



ALCHEMY

Jurnal Penelitian Kimia

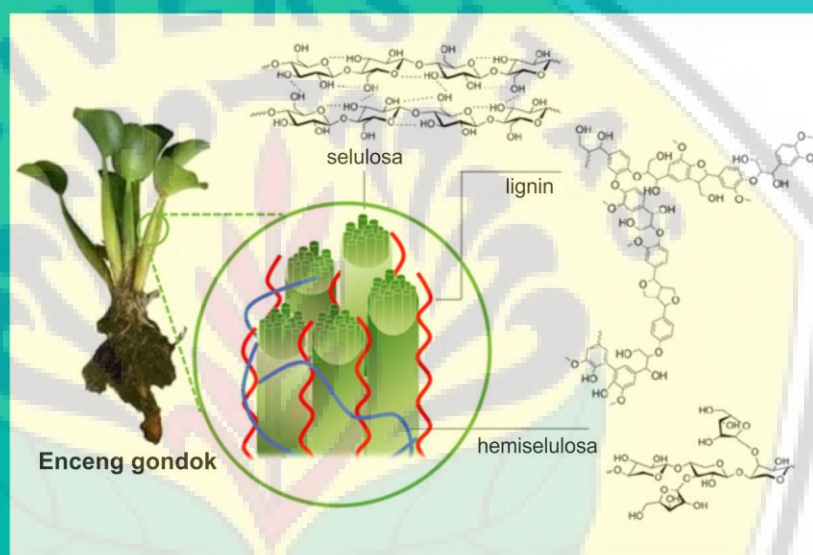
ISSN 1412 4092

eISSN 2443 4183

Volume 15

Nomor 2

Tahun 2019



TERAKREDITASI B (SINTA 2)

KEMENRISTEKDIKTI SK No. 30/E/KPT/2018

Penerbit

**UNIVERSITAS SEBELAS MARET
SURAKARTA INDONESIA**



Jurnal Penelitian Kimia

ISSN 1412 4092 eISSN 2443 4183

ACCREDITED BY KEMENRISTEKDIKTI
based on SK No. 60/E/KPT/2016

<https://drive.google.com/file/d/1YZX9GAzvmT3di8x7bmRQxw1JL05KMZ/view?usp=sharing>

<https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/> Editorial Team

<https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeam>

<https://drive.google.com/file/d/1zwb6Pcz1MIQ062ih9NOHK687UcQHE8M/view?usp=sharing>

Editorial Team

<https://drive.google.com/uc?export=download&id=1jR>

Chief Editor

» Dr. Fitria Rahmawati

<https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/3>), Chemistry

Department Sebelas Maret University Indonesia,, Indonesia

Journal Manager

» Dr. Khoirina Dwi Nugrahaningtyas

<https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/14>), Chemistry

Department, Sebelas Maret University, Indonesia

Editorial Board

» Assoc. Prof. Dr Nafarizal - Nayan

<https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/330400>),

ISSN

1412-4092 (Print)

2443-4183 (Online)

Checked By



Accreditation



<http://sinta2.ristekdikti.go.id/jour>

id=910)

Currently, Alchemy Jurnal Penelitian Kimia has Sinta-2

accreditation based on

Ministry of Research,

Technology and Higher

Education

Decree: 60/E/KPT/2016

User

Username

Password

Remember me

Login

Journal Content

Search

Microelectronic and Nanotechnology- Shamsuddin Research Centre Universiti Tun Husein Onn Malaysia, Malaysia

Decree: [30/E/RF/2010](#)

(<https://drive.google.com/file/d/1usp=sharing>)

([/alchemy/manager/files/picture/t](#)

Search Scope

All ▼

Search

Indexed By



(<https://scholar.google.co.id/citati>
user=43jf0hUAAAAJ&hl=en&auth



(

(

(<http://www.citefactor.org/journal>

[journal-penelitian-kimia#.WoG1rNx200](#))

Browse

- By Issue

(<https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/issue/archive>)

- By Author

(<https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/search/authors>)

- By Title

(<https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/search/titles>)

- Other Journals

(<https://jurnal.uns.ac.id/index>)

- Categories

(<https://jurnal.uns.ac.id/index/search/categories>)

» **Prof.** **Dr.** **rer.nat** **Gunawan** **Indrayanto**
([javascript:openRTWindow\('https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/230'\)](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/230)), Faculty of Pharmacy Airlangga University Surabaya, Indonesia

» **Ass.** **Prof.** **Dr** **Younki** **Lee**
([javascript:openRTWindow\('https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/318516'\)](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/318516)), School of Material Science and Engineering, Gyeongsang National University, Korea, Republic of

» **Dr** **Ana** **Belen** **Jorge** **Sobrido**
([javascript:openRTWindow\('https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/374208'\)](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/374208)), School of Engineering and Materials Science, Queen Mary University of London, England, United Kingdom, United Kingdom

» **Prof.** **Dr** **Is** **Fatimah**
([javascript:openRTWindow\('https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/432'\)](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/432)), Chemistry Department Universitas Islam Indonesia, Indonesia

» **Dr** **Soerya** **Dewi** **Marliyana**
([javascript:openRTWindow\('https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/190'\)](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/190)), Chemistry Department, Sebelas Maret University, Indonesia

» **Dr.** **Dani** **Gustaman** **Syarif**
([javascript:openRTWindow\('https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/20'\)](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/20)), PSTNT BATAN BANDUNG, Indonesia

» **Adi** **Darmawan**
([javascript:openRTWindow\('https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/4752'\)](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/4752)), Faculty

Flagcounter



(<https://s09.flagcounter.com/more/yMdB>)

Current Issue



ATOM 1.0

» [Dr. Eny Kusrini](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/gateway/plugin/WebFeedGatewayPlugin/atom)

([javascript:openRTWindow\('https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/228'\)](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/228)),

» [RSS 2.0](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/gateway/plugin/WebFeedGatewayPlugin/rss2)

Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering Universitas Indonesia Depok,

RSS 1.0

Indonesia
(<https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/gateway/plugin/WebFeedGatewayPlugin/rss>)

» [Dr. Triana Kusumaningsih](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/164)

([javascript:openRTWindow\('https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/164'\)](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/164)),

Chemistry Department, Sebelas Maret University, Indonesia

Editorial Office

» [Dr. Teguh Endah Saraswati](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/212)

([javascript:openRTWindow\('https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/212'\)](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/212)),

Department of Chemistry, Sebelas Maret