



**LAPORAN SKRIPSI – TK091383**

**PENGARUH *IONIC LIQUID* DAN ASAM OKSALAT  
SEBAGAI KATALIS PADA DEGRADASI SELULOSA  
DENGAN KOMBINASI *PRETREATMENT* SONIKASI DAN  
*HYDROTHERMAL***

**Oleh :**

**Pravita Anatasia Anggraini  
NRP. 2312 105 009**

**Andri Riasih Rahmawati  
NRP. 2312 105 013**

**Dosen Pembimbing:  
Dr. Ir. Sumarno, M.Eng  
NIP. 1964 06 08 1991 02 1001**

**JURUSAN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA 2014**



**FINAL PROJECT – TK091383**

**EFFECTS OF IONIC LIQUIDS AND OXALIC ACID AS A  
CATALYST IN THE DEGRADATION OF CELLULOSE  
BY A COMBINATION OF PRETREATMENT  
SONICATION AND HYDROTHERMAL**

**By :**

**Pravita Anatasia Anggraini  
NRP. 2312 105 009**

**Andri Riasih Rahmawati  
NRP. 2312 105 013**

**Advisor:**

**Dr. Ir. Sumarno, M.Eng  
NIP. 1964 06 08 1991 02 1001**

**CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT  
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA 2014**

# **PENGARUH *IONIC LIQUID* DAN ASAM OKSALAT SEBAGAI KATALIS PADA DEGRADASI SELULOSA DENGAN KOMBINASI *PRETREATMENT* SONIKASI DAN *HYDROTHERMAL***

Nama / NRP : 1. Pravita Anatasia A. 2312105009  
2. Andri Riasih R. 2312105013

Jurusan : Teknik Kimia FTI-ITS

Dosen Pembimbing : Dr. Ir. Sumarno, M.Eng

## **ABSTRAK**

Selulosa merupakan senyawa organik yang melimpah dan dapat diolah menjadi bahan yang bernilai ekonomi tinggi. Dalam usaha peningkatan potensi selulosa, maka dilakukan degradasi selulosa untuk memperoleh oligosakarida dan glukosa. Degradasi selulosa pada kondisi subkritis air adalah salah satu alternatif yang pengolahannya membutuhkan waktu yang singkat, murah dan ramah lingkungan. Tujuan penelitian ini adalah mempelajari pengaruh sonikasi pada penggunaan degradasi selulosa menggunakan metode *hydrothermal* dengan penambahan katalis asam oksalat pada larutan ionik. Selain itu juga memperoleh waktu dan suhu proses yang sesuai untuk mendapatkan produk oligosakarida dan glukosa. Penelitian diawali dengan pembuatan larutan asam oksalat 0,1M dalam labu takar 100 mL, kemudian NaCl 20% w/w dalam labu takar 100 mL dilarutkan dengan larutan asam oksalat 0.1M dan selulosa dengan konsentrasi 20 gr/L ditambahkan larutan NaCl dan asam oksalat tersebut hingga 100 mL. Kemudian melakukan sonikasi pada suhu 40 °C selama 1 jam. Selanjutnya memasukkan campuran tersebut dalam reaktor sistem tertutup dengan volume 3 mL. Kemudian memasukkan reaktor kedalam *heater* sesuai dengan variabel waktu dan suhu penelitian. Menghentikan proses setelah variabel penelitian

dicapai dengan melakukan pendinginan secara mendadak dalam air dingin. Selanjutnya mengambil sample untuk dianalisa. Sample dipisahkan antara padatan dan liquidnya dengan cara centrifugasi. Padatan dianalisa dengan melakukan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-Ray Diffraction* (XRD). Hasil analisa SEM menunjukkan bahwa terjadi perubahan struktur morfologi setelah proses sonikasi dan *hydrothermal*. Sedangkan dari analisa XRD menunjukkan bahwa terjadi penurunan kristalinitas setelah proses sonikasi dan *hydrothermal* yaitu dari 60,21% menjadi 21,76% setelah proses sonikasi, 16,81% setelah proses sonikasi yang dilanjutkan dengan proses *hydrothermal* pada suhu 125 °C dan 15,14% setelah proses sonikasi yang dilanjutkan dengan proses *hydrothermal* pada suhu 200 °C selama 1 jam. Sedangkan sample liquid dianalisa dengan *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry* (LCMS) dan metode DNS (*Dinitrosalicylic Acid*). Hasil analisa LCMS menunjukkan bahwa kombinasi proses sonikasi dan *hydrothermal* pada suhu 125 °C selama 1 jam didapatkan hasil degradasi selulosa berupa cellotetraose, glukosa dan 5-HMF (*hydroxymethyl furaldehyde*), sedangkan pada suhu 200 °C selama 1 jam didapatkan hasil berupa cellotriose dan cellobiose. Hasil analisa DNS menunjukkan bahwa kombinasi proses sonikasi dan *hydrothermal* pada tekanan 200 bar pada suhu 155 – 200 °C mengalami peningkatan konsentrasi glukosa pada waktu 90 menit, namun setelah itu mengalami penurunan konsentrasi glukosa.

***Kata kunci : degradasi, selulosa, oligosakarida, glukosa, hydrothermal, sonikasi***

# **EFFECTS OF IONIC LIQUIDS AND OXALIC ACID AS A CATALYST IN THE DEGRADATION OF CELLULOSE BY A COMBINATION OF PRETREATMENT SONICATION AND HYDROTHERMAL**

Name / NRP : 1. Pravita Anatasia A. 2312105009  
2. Andri Riasih R. 2312105013  
Department : Chemical Engineering FTI-ITS  
Advisor : Dr. Ir. Sumarno, M.Eng

## **ABSTRACT**

Cellulose is an organic compound that is abundant and can be processed into high-value materials. In efforts to increase the potential of cellulose, degradation of cellulose is carried out to obtain oligosaccharides and glucose. Degradation of cellulose in subcritical water is one of alternative that processing takes a short time, cheap and environmentally friendly. The purpose of this research was to study the effect of sonication on the use of cellulose degradation using hydrothermal method with the addition of oxalic acid catalyst in the ionic solution. Besides it also get the time and temperature of processes suitable to get the product oligosaccharides and glucose. The research begins with making of a 0,1 M solution of oxalic acid in 100 mL volumetric flask, then added NaCl 20% w/w into 100 mL volumetric flask which dissolve with 0,1 M solution of oxalic acid and cellulose with a concentration of 20 g/L added in the NaCl and oxalic acid solution until 100 mL. Then do sonication at a temperature of 40 °C for 1 hour. Furthermore, insert the mixture in a closed system reactor with a volume of 3 mL. Then insert the reactor into the heater in accordance with the time and temperature variables of

the research. Stop the process after the research variables is achieved by sudden cooling in cold water. Further take a sample to be analyzed. Samples were separated between solids and liquids by centrifugasi. The solid was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). The results of SEM analysis showed that the morphological structure was changed after sonication and hydrothermal processes. While the XRD analysis showed that a decrease in crystallinity after sonication and hydrothermal processes is from 60,21% to 21,76% after the sonication process, 16,81% after sonication process followed by hydrothermal process at a temperature of 125 °C and 15,14% after sonication process followed by hydrothermal process at 200 °C for 1 hour. While the liquid sample was analyzed by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LCMS) and the DNS method (Dinitrosalicilyc Acid). LCMS analysis results indicate that the combination of sonication and hydrothermal processes at a temperature of 125 °C for 1 hour obtained in the form degradation of cellulose are cellotetraose, glucose and 5-HMF (*hydroxymethyl furaldehyde*), while at a temperature of 200 °C for 1 hour obtained are cellotriose and cellobiose. DNS analysis results indicate that the combination of sonication and hydrothermal processes at a pressure of 200 bar at a temperature of 155-200 ° C have increased glucose concentrations at 90 minutes, but after that decreased glucose concentration.

**Keywords: degradation, cellulose, oligosaccharides, glucose, hydrothermal, sonication**

## LEMBAR PERSETUJUAN

Penelitian skripsi berjudul :

**" PENGARUH *IONIC LIQUID* DAN ASAM OKSALAT  
SEBAGAI KATALIS PADA DEGRADASI SELULOSA  
DENGAN KOMBINASI *PRETREATMENT* SONIKASI  
DAN *HYDROTHERMAL*"**

Telah disetujui untuk diujikan oleh :

Dosen Pembimbing,



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

NIP. 1964 06 08 1991 02 1001

Mengetahui,

Kepala Laboratorium Teknologi Material  
Jurusan Teknik Kimia FTI – ITS



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

NIP. 1964 06 08 1991 02 1001

Penyusun,



**Pravita Anatasia Anggraini**

NRP.2312 105 009



**Andri Riasih Rahmawati**

NRP.2312 105 013

## LEMBAR PENGESAHAN

# PENGARUH *IONIC LIQUID* DAN ASAM OKSALAT SEBAGAI KATALIS PADA DEGRADASI SELULOSA DENGAN KOMBINASI *PRETREATMENT* SONIKASI DAN *HYDROTHERMAL*

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

Oleh:

**Pravita Anatasia Anggraini** NRP.2312105009

**Andri Riasih Rahmawati** NRP.2312105013

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Dr. Ir. Sumarno, M. Eng .....(Pembimbing)
2. Dr. Ir. Samsudin Affandi, MS .....(Penguji I)
3. Dr. Lailatul Qadariyah, S.T., M.T .....(Penguji II)
4. Ir. Nuniek Hendrianie, M.T .....(Penguji III)



**Surabaya**  
**Juli, 2014**



## KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur atas kehadiran Tuhan YME karena berkat Rahmat dan karunia-Nya yang telah memberi segala kemudahan dan kekuatan kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan laporan skripsi ini yang berjudul ” **Pengaruh *Ionic Liquid* Dan Asam Oksalat Sebagai Katalis Pada Degradasi Selulosa Dengan Kombinasi *Pretreatment* Sonikasi Dan *Hydrothermal*”** yang merupakan salah satu syarat kelulusan bagi mahasiswa Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya.

Keberhasilan penulisan laporan skripsi ini tidak lepas dari dorongan dan bimbingan dari berbagai pihak. Untuk itu dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang setulus-tulusnya kepada :

1. Allah SWT atas rahmat dan hidayah yang diberikan.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng., selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
3. Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng dan Ibu Dr. Yeni Rahmawati, ST., MT selaku Dosen Pembimbing Skripsi atas bimbingan dan saran yang telah diberikan.
4. Bapak dan Ibu Dosen pengajar serta seluruh karyawan Jurusan Teknik Kimia.
5. Orang Tua dan keluarga kami yang telah banyak memberikan dukungan baik moral maupun spiritual.
6. Seluruh keluarga besar Laboratorium Teknologi Material atas support dan memberikan suasana yang kondusif dalam pengerjaan laporan skripsi ini.
7. Semua pihak yang telah membantu penyelesaian laporan skripsi ini yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa masih banyak kekurangan dalam penyusunan laporan skripsi ini. Oleh karena itu, penulis mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun demi kesempurnaan dan untuk penelitian di masa yang akan datang.

Akhirnya semoga skripsi ini dapat memberikan kontribusi yang bermanfaat bagi pembaca dan penulis khususnya.

Surabaya, Juli 2014

Penulis

## DAFTAR ISI

Lembar Pengesahan		
Abstrak	ii	
Kata Pengantar	vi	
Daftar Isi	viii	
Daftar Tabel	x	
Daftar Gambar	xi	
<b>BAB I</b>	<b>PENDAHULUAN</b>	
I.1.	Latar Belakang	1
I.2.	Rumusan Masalah	5
I.3.	Tujuan Penelitian	5
I.4.	Manfaat Penelitian	5
<b>BAB II</b>	<b>TINJAUAN PUSTAKA</b>	
II.1.	Selulosa	7
II.2.	CO <sub>2</sub> Subkritis	9
II.3.	Penambahan Katalis Asam	12
II.4.	Larutan Ionik	13
II.5.	Sonikasi	15
II.6.	<i>Hydrothermal</i>	17
<b>BAB III</b>	<b>METODOLOGI PENELITIAN</b>	
III.1.	Bahan Penelitian	23
III.2.	Peralatan Penelitian	24
III.3.	Variabel Penelitian	26
III.4.	Prosedur Penelitian	27
<b>BAB IV</b>	<b>HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	
IV.1.	Proses Sonikasi	33
IV.2.	Proses <i>Hydrothermal</i>	36
IV.3.	Proses <i>Hydrothermal</i> dengan <i>Pretreatment</i> Sonikasi	41
<b>BAB V</b>	<b>KESIMPULAN DAN SARAN</b>	
V.1.	Kesimpulan	47
V.2.	Saran	48
Daftar Pustaka		xiv
Daftar Notasi		xvi

Appendiks  
Biodata Penulis

A-1

## DAFTAR TABEL

Tabel A.1	Kurva Kalibrasi	A-4
Tabel A.2	Konsentrasi Glukosa pada Proses <i>Hydrothermal</i>	A-5
Tabel A.3	Konsentrasi Glukosa pada Proses <i>Hydrothermal</i> dengan <i>Pretreatment</i> Sonikasi	A-6
Tabel A.4	Data Peak pada Selulosa Murni	A-7
Tabel A.5	Data Peak pada Hasil Sonikasi	A-8
Tabel A.6	Data Peak pada Proses <i>Hydrothermal</i> 125°C selama 1 Jam	A-9
Tabel A.7	Data Peak pada Proses <i>Hydrothermal</i> 200°C selama 1 Jam	A-10
Tabel A.8	Data Peak pada Proses <i>Hydrothermal</i> 125°C selama 1 jam dengan <i>Pretreatment</i> Sonikasi	A-11
Tabel A.9	Data Peak pada Proses <i>Hydrothermal</i> 200°C selama 1 Jam dengan <i>Pretreatment</i> Sonikasi	A-12
Tabel A.10	Data Luas Total dan Luas <i>Amorf</i>	A-12
Tabel A.11	Data m/z untuk Masing – Masing Komponen Hasil Degradasi Selulosa	A-14
Tabel A.12	Data Hasil Analisa LCMS	A-14

## DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1	Mekanisme Hidrolisis Selulosa dengan Air Superkritis	8
Gambar II.2	Struktur Selulosa	9
Gambar II.3	Diagram Fasa P-T untuk Karbondioksida (CO <sub>2</sub> )	10
Gambar II.4	Profil Kelarutan CO <sub>2</sub> dalam Air dengan Kenaikan Suhu pada Berbagai Tekanan	11
Gambar II.5	Profil Kelarutan CO <sub>2</sub> dalam Air dengan Kenaikan Tekanan pada Berbagai Suhu	11
Gambar II.6	Mekanisme Hidrolisis Ikatan Hidrogen Selulosa oleh Asam Dikarboksilat	12
Gambar II.7	Aktivitas dari Depolimerisasi Selulosa dengan Katalis Asam Oksalat 0,1 M yang Dikombinasikan dengan Garam yang Berbeda – Berbeda	14
Gambar II.8	Mekanisme Pemutusan Rantai Inter dan Intramolekuler oleh NaCl	15
Gambar II.9	Fenomena Pembentukan Kavitasasi dan <i>Collapse</i> Gelembung	16
Gambar II.10	<i>Cavitation Erosion of solid</i>	17
Gambar II.11	Diagram Fase Air	19
Gambar III.1	Skema Proses Sonikasi	24
Gambar III.2	Skema Metode <i>Hydrothermal</i>	25
Gambar III.3	Penentuan Derajat Kristalinitas	31
Gambar IV.1	SEM Pembesaran 1000x, (a) Selulosa Murni, (b) Setelah Proses Sonikasi 40 °C Selama 1 Jam	34
Gambar IV.2	Hasil Analisa XRD untuk Selulosa Murni dan setelah Proses Sonikasi	35
Gambar IV.3	SEM Pembesaran 1000x pada Proses <i>Hydrothermal</i> selama 1 Jam, (a) 125 °C,	

	(b) 200 °C	36
Gambar IV.4	Hasil Analisa XRD untuk Proses <i>Hydrothermal</i>	38
Gambar IV.5	Hasil Aanalisa DNS untuk Proses <i>Hydrothermal</i>	40
Gambar IV.6	SEM Pembesaran 1000x pada Proses <i>Hydrothermal</i> dengan <i>Pretreatment</i> Sonikasi selama 1 Jam, (a) 125 °C, (b) 200 °C	42
Gambar IV.7	Hasil Analisa XRD untuk Proses <i>Hydrothermal</i> dengan <i>Pretreatment</i> Sonikasi	43
Gambar IV.8	Hasil Analisa DNS untuk Proses <i>Hydrothermal</i> dengan <i>Pretreatment</i> Sonikasi	45
Gambar A.1	Konsentrasi (Mg/mL) Vs Absorbansi	A-5
Gambar A.2	Analisa XRD pada Selulosa Murni	A-6
Gambar A.3	Analisa XRD pada Sonikasi	A-7
Gambar A.4	Analisa XRD pada Proses <i>Hydrothermal</i> 125°C selama 1 Jam	A-8
Gambar A.5	Analisa XRD pada Proses <i>Hydrothermal</i> 200°C selama 1 jam	A-9
Gambar A.6	Analisa XRD pada Proses <i>Hydrothermal</i> 125°C selama 1 Jam dengan <i>Pretreatment</i> Sonikasi	A-10
Gambar A.7	Analisa XRD pada Proses <i>Hydrothermal</i> 200°C selama 1 jam dengan <i>Pretreatment</i> Sonikasi	A-11
Gambar A.8	Analisa XRD Penentuan Luasan Total dan Luasan <i>Amorf</i>	A-13

*Halaman ini sengaja dikosongkan*



## DAFTAR NOTASI

H125	<i>Hydrothermal</i> pada Suhu 125°C selama 1 Jam
H200	<i>Hydrothermal</i> pada Suhu 200°C selama 1 Jam
S40 H125	Sonikasi pada Suhu 40°C yang dilanjutkan dengan Proses <i>hydrothermal</i> pada Suhu 125°C selama 1 Jam
S40 H200	Sonikasi pada suhu 40°C yang dilanjutkan dengan Proses <i>Hydrothermal</i> pada Suhu 200°C selama 1 Jam
m/z	Berat Molekul

*Halaman ini sengaja dikosongkan*

# BAB I

## PENDAHULUAN

### I.1 Latar Belakang

Biomassa adalah bahan organik yang dihasilkan dari proses fotosintetik. Biomassa berasal dari tanaman, pepohonan, rumput, ubi, limbah pertanian, limbah hutan, dan kotoran ternak. Potensi biomassa di Indonesia sebagai sumber energi jumlahnya sangat melimpah. Limbah biomassa yang berasal dari hewan maupun tumbuhan semuanya berpotensi untuk dikembangkan. Contoh dari limbah biomassa yaitu seperti limbah kayu dan dedaunan. Kayu tersusun dari 40%-50% selulosa, 20%-30% hemiselulosa, 26% lignin dan 11% zat – zat lain seperti *pigmen* (warna).

