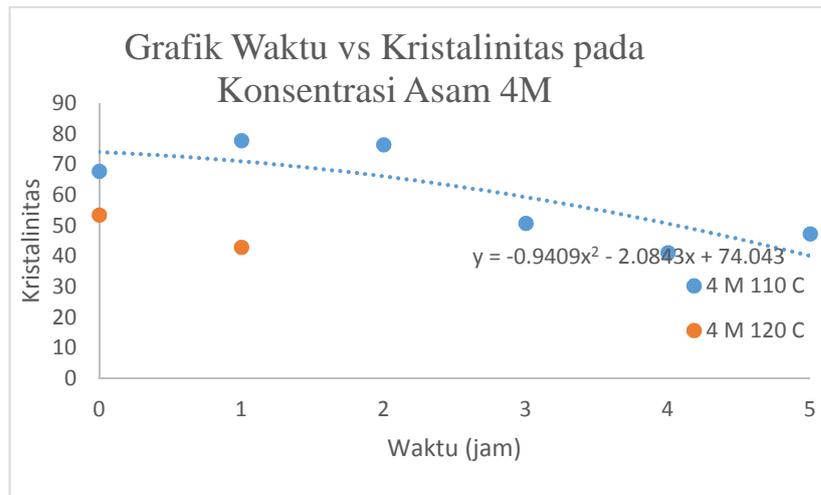
Gambar 4.8. Nilai kristalinitas pada suhu reaksi 110°C vs 120°C pada konsentrasi HCL 2M

Kristalinitas yang di peroleh melalui hidrolisis menggunakan HCL 2 M pada suhu 110°C dan 120°C dengan perbedaan waktu di tunjukkan pada Gambar 4.8. Pada suhu 110°C kristalinitas CNCs meningkat mulai 1 jam sampai waktu reaksi 5 jam hal ini dikarenakan asam mampu menghilangkan daerah amorf di dalam rantai selulosa sehingga nilai kristalinitas meningkat. Namun pada suhu 120°C nilai kristalinitas meningkat dari waktu raksi 0 jam sampai waktu reaksi 4 jam kemudian nilai kristalinitas mengalami penurunan pada waktu reaksi 5 jam. Hal ini diperkirakan hidrolisa asam pada waktu yang lebih lama dapat merusak daerah kristal selulosa. Hal ini sesuai dengan Yu yang menyebutkan bahwa perlakuan asam yang berlangsung lama dapat menyebabkan melemahkan daerah kristal sehingga sehingga mengacu pada kerusakan pada daerah kristal dan dapat mengurangi nilai kristalinitas.



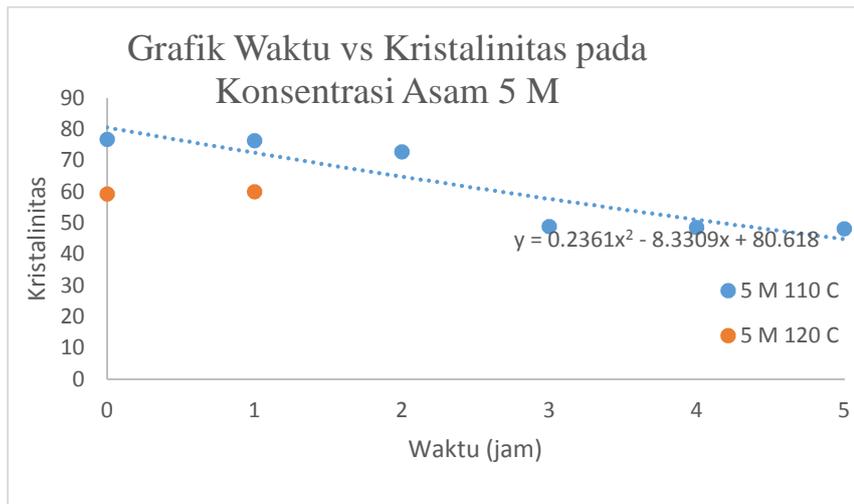
Gambar 4.9. Nilai kristalinitas pada suhu reaksi 110°C vs 120°C pada konsentrasi HCL 3M

Kristalinitas yang di peroleh melalui hidrolisis menggunakan HCL 3 M pada suhu 110°C dan 120°C dengan perbedaan waktu di tunjukkan pada Gambar 4.9. Pada suhu 110°C kristalinitas CNCs meningkat mulai 0 jam sampai waktu reaksi 2 jam hal ini dikarenakan asam mampu menghilangkan daerah amorf di dalam rantai selulosa sehingga nilai kristalinitas meningkat. Namun waktu reaksi 3 jam sampai waktu reaksi 5 jam nilai kristalinitas mengalami penurunan. Hal ini diperkirakan hidrolisa asam pada waktu yang lebih lama dapat merusak daerah kristal selulosa. Sedangkan pada suhu 120°C nilai kristalinitas meningkat dari waktu raksi 0 jam sampai waktu reaksi 2 jam kemudian nilai kristalinitas mengalami penurunan pada waktu reaksi 3 jam sampai 5 jam. Hal ini diperkirakan hidrolisa asam pada waktu yang lebih lama dapat merusak daerah kristal selulosa. Hal ini sesuai dengan Yu yang menyebutkan bahwa perlakuan asam yang berlangsung lama dapat menyebabkan melemahkan daerah kristal sehingga sehingga mengacu pada kerusakan pada daerah kristal dan dapat mengurangi nilai kristalinitas.



Gambar 4.10. Nilai kristalinitas pada suhu reaksi 110°C vs 120°C pada konsentrasi HCL 4 M

Kristalinitas yang di peroleh melalui hidrolisis menggunakan HCL 4 M pada suhu 110°C dan 120°C dengan perbedaan waktu di tunjukkan pada Gambar 4.10. Pada suhu 110°C kristalinitas CNCs meningkat mulai 1 jam sampai waktu reaksi 2 jam hal ini dikarenakan asam mampu menghilangkan daerah amorf di dalam rantai selulosa sehingga nilai kristalinitas meningkat. Namun pada waktu reaksi 3 jam, nilai kristalinitasnya menurun. Hal ini diperkirakan hidrolisa asam pada waktu yang lebih lama dapat merusak daerah kristal selulosa. Sedangkan pada suhu 120°C nilai kristalinitas menurun dari waktu reaksi 0 jam sampai waktu reaksi 1 jam kemudian pada waktu reaksi 2 jam tidak terdapat puncak 2 =22-23. Hal ini disebabkan karena daerah kristalin pada selulosa telah berubah menjadi daerah amorf, sedangkan daerah amorf telah terdegradasi menjadi produk yang bisa larut dalam air (Sasaki dkk, 2004). Hal ini sesuai dengan Yu yang menyebutkan bahwa perlakuan asam yang berlangsung lama dapat menyebabkan melemahkan daerah kristal sehingga sehingga mengacu pada kerusakan pada daerah kristal dan dapat mengurangi nilai kristalinitas.