Selulosa merupakan karbohidrat paling melimpah di alam, namun pemanfaatannya belum optimum. Selulosa terdiri atas monomer glukosa yang dihubungkan dengan ikatan 1,4-glikosida. Dengan menghidrolisis ikatan glikosida akan diperoleh glukosa yang kemudian dapat digunakan untuk berbagai tujuan, seperti serat, industri obat – obatan/farmasi, bahan pangan, pakan ternak, miyak nabati, kertas dan sumber energi (bahan bakar).

Hidrolisis selulosa dapat dilakukan dengan menggunakan beberapa cara seperti degradasi enzimatik dan fermentasi, degradasi asam, degradasi cairan ionik dan saat ini mulai dikembangkan dengan degradasi *hydrothermal*. Berbagai metode penguraian selulosa menggunakan reaksi yang berbasis enzimatik dan fermentasi telah dikembangkan. Namun reaksi ini cenderung membutuhkan waktu yang lama, tingkat sterilisasi peralatan proses yang tinggi dan biaya operasional yang tinggi terutama dalam penyediaan enzim dan mikroba. Sedangkan penggunaan asam sebagai zat penghidrolisis akan memutus ikatan hidrogen dalam selulosa sehingga dapat terurai menjadi monosakarida dan oligosakarida. Kendala yang dihadapi berupa produk harus dipisahkan dari asam sebelum dimanfaatkan (Novi, 2013).

Metode *hydrothermal* memakai kondisi operasi di daerah subkritis dan superkritis air. Pemakaian air sebagai medium reaksi memiliki keuntungan seperti murah, tidak beracun, tidak mudah terbakar dan ramah lingkungan. Produk yang dihasilkan dari hidrolisis ini berupa oligomer, monosakarida beserta turunannya seperti glukosa, fruktosa, *erythrose*, *1,6-anhydroglucose*, *5-HMF* (*hydroxymethyl furaldehyde*), *glycolaldehyde*, *glyceraldehyde*, *dihydroxyacetone*, dan *pyrufaldehyde*. Hidrolisis selulosa ini dipengaruhi oleh berbagai faktor seperti tekanan, temperatur, komposisi reaktan, katalis, dan luas permukaan. Berbagai penelitian mengenai hidrolisis selulosa telah dilakukan dengan beberapa variasi (Yun dan Wu, 2010).

Sasaki, dkk (1996) mengusulkan metode untuk menghidrolisis selulosa dengan *supercritical water* (SCW) untuk mendapatkan glukosa, fruktosa dan oligomer seperti *cellobiose*, *cellotriose*, *cellotetraose*, *cellopentaose* dan *cellohexaose*. Percobaan dilakukan dalam reaktor alir terbuat dari pipa 1/18 in *stainless steel* (SUS 316) dengan range temperatur 290-400 °C pada 25 MPa. Bahan yang dipakai yaitu *microcrystalline cellulose* dalam bentuk larutan (10% berat). Yield produk hidrolisis yang dihasilkan setelah dianalisa menggunakan HPLC mencapai 75%.

Minowa, dkk (1998) melakukan percobaan untuk membandingkan proses hidrolisis selulosa dengan *Hot Compressed Water* (HCW) dalam sebuah *autoclave* dengan nitrogen sebagai gas penekan. Tiga variasi proses yang dilakukan yakni hidrolisis selulosa tanpa katalis, dengan katalis alkali dan katalis nikel. Percobaan ini menunjukkan bahwa proses memiliki alur yang sama. Selulosa terhidrolisis menjadi glukosa kemudian berlanjut menghasilkan produk gas. Perbedaannya yaitu pada penggunaan katalis alkali cenderung menghasilkan komponen minyak dan ketika proses dilakukan tanpa katalis, produk yang dihasilkan mengandung *char*.

Rogalinski, dkk (2007) mempelajari kinetika hidrolisis pati dan selulosa dalam *subcritical water*. CO<sub>2</sub> berperan sebagai

katalis. Dari percobaan ini dapat dilihat bahwa seiring kenaikan temperatur operasi, laju hidrolisis semakin cepat namun katalisasi dari CO<sub>2</sub> menurun.

Stein, dkk (2010) melakukan penelitian dengan menggunakan NaCl 30% berat sebagai garam inorganik yang dapat dianalogikan sebagai cairan ionik dan asam dikarboksilat 0,1 M (asam oksalat dan asam maleat) sebagai katalis asam organik pada depolimerisasi selulosa yang menghasilkan oligomer dan glukosa. Penelitian ini dilakukan pada suhu 125 °C dan tekanan 30 bar dengan menggunakan gas penekan CO<sub>2</sub> serta membutuhkan waktu reaksi selama 6 jam. Hasil yang didapatkan yaitu apabila menggunakan kombinasi antara NaCl dan asam dikarboksilat akan menghasilkan *soluble* oligomer yang lebih tinggi dari pada hanya menggunakan asam, sedangkan untuk produk glukosa sebesar 2,80 – 3,90 g/L.

Pinjari dan Pandit (2010) membuktikan bahwa metode sonikasi sangat efisien dalam mereduksi ukuran partikel selulosa. Hal ini merupakan pengaruh dari pecahnya gelembung kavitasi. Percobaan menggunakan selulosa 1% (w/v) dengan ukuran partikel rata – rata 63 mikrometer, kemudian setelah dilakukan percobaan ukuran partikelnya menjadi sekitar 1,36 mikrometer. Setelah dilakukan analisa XRD dan DSC diperoleh kristalinitas dari 86,56% menjadi 37,76%.

Herdy dan Yusuf (2010) melakukan degradasi selulosa dengan metode *hydrothermal* pada tekanan tetap 25 MPa dan ratio selulosa – air 1% (w/w). Sebelumnya dilakukan *ultrasonic pretreatment* pada campuran ini selama 90 menit pada suhu 60 °C. Diperoleh suhu maksimal dengan produk oligosakarida terbesar yaitu pada suhu 340 °C dan *heating value rate* 0,5249 °C/detik. Namun pada penelitian ini belum ditemukan kejelasan hubungan antara kondisi operasi dan konsentrasi produk yang dihasilkan. Jadi dapat disimpulkan bahwa laju dekomposisi sangat cepat sehingga reaksi menjadi tidak terkontrol. Untuk mengatasi masalah ini perlu dilakukan metode sonikasi sebagai *pretreatment* awal.

Maya dan Nanda (2011) melakukan degradasi selulosa dengan metode *hydrothermal* yang sebelumnya dipretreatment sonikasi terlebih dahulu. Pemanasan awal dilakukan di reaktor *batch* pada suhu 200 °C. Dari penelitian ini diperoleh produk berupa glukosa dan cellobiosa. Pada sampel dengan sonikasi diperoleh yield glukosa pada suhu sonikasi 40 °C sebesar 3,179% dan pada suhu sonikasi 60 °C sebesar 3,031%. Dari hasil tersebut, diperoleh bahwa terjadi penurunan kristalinitas dan ukuran partikel yang merupakan efek dari sonikasi.

Novi (2013) melakukan degradasi selulosa dengan metode *hydrothermal* dan *pretreatment* sonikasi. Penelitian ini menggunakan CO<sub>2</sub> sebagai gas penekan. Kondisi operasinya pada tekanan 70 bar. Dari penelitian ini didapatkan kristalinitas selulosa murni sebesar 42,99%, setelah sonikasi pada suhu 40 °C sebesar 15,98% dan sonikasi pada suhu 60 °C sebesar 27,12%, setelah *hydrothermal* selama 1 jam pada 125 °C sebesar 36,64% dan pada suhu 200 °C sebesar 23,33% dan setelah proses *hydrothermal* selama 5 jam pada suhu 125 °C sebesar 29,79% dan pada suhu 200 °C sebesar 37,96%. Hasil analisa dengan reagen DNS (*3,5-dinitrosalicylic acid*) menunjukkan terjadi penurunan konsentrasi glukosa dengan semakin lamanya waktu *hydrothermal*.

Dari uraian diatas, perlu dilakukan upaya untuk mendegradasi selulosa dengan metode yang efektif dan efisien. Salah satu cara yang perlu dilakukan yaitu dengan melakukan degradasi selulosa menggunakan metode *hydrothermal* dengan gas penekan CO<sub>2</sub> dengan *pretreatment* sonikasi. Proses sonikasi ini dapat memberikan efek terhadap perubahan struktur selulosa, seperti ukuran dan kristalinitas, sehingga selulosa akan mudah didegradasi dengan proses *hydrothermal*. Dengan metode diatas, maka degradasi selulosa menggunakan *hydrothermal* dan *pretreatment* sonikasi menjadi lebih efektif dan untuk itu perlu dipelajari lebih lanjut lagi.

## **I.2 Perumusan Masalah**

Selulosa dapat didegradasi menjadi oligosakarida dan glukosa dengan berbagai metode. Salah satunya dengan menggunakan kombinasi *hydrothermal* dan *pretreatment* sonikasi. Dengan melakukan *ultrasonic pretreatment*, akan menyebabkan perubahan struktur selulosa. Berdasarkan penelitian Pinjari dan Pandit (2010) membuktikan bahwa metode sonikasi sangat efisien dalam mereduksi ukuran partikel selulosa. Hal ini merupakan pengaruh dari pecahnya gelembung kavitas yang dapat menghasilkan panas yang dapat merusak struktur rantai polimer (*swelling*) sehingga akan lebih mudah didegradasi pada proses *hydrothermal*. Penambahan katalis asam oksalat dan NaCl sebagai cairan ionik dalam degradasi selulosa akan membantu proses degradasi. Oleh karena itu, proses degradasi selulosa dalam menghasilkan oligosakarida dan glukosa dengan penambahan katalis asam oksalat dan NaCl sebagai cairan ionik menggunakan metode *hydrothermal* dan *pretreatment* sonikasi perlu dipelajari lebih lanjut lagi.

## **I.3 Tujuan Penelitian**

Adapun tujuan penelitian ini adalah:

1. Mempelajari pengaruh sonikasi pada penggunaan degradasi selulosa menggunakan metode *hydrothermal* dengan penambahan katalis asam pada larutan ionik untuk mendapatkan produk oligomer dan glukosa.
2. Memperoleh suhu dan waktu proses yang sesuai dalam hidrolisis selulosa sehingga dapat mengetahui jenis produk hasil degradasi (oligomer dan glukosa).

## **I.4 Manfaat Penelitian**

Manfaat dari penelitian ini adalah:

1. Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi terhadap pemanfaatan selulosa.
2. Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi terhadap pengembangan metode *hydrothermal* untuk

mendegradasi selulosa dengan sonikasi secara tertutup dan penambahan katalis asam dalam larutan berionik.



## **BAB II**

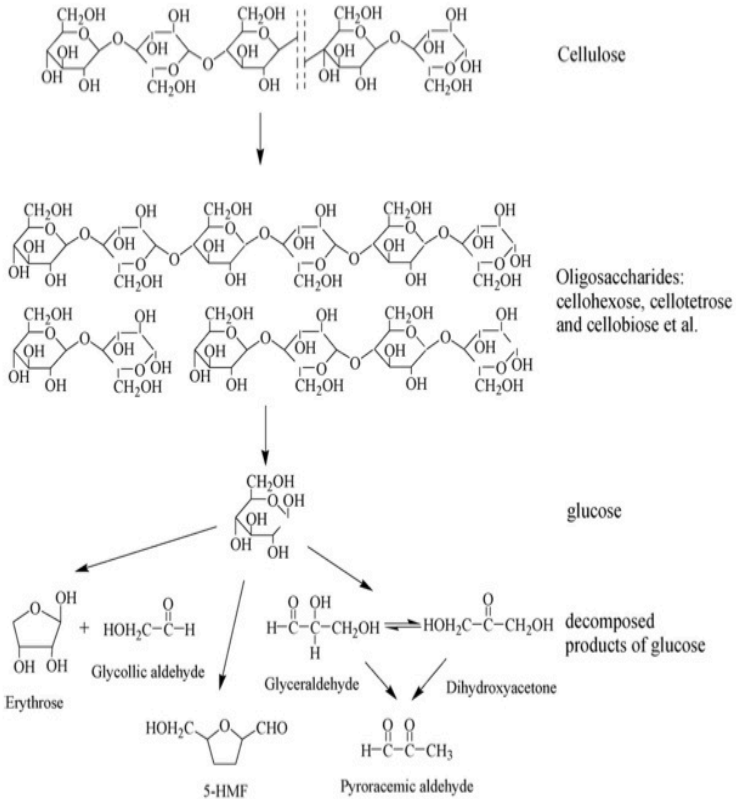
### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **II.1 Selulosa**

Selulosa adalah bahan organik terbarukan yang paling berlimpah di bumi, dengan produksi tahunan lebih dari 50 miliar ton, seperti kayu tanaman biasanya terdiri dari sekitar 40%-50% selulosa dan 20%-30% *hemicellulose* (Yun dan Wu, 2010).

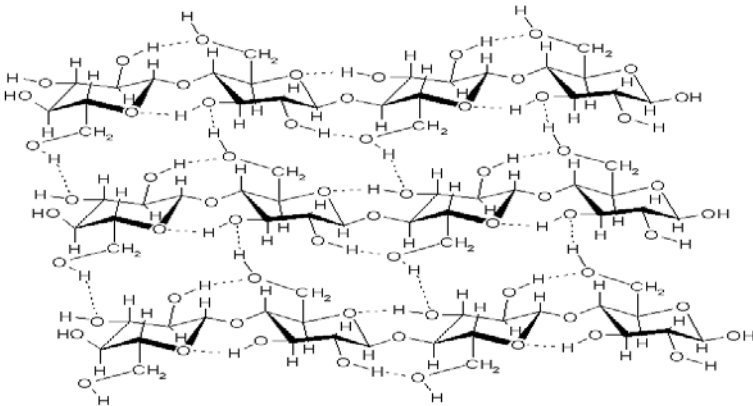
Selulosa adalah senyawa organik polisakarida, terdiri dari rantai linear dari beberapa ratus hingga sepuluh ribu  $\beta(1-4)$  D-glukosa. Selulosa merupakan komponen struktural utama dinding sel tanaman hijau, ganggang dan *oomycetes*. Selulosa berasal dari unit D-glukosa yang terkondensasi melalui ikatan  $\beta(1-4)$  glikosidik. Selulosa memiliki struktur yang kuat akibat adanya ikatan hidrogen pada rantai glukosanya (Yun dan Wu, 2010).

Selulosa dapat didegradasi menjadi oligomer dan monomer gula seperti glukosa, *erythrosa* dan lain sebagainya. Umumnya degradasi selulosa dilakukan dengan metode enzimatik, fermentasi, dan menggunakan asam. Metode – metode ini mempunyai beberapa kelemahan seperti biaya yang cukup mahal, membutuhkan waktu yang lama, dan pemisahan produk yang cukup sulit. Saat ini dikembangkan metode degradasi selulosa dengan menggunakan air pada kondisi subkritis maupun superkritis atau yang disebut dengan metode *hydrothermal*. Keunggulan dari metode ini adalah prosesnya cepat, ramah lingkungan dan pemisahan produknya relatif mudah (Yun dan Wu, 2010).



Gambar II.1 Mekanisme Hidrolisis Selulosa dengan Air Superkritis.

Setiap residu glukosa memiliki tiga gugus hidroksil, dan oleh karena itu memiliki afinitas yang tinggi terhadap air. Dengan demikian, pada dasarnya molekul selulosa dapat dilarutkan dalam air. Namun, karena antarmolekul dan hubungan hidrogen intramolekul melalui gugus hidroksil, molekul selulosa membentuk struktur kristal pada kondisi normal (Sasaki dkk, 1998).



Gambar II.2 Struktur Selulosa

Oligosakarida atau oligomer merupakan polisakarida yang terdiri dari komponen monosakarida yang bergabung dengan ikatan glikosida. Saat ini oligomer diterapkan secara luas dalam bidang kesehatan sebagai prebiotik maupun sebagai bahan yang dapat meningkatkan jumlah bakteri yang diperlukan untuk pertumbuhan. Produk degradasi selulosa yang lebih sederhana berupa glukosa sebagai bahan pemanis pada makanan. Sedangkan produk turunan lanjutan yang bisa didapatkan adalah etanol yang bisa digunakan untuk bahan bakar.

## II.2 CO<sub>2</sub> Superkritis

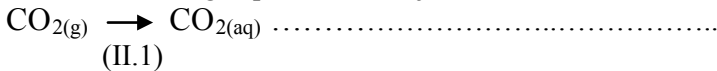
Fluida superkritis adalah fluida yang berada pada suhu dan tekanan di atas titik kritis termodinamika dan temperatur kritis adalah temperatur tertinggi dimana suatu cairan dapat di uapkan dengan menurunkan tekanan pada temperatur tetap. Sedangkan tekanan kritis adalah tekanan tertinggi dimana suatu gas dapat dikondensasikan dengan menurunkan temperatur pada tekanan tetap. Ketika suatu fluida mencapai kondisi superkritis sifat fisik dan properti fasa cair dan fasa gas dari fluida tersebut adalah identik dan susah dibedakan. Fluida superkritis mempunyai sifat – sifat istimewa yang tidak tampak pada saat

fluida tersebut berada pada keadaan normal. Sifat – sifat istimewa tersebut antara lain :

1. Pada kondisi superkritis fluida dapat berdifusi melalui padatan seperti gas.
2. Dapat melarutkan hampir semua bahan.
3. Dapat menjadi reagen sekaligus katalisator pada suatu reaksi kimia.
4. Dapat bersifat sebagai asam kuat maupun basa kuat (  $\text{H}_2\text{O}$  superkritis)

Maka dari itu fluida superkritis cocok sebagai pengganti pelarut organik. Fluida superkritis yang paling sering digunakan adalah karbondioksida dan air.

Pada suhu kamar karbondioksida larut dalam air dengan kelarutan sebesar  $90 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$  per 100 ml air. Dalam larutan  $\text{CO}_2$  akan terlarut dengan perubahan wujud:



Kemudian terbentuk kesetimbangan antara karbondioksida dengan air menjadi asam karbonat:

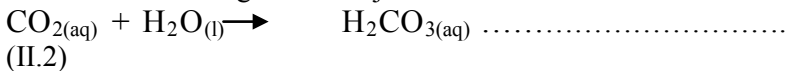
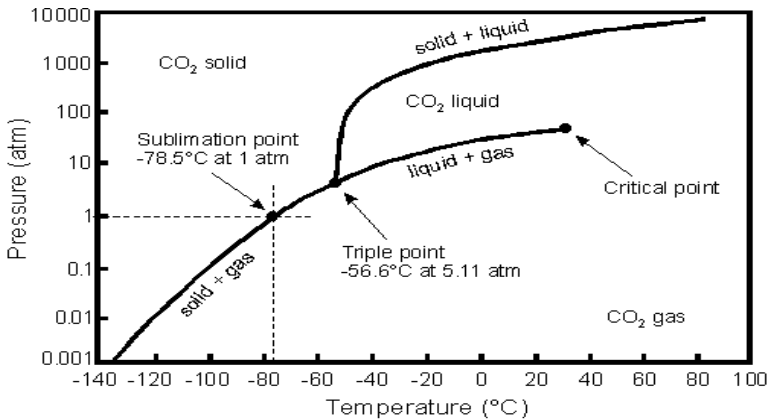
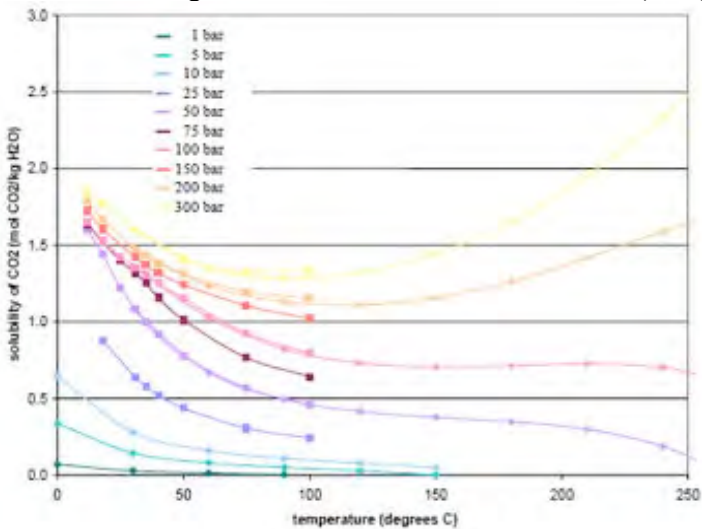


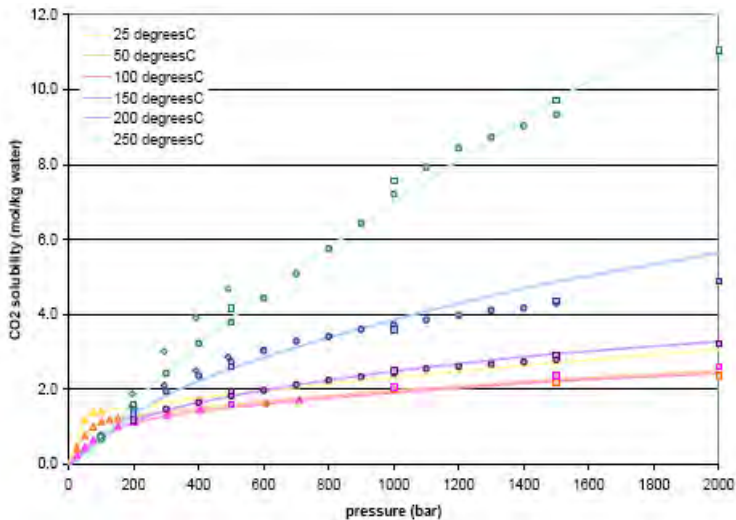
Diagram fase untuk karbondioksida, dapat dilihat pada gambar dibawah ini:



Gambar II.3 Diagram Fasa P-T untuk Karbondioksida (CO<sub>2</sub>)



Gambar II.4. Profil Kelarutan CO<sub>2</sub> dalam Air Terhadap Kenaikan Suhu pada Berbagai Tekanan

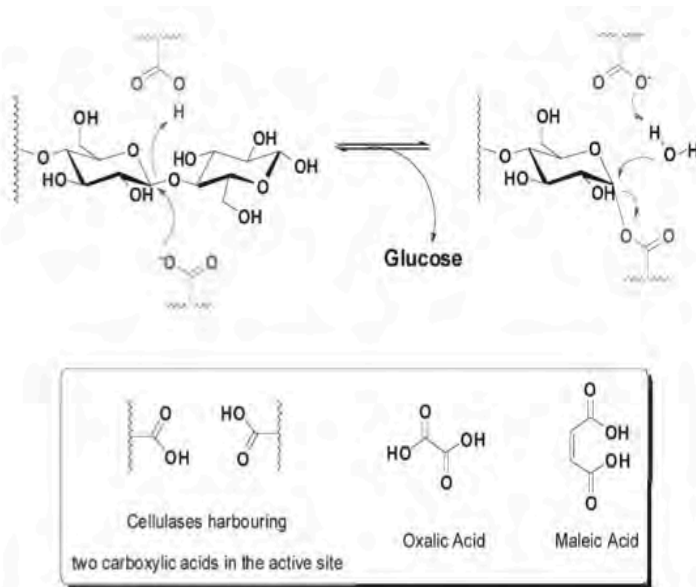


Gambar II.5. Profil Kelarutan CO<sub>2</sub> dalam Air Terhadap Kenaikan Tekanan pada Berbagai Suhu

### II.3 Penambahan Katalis Asam

Katalis untuk proses degradasi selulosa dapat berupa katalis padat yaitu : logam Pt, Ru, *carbon sulfonated acid*, *nickel catalyst* dan *alkali catalyst* (Minowa dkk, 1998) maupun katalis cair yang berupa : *low sulfuric acid*, *acetic acid*, *maleic acid* dan *oxalic acid* dimana masing-masing memiliki kelebihan dan kekurangan. Penggunaan katalis padat harus memisahkan produk dengan katalis asamnya serta membutuhkan biaya yang mahal dalam operasionalnya. Penggunaan katalis cair memiliki kelebihan dalam biaya dan aplikasinya yang mudah. Namun, kendalanya adalah saat proses pemisahan dari produk itu sendiri.

Namun, asam sulfat dan asam asetat tidak banyak digunakan karena produk yang dihasilkan menghasilkan bau yang tidak sedap. Asam yang sering digunakan adalah asam oksalat karena tidak berbau dan tidak seberbahaya penggunaan asam sulfat.



Gambar II.6 Mekanisme Hidrolisis Ikatan Hidrogen Selulosa oleh Asam Dikarboksilat (Stein dkk,2010)

Gambar diatas merupakan skema pemutusan jaringan glikosidik. Mekanisme dari asam dikarboksilat sendiri, sejalan dengan gugus glikosidik dalam selulosa. Jembatan dari group karboksilat memiliki bagian aktif yang biasanya merupakan residu dari *aspartic* atau *glutamic* asam amino. Proses hidrolisa berlangsung pada ikatan glikosidik (Stein dkk, 2010).

### II.3.1 Asam oksalat ((COOH)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O)

Asam oksalat adalah zat padat kristalin, tak berwarna, zat ini mudah larut dalam air (111 g/L pada suhu 20 °C) dan menjadi anhidrat jika dipanaskan sampai suhu 110 °C. Kelarutan oksalat dari logam – logam alkali dan besi(II), larut dalam air, semua oksalat lain tak larut atau sangat sedikit larut dalam air. Mereka semuanya larut dalam asam – asam encer. Beberapa oksalat larut dalam larutan pekat asam oksalat dengan jalan membentuk

oksalat asam atau oksalat kompleks yang larut (Vogel Bagian II, 1979).

Asam oksalat merupakan jenis asam dikarboksilat yang dapat digunakan sebagai katalis pada degradasi selulosa. Penggunaan asam dikarboksilat pada degradasi selulosa dikarenakan asam dikarboksilat merupakan asam kuat jika dibandingkan dengan asam monokarboksilat karena memiliki pKa yang kecil sehingga dapat digunakan sebagai katalis untuk degradasi selulosa (Stein dkk, 2010).

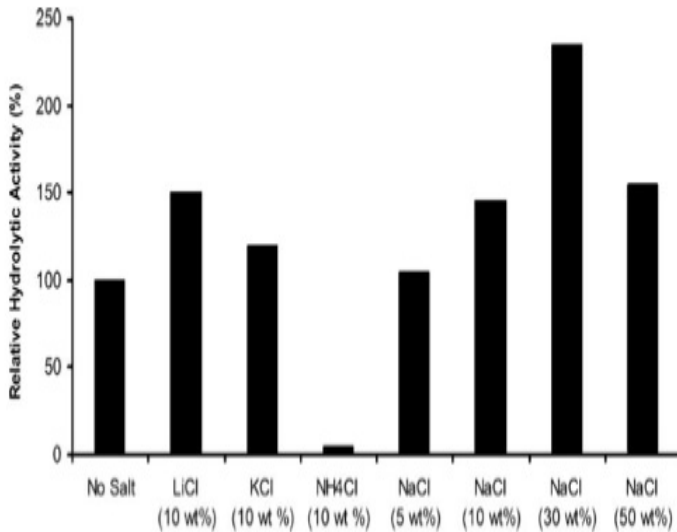
#### **II.4 Larutan Ionik**

Larutan ionik adalah suatu cairan yang terdiri dari ion positif dan ion negatif. Larutan ionik umumnya adalah garam. Sifat – sifat larutan ionik tergantung pada kation dan anion yang menjadi penyusunnya. Kelebihan larutan ionik antara lain yaitu, tidak mudah menguap, stabil terhadap panas hingga 300 °C, larut dalam berbagai senyawa organik, inorganik, dan organometalik.

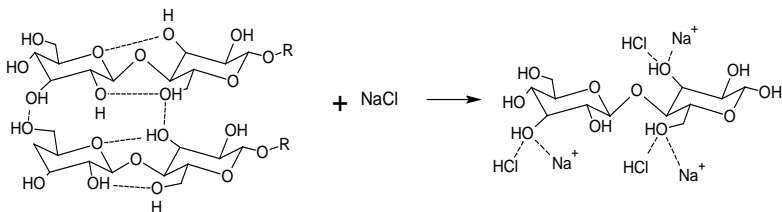
Larutan ionik yang berupa garam mampu berinteraksi dengan jaringan kuat ikatan hidrogen ( $H_2$ ) yang terdapat pada *cellulose fibers* dengan memutus rantai inter dan intramolekular sehingga memudahkan katalis asam dalam menghidrolisis selulosa (Stein dkk, 2010).

Larutan ionik juga diklasifikasikan sebagai garam yang memiliki titik leleh < 100 °C. Jenis kation menentukan densitas, viskositas, dan sifat lipofilik atau hidrofilik suatu larutan ionik. Semakin panjang rantai alkil, maka viskositas semakin tinggi. Sifat hidrofobik/lipofilik larutan ionik juga meningkat dengan semakin panjangnya rantai alkil.





Gambar II.7 Aktivitas dari Depolimerisasi Selulosa dengan Katalis Asam Oksalat 0,1 M yang Dikombinasikan dengan Garam yang Berbeda – Beda (Stein dkk, 2010)



Gambar II.8 Mekanisme Pemutusan Rantai Inter dan Intramolekuler oleh NaCl

## II.5 Sonikasi

Gelombang ultrasonik merupakan gelombang mekanik dengan frekuensi di atas 20 kHz. Gelombang ini dapat merambat dalam medium padat, cair dan gas, hal ini disebabkan karena

gelombang ultrasonik merupakan rambatan energi sebagai interaksi dengan medium yang dilaluinya.

Dalam hal kinetika kimia, ultrasonik dapat meningkatkan kereaktifan kimia pada suatu sistem yang secara efektif bertindak sebagai katalis untuk lebih mereaktifkan atom – atom dan molekul dalam sistem. Pada reaksi yang menggunakan bahan padat, ultrasonik ini berfungsi untuk memecah padatan dari energi yang ditimbulkan akibat runtuhnya kavitasi. Dampaknya ialah luas permukaan padatan lebih besar sehingga laju reaksi meningkat. Sebagai gantinya, munculnya sonokimia adalah dari kavitasi akustik : pembentukan, pertumbuhan, dan keruntuhan implusif gelembung dalam cairan (Suslick, 1994).

Menurut Gogate (2002) berkaitan dengan reaksi kimia, kavitasi dapat mempengaruhi hal berikut:

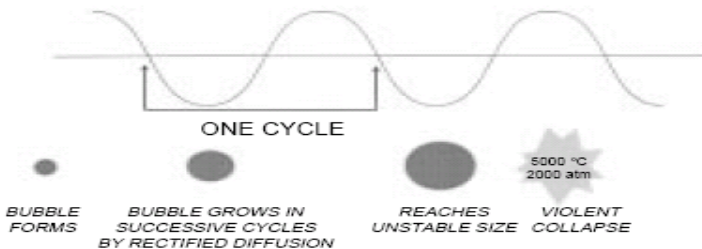
- a. Mengurangi waktu reaksi
- b. Meningkatkan yield dalam reaksi kimia
- c. Mengurangi "force" suhu dan tekanan
- d. Mengurangi periode induksi dan reaksi yang diinginkan
- e. Meningkatkan selektivitas
- f. Membangkitkan radikal bebas

Semakin lama waktu sonikasi, ukuran partikel cenderung lebih homogen dan mengecil yang akhirnya menuju ukuran nanopartikel yang stabil serta penggumpalan pun semakin berkurang. Hal ini disebabkan karena gelombang kejut pada metode sonikasi dapat memisahkan penggumpalan partikel (*agglomeration*) dan terjadi dispersi sempurna dengan penambahan surfaktan sebagai penstabil.

Keruntuhan gelembung dalam cairan menghasilkan sejumlah energi dari konversi energi kinetik akibat gerakan cairan menjadi energi panas yang terkandung dalam gelembung. Kompresi gelembung selama kavitasi sangat cepat dibandingkan dengan perpindahan panasnya, sehingga menyebabkan terjadinya titik panas lokal sejenak. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada gelembung ini mempunyai suhu sekitar 5000 K dan tekanan 1000 atm dan kecepatan pemanasan serta pendinginan diatas  $10^{10}$

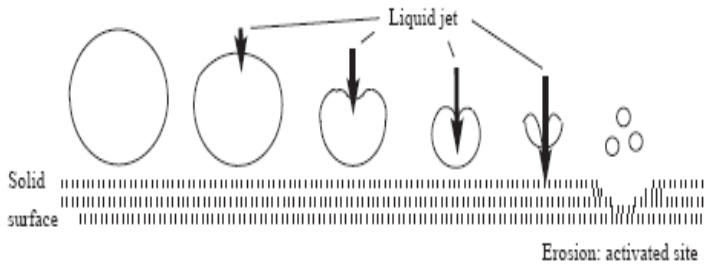
K/ det. Kavitasasi ini menimbulkan dampak pada kondisi fisika dan kimia yang cukup ekstrem pada cairan yang dingin. Penentuan suhu yang dicapai dalam kavitasasi gelembung secara percobaan sangat sulit untuk dilakukan. Timbulnya kavitasasi alami sementara menghalangi pengukuran langsung selama keruntuhan gelembung terjadi. Suhu efektif dari sistem dapat ditentukan dengan menggunakan reaksi unimolekuler yang mana kecepataannya tergantung pada suhu yang terukur ( Suslick, 1994 )

Seperti semua energi bunyi, ultrasonik menyebarkan secara seri *compression* dan *rarefaction* gelombang di dalam molekul dari medium yang dilewatinya seperti gambar di bawah ini.



Gambar II.9 Fenomena Pembentukan Kavitasasi dan *Collapse* Gelembung ( Suslick, 1994 ).

Pada power yang cukup tinggi siklus *rarefaction* bisa jadi melebihi gaya tarik molekul cairan dan menyebabkan terjadinya kavitasasi. 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 kavitasasi selama gelembung *collapse* akan menghasilkan energi baik untuk kimia dan efek mekanik. Ada beberapa teori yang menjelaskan pelepasan energi dengan kavitasasi dimana yang paling dapat dimengerti dalam suatu nilai kualitatif adalah pendekatan "hot spot".