Gambar 4.11. Nilai kristalinitas pada suhu reaksi 110°C vs 120°C pada konsentrasi HCL 5 M

Kristalinitas yang di peroleh melalui hidrolisis menggunakan HCL 5 M pada suhu 110°C dan 120°C dengan perbedaan waktu di tunjukkan pada Gambar 4.11. Pada suhu 110°C kristalinitas CNCs meningkat mulai 1 jam sampai waktu reaksi 2 jam hal ini dikarenakan asam mampu menghilangkan daerah amorf di dalam rantai selulosa sehingga nilai kristalinitas meningkat. Namun pada waktu reaksi 3 jam, nilai kristalinitasnya menurun. Hal ini diperkirakan hidrolisa asam pada waktu yang lebih lama dapat merusak daerah kristal selulosa. Sedangkan pada suhu 120°C nilai kristalinitas meningkat dari waktu reaksi 0 jam sampai waktu reaksi 1 jam kemudian pada waktu reaksi 2 jam tidak terdapat puncak 2 = 22-23. Hal ini disebabkan karena daerah kristalin pada selulosa telah berubah menjadi daerah amorf, sedangkan daerah amorf telah terdegradasi menjadi produk yang bisa larut dalam air (Sasaki dkk, 2004). Hal ini sesuai dengan Yu yang menyebutkan bahwa perlakuan asam yang berlangsung lama dapat menyebabkan melemahkan daerah kristal sehingga sehingga mengacu pada kerusakan pada daerah kristal dan dapat mengurangi nilai kristalinitas.

Secara keseluruhan nilai kristal selulosa pada suhu 110°C lebih besar di bandingkan pada suhu 120°C. Hal ini di sebabkan karena suhu juga faktor yang berpengaruh dalam hidrolisa asam. Semakin tinggi suhu, kandungan H⁺ yang di hasilkan semakin banyak sehingga menyebabkan kondisinya semakin asam

sehingga hidrolisa asam pada suhu yang lebih tinggi dapat merusak daerah kristal dan menyebabkan penurunan pada nilai kristalnya juga. Hal ini sesuai dengan Narjes yang melaporkan bahwa semakin meningkatnya suhu menyebabkan asam lebih menghidrolisa daerah kristal di bandingkan daerah amorf sehingga mengurangi nilai kristalinitas.

4.4.5 Perhitungan Ukuran kristal

Ukuran kristal dihitung menggunakan persamaan *scherrer equation*. Rata-rata ukuran kristal dapat dilihat pada Tabel 4.3 dan 4.4 dimana rata-rata ukuran kristal pada suhu 110 °C kecenderungan lebih besar dibandingkan rata-rata ukuran kristal pada suhu 120 °C. Penurunan ukuran kristal ini mengindikasikan bahwa konsentrasi asam dan suhu rekasi mempengaruhi ukuran kristal dari CNCs. Ukuran kristal tidak bergantung pada lama waktu reaksi. Menurut Yiyang yue variasi ukuran kristal pada CNCs pada Tabel 4.4 merupakan penggumpalan rantai atau penyusunan struktur kristal selulosa (rantai hidrogen intermolekular yang kuat pada selulosa) yang di sebabkan oleh perlakuan hidrolisa asam. Menurut Firda sampel yang memiliki intensitas peak 2 22°-23° yang kuat tidak berhubungan dengan ukuran kristal yang paling besar. lebar peak pada difraktogram berbanding terbalik dengan lebar lateral pada kristal. Semakin lebar puncak difraktogram sinar X maka semakin kecil ukuran kristal. Namun secara keseluruhan ukuran kristal selulosa dibawah 100 nm hal ini menunjukkan hidrolisis asam menggunakan HCL mampu meperkecil ukuran kristal selulosa.

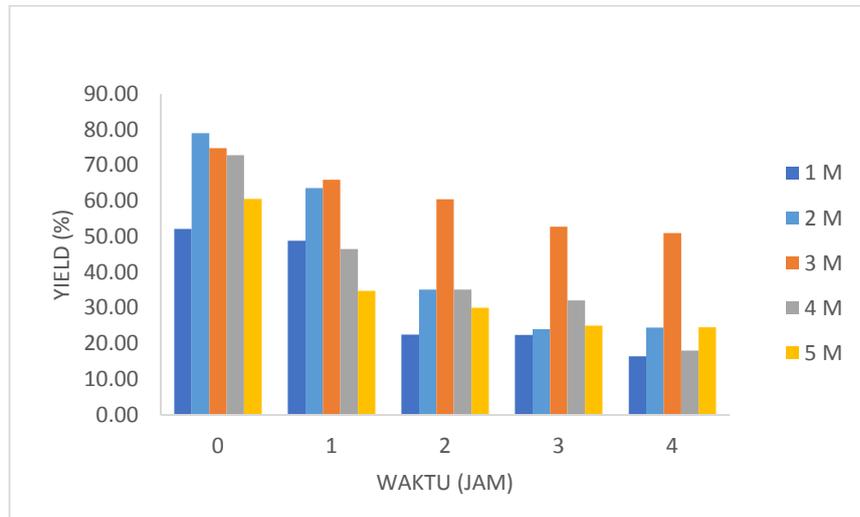
Tabel 4.3 Ukuran Kristal TKKS

Bahan	Ukuran kristal (nm)
TKKS setelah perlakuan alkali	17,46

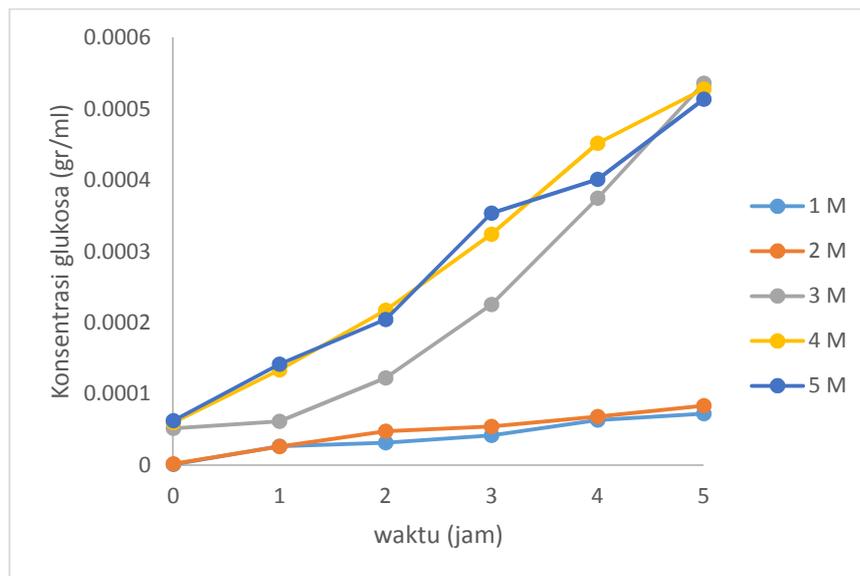
Tabel 4.4 Ukuran Kristal CNCs

	Suhu (C)	110 C	120 C
HCL (M)	Waktu reaksi (jam)	ukuran kristal (nm)	ukuran kristal (nm)
1	0	15,64	3,21
	1	15,64	2,35
	2	3,35	5,87
	3	4,69	2,35
	4	4,69	4,69
	5	3,91	5,88
2	0	4,69	3,49
	1	4,69	2,93
	2	7,83	2,76
	3	5,87	3,38
	4	5,87	1,68
	5	3,91	5,86
3	0	11,74	3,91
	1	7,83	2,35
	2	13,42	3,88
	3	3,91	17,46
	4	1,81	17,46
	5	4,70	3,79
4	0	2,61	17,45
	1	3,35	17,45
	2	5,87	amorf
	3	1,68	amorf
	4	1,37	amorf
	5	1,38	amorf
5	0	4,69	7,83
	1	2,93	17,46
	2	17,45	amorf
	3	17,46	amorf
	4	17,45	amorf
	5	17,45	amorf