Gambar II.10 *Cavitation Erosion of Solid*

Sebagai tambahan terhadap timbulnya kondisi-kondisi ekstrem di dalam gelembung juga dihasilkan efek mekanik seperti terjadinya *collaps* gelembung yang sangat cepat. Hal ini juga sangat penting dalam bidang sintesis dan termasuk juga *degassing* yang sangat cepat dari kavitasi cairan serta dalam hal pembentukan kristal yang cepat.

## II.6 *Hydrothermal*

Reaksi *hydrothermal* adalah reaksi hidrolisis yang terjadi dalam air pada suhu tinggi (*Hot Compressed Water*) diikuti reaksi termal (Sasaki, 1998).

*Hot compressed water* (HCW) adalah air yang berada pada daerah *nearcritical* (*hydrothermal*) dan *supercritical*, temperatur di atas 200 °C dan tekanan tinggi. HCW memiliki beberapa keistimewaan tersendiri, salah satunya adalah mengenai properti transport dan reaktifitasnya terhadap reaksi kimia. Hal ini membuka peluang untuk memanfaatkan keistimewaan yang dimiliki oleh HCW pada sintesa senyawa organik, degradasi senyawa berbahaya dan lain-lain.

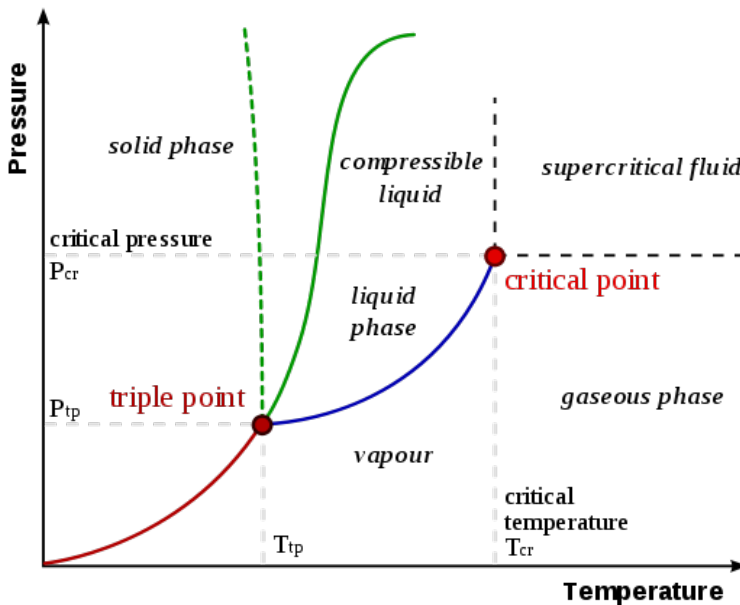
Properti yang dimiliki oleh HCW sangat tergantung pada temperatur dan tekanan. Peningkatan temperatur pada region dibawah titik kritis akan meningkatkan jumlah ion yang dihasilkan dari disosiasi air hingga mencapai 100 kali lipat. Pada kondisi ini air dapat berperan sebagai prekursor katalis yang berbasis asam maupun basa. Reaksi yang terjadi pada keadaan ini

adalah jenis reaksi ionik, yang meliputi reaksi sintesis maupun degradasi seperti reaksi *liquifikasi* biomassa.

Sebaliknya pada daerah superkritis, produk disosiasi air mengalami penurunan yang sangat drastis. Air bersifat menyerupai pelarut non polar. Akan tetapi struktur molekul dari air tidak mengalami perubahan, sehingga masih menyimpan sifat polar dan dapat berinteraksi dengan ion-ion lain.

### II.6.1 Air SubKritis

Air subkritis atau dikenal sebagai *Hot Compressed Water* (air panas dan bertekanan) juga dikenal sebagai air super jenuh adalah air yang berada pada fasa cair di bawah tekanan, dan suhu antara titik didih dan suhu kritis (374°C) (Kruse dan Dinjus, 2007).



Gambar II.11 Diagram Fase Air

Peningkatan temperatur hingga mendekati titik kritis dapat meningkatkan produksi ion hidronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) dan ion hidroksida ( $\text{OH}^-$ ) hingga 100 kali lipat sehingga bermacam – macam reaksi dengan air semakin mungkin terjadi, dan hal ini mengikuti hukum arrhenius mengenai konstanta kecepatan reaksi. Tingginya produk ionisasi menunjukkan bahwa pada keadaan tersebut terdapat presensi asam kuat dan basa kuat secara bersamaan (Arai,2002). Keadaan ini menjadikan kegunaan air semakin luas, disebabkan sifat asam dan basa yang semakin kuat. Sehingga air dapat berperan sebagai katalisator, degradator, oksidator dll. Komponen organik teroksidasi dengan sangat cepat tanpa menghasilkan bahan racun, dan kadang-kadang menghasilkan pembakaran. Trigliserida dapat dihidrolisis menjadi asam lemak jenuh dan gliserol dengan air super jenuh pada  $275^\circ\text{C}$ . Akan tetapi, ion hidronium yang tinggi juga dapat meningkatkan korosifitas. Pada daerah di atas suhu lewat jenuh, range ikatan hidrogen air akan mengalami penurunan. Kelarutan molekul organik menunjukkan kenaikan yang drastis pada air sebagai akibat kenaikan suhu, sebagian disebabkan oleh perubahan polaritas, sebagian yang lain karena kelarutan bahan meningkat dengan suhu. Bahan yang biasanya “tidak larut” dapat sangat larut pada air subkritis (Kruse dan Dinjus, 2007).

### **II.6.2 Konstanta dielektrik**

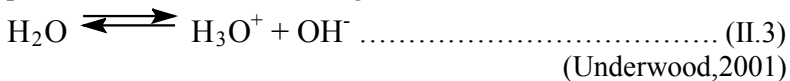
Konstanta dielektrik merupakan sifat yang akan mempengaruhi efek polaritas dan sifat medium sebagai katalis asam atau basa. Konstanta dielektrik statis pada suhu  $250^\circ\text{C}$  yang bernilai 78,5 menurun drastis ke nilai 6 saat mencapai titik kritis, dengan begitu menjelaskan perbedaan sifat larutan pada kondisi *Super Critical Water* (SCW) dibandingkan dengan air normal. Properti dari suatu pelarut juga berpengaruh terhadap *rate* reaksi dari suatu reaksi kimia. Selama reaksi, akan terjadi transisi polaritas menjadi lebih tinggi ataupun lebih rendah dari keadaan awal. Konstanta dielektrik yang tinggi dapat menurunkan energi aktivasi akibat adanya transisi polaritas yang lebih tinggi dari

keadaan awal. Modifikasi konstanta dielektrik dengan cara mengatur tekanan dan temperatur dapat digunakan untuk mengarahkan suatu reaksi kimia.

### II.6.3 Disosiasi air

Produk disosiasi air meningkat secara perlahan pada temperatur 200 sampai 300 °C hingga mencapai  $10^{-11}$  diatas titik kritis. Produk disosiasi mengalami penurunan yang sangat drastis dengan peningkatan temperatur. Akan tetapi sedikit meningkat dengan kenaikan tekanan. Produk ion pada daerah sub-kritis air dan superkritis air dapat dicapai beberapa kali lipat dibandingkan dengan kondisi kamar. Pada *range* temperatur ini air dapat berperan sebagai prekursor katalis yang berbasis asam maupun basa.karena produksi  $H_3O^+$  dan  $OH^-$  yang tinggi. Salah satu tipe reaksi yang dapat dikatalisis adalah reaksi ionik yang melibatkan protonasi dan deprotonasi.

Secara umum, reaksi disosiasi air digambarkan dengan persamaan reaksi kesetimbangan.



Pada temperatur dan tekanan ruangan reaksi diatas berada pada kesetimbangan, sehingga air bersifat netral. Akan tetapi pada tekanan tinggi, mendekati tekanan kritis, seiring dengan peningkatan temperatur kesetimbangan menjadi bergeser ke arah kanan. Dengan kata lain, produksi  $H_3O^+$  dan  $OH^-$  sebagai pembawa sifat asam dan basa akan terus mengalami peningkatan hingga mencapai titik kritis. Pada temperatur mendekati titik kritis, produksi ion dari disosiasi air menjadi sangat tinggi sehingga terdapat presensi asam dan basa yang sangat kuat. Air pada kondisi tersebut tidak lagi bersifat netral selain itu air menjadi sangat korosif.

*Halaman ini sengaja dikosongkan*



## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

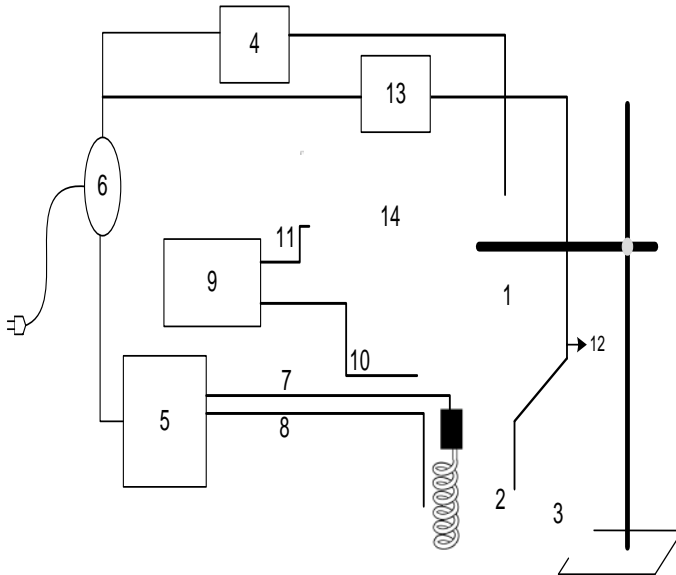
Penelitian ini diawali dengan membuat larutan asam oksalat 0,1 M. Kemudian memasukkan NaCl 20% (w/w) ke dalam larutan asam oksalat. Menambahkan selulosa ke dalam larutan asam oksalat dan NaCl dengan konsentrasi 20 g/L. Selanjutnya melakukan sonikasi sesuai dengan variabel suhu. Setelah sonikasi dilanjutkan dengan proses *hydrothermal* dengan mengambil larutan sebanyak 3 ml yang dimasukkan ke dalam reaktor *hydrothermal* dengan sistem *batch*. Gas CO<sub>2</sub> dialirkan untuk menaikkan tekanan hingga 200 bar dalam reaktor. Reaktor kemudian dimasukkan dalam *heater* dan dipanaskan sesuai dengan suhu dan waktu *hydrothermal* yang telah ditentukan. Sampel yang didapat dipisahkan antara padatan dan *liquidnya* yang kemudian dianalisa. Untuk padatan dianalisa dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-Ray Diffraction* (XRD), sedangkan untuk *liquid* dianalisa dengan *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry* (LCMS) dan metode DNS (*Dinitrosalicilyc Acid*).

#### **III. 1 Bahan Penelitian**

- a) Avicell Microcrystalline Cellulose PH 102 : DP 100-300 (Asehi Kasei Chemical Corp.)
- b) Aquadest
- c) NaCl sebagai cairan ionik
- d) Asam oksalat sebagai katalis
- e) *Pressurizer Gas* : Gas CO<sub>2</sub> (PT. Ginta Prima)
- f) 3,5- *Dinitrosalicilyc Acid* (DNS) (Sigma Aldrich)
- g) NaOH
- h) Potassium sodium tartrate

## III.2. Peralatan Penelitian

### III.2.1. Proses Sonikasi



Gambar III.1 Skema Proses Sonikasi

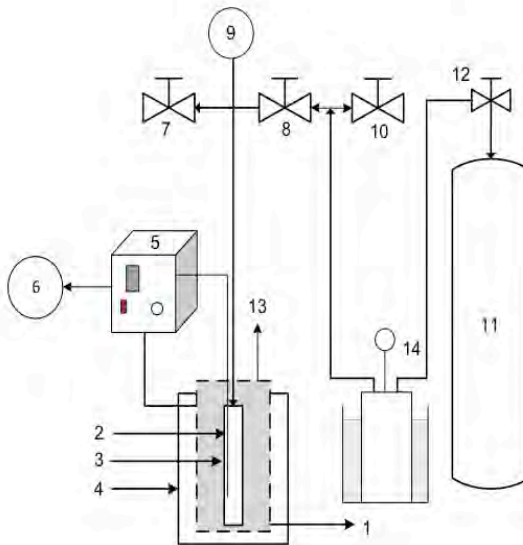
#### Keterangan:

- |                      |                          |
|----------------------|--------------------------|
| 1. Probe ultrasonik  | 8. <i>Thermocouple</i>   |
| 2. Reaktor           | 9. Air pendingin         |
| 3. <i>Water bath</i> | 10. Air pendingin masuk  |
| 4. Sumber ultrasonik | 11. Air pendingin keluar |
| 5. <i>Controller</i> | 12. <i>Thermocouple</i>  |
| 6. Sumber listrik    | 13. Datataker            |
| 7. <i>Heater</i>     | 14. Kondensator          |

#### Spesifikasi :

Alat ultrasonik: *high-intensity ultrasonic processor VCX 500 Sonics and Materials Inc* (500 W, 20 kHz, 50% Amplitude) dilengkapi dengan *Titanium Alloy probe transducer*. Konverter dibuat dari *piezoelectric lead zirconate titanate crystals*.

### III.2.2. Proses *Hydrothermal*



Gambar III.2. Skema Proses *Hydrothermal*

#### Keterangan:

- |                                  |                                  |
|----------------------------------|----------------------------------|
| 1. Isolator                      | 8. Valve menuju reaktor          |
| 2. <i>Thermocouple</i>           | 9. <i>Pressure gauge</i>         |
| 3. Reaktor                       | 10. <i>Safety valve</i>          |
| 4. <i>Band heater</i>            | 11. Tabung CO <sub>2</sub>       |
| 5. <i>Temperature controller</i> | 12. Valve menuju reaktor         |
| 6. <i>Sumber arus AC</i>         | 13. <i>Temperature Indicator</i> |
| 7. Valve menuju udara            | 14. <i>Gas Supply</i>            |

Reaktor yang digunakan pada penelitian ini adalah reaktor *batch* yang terbuat dari tubing *stainless steel* yang diperoleh dari Swagelok. Dimensi dari reaktor antara lain, diameter luar 6 mm, diameter dalam 4 mm panjang 34,5 cm dengan volume 4,272 ml. Didalam reaktor dipasang termokopel tipe K dengan ukuran 1/16 in sebagai sensor suhu agar suhu didalam reaktor sesuai dengan

*setting point*. Sebagai indikator tekanan digunakan *pressure gauge* dengan pembacaan tekanan maksimum  $350 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$  yang diperoleh dari Nagano. Gas  $\text{CO}_2$  sebagai *pressurizer* gas disuplai dari tangki gas yang diperoleh dari PT. Ginta Prima.

### III.3. Variabel Penelitian

Variabel penelitian yang dilakukan pada penelitian ini adalah:

- a. Proses sonikasi
  1. Konsentrasi selulosa = 20 g/L (w/v selulosa dalam larutan NaCl-asam oksalat)
  2. Konsentrasi asam oksalat = 0,1 M
  3. Konsentrasi NaCl = 20% (w/w)
  4. Waktu sonikasi = 1 jam
  5. Suhu sonikasi = 40 °C
- b. Proses *hydrothermal*
  1. Konsentrasi selulosa = 20 g/L (w/v selulosa dalam larutan NaCl-asam oksalat)
  2. Konsentrasi asam oksalat = 0,1 M
  3. Konsentrasi NaCl = 20% (w/w)
  4. Gas penekan =  $\text{CO}_2$
  5. Tekanan hidrolisis = 200 bar
  6. Waktu hidrolisis = 30, 60, 90, 120, 150, 180 menit
  7. Suhu hidrolisis = 125, 140, 155, 170, 185, dan 200 (°C)
- c. Proses *hydrothermal* dengan *pretreatment* sonikasi
  1. Konsentrasi selulosa = 20 g/L (w/v selulosa dalam larutan NaCl-asam oksalat)
  2. Konsentrasi asam oksalat = 0,1 M
  3. Konsentrasi NaCl = 20% (w/w)
  4. Gas penekan =  $\text{CO}_2$
  5. Tekanan hidrolisis = 200 bar
  6. Waktu hidrolisis = 30, 60, 90, 120 menit
  7. Suhu hidrolisis = 125, 140, 155, 170, 185, dan 200 (°C)

### III.4. Prosedur Penelitian

#### A. Persiapan Reaktan

1. Membuat larutan asam oksalat 0,1 M dengan mencampurkan 1,27 gram asam oksalat kemudian tambahkan hingga 100 ml aquadest.
2. Membuat larutan NaCl 20% berat dengan menambahkan 24,95 gram dalam larutan asam oksalat.
3. Menambahkan selulosa 2 gram ke dalam larutan asam oksalat – NaCl untuk mendapatkan konsentrasi selulosa sebesar 20 gram/L.

#### B. Sonikasi *Pretreatment*

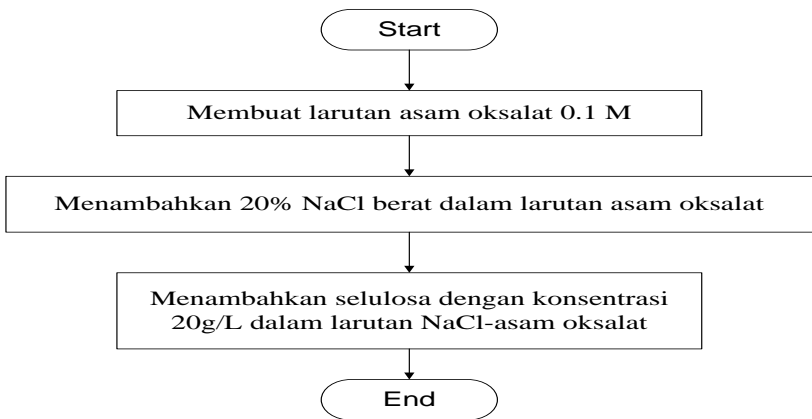
Selulosa dalam larutan asam oksalat – NaCl yang telah dibuat dimasukkan ke dalam reaktor, kemudian dimasukkan dalam ultrasonik *horn* dan dilakukan sonikasi pada suhu 40 °C dengan waktu 1 jam sonikasi.