4.5 Yield nanokristal selulosa



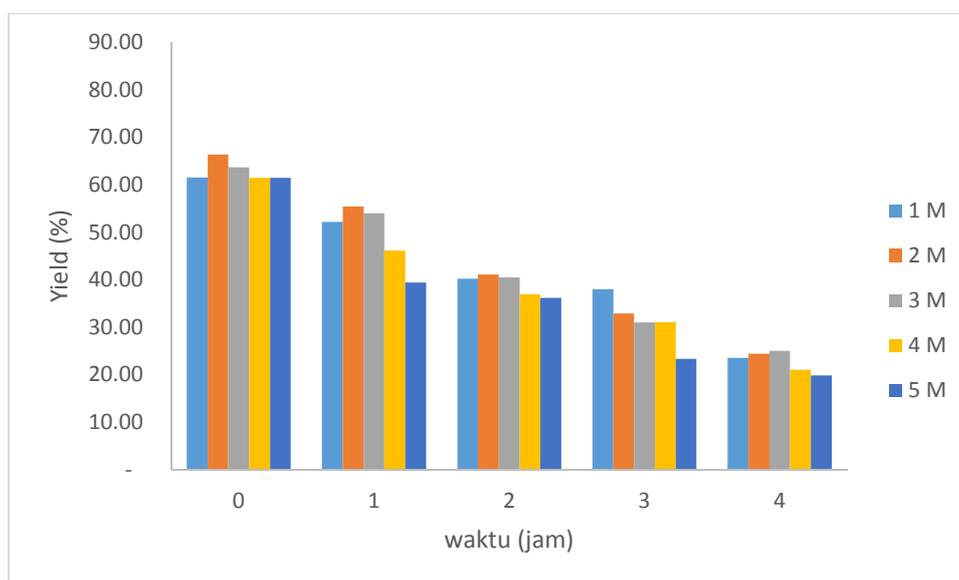
(a)



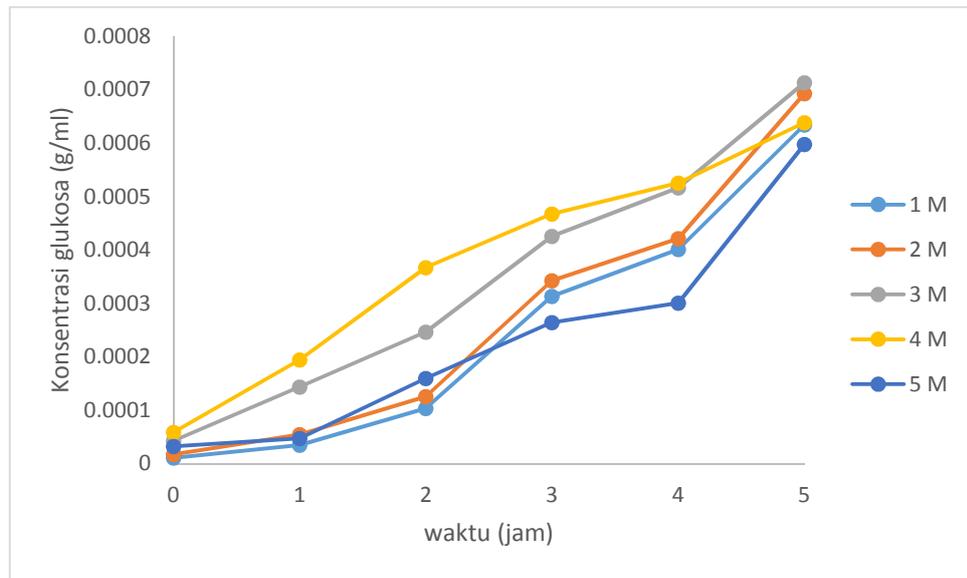
(b)

Gambar 4.12 Grafik antara (a) waktu (jam) vs yield (%) CNCs pada suhu 110°C pada konsentrasi HCL 1 M, 2 M, 3 M, 4 M dan 5 M (b) waktu (jam) vs Konsentrasi glukosa (gram/ L) pada suhu 110°C pada konsentrasi HCL 1 M, 2 M, 3 M, 4 M dan 5 M

Grafik antara waktu vs yield pada konsentrasi HCL 1 M, 2 M, 3 M, 4 M dan 5 M dan grafik antara waktu vs konsentrasi glukosa dapat di lihat pada Gambar 4.12. Pada gambar 4.12 (a) dapat dilihat bahwa yield CNCs semakin menurun semakin lamanya waktu reaksi. Menurut Yu Reaksi hidrolitik di batasi dengan waktu rekasi yang pendek sehingga asam hanya dapat mendegradasi daerah amorf saja. Waktu reaksi dan suhu reaksi adalah faktor yang paling penting dalam menghidrolisa selulosa menjadi nanokristal selulosa. Penurunan disebabkan karena daerah kristalin pada selulosa telah berubah menjadi daerah amorf, sedangkan daerah amorf telah terdegradasi menjadi produk yang bisa larut dalam air (Sasaki dkk, 2004). Hal ini di buktikan pada Gambar 4.12 (b) dimana semakin lamanya waktu reaksi, konsentrasi glukosa mengalami peningkatan. Hal ini sesuai dengan yang di laporkan Bo Hong bahwa semakin meningkatnya waktu reaksi yield CNCs akan menurun dengan cepat dikarenakan selulosa di hidrolisa menjadi glukosa.



(a)



(b)

Gambar 4.13 Grafik antara (a) waktu (jam) vs yield (%) pada suhu 120°C pada konsentrasi HCL 1 M, 2 M, 3 M, 4M dan 5 M (b) waktu (jam) vs konsentrasi glukosa (gram/L) pada suhu 120°C pada konsentrasi HCL 1 M, 2 M, 3 M, 4 M dan 5 M

Grafik antara waktu vs yield pada konsentrasi HCL 1 M, 2 M, 3 M, pada suhu 120°C dan grafik antara waktu vs konsentrasi glukosa pada suhu 120°C dapat dilihat pada Gambar 4.13. Pada Gambar 4.13 (a) dapat dilihat bahwa yield semakin menurun semakin lamanya waktu reaksi. Menurut Yu Reaksi hidrolitik di batasi dengan waktu reaksi yang pendek sehingga asam hanya dapat mendegradasi daerah amorf saja. Waktu reaksi dan suhu reaksi adalah faktor yang paling penting dalam menghidrolisa selulosa menjadi nanokristal selulosa. Penurunan disebabkan karena daerah kristalin pada selulosa telah berubah menjadi daerah amorf, sedangkan daerah amorf telah terdegradasi menjadi produk yang bisa larut dalam air (Sasaki dkk, 2004). Hal ini di buktikan pada Gambar 4.13 (b) dimana semakin lamanya waktu reaksi, konsentrasi glukosa mengalami peningkatan. Hal ini sesuai dengan yang di laporkan Bo Hong bahwa semakin meningkatnya waktu reaksi yield CNCs akan menurun dengan cepat dikarenakan selulosa di hidrolisa menjadi glukosa.