#### C. Metode *hydrothermal*

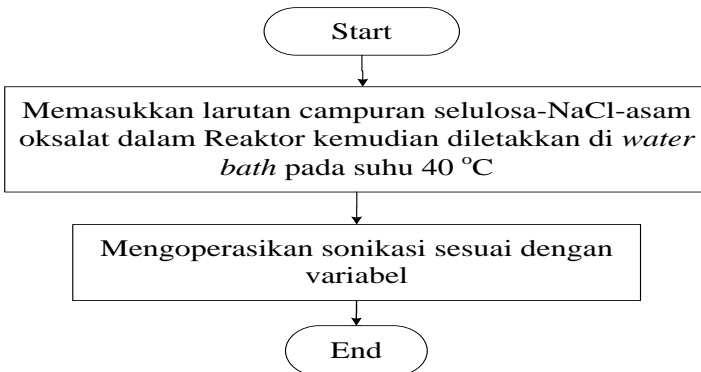
1. Memasukkan larutan (campuran selulosa, asam oksalat, NaCl, dan aquadest) pada reaktor *batch* sebanyak 3 ml.
2. Melakukan *pressurizing* dengan menggunakan gas CO<sub>2</sub> hingga tekanan 200 bar setelah reaktor terpasang.
3. Melakukan cek kebocoran pada sistem reaktor menggunakan air sabun.
4. Mengatur suhu reaktor *hydrothermal* sesuai dengan variabel
5. Memasukkan reaktor *batch* pada *heater*.
6. Melakukan pemanasan sesuai variabel waktu dengan kondisi *heater* terisolasi.
7. Mengamati tekanan dan suhu dalam reaktor *batch*.
8. Jika terjadi *over pressure*, sistem didekompresi dengan membuka *valve* 7.
9. Setelah waktu reaksi yang telah ditentukan reaktor didinginkan mendadak sampai temperatur sekitar untuk menghentikan reaksi.

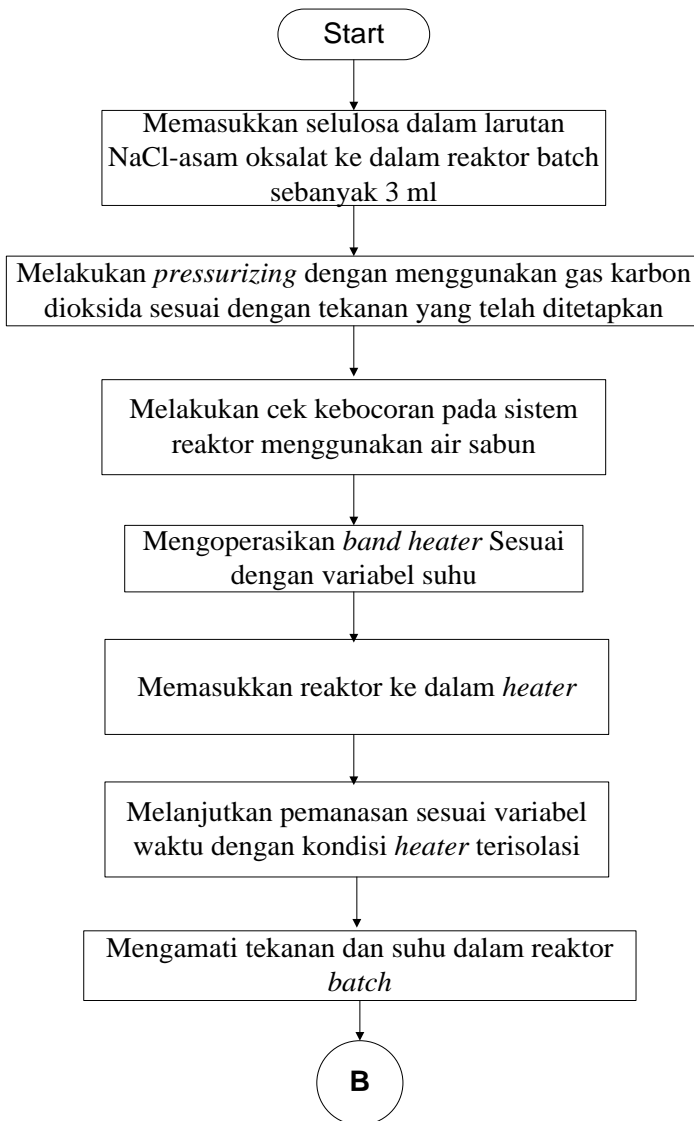
10. *Valve* 7 dibuka perlahan – lahan untuk menurunkan tekanan.
11. Setelah tekanan atmosferik tercapai, reaktor dilepaskan dari rangkaian alat.
12. Sampel diambil dari reaktor.
13. Melakukan kembali langkah 1 sampai 12 untuk variabel sampel dan suhu reaksi lainnya.

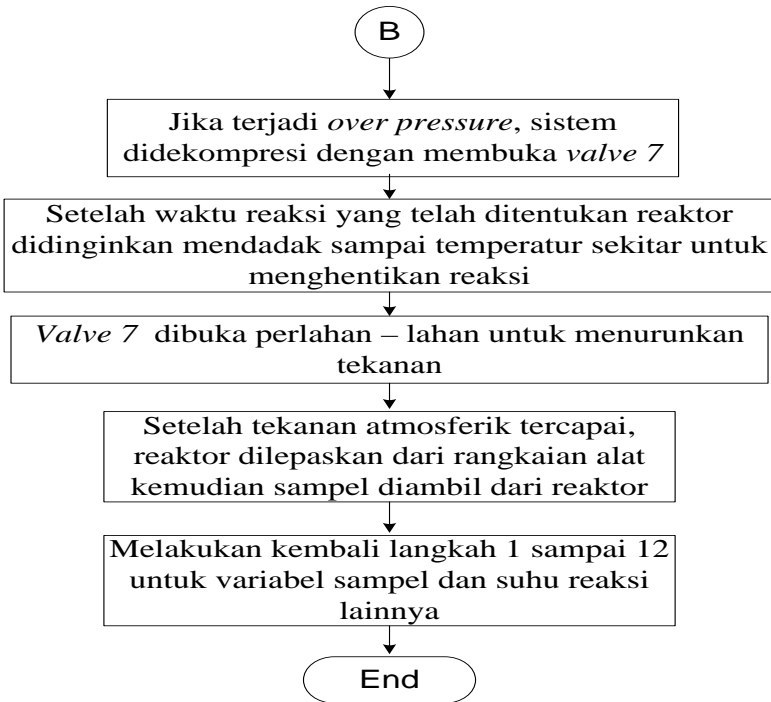
#### D. Diagram Blok Pembuatan Reaktan



#### E. Diagram Blok Proses Sonikasi



F. Diagram Blok Metode *Hydrothermal*



### G. Sampling

Proses sampling dilakukan setelah reaktor didinginkan. *Valve 14* dibuka untuk menurunkan tekanan. *Valve 14* dibuka secara perlahan- lahan untuk mencegah terikutnya produk hasil hidrolisis. Setelah tekanan yang mencapai atmosferik, maka reaktor dilepaskan dari rangkaian peralatan penelitian. Hasil dari *hydrothermal* dipisahkan antara padatan dan *liquid* dengan proses centrifugasi.

### H. Analisis Produk

Analisis produk dilakukan dengan terlebih dahulu memisahkan padatan dan *liquidnya*. Untuk padatan dianalisa dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-Ray*

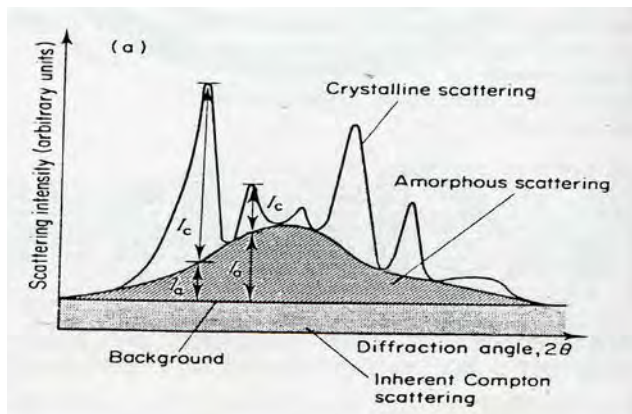


*Diffraction* (XRD), sedangkan untuk *liquid* dianalisa dengan *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry* (LCMS) dan metode DNS (*Dinitrosalicilyc Acid*).

### 1. Analisa Padatan

Produk yang berupa padatan yang dihasilkan oleh proses sonikasi dan proses hidrotermal dilakukan analisis SEM dan XRD.

- SEM dilakukan untuk mengetahui struktur dan morfologi dari selulosa tanpa perlakuan awal sonikasi, dengan sonikasi pada berbagai suhu, dan setelah hidrotermal. Sehingga dapat dibandingkan perubahan yang terjadi pada berbagai kondisi.
- XRD untuk mengetahui struktur kristal dari selulosa yang dihasilkan.



Gambar III.3 Penentuan Derajat Kristalinitas

(Wang dkk, 2007)

Derajat kristalinitas dihitung dengan mencari luasan di bawah kurva, yaitu luasan total dan luasan amorf. Kedua luasan ini dapat diperoleh dengan menggunakan *software "imageJ"*.

2. Analisa *Liquid*

*Liquid* hasil pemisahan dianalisa menggunakan LCMS dan DNS.

- LCMS dilakukan untuk mengetahui jenis dari komponen-komponen yang terbentuk setelah degradasi.
- DNS dilakukan untuk mengetahui konsentrasi dari gula reduksi.

## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

Selulosa merupakan senyawa organik polisakarida yang terdiri dari rantai linear beberapa ratus hingga sepuluh ribu  $\beta(1-4)$  D-glukosa. Selulosa dapat didegradasi menjadi oligomer dan monomer gula seperti glukosa, *erythrosa* dan lain sebagainya. Salah satu metode yang dapat digunakan yaitu metode *hydrothermal* dengan perlakuan awal sonikasi. Degradasi selulosa ini dilakukan dengan penambahan asam oksalat dan NaCl. Selulosa dengan konsentrasi 20 g/L dilarutkan dengan asam oksalat 0,1 M dan NaCl 20% w/w.

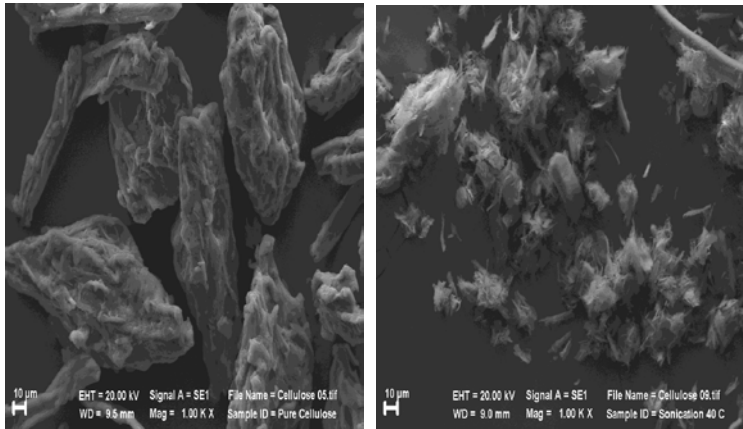
#### **IV.1 Proses Sonikasi**

Proses sonikasi bertujuan untuk mengubah struktur fisik dari selulosa sehingga dapat lebih mudah merusak ikatan hidrogen intermolekular dan intramolekular ketika dilanjutkan dengan proses *hydrothermal*. Proses sonikasi dilakukan dengan penambahan larutan asam oksalat 0,1 M dan NaCl 20% w/w pada suhu 40 °C selama 1 jam.

Sebelum dan setelah proses sonikasi terdapat perbedaan fisik yang dapat dibuktikan dengan melakukan analisa padatan yang sebelumnya dipisahkan dari filtratnya dengan cara centrifugasi yang kemudian dicuci, dikeringkan dan selanjutnya dilakukan analisa *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-Ray Diffraction* (XRD).

##### **IV.1.1 Analisa SEM**

Analisa SEM dilakukan untuk mengetahui perubahan struktur morfologi dari selulosa sebelum dilakukan proses sonikasi dan setelah dilakukan proses sonikasi.



(a)

(b)

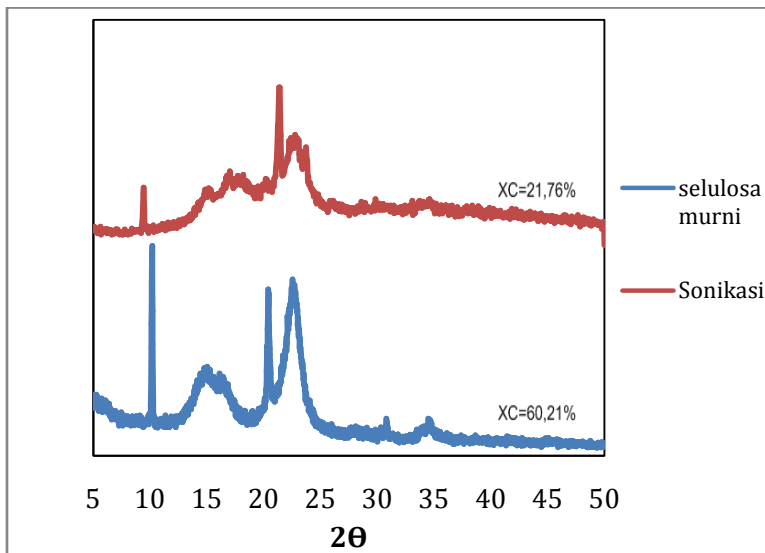
Gambar IV.1 SEM Pembesaran 1000x, (a) Selulosa Murni, (b) Setelah Proses Sonikasi 40 °C Selama 1 Jam

Hasil analisa SEM pada gambar IV.1 (a) menunjukkan bahwa struktur morfologinya terlihat lebih rapat dan mengumpul sedangkan pada gambar IV.1 (b) menunjukkan adanya pengaruh sonikasi pada suhu 40 °C selama 1 jam. Setelah mengalami proses sonikasi selulosa menjadi tercabik – cabik, berserabut, kurang rapat dan serat terpisah (*declumped*). Perubahan ini diakibatkan oleh adanya gelombang ultrasonik yang dihasilkan saat proses sonikasi berlangsung. Gelombang ini mempunyai intensitas bunyi yang cukup tinggi sehingga mengakibatkan timbulnya peristiwa kavitasi yang terdiri dari pembentukan, pertumbuhan dan pecahnya gelembung sehingga membentuk energi lokal yang besar (Pinjari dan Pandit, 2010).

#### IV.1.2 Analisa XRD

Analisa XRD dilakukan untuk mengetahui perubahan kristalinitas dari selulosa. Derajat kristalinitas dapat dihitung dengan mencari luasan di bawah kurva, yaitu luasan total dan luasan amorf. Kedua luasan ini dapat diperoleh dengan

menggunakan *software* “*imageJ*”. Hasil analisa XRD ditunjukkan dalam bentuk grafik hubungan antara  $2\theta$  dengan intensitas, dimana  $2\theta$  merupakan sudut antara sumbu balok dengan cincin (sudut hamburan dan kristalografi sinar-X).



Gambar IV.2 Hasil Analisa XRD untuk Selulosa Murni dan Setelah Proses Sonikasi

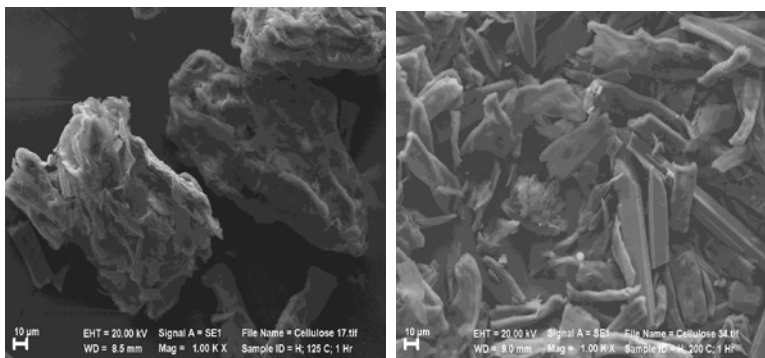
Pada gambar IV.2 dapat dilihat bahwa terjadi penurunan kristalinitas setelah dilakukan proses sonikasi yaitu dari 60,21% menjadi 21,76%. Hal ini, juga dapat dilihat dari puncak kristalin selulosa murni pada  $2\theta = 10.1^\circ$ ;  $16.6^\circ$ ;  $20.4^\circ$  dan  $22.5^\circ$  dimana terjadi penurunan puncak kristalin setelah dilakukan proses sonikasi. Penurunan kristalinitas terjadi karena perubahan daerah kristalin menjadi daerah amorf. Hal ini merupakan efek dari fenomena *hot spot* yang ditimbulkan saat runtuhnya kavitasi. Pecahnya gelembung ini mengakibatkan suhu di sekitar gelembung mencapai 5000-10000 K sehingga merubah daerah kristalin menjadi daerah amorf (Pinjari dan Pandit, 2010).

## IV.2 Proses *Hydrothermal*

Proses *hydrothermal* ini dilakukan pada kondisi superkritik yaitu pada tekanan 200 bar dan suhu operasi 125 – 200 °C. Campuran selulosa dengan larutan asam oksalat dan NaCl dimasukkan kedalam reaktor sebanyak 3 ml dan dilakukan proses *hydrothermal* sesuai dengan waktu reaksi dan suhu operasi yang ditentukan. Penambahan NaCl ini berfungsi sebagai cairan ionik yang nantinya akan berikatan dengan ikatan hidrogen intermolekular dan intramolekular sehingga memudahkan asam oksalat yang berfungsi sebagai katalis untuk menyerang ikatan glikosidik dari selulosa.

Produk dari proses *hydrothermal* berupa filtrat dan padatan yang nantinya akan dipisahkan antara filtrat dan padatannya dengan cara centrifugasi yang kemudian dicuci, dikeringkan dan selanjutnya dilakukan analisa *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk padatannya sedangkan untuk *liquid* dianalisa dengan *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry* (LCMS) dan DNS (*Dinitrosalicilyc Acid*).

### IV.2.1 Analisa SEM



(a)

(b)

Gambar IV.3 SEM Pembesaran 1000x pada Proses *Hydrothermal* Selama 1 Jam, (a) 125 °C, (b) 200 °C

Hasil analisa SEM pada gambar IV.3 (a) menunjukkan bahwa struktur morfologinya terlihat seperti mengelupas dan ukurannya lebih besar sedangkan pada gambar IV.3 (b) menunjukkan bahwa ukuran dari selulosa yang telah terdegradasi pada suhu 200 °C mengalami perubahan menjadi lebih kecil jika dibandingkan dengan gambar IV.3 (a). Hal ini disebabkan oleh perubahan suhu operasi saat proses *hydrothermal*. Suhu operasi yang semakin meningkat akan mempengaruhi kecepatan reaksi. Hal ini dapat dilihat pada persamaan hukum Arrhenius, yaitu sebagai berikut:

$$k=k_0e^{-E/RT} \dots\dots\dots(1)$$

Dimana,

k = konstanta kecepatan reaksi

$k_0$  = faktor frekuensi

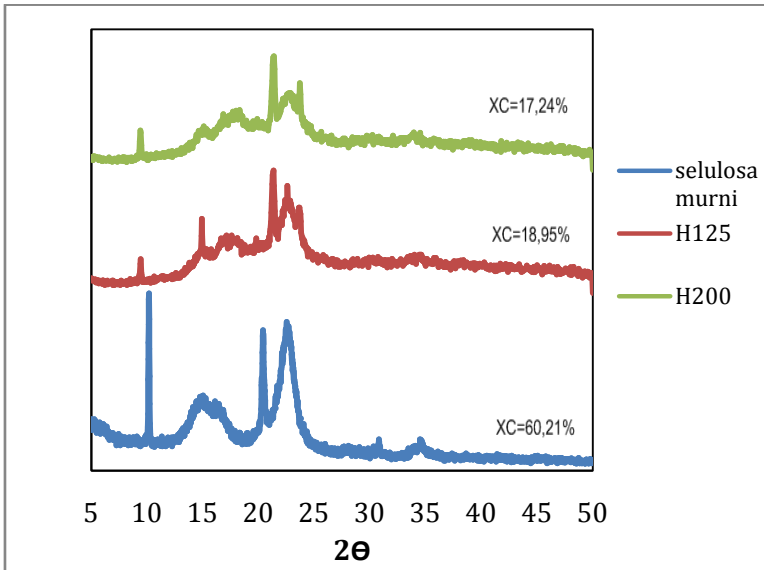
E = energi aktivasi

R = konstanta gas

T = temperatur

Dari persamaan (1) dapat dilihat bahwa semakin tinggi suhu, maka kecepatan reaksi juga ikut meningkat.

### IV.2.2 Analisa XRD



Gambar IV.4 Hasil Analisa XRD untuk Proses *Hydrothermal*

Pada gambar IV.4 dapat dilihat bahwa terjadi penurunan kristalinitas setelah dilakukan proses *hydrothermal* yaitu dari 60,21% menjadi 18,95% pada suhu 125 °C dan 17,24% pada suhu 200 °C. Hal ini, juga dapat dilihat dari puncak kristalin selulosa murni pada  $2\theta = 10.1^\circ; 16.6^\circ; 20.4^\circ$  dan  $22.5^\circ$  dimana terjadi penurunan puncak kristalin setelah dilakukan proses *hydrothermal*. Penurunan kristalinitas ini, terjadi karena perubahan daerah kristalin menjadi daerah amorf. Berdasarkan gambar diatas proses *hydrothermal* suhu 125 °C pada puncak  $2\theta = 16.6^\circ$  mengalami penurunan sedangkan pada suhu 200 °C puncak kristalin tersebut menghilang. Hal ini dikarenakan degradasi selulosa pada kondisi superkritik mengakibatkan selulosa menjadi lebih *swelling* di permukaan selulosa. Air yang terdifusi pada permukaan selulosa akan merenggangkan rantai

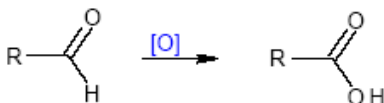


penyusun sehingga bagian kristalin akan berubah menjadi amorf (Sasaki dkk, 1998).

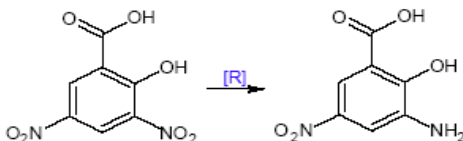
### IV.2.3 Analisa DNS

Analisa residu glukosa sebagai gula reduksi dilakukan dengan metode DNS. Dalam analisa ini terlebih dahulu dibuat kurva standar glukosa. Metode DNS adalah metode penentuan kadar gula reduksi dengan menggunakan pereaksi asam 3,5 – dinitrosalisilat. Menurut Miller (1959) metode ini digunakan untuk menguji keberadaan gugus karbonil bebas atau yang biasa disebut dengan gula reduksi. Gugus karbonil didapatkan dari reaksi oksidasi gugus aldehyd dalam glukosa atau gugus keton dalam fruktosa. Selain reaksi oksidasi, dalam kondisi basa juga terjadi reaksi reduksi, yaitu asam 3,5 – dinitrosalisilat (DNS) menjadi 3 – amino, 5 – asam nitrosalisilat. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :

- Gugus aldehyd  $\xrightarrow{\text{oksidasi}}$  gugus karbonil

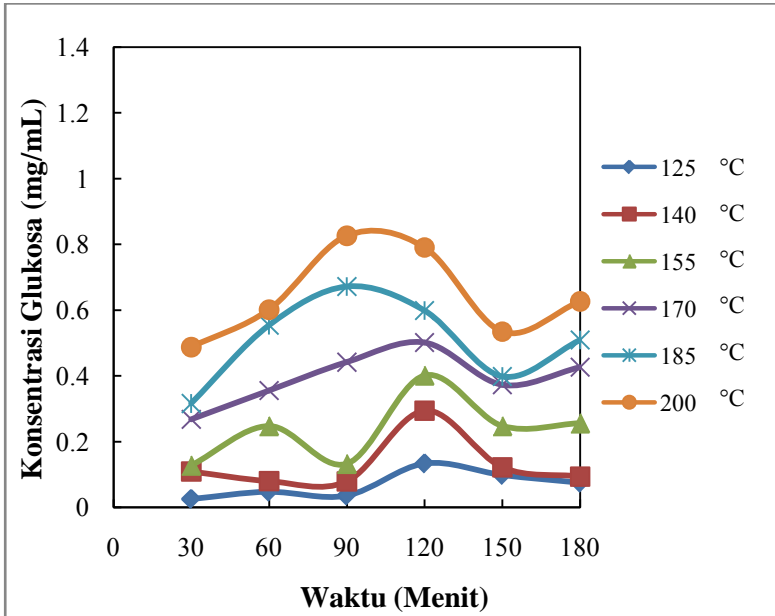


- Asam 3,5 – dinitrosalisilat  $\xrightarrow{\text{reduksi}}$  3 – amino, 5 – asam nitrosalisilat



Reaksi di atas menunjukkan bahwa 1 mol gula (gugus aldehyd) akan bereaksi dengan 1 mol asam 3,5 – dinitrosalisilat. Dalam pembuatan reagen DNS, perlu menambahkan NaOH ke dalam larutan yang bertujuan untuk menciptakan kondisi basa.

Selain itu juga perlu menambahkan potassium sodium tartrate yang berfungsi untuk menstabilkan warna yang terbentuk pada saat reaksi terjadi yaitu merah bata/kecoklatan.



Gambar IV.5 Hasil Analisa DNS untuk Proses *Hydrothermal*

Pada gambar IV.5 menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu operasi dan semakin lama waktu reaksi maka konsentrasi glukosa semakin tinggi. Pada suhu 125 – 170°C terlihat memiliki kecenderungan yang sama yaitu mengalami peningkatan konsentrasi glukosa hingga waktu optimum yaitu selama 120 menit, namun setelah itu mengalami penurunan konsentrasi glukosa. Sedangkan untuk suhu 185 – 200°C terlihat memiliki kecenderungan yang sama yaitu mengalami peningkatan konsentrasi glukosa hingga waktu optimum yaitu selama 90 menit, namun setelah itu mengalami penurunan konsentrasi glukosa. Hal ini kemungkinan dikarenakan glukosa telah

mengalami degradasi lanjut menjadi produk lainnya (*erythrose*, *1,6-anhydroglucose*, *5-HMF (hydroxymethyl furaldehyde)*, *glycolaldehyde*, *glyceraldehyde*, *dihydroxyacetone*, *pyruvaldehyde*). Selain itu juga menunjukkan adanya peningkatan konsentrasi glukosa yang terjadi pada suhu 155 ke 170 °C selama 90 menit dengan selisih sebesar 0,30397 mg/ml.

#### **IV.2.4 Analisa LCMS**

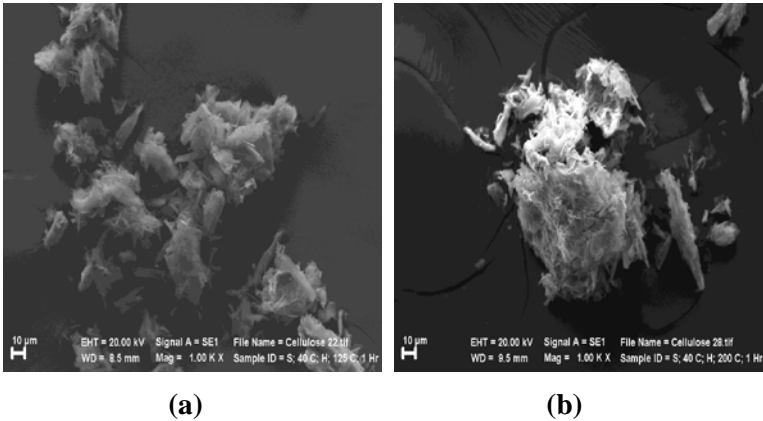
Semua produk hasil dari degradasi selulosa nantinya dapat diketahui dengan menggunakan analisa LCMS (*Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*) namun hanya secara kualitatif. Analisa ini dilakukan untuk mengetahui jenis dari komponen-komponen yang terbentuk setelah degradasi. Berdasarkan hasil analisa LCMS pada suhu 125 °C selama 1 jam didapatkan hasil degradasi selulosa berupa glukosa dan cellobiose, sedangkan pada suhu 200 °C selama 1 jam didapatkan hasil berupa glukosa dan 5-HMF (*hydroxymethyl furaldehyde*).

#### **IV.3 Proses *Hydrothermal* dengan *Pretreatment* Sonikasi**

Proses sonikasi dilakukan dengan penambahan larutan asam oksalat 0,1 M dan NaCl 20% w/w pada suhu 40 °C selama 1 jam. Selanjutnya hasil dari sonikasi yang berupa campuran selulosa dengan larutan asam oksalat dan NaCl dimasukkan kedalam reaktor sebanyak 3 ml dan dilakukan proses *hydrothermal* sesuai dengan waktu reaksi dan suhu operasi yang ditentukan.

Air yang terdifusi ke dalam material, hanya akan merenggangkan susunan rantai sehingga daerah kristalin akan berkurang. Untuk mendapatkan oligomer perlu adanya pemutusan dari rantai selulosa. Hal ini dilakukan dengan hidrolisis pada kondisi *subcritical water* guna membuktikan pengaruh dari sonikasi sebagai perlakuan awal.

### IV.3.1 Analisa SEM

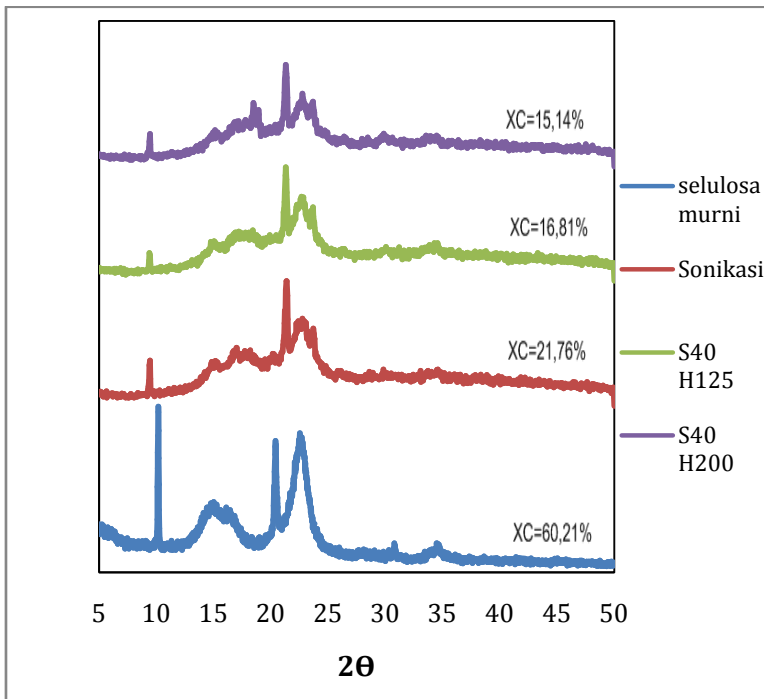


Gambar IV.6 SEM pembesaran 1000x pada proses *hydrothermal* dengan *pretreatment* sonikasi selama 1 jam, (a) 125 °C (b) 200 °C

Hasil analisa SEM pada gambar IV.6 (a) dan (b) menunjukkan adanya pengaruh sonikasi jika dibandingkan dengan gambar IV.3 (a) dan (b). Setelah mengalami proses sonikasi yang dilanjutkan dengan *hydrothermal*, selulosa menjadi berserabut halus seperti kapas. Perubahan ini diakibatkan oleh adanya gelombang ultrasonik yang dihasilkan saat proses sonikasi berlangsung. Gelombang ultrasonik seperti gelombang suara, terdiri dari siklus kompresi dan ekspansi. Siklus kompresi mengerahkan tekanan positif yang mendorong molekul bersama – sama sedangkan siklus ekspansi mengerahkan tekanan negatif yang menarik molekul jauh dari satu sama lain (Suslick, 1994). Gelombang kejut ini dapat memisahkan penggumpalan partikel (*agglomeration*) sehingga terdapat banyak rongga pemisah antara partikel. Gelombang ini mempunyai intensitas bunyi yang cukup tinggi sehingga mengakibatkan timbulnya peristiwa kavitasi yang terdiri dari pembentukan, pertumbuhan dan pecahnya gelembung sehingga membentuk energi lokal yang besar (Pinjari dan Pandit, 2010) sedangkan peningkatan temperatur pada *hydrothermal* akan meningkatkan jumlah ion mencapai 100 kali lipat. Sehingga pada

kondisi ini air dapat berperan sebagai prekursor katalis yang berbasis asam maupun basa (Kruse dkk, 2006). Reaksi yang berperan dalam pemutusan ikatan glikosidik pada selulosa adalah reaksi ionik. Adanya perpindahan proton asam mengakibatkan terjadinya pemutusan pada C-O glikosidik (Qian Xiang dkk, 2003).