4.6 Kinetika Nanokristal selulosa

Untuk menentukan laju reaksi (k) dan orde reaksi (n) pada pembuatan CNCs diketahui dari persamaan yang di dapat dari grafik hubungan antara $-\ln(C_A/C_{A0})$ dengan waktu. Persamaan reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Reaksi di atas dapat di simpulkan menjadi:



Asumsi larutan homogen, partikel cukup kecil sehingga resistansi yang di akibatkan dari mass transfer bisa di abaikan.

Persamaan kecepatan reaksi pada reaksi seri reaksi irreversibel adalah sebagai berikut:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (4.1)$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad (4.2)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \quad (4.3)$$

Untuk menentukan nilai k_1 menggunakan persamaan berikut dengan asumsi orde 1:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k_1 t \text{ atau } C_A = C_{A0} e^{-k_1 t} \quad (4.4)$$

Untuk menentukan perubahan konsentrasi pada R, substitusi konstrasi A dari persamaan (4.4) kedalam persamaan differensial pada perubahan kecepatan reaksi pada R pada persamaan (4.2)

$$\frac{dC_R}{dt} + k_2 C_R = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} \quad (4.5)$$

Yang mana untuk persamaan differensial orde satu adalah sebagai berikut:

$$\frac{dy}{dx} + Py = Q \quad (4.6)$$

Di kalikan dengan faktor integrasi e^{Pdx} sehingga menjadi

$$ye^{Pdx} = Qe^{Pdx}dx + constant \quad (4.7)$$

Dari persamaan 4.5 dapat di ketahui faktor integrasi yaitu e^{k_2t} sedangkan konstanta integrasi yaitu $-\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}$ dari kondisi awal $C_{R0}=0$ pada $t=0$. Sehingga di dapatkan persamaan akhir untuk perubahan konsentrasi R adalah

$$C_R = C_{A0} k_1 \frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \quad (4.8)$$

Stokiometri untuk konsentrasi komponen reaksi:

$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S \quad (4.9)$$

Yang mana dari persamaan (4.4) dan persamaan (4.8) di dapatkan:

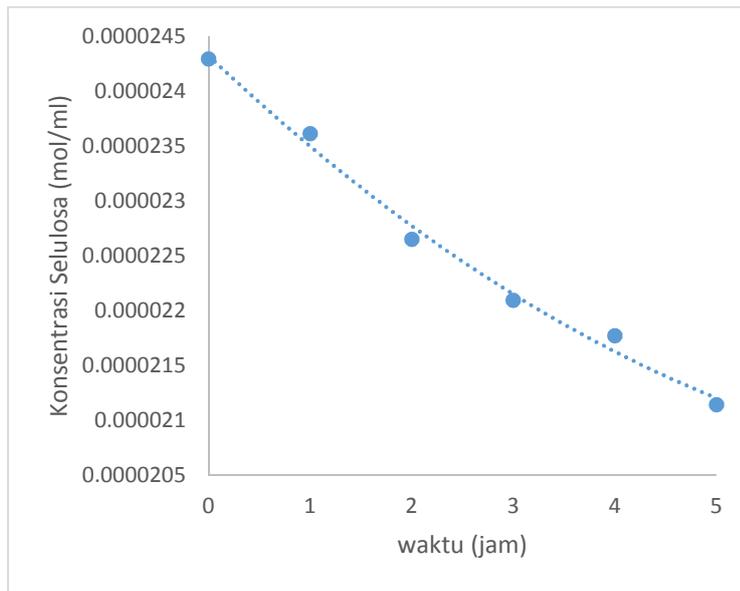
$$C_S = C_{A0} \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (4.10)$$

Jika k_2 jauh lebih besar dari k_1 persamaan 4.10 menjadi

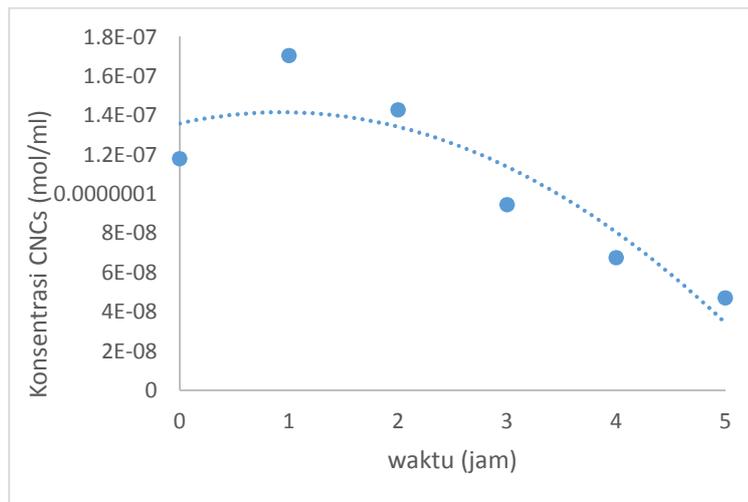
$$C_S = C_{A0} (1 - e^{-k_1 t}) \quad k_2 \gg k_1 \quad (4.11)$$

Konsentrasi maksimum R dapat di hitung menggunakan

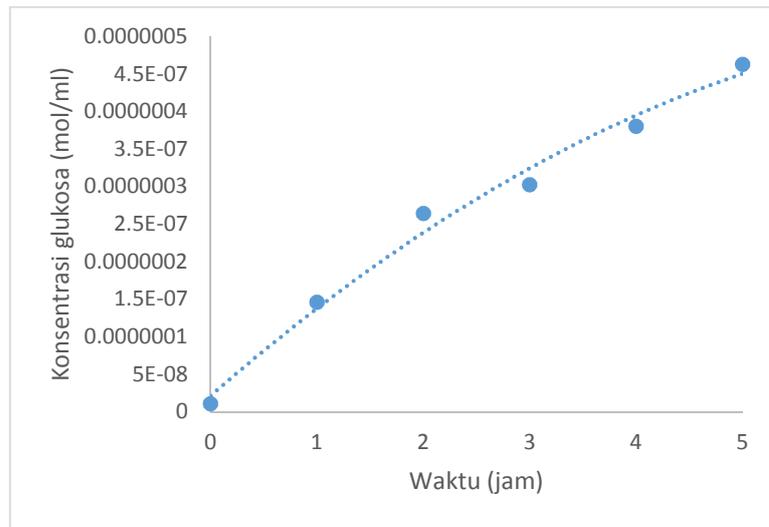
$$\frac{C_{Rmax}}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2} \frac{k_2 / (k_2 - k_1)}{k_2} \quad (4.12)$$