### IV.3.2 Analisa XRD

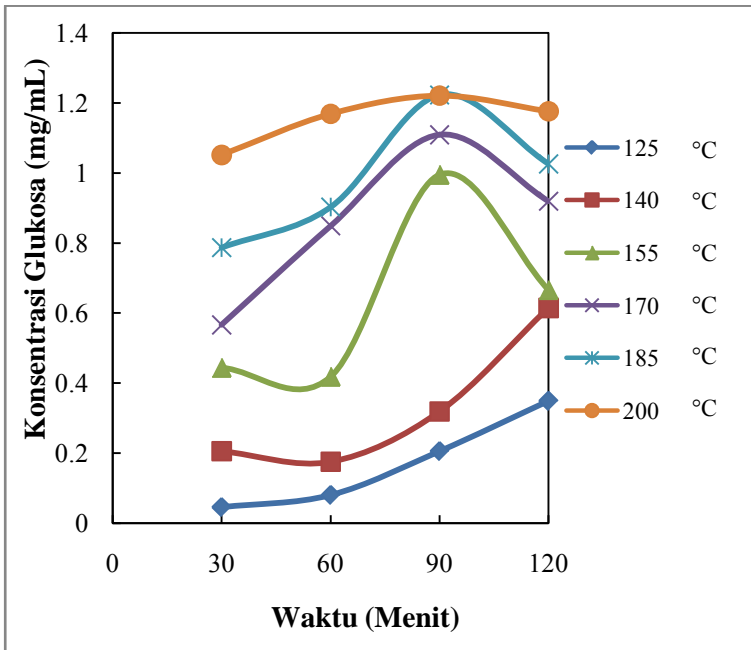


Gambar IV.7 Hasil Analisa XRD untuk Proses *Hydrothermal* dengan *Pretreatment* Sonikasi

Pada gambar IV.7 dapat dilihat bahwa terjadi penurunan kristalinitas setelah dilakukan proses sonikasi yaitu dari 60,21%

menjadi 21,76% setelah proses sonikasi, 16,81% setelah proses sonikasi yang dilanjutkan dengan proses *hydrothermal* pada suhu 125 °C dan 15,14% setelah proses sonikasi yang dilanjutkan dengan proses *hydrothermal* pada suhu 200 °C. Hal ini, juga dapat dilihat dari puncak kristalin selulosa murni pada  $2\Theta = 10.1^\circ$ ;  $16.6^\circ$ ;  $20.4^\circ$  dan  $22.5^\circ$  dimana terjadi penurunan puncak kristalin setelah dilakukan proses *hydrothermal* dengan *pretreatment* sonikasi. Penurunan kristalinitas ini, terjadi karena perubahan daerah kristalin menjadi daerah amorf. Berdasarkan gambar diatas, proses *hydrothermal* dengan *pretreatment* sonikasi dengan suhu 125°C dan 200°C pada puncak  $2\Theta = 16.6^\circ$  mengalami penurunan. Selulosa murni yang semula berada pada puncak  $2\Theta = 22.5^\circ$  mengalami penurunan menjadi puncak  $2\Theta = 21.3^\circ$  dan  $22.7^\circ$ . Hal ini merupakan efek dari fenomena *hot spot* yang ditimbulkan saat runtuhnya kavitasi. Pecahnya gelembung ini mengakibatkan suhu di sekitar gelembung mencapai 5000-10000 K sehingga merubah daerah kristalin menjadi daerah amorf (Pinjari dan Pandit, 2010). Degradasi selulosa pada kondisi superkritis mengakibatkan selulosa menjadi lebih *swelling* di permukaan selulosa. Air yang terdifusi pada permukaan selulosa akan merenggangkan rantai penyusun sehingga bagian kristalin akan berubah menjadi amorf (Sasaki dkk, 1998).

### IV.3.3 Analisa DNS



Gambar IV.8 Hasil Analisa DNS untuk Proses *Hydrothermal* dengan *Pretreatment* Sonikasi

Pada gambar IV.8 menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu operasi dan semakin lama waktu reaksi maka konsentrasi glukosa semakin tinggi. Pada suhu 125 – 140 °C terlihat memiliki kecenderungan yang sama yaitu mengalami peningkatan konsentrasi glukosa. Sedangkan untuk suhu 155 – 200 °C terlihat memiliki kecenderungan yang sama yaitu mengalami peningkatan konsentrasi glukosa hingga waktu optimum yaitu selama 90 menit, namun setelah itu mengalami penurunan konsentrasi glukosa. Hal ini kemungkinan dikarenakan glukosa telah mengalami degradasi lanjut menjadi produk lainnya (*erythrose*, *1,6-anhydroglucose*, *5-HMF* (*hydroxymethyl furaldehyde*),

*glycolaldehyde*, *glyceraldehyde*, *dihydroxyacetone*, *pyruvaldehyde*). Selain itu juga menunjukkan adanya peningkatan konsentrasi glukosa yang terjadi pada suhu 140 ke 155 °C selama 90 menit dengan selisih sebesar 0,67586 mg/ml. Konsentrasi glukosa pada proses *hydrothermal* dengan *pretreatment* sonikasi lebih besar jika dibandingkan dengan proses *hydrothermal* tanpa *pretreatment* sonikasi. Hal ini dikarenakan adanya proses sonikasi menjadikan selulosa lebih *swelling* sehingga mengakibatkan perubahan struktur dari selulosa dan kristalinitas. Perubahan ini memudahkan pemotongan rantai saat dilanjutkan proses degradasi *hydrothermal*.

#### **IV.3.4 Analisa LCMS**

Semua produk hasil dari degradasi selulosa nantinya dapat diketahui dengan menggunakan analisa LCMS (*Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*) namun hanya secara kualitatif. Analisa ini dilakukan untuk mengetahui jenis dari komponen-komponen yang terbentuk setelah degradasi. Berdasarkan hasil analisa LCMS pada suhu 125 °C selama 1 jam dengan *pretreatment* sonikasi didapatkan hasil degradasi selulosa berupa cellotetraose, glukosa dan 5-HMF (*hydroxymethyl furaldehyde*), sedangkan pada suhu 200 °C selama 1 jam dengan *pretreatment* sonikasi didapatkan hasil degradasi selulosa berupa cellotriose dan cellobiose.



## BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

### V.1 Kesimpulan

1. Proses sonikasi menunjukkan adanya perubahan struktur morfologi dan kristalinitas dari selulosa.
2. Proses *hydrothermal* pada tekanan 200 bar mengalami penurunan kristalinitas dari 60,21% menjadi 18,95% pada suhu 125 °C dan 17,24% pada suhu 200 °C selama 1 jam.
3. Proses *hydrothermal* dengan *pretreatment* sonikasi menunjukkan penurunan kristalinitas yaitu dari 60,21% menjadi 21,76% setelah proses sonikasi, 16,81% setelah proses sonikasi yang dilanjutkan dengan proses *hydrothermal* pada suhu 125 °C dan 15,14% setelah proses sonikasi yang dilanjutkan dengan proses *hydrothermal* pada suhu 200 °C selama 1 jam.
4. Hasil analisa DNS menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu operasi dan semakin lama waktu reaksi maka konsentrasi glukosa semakin tinggi. Konsentrasi glukosa pada proses *hydrothermal* dengan *pretreatment* sonikasi lebih besar jika dibandingkan dengan proses *hydrothermal* tanpa *pretreatment* sonikasi.
5. Hasil analisa DNS menunjukkan bahwa kombinasi proses sonikasi dan *hydrothermal* pada tekanan 200 bar pada suhu 155 – 200 °C mengalami peningkatan konsentrasi glukosa pada waktu 90 menit, namun setelah itu mengalami penurunan konsentrasi glukosa.
6. Hasil analisa LCMS menunjukkan bahwa dengan proses *hydrothermal* tanpa *pretreatment* sonikasi pada suhu 125 °C selama 1 jam didapatkan hasil degradasi selulosa berupa glukosa dan cellobiose, sedangkan pada suhu 200 °C selama 1 jam didapatkan

hasil berupa glukosa dan 5-HMF (*hydroxymethyl furaldehyde*). Sedangkan proses *hydrothermal* dengan *pretreatment* sonikasi pada suhu 125 °C selama 1 jam didapatkan hasil degradasi selulosa berupa cellotetraose, glukosa dan 5-HMF (*hydroxymethyl furaldehyde*), sedangkan pada suhu 200 °C selama 1 jam didapatkan hasil berupa cellotriase dan cellobiose.

## **V.2 Saran**

1. Perlu melakukan pengurangan waktu reaksi untuk mendapatkan produk oligomer yang banyak.
2. Perlu melakukan pencucian produk padatan berulang kali untuk menghilangkan kandungan asam oksalat dan NaCl yang tidak ikut bereaksi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Arai, K, . 2002. “*Supercritical Fluid Molecular Interaction, Physical Properties and New Application.*” Springer, Berlin.
- Catherine H. S., Bindesh S., Hannah R.M., Mark E.B., Paul M.W dan AkosV. 2010. “*Minimally Invasive Monitoring of Cellulose Degradation By Desorption Electrospray Ionitation and Laser Ablation Electrospray Ionitation Mass Specthrometry*”. Journal of The Royal Society of Chemistry 135, 2434-24333.
- Gogate Parag R. 2002. “*Cavitation: an Auxilary Technique in Wastewater Treatment Schemes.*”Advances in Environmental Research 6 335-358.
- Kruse A., E. Dinjus. 2007. “*Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant Properties and Synthesis Reactions.*” Journal of Supercritical Fluids, Vol. 39, 362-380.
- Maya dan Nanda. 2011. “Pengaruh Sonikasi Sebagai Perlakuan Awal Pada Degradasi Selulosa Untuk Memperoleh Oligosakarida Dengan Metode *Hydrothermal*.”ITS Surabaya.
- Minowa T., Zhen F., Ogi T.. 1998. “*Cellulose Decomposition in Hot Compressed Water with Alkali or Nickel Catalyst*”. The Journal of Supercritical Fluids. 13, 253-259.
- Novi. 2013. “Pengaruh Penggunaan Cairan Ionik Untuk Degradasi Selulosa Menjadi Oligosakarida Menggunakan Metode Hidrotermal dengan Perlakuan Awal Sonikasi”, ITS Surabaya

- Pinjari dan Pandit.. 2010. “*Cavitation Milling of Natural Cellulose to Nanofibrils.*” *Journal of Ultrasonics Nanochemistry*, Vol. 17, 845-852.
- Rogalinski T., K. Liu, T. Albrecht, G. Brunner. 2007. “*Hydrolysis Kinetics of Biopolymers in Subcritical Water.*” *Journal of Supercritical Fluids* 46, 335-341.
- Sakaki T., M. Shibata, T. Miki, H. Hirose, N. Hayashi. 1996. “*Reaction Model of Cellulose Decomposition in Near-critical Water and Fermentation of Products.*” *Bioresource Technology* 58, 197-202.
- Sasaki M., B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda., T. Adschiri, K. Arai. 1998. “*Cellulose Hydrolysis in Subcritical and Supercritical Water.*” *Journal of Supercritical Fluids* 13, 261-268.
- Sasaki M., Fang Z., Fukushima Y., Adschiri T., Arai K.. 2000. “*Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water*”. *Ind. Eng. Chem.* 39, 2883-2890.
- Stein T., Grande P., Sibilla F., Commandeur U., Fischer R., Leitner W., Maria P. D.. 2010. “*Salt-Assisted Organic-Acid-Catalyzed Depolymerization of Cellulose*”. *Green Chemistry*. 12, 1844-1849.
- Suslick Kenneth S. 1994. “*The Chemistry of Ultrasound.*” *Encyclopedia Britannica*: Chicago, pp 138-155.
- Underwood, A.L. 2001. “*Analisa Kimia Kuantitatif.*” Jakarta: PT. Gramedia Pustaka Utama.
- Yu Yun, Hongwei Wu. 2010. “*Significant Differences in the Hydrolysis Behaviour of Amorphous and Crystalline Portions within Microcrystalline Cellulose in Hot-Compressed Water.*” *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 3902-3909.

## **BIODATA PENULIS**



### **Pravita Anatasia Anggraini**

Penulis dilahirkan di Madiun pada 13 September 1990, merupakan anak pertama. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu SDN 1 Pajaran, SMPN 1 Mejayan, SMAN 1 Mejayan, DIII Universitas Negeri Sebelas Maret Surakarta. Setelah lulus dari Universitas Negeri Sebelas Maret Surakarta pada tahun 2011, penulis melanjutkan studi ke jenjang S1

Teknik Kimia FTI-ITS. Selama kuliah di Teknik Kimia, penulis pernah melaksanakan kerja praktek di PUSDIKLAT MIGAS Cepu, Jawa Timur.

Email : [pravitanatasia@gmail.com](mailto:pravitanatasia@gmail.com)

## **BIODATA PENULIS**



### **Andri Riasih Rahmawati**

Penulis dilahirkan di Ngawi pada 02 September 1989, merupakan anak kedua dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu SDN Margomulyo 3 Ngawi, SMPN 2 Ngawi, SMAN 2 Ngawi, DIII Universitas Negeri Sebelas Maret Surakarta. Setelah lulus dari Universitas Negeri Sebelas Maret Surakarta pada tahun 2011, penulis melanjutkan studi ke jenjang S1 Teknik Kimia FTI-ITS. Selama kuliah di Teknik Kimia, penulis pernah melaksanakan kerja praktek di PUSDIKLAT MIGAS Cepu, Jawa Timur.  
Email : arrndrew@yahoo.co.id

## APPENDIKS

### 1. Pembuatan larutan Asam Oksalat, NaCl dan Selulosa

- a. Membuat larutan Asam Oksalat 0.1M

$$M = \frac{m}{BM} \times \frac{1000}{\text{mL}}$$
$$0.1 \text{ mol/mL} = \frac{m}{126 \text{ gr/mol}} \times \frac{1000}{100 \text{ mL}}$$
$$m = 1.26 \text{ gr}$$

- b. Membuat larutan NaCl 20%w/w dalam larutan Asam Oksalat

Massa Piktometer kosong = 13,1090 gram

Massa Piktometer kosong + aquadest (j) = 23,1159 gram

Massa Piktometer kosong + As. Okasala (k) = 23,1336 gram

$\rho$  aquadest suhu 29°C = 0,9959478 gr/mL

Volume piktometer =  $\frac{(j) - m.\text{piktometer kosong}}{\rho \text{ Aquadest}}$

$$= \frac{(23,1159 - 13,1090) \text{ gr}}{0.9959478 \text{ gr/mL}}$$

$$= 10,0476 \text{ mL}$$

$\rho$  Campuran =  $\frac{(k) - m.\text{piktometer kosong}}{\text{Volume Piktometer}}$

$$= \frac{(23,1336 - 13,1090) \text{ gr}}{10,0476 \text{ mL}}$$

$$= 0.9977 \text{ gr/mL}$$

$$\begin{aligned}
 \text{massa As. Oksalat} &= \rho \text{ Campuran} \times V \\
 &= 0,9977 \text{ gr/mL} \times 100 \text{ mL} \\
 &= 99,77 \text{ gr}
 \end{aligned}$$

$$\% \text{ massa NaCl} = \frac{m \text{ NaCl}}{m \text{ NaCl} + m \text{ As.Oksalat}} \times 100\%$$

$$20\% = \frac{m \text{ NaCl}}{m \text{ NaCl} + 99,77} \times 100\%$$

$$m \text{ NaCl} = 0,2 m \text{ NaCl} + 19,954$$

$$m \text{ NaCl} = 24,9425 \text{ gram}$$

- c. Membuat larutan Selulosa dengan konsentrasi 20 gr/L

$$\begin{aligned}
 \text{Massa selulosa} &= \rho \times V \\
 &= 20 \text{ gr/L} \times 0,1 \text{ L} \\
 &= 2 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

## 2. Analisa DNS

### a. Membuat *reagent* DNS

- Membuat larutan NaOH 1.6 gram dan melarutkan dalam 15 mL
- Membuat larutan DNS dengan melarutkan 1 gram DNS dalam 50 mL
- Mencampur larutan NaOH dan larutan DNS, kemudian memanaskan pada suhu 45°C
- Menambahkan 30 gram potassium sodium tartrate dan menambahkan aquadest hingga volume 100 mL

- b. Membuat larutan induk dan larutan pengenceran dari berbagai konsentrasi



- Membuat larutan induk dengan melarutkan 0.05 gram dalam 50 mL
- Melakukan pengenceran dari larutan induk dalam berbagai konsentrasi

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

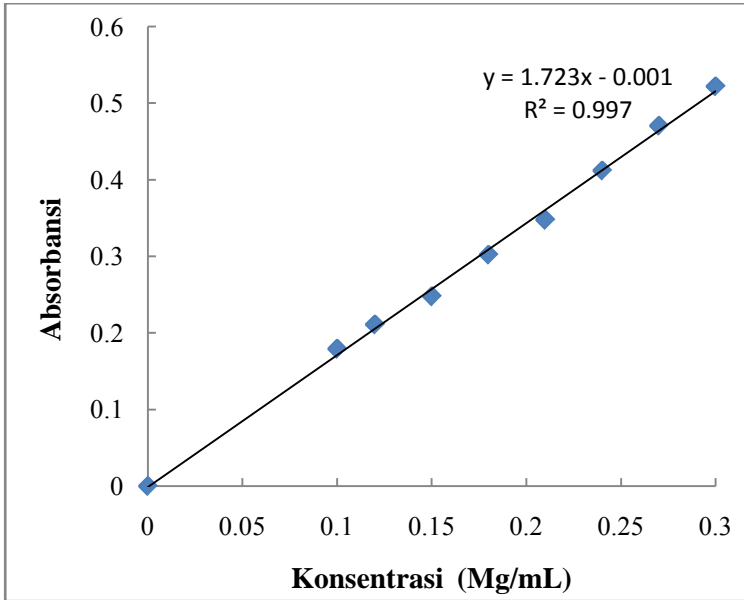
$$0,01 \text{ M} \times 10 \text{ mL} = 0,1 \text{ M} \times V_2$$

$$V_2 = 1 \text{ mL}$$

- c. Membuat larutan blanko, kalibrasi dan sampel untuk pembacaan absorbansi
- Membuat larutan untuk kalibrasi dengan mengambil 1 mL, pengenceran larutan kurva standar dari berbagai konsentrasi dan menambah dengan 3 mL DNS, kemudian memanaskan dalam air mendidih selama 15 menit. Selanjutnya menambahkan 2 mL aquadest setelah melakukan pendinginan secara mendadak untuk menghentikan reaksi. Melakukan pembacaan absorbansi.
  - Membuat larutan blanko dengan mencampur 2 mL aquadest dengan 3 mL DNS, kemudian memanaskan dalam air mendidih selama 15 menit. Selanjutnya menambahkan 2 mL aquadest setelah melakukan pendinginan secara mendadak untuk menghentikan reaksi. Melakukan pembacaan absorbansi.
  - Membuat larutan sampel dengan mencampur 0.2 mL sampel, 0.8 mL aquadest dan 3 mL DNS, kemudian memanaskan dalam air mendidih selama 15 menit. Selanjutnya menambahkan 2 mL aquadest setelah melakukan pendinginan secara mendadak untuk menghentikan reaksi. Melakukan pembacaan absorbansi.