(a)



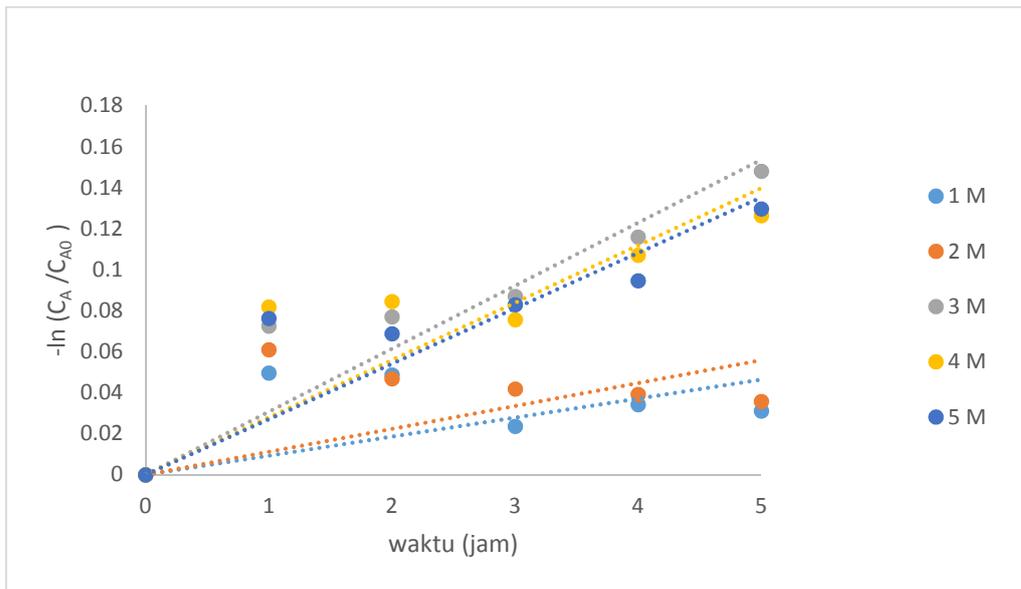
(b)



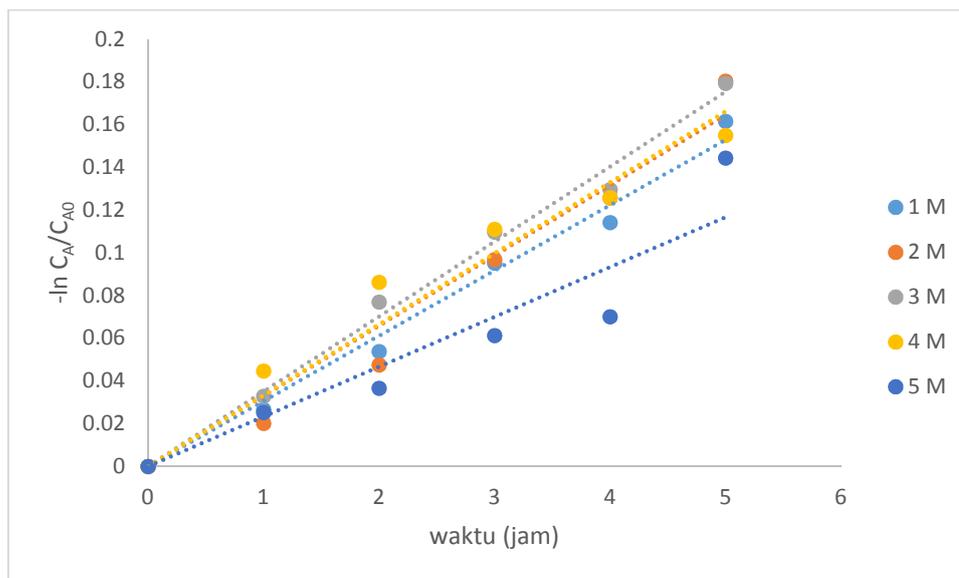
(c)

Gambar 4.14 Hubungan antara (a) waktu vs konsentrasi selulosa (C_A) (b) waktu vs konsentrasi CNCs (C_R) (c) waktu vs konsentrasi glukosa (C_S)

Dapat di lihat pada Gambar 4.14 berdasarkan data yang di peroleh dimana konsentrasi selulosa (C_A) berkurang selama reaksi, sedangkan konsentrasi CNCs (C_R) yang bertambah sampai mencapai puncak dan kemudian mengalami penurunan semakin lamanya waktu reaksi kemudian di ikuti dengan kenaikan konsentrasi glukosa (C_S) semakin lamanya waktu reaksi maka reaksi ini di anggap reaksi seri. Grafik di atas tidak dapat di gabungkan di karenakan perbedaan skala yang besar.



(a)



(b)

Gambar 4.15 Hubungan antara (a) waktu vs $-\ln C_A/C_{A0}$ pada suhu 110°C (b) waktu vs $-\ln C_A/C_{A0}$ pada suhu 120°C

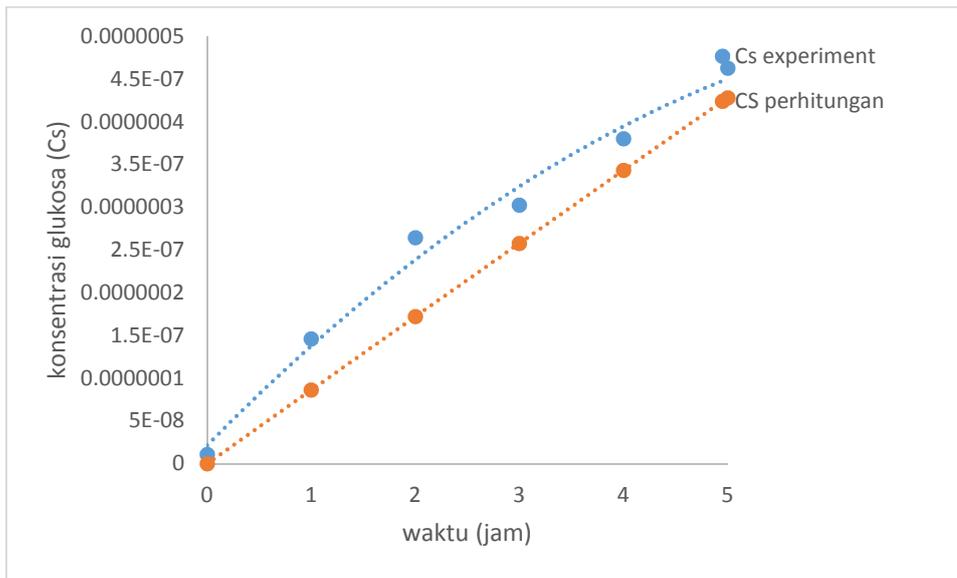
Dari Gambar 4.14 diperoleh konstanta reaksi (k_1) pembentukan CNCs. Dari plotting grafik ini diperoleh bahwa reaksi pembentukan CNCs adalah berorder satu.

Nilai k_1 dan k_2 pada variasi konsentrasi dan suhu dapat dilihat pada Tabel 4.5 dimana nilai k_2 di dapatkan dari substitusi nilai $C_{R\max}$ ke dalam persamaan 4.12. $C_{R\max}$ merupakan titik maksimum pada Gambar 4.14 (b).

Tabel 4.5 Konstanta reaksi setiap konsentrasi katalis

Suhu (C)	konsentrasi HCL (M)	k_1 (Jam ⁻¹)	k_2 (Jam ⁻¹)
110	1	0,0093	0,7613
	2	0,0112	0,4545
	3	0,0308	3,545
	4	0,028	3,6538
	5	0,0249	4,0749
120	1	0,0309	4,95
	2	0,0332	4,914
	3	0,034	5,221
	4	0,0298	4,717
	5	0,0264	4,2144

Dapat di lihat pada Tabel 4.5 konstanta kecepatan reaksi pada glukosa (k_2) lebih besar di bandingkan konstanta kecepatan reaksi pada pembentukan CNCs (k_1). Hal ini sesuai dengan Wang dkk yang melaporkan bahwa konstanta reaksi pembentukan glukosa lebih cepat di bandingkan pembentukan CNCs. Nilai $k_2 > k_1$ menunjukkan bahwa tahap reaksi yang paling lambat adalah tahap reaksi yang berpengaruh paling besar pada keseluruhan laju reaksi yaitu reaksi dari selulosa menjadi CNCs.



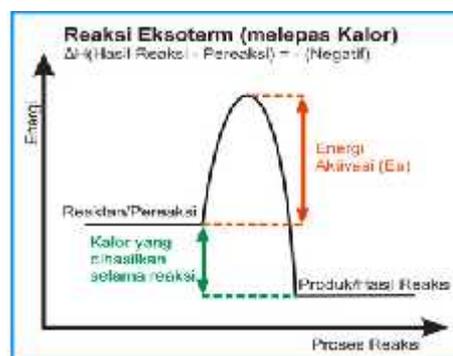
Gambar 4.16 Hubungan antara waktu (jam) vs kosentrasi glukosa (Cs)

Dapat di lihat pada Gambar 4.16 konsentrasi glukosa experiment lebih tinggi di bandingkan konsentrasi glukosa menggunakan perhitungan, hal ini menunjukkan bahwa terjadinya glukosa dapat terbentuk langsung dari dekomposisi selulosa tanpa melalui pembentukan CNCs.

4.5.2 Perhitungan Energi Aktivasi

Energi aktivasi adalah suatu energi minimum yang dibutuhkan agar reaksi kimia tertentu dapat terjadi. Energi aktivasi berpengaruh pada rate reaksi (cepat atau lambat reaksi berlangsung).

Contoh sederhana adalah reaksi eksotermal yang digambarkan seperti dibawah ini:



Gambar 4.17 Grafik Profil Energi Aktivasi (Dian,2016)

Jika partikel-partikel bertumbukan dengan energi yang lebih rendah dari energi aktivasi, tidak akan terjadi reaksi dan akan kembali ke keadaan semula. Hanya

tumbukan yang memiliki energi sama atau lebih besar dari energi aktivasi energi yang dapat menghasilkan terjadinya reaksi.

Energi aktivasi dihitung dengan persamaan Arrhenius:

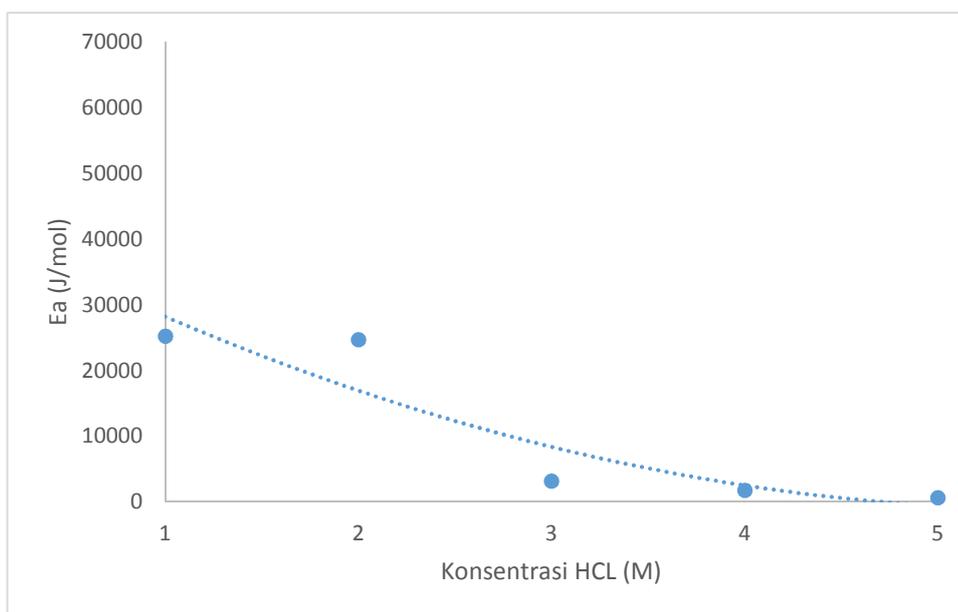
$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Persamaan (4.13)}$$

Dimana:

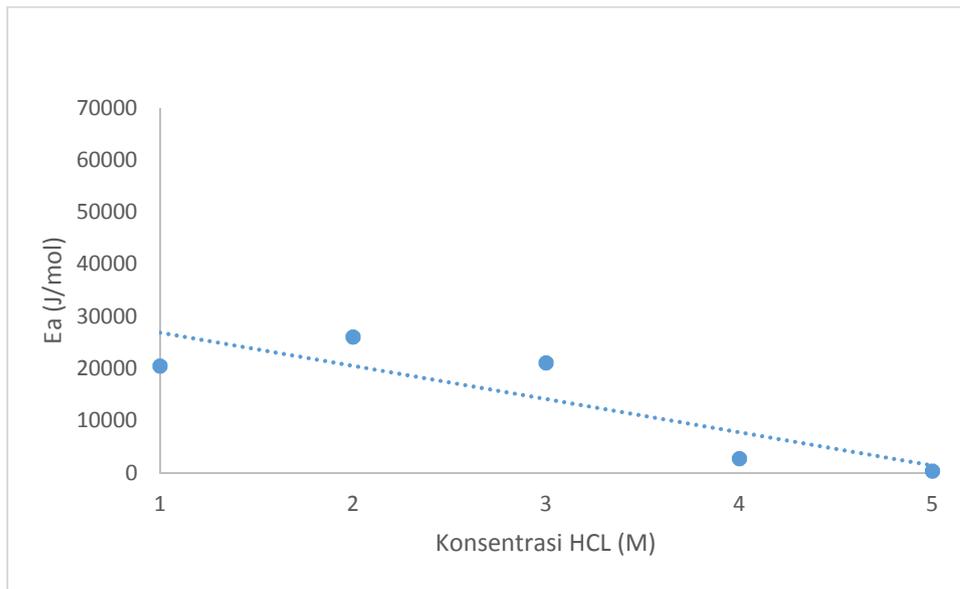
k_1 = konstanta reaksi kimia pada suhu 110°C Jam⁻¹

k_2 = konstanta reaksi kimia pada suhu 120°C Jam⁻¹

R= 8,314 J/mol



(a)