Tabel A.1 Kurva Kalibrasi

<b>Konsentrasi mg/mL</b>	<b>Absorbansi</b>			<b>Rata- Rata</b>
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	
0.1	0.146	0.148	0.15	0.1445
	0.14	0.141	0.142	
0.12	0.178	0.178	0.179	0.1841667
	0.189	0.191	0.19	
0.15	0.235	0.236	0.236	0.2406667
	0.246	0.244	0.247	
0.18	0.303	0.304	0.303	0.3021667
	0.301	0.301	0.301	
0.2	0.344	0.347	0.349	0.3481667
	0.35	0.349	0.35	
0.24	0.425	0.427	0.428	0.4285
	0.431	0.43	0.43	
0.27	0.487	0.49	0.491	0.4881667
	0.487	0.487	0.487	
0.3	0.557	0.559	0.559	0.5603333
	0.56	0.563	0.564	



Gambar A.1 Konsentrasi (Mg/mL) Vs Absorbansi

- Konsentrasi Glukosa pada proses *Hydrothermal*

Tabel A.2 Konsentrasi Glukosa pada Proses *Hydrothermal*

Waktu (Menit)	Konsentrasi Glukosa					
	125°C	140°C	155°C	170°C	185°C	200°C
30	0.02584	0.10906	0.12721	0.26799	0.31628	0.48753
60	0.04762	0.08017	0.24779	0.35547	0.55407	0.60167
90	0.03583	0.07939	0.1326	0.44197	0.67241	0.82654
120	0.13396	0.29469	0.40139	0.5015	0.59893	0.79106
150	0.09883	0.12178	0.24788	0.37317	0.3988	0.53485
180	0.07463	0.09375	0.25597	0.42658	0.5097	0.62702

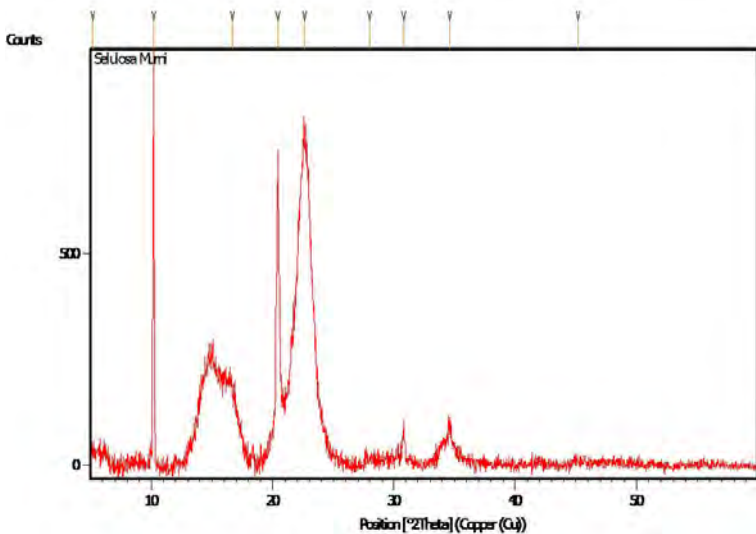
- Konsentrasi Glukosa pada Proses *Hydrothermal* dengan *Pretreatment* Sonikasi

Tabel A.3 Konsentrasi Glukosa pada Proses *Hydrothermal* dengan *Pretreatment* Sonikasi

Waktu (Menit)	Konsentrasi Glukosa					
	125°C	140°C	155°C	170°C	185°C	200°C
30	0.04542	0.20507	0.44409	0.56578	0.78656	1.05119
60	0.08011	0.17509	0.4184	0.84878	0.90246	1.16881
90	0.20532	0.31892	0.99478	1.10875	1.22272	1.22051
120	0.34845	0.61419	0.66587	0.91936	1.02546	1.17613

### 3. Analisa XRD

#### a. Selulosa Murni

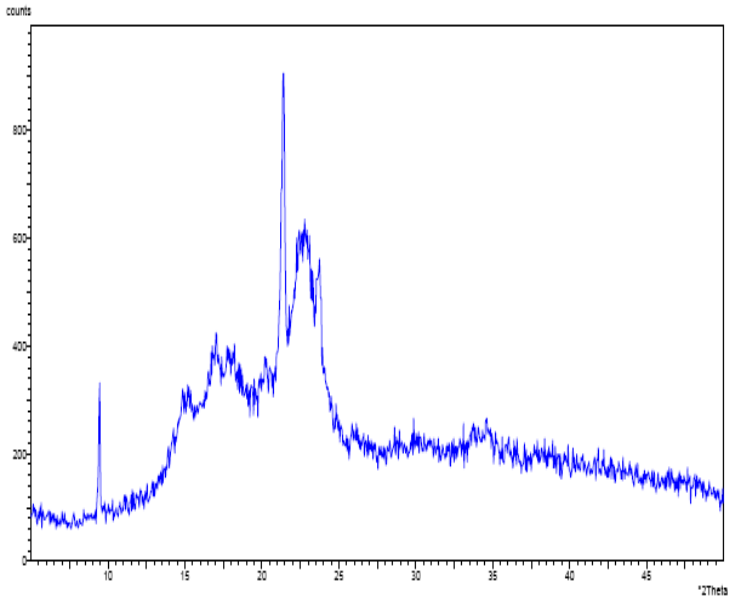


Gambar A.2 Analisa XRD pada Selulosa Murni

Tabel A.4 Data Peak pada Selulosa Murni

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5.1980	63.51	0.5353	17.00150	6.43
10.1895	987.17	0.1171	8.68139	100.00
16.6825	62.65	0.8029	5.31429	6.35
20.4238	671.36	0.1004	4.34848	68.01
22.5741	711.70	0.6691	3.93889	72.09
27.9747	16.12	0.8029	3.18954	1.63
30.8156	92.47	0.1673	2.90167	9.37
34.6025	86.88	0.2676	2.59230	8.80
45.2079	6.15	0.8029	2.00577	0.62

b. Sonikasi

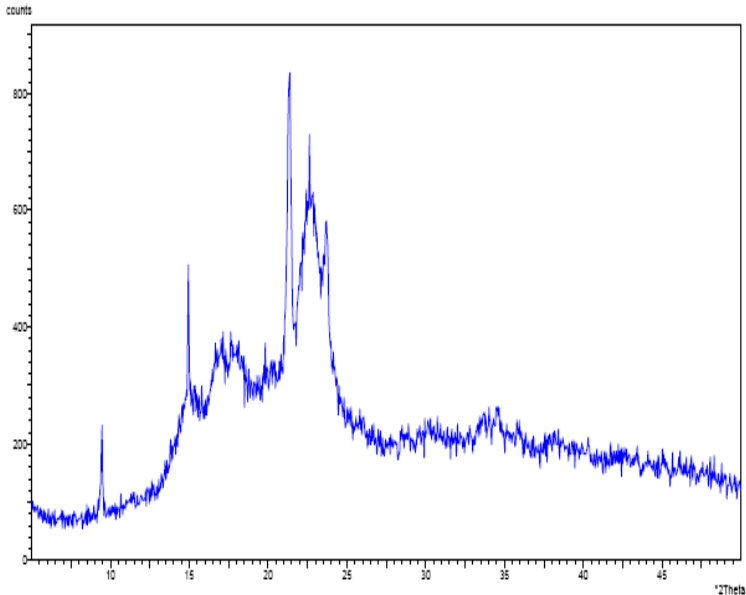


Gambar A.3 Analisa XRD pada Sonikasi

Tabel A.5 Data Peak pada Hasil Sonikasi

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
9.43705	239.06	0.12000	9.36574	40.13
15.09334	103.55	0.64000	5.87697	17.38
16.98256	160.06	0.32000	5.23968	26.87
17.95888	106.79	0.64000	4.864444	17.92
21.39804	595.76	0.20000	4.15315	100.00
22.37804	285.61	0.32000	3.89993	47.94
22.80958	334.67	0.40000	3.89543	56.17
23.70606	279.67	0.28000	3.75011	46.94
34.64196	50.54	0.40000	2.58723	8.48

c. *Hydrothermal* 125°C selama 1 jam

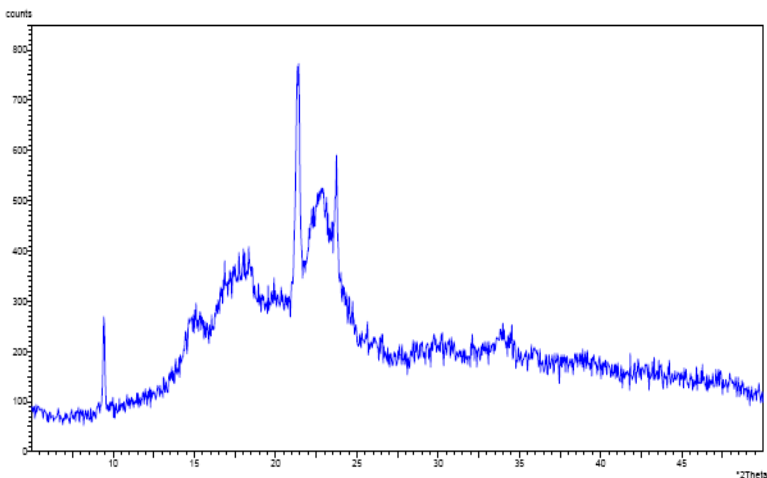


Gambar A.4 Analisa XRD pada Proses *Hydrothermal* 125°C selama 1 jam

Tabel A.6 Data Peak pada Proses *Hydrothermal* 125°C selama 1 Jam

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
9.44551	155.37	0.12000	9.35552	28.74
11.36398	8.48	0.48000	7.78006	1.57
14.94621	320.67	0.08000	5.92246	59.33
16.91925	117.32	0.48000	5.23793	21.70
17.89186	95.09	0.64000	4.95350	17.59
21.34099	540.52	0.24000	4.16006	100.00
22.66535	368.34	0.48000	3.91989	68.14
23.70346	323.85	0.20000	3.75052	59.91
30.34456	16.86	0.96000	2.94312	3.12
34.53822	51.63	0.40000	2.59476	9.55
38.03777	18.85	0.96000	2.36369	3.49

d. *Hydrothermal* 200°C selama 1 jam

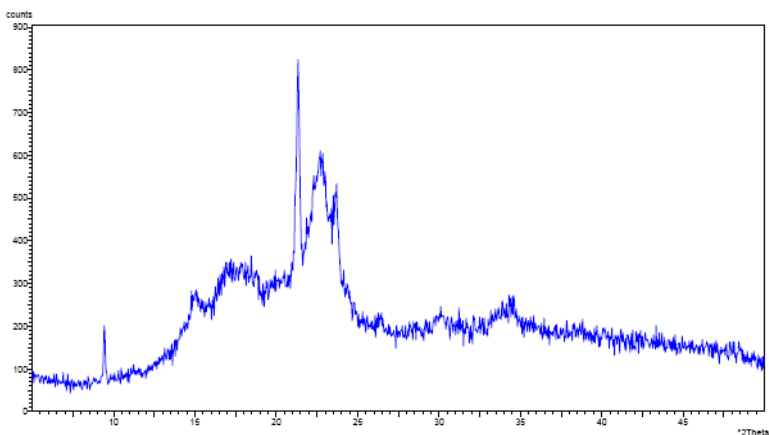


Gambar A.5 Analisa XRD pada Proses *Hydrothermal* 200°C selama 1 Jam

Tabel A.7 Data Peak pada Proses *Hydrothermal* 200°C selama 1 Jam

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
9.43517	195.78	0.12000	9.36574	44.13
15.06257	84.67	0.96000	5.87697	19.09
16.90727	112.56	0.96000	5.23968	25.37
18.22219	99.76	0.48000	4.864444	22.49
21.37695	443.65	0.24000	4.15315	100.00
22.78294	252.29	0.56000	3.89993	56.87
23.72397	329.99	0.16000	3.74732	74.38
33.95023	42.62	0.40000	2.63834	9.61
30.34456	16.86	0.96000	2.94312	3.12
34.53822	51.63	0.40000	2.59476	9.55
38.03777	18.85	0.96000	2.36369	3.49

e. *Hydrothermal* 125°C selama 1 jam dengan *Pretreatment* Sonikasi



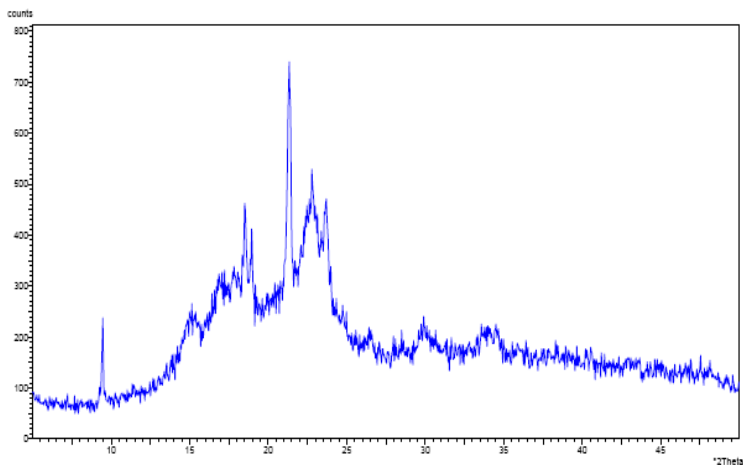
Gambar A.6 Analisa XRD pada Proses *Hydrothermal* 125°C selama 1 Jam dengan *Pretreatment* Sonikasi



Tabel A.8 Data Peak pada Proses *Hydrothermal* 125°C selama 1 Jam dengan *Pretreatment* Sonikasi

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
9.43502	130.79	0.12000	9.36589	23.41
15.00924	80.83	0.40000	5.89773	14.47
16.88261	68.80	0.64000	5.24728	12.32
21.33750	558.59	0.20000	4.16074	100.00
22.72477	340.66	0.40000	4.15315	60.99
23.66591	271.70	0.16000	3.89993	48.64
26.31296	21.51	0.48000	3.38419	3.85
30.05652	31.93	0.48000	2.97067	5.72
34.37579	42.93	0.64000	2.60665	7.69
48.19684	7.04	0.96000	1.88653	1.26

f. *Hydrothermal* 200°C selama 1 jam dengan *Pretreatment* Sonikasi



Gambar A.7 Analisa XRD pada Proses *Hydrothermal* 200°C selama 1 Jam dengan *Pretreatment* Sonikasi

Tabel A.9 Data Peak pada Proses *Hydrothermal* 200°C selama 1 Jam dengan *Pretreatment* Sonikasi

<b>Pos.</b> [°2Th.]	<b>Height</b> [cts]	<b>FWHM Left</b> [°2Th.]	<b>d-spacing</b> [Å]	<b>Rel. Int.</b> [%]
9.44269	195.78	0.12000	9.35831	26.66
15.05080	84.67	0.48000	5.88154	18.23
16.90393	112.56	0.32000	5.24071	29.67
17.82125	99.76	0.24000	4.97296	34.28
18.52893	443.65	0.12000	4.68382	53.60
21.34169	594.08	0.20000	4.15993	100.00
22.81000	357.88	0.12000	3.89536	60.24
23.66078	310.24	0.16000	3.75718	52.22
26.49843	44.33	0.32000	3.36092	7.46
29.88497	53.32	0.40000	2.98733	8.98
34.54136	40.75	0.48000	2.59453	6.86

Tabel A.10 Data Luas Total dan Luas *Amorf*

<b>Proses</b>	<b>Luas Total</b>	<b>Luas <i>Amorf</i></b>
Selulosa murni	36540	14541
Sonikasi	127650	99874
H125	123908	100432
H200	129383	107082
S40 H125	122590	101987
S40 H200	111860	94930

## Contoh Hasil Perhitungan %Kristalinitas pada Selulosa Murni



Gambar A.8 Analisa XRD Penentuan Luasan Total dan Luasan Amorf

$$\begin{aligned}\% \text{ Kristalinitas} &= \frac{\text{Luasan Total} - \text{Luasan Amorf}}{\text{Luasan Total}} \times 100\% \\ &= \frac{36540 - 14541}{36540} \times 100\% \\ &= 60,21\%\end{aligned}$$

#### 4. Analisa LCMS

Tabel A.11 Data m/z untuk Masing – Masing Komponen Hasil Degradasi Selulosa

Komponen		m/z	Rumus Molekul
Oligomer	Cellobiose	365,3	$C_{12}H_{22}O_{11}$
	Cellotriose	527,3	$C_{18}H_{32}O_{16}$
	Cellotetraose	689,3	$C_{24}H_{42}O_{21}$
	Cellopentaose	851,3	$C_{30}H_{52}O_{26}$
	Cellohexaose	1013,1	$C_{36}H_{62}O_{31}$
	Cellononaose	1499,5	$C_{54}H_{92}O_{46}$
Glukosa	Glucose	180,18	$C_6H_{12}O_6$
Turunan Glukosa	Fructose	180,18	$C_6H_{12}O_6$
	1,6-Anhydroglucose	162,14	$C_6H_{10}O_5$
	Erythrose	120,103	$C_4H_8O_4$
	5-HMF	126,11	$C_6H_6O_3$
	Glyceraldehyde	90,0779	$C_3H_6O_3$
	Dihydroxyacetone	90,0779	$C_3H_6O_3$
	Pyruvaldehyde	72,0627	$C_3H_4O_2$
	Glycolaldehyde	60,052	$C_2H_4O_2$

(Catherine, dkk, 2010)

Tabel A.12 Data Hasil Analisa LCMS

Proses	m/z
H125	246.8623
	202.8722
	395.8745
	341.8658
	177.0635

<b>Proses</b>	<b>m/z</b>
H200	214.9127
	140.9122
	226.9514
	233.064
S40 H125	246.8623
	202.8722
	140.9121
	177.0635
	415.2115
S40 H200	352.339
	311.3132
	303.084
	349.1256

*Halaman ini sengaja dikosongkan*