(b)

Gambar 4.18 Hubungan antara (a) Konsentrasi HCL (M) vs Ea (J/mol) pada

reaksi $A \longrightarrow R$ (b) Konsentrasi HCL (M) vs Ea (J/mol)

pada reaksi $R \longrightarrow S$

Dari Tabel 4.6 dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi konsentrasi katalis, nilai energi aktivasi semakin menurun. Hal ini sesuai dengan levenspil yang menyebutkan bahwa laju reaksi dan energi aktivasi berbanding terbalik sehingga semakin besar konsentrasi katalis, kecepatan reaksi semakin meningkat dan energi aktivasi semakin menurun. Semakin rendah konsentrasi HCL reaksi pembentukan CNCs semakin mudah namun dari hasil eksperimen semakin besar konsentrasi asam, CNCs semakin amorf. Menurut Henrique kristalinitas yang lebih rendah dapat menurunkan energi aktivasi (Ea) hal ini dikarenakan kristalinitas rendah lebih cenderung mengarah kepada reaksi dehidrasi. Secara keseluruhan energi aktivasi pembentukan glukosa dari CNCs lebih tinggi di bandingkan pembentukan CNCs dari selulosa seperti yang telah di nyatakan oleh Wang dkk.

BAB 5

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

1. Delignifikasi yang tepat untuk menghasilkan selulosa yang digunakan dalam pembuatan nanokristal selulosa adalah dengan menggunakan NaOH 17,5%. Penggunaan NaOH 17,5% pada proses delignifikasi menghasilkan selulosa dengan nilai indeks kristal 61,37%.
2. Proses sonikasi hidrothermal mampu memutuskan rantai amorf. Hal ini dapat di lihat dari kristalinitas bahan baku sebesar 51,33 % yang meningkat menjadi 77,74%
3. Nilai kristalinitas CNCs tertinggi didapatkan pada konsentrasi HCL 4 M pada suhu 110°C dengan waktu reaksi 1 jam yaitu sebesar 77,74%. Yield tertinggi di hasilkan pada kosentrasi 2 M suhu 110°C waktu reaksi 1 jam sebesar 79%.
4. Reaksi pembentukan selulosa menjadi CNCs memenuhi reaksi orde 1 dengan persamaan laju reaksi yaitu: $r_A = -0,034 \text{ jam}^{-1} C_A$, $r_R = 0,034 \text{ jam}^{-1} C_A - 5,221 \text{ jam}^{-1} C_R$, $r_S = 5,221 \text{ jam}^{-1} C_R$. Katalis asam mampu mengurangi energi aktivasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Ana C. C., Eliangela de Morais. T., Luiz Antonio. P.,(2010). "Cellulose nanofibers from curaua fibers".Cellulose. Vol 17. Hal 1183-1192
- Aryanto, A.Y. (2002). "Pemanfaatan Kitosan dalam Limbah Kulit Udang (Crustacea) Sebagai Bahan untuk Pembuatan Membran. Skripsi". IPB Bogor
- Blackwell, J. & Kolpak, F. J. (1976)." Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. Molecular and crystal structure of regenerated cellulose II". Macromolecules, Vol.9, hal 851-857.
- Brichi L., Cotana F., et al. (2013). "Production of nanocrystalline cellulose from lignocelulosic biomass: Technology and applications". Carbohydrate Polimers, Vol.94, hal 154-169
- Bondeson, D.; Mathew, A.; Oksman, K.; (2006). "Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis". Cellulose .Vol.13,hal 171-180.
- Chen Dan., (2011). "Biocomposites Reinforced with Cellulose Nanocrystals Derived From Potato Peel Waste". London:Mc Master University
- Dong, S. & Roman, M. (2007). Fluorescently labelled cellulose nanocrystals for bioimaging applications. J. Am. Chem. Soc., Vol.129(45), hal 13810-13811.
- Emma Savitri, Sri R.J., Anitarakhmi H., Sumarno., Achmad Roesyadi.,(2014), "Degradation of Chitosan by Sonication in very-low-concentration acetic acid", Polymer Degradation and Stability, Vol 110, hal 344-352.
- Fackler Karin, Stevanic S.J, Ters Thomas., (2010), "Localisation and characterisation of incipient brown-rot decay within spruce wood cell walls using FT-IR imaging miscropy", Enzyme and Microbial Technology, Vol 47, hal 257-267.
- Feng, T., Keao, Y.L., Zhao, H.B., (2004), "Study of the depolymerization behavior of chitosan by hydrogen peroxide", Carbohydrate Polymer, Vol. 57, pp. 31-37
- Fenny A., Marpongahtun, Saharman G. (2013), " Studi penyediaan Nanokristal Selulosa dari Tandan Kosong Kelapa Sawit", Jurnal Sainia Kimia, Vol.1 , no 2
- Filson, P. B., & Dawson-Andoh, B. E. (2009). "Sono-chemical preparation of cellulosenanocrystals from lignocellulose derived materials". Bioresource Technology, Vol.100,pp 2259–2264.
- Firda A. S., Subyakto., Sukardi., Ani S. (2015). "Change in Oil Palm Frond Fiber Morphology, Cellulose crystallinity and Chemical Functional Groups during Cellulose Extraction Phases". Chemistry and Material Research, Vol. 7 hal 105-113

- Fahma F., Iwamoto S., Hori N., dkk (2010). Isolation, preparation, and characterization of nanofibers from oil palm empty-fruit bunch (OPEFB). *Cellulose*, Vol 17 hal 977-985.
- Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly and applications. *Chemical Reviews*, Vol.110 (6), Hal 3479-3500.
- Hermans, P. H. (1949). "Physics and chemistry of cellulose fibres: with particular reference to rayon". New York: Elsevier
- Henrique M.A., Neto W.P.F., Silverio. H.A. (2015). "Kinetic study the thermal decomposition of cellulose nanocrystals with different polymorphs, cellulose I and II, extracted from different source and using different types of acids". *Industrial Crops and Products*, Vol 76, Hal 128-140.
- Houyong Yu, Zongyi Qin, dkk.(2013)."Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal condition". *Jurnal of Materials Chemistry A* Vol.1, hal 3938-3944.
- Isroi, Mofoluwake M.Ishola, Ria Millati, dkk. (2012). "Structural Changes of Oil Palm Empty Fruit Brunc (OPEFB) after Fungal and Phosphoric Acid Pretreatment". *Jurnal of Molecules*, Vol.17, hal 14995-15012.
- Ireana Yustra A. Fatah, H. P. S. Abdul Khalil, Sohrab Hossain, dkk. (2014). "Exploration of a Chemo- Mechanical Technique for the isolation of nanofibrillated cellulosic fiber from oil palm empty fruit bunch as a reinforcing agent in composites materials". *Polymers*, Vol 6, hal 2611-2624.
- John, J. J. & Thomas, S. (2008). "Biofibres and biocomposites". *Carbohydrate Polymers*. Vol.71, hal 343-364.
- Klemm, D., Philip, B., Heinze, U., and Wagenknecht, W. (1998). "Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume I. Fundamentals and Analytical Methods, Wiley-VCH, Weinheim.
- Liheng C., Qianqian W., Kolby H., dkk. (2015). "Tailoring the yield and characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrated acid hydrolysis". *Cellulose*. Vol 22, hal 1753-1762.
- Ling-Ping Xiao, Zheng-Jun Shi, Feng Xu, Run-Cang Sun. (2013). "Hydrothermal treatment and enzymatic hydrolysis of *Tamarix ramosissima*: Evaluation of the process as a conversion method in a biorefinery concept". *Bioresource Technology*. Vol.135, hal 73-81.
- Li, W.; Yue, J.; Liu, S., Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly(vinyl alcohol) composites. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, 19, 479-485

- Masselin, I., Chasseray, X., Durand-Boulier, L. Laine, J., Syzaret, P., Lemordant, D., (2001), "Effect of sonication on polymeric membranes, *Journal Membrane Science*", vol. 181, pp.213-220.
- Matheus Poletto, Heitor L, Ornaghi Junior dan Ademir J. (2014). " Native Ceellulose : structure, characterization and thermal properties". *Material*. Vol 7, hal 6205-6119.
- Mehdi Jonoobi., Abolghasem Khazaiean., Paridah Md. Tahir, dkk (2010). "Characteristics of cellulose nanofibers isolated from rubberwood and empty fruit bunches of il palm using chemo- mechanical process". *Cellulose*. Vol 18, hal 1085-1095.
- Mukherjee, S. M. & Woods, H. J. (1953). "X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose b sulphuric acid". *Biochim Biophys Acta*, Vol.10, hal 499-511.
- Nuringtyas, T. R. (2010). *Karbohidrat*. Yogyakarta: Gajah Mada University Press.
- Nor Liyana Ahmad., Ishak Ahmad. (2013). " Pengekstrakan dan pencirian nanoselulosa daripada serabut kelapa". *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, Vol 17, hal 109-118.
- Orchidea R., Andi Krishnanta W., Dedy Ricardo P., dkk. (2010). " Pengaruh Metode Pretreatment pada Bahan Lignosellulosa terhadap Kualitas Hidrolisat yang Dihasilkan". *Ketahanan Pangan dan Energi*, hal E 10-1 – E 10-12.
- Paul B. Filson., Benjamin E., Dawson-Andoh. (2008). " Sono-Chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose". *Bioresource Technology*, Vol 100. Hal 2259-2264
- Pitaloka Aliabadra., Saputra H.A, and Nasikin M. (2013). "Water Hyacinth for Superabsorbent Polymer Material". *World Applied Sciences Journal*, Vol.22 (5), hal 747-754
- Purnawa. (2011). "Pemanfaatan Limbah Padat Serat Industri Tepung Sagu Aren sebagai Bahan Baku Pembuatan Kertas (Pulp) dengan Proses Delignifikasi". *Jurnal Teknologi Technoscientia*. Vol.4 (1).
- Price, G.J., Smith, P.F., (1993). Ultrasonid degradation of polymer solution.2. The effect of temperature, ultrasound intensity and dissolved gases on polystyrene in toluene, *Polymers*, Vol. 34, pp. 4111-4117.
- Prasad R., Jong-Whan R. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from garlic skin. *Material*, Vol 129, hal 20-23.
- Ropiah D. (2010). Pemanfaatan Hidrolisat Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) untuk produksi Etanol dengan *Pichia stiptis*. Hal 4-8. Diperoleh dari www.scribd.com dan diakses pada tanggal 20 juni 2015 pukul 12.00 WIB
- Rowe, R.C., Sheskey, P.J. and Quinn M., E. (2009). *Handbook of Pharmaceutical Excipients*. Lexi-Comp: American Pharmaceutical Association, Inc. Page 418, 685.

- Sasaki, Mitsuru. 1998. “*Cellulose Hydrolysis in Subcritical and Supercritical Water*”.
<http://www.sciencedirect.com> (20 Januari 2013)
- Sam B.N. (2008). “Isolation of cellulosa from sugarcane bagasse and corn cob and preparation cellulose nanocrystals from a selected pure cellulose source”. Hal 5-7. Diperoleh dari www.scribd.com dan diakses pada tanggal 25 juli 2015 pukul 09.00 WIB.
- Schwanninger, M., Rodrigues, C.J., dkk. 2004. “Effect of Short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose”. *Vibrational spectroscopy*, Vol 36, hal 23-40.
- Stephenson, J.N.(1950). “Pulp and Paper Manufacture“, Vol I, hal 364-662, Mc Graw Hill Book Company, Inc., New York.
- Timothy J.Mason. (1997).”Ultrasound in synthetic organic chemistry”. *Chemical Society Reviews*. Vol.26.
www.bps.go.id 2014 diakses pada tanggal 9 juni 2014
- Watanabe, S., Ohkita, J., Hayashi, J. & Sufoka, A. (1975). “The confirmation of existences of cellulose III, IIII, IVI, and IVII by the x -ray method”. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, Vol.13, hal23-27.
- Wang, N., Ding, E., & Cheng, R. (2007). Thermal degradation behaviour of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polymer*, 48, 3486–3493.
- Wang Q., Zhao X., and Zhu J. (2014). Kinetic of strong acid hydrolysis of A bleached kraft pulp for producing cellulose nanocrystals (CNCs). *Industrial and engineering chemistry research*, hal 1-31.
- Xiao Yun Tan, Sharifah Bee A., Chin Wei L. (2015). Preparation of high crystallinity cellulose nanocrystals (CNCs) by ionic liquid solvolysis. *Biomass and Bioenergy*, 81, 584-591.
- Yiyang Yue., (2011), A Comparative study of cellulose I and II fibers and nanocrystals, Thesis., B.S., Heilongjiang Institute of Science and Technology.

BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Gresik, 18 September 1991, merupakan anak pertama dari 4 bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di TK Almadinah Jakarta, SD NU 1 Trate Gresik, SMPN 3 Peterongan Jombang, SMA Darul Ulum 1 Jombang dan D3 teknik kimia FTI ITS. Setelah lulus dari D3 Teknik kimia FTI-ITS tahun 2012. Penulis mengikuti Seleksi Ujian Masuk Lintas Jalur jurusan Teknik kimia ITS tahun 2012 dan terdaftar dengan NRP. 2312 105 024. Kemudian pada tahun 2014 penulis mendapatkan beasiswa fresh graduate yang di berikan oleh Dikti sehingga penulis dapat melanjutkan pendidikannya ke jenjang S2 di jurusan teknik kimia FTI-ITS. Selama kuliah, penulis aktif di Himpunan Mahasiswa D3 Teknik Kimia dengan bergabung dalam bidang Kewirausahaan (KWU) sebagai staff periode kepengurusan 2010/2011 dan periode kepengurusan 2011/2012, serta beberapa pelatihan dan seminar yang diadakan di tingkat jurusan dan institut. Alamat email: fikaanjana18@gmail.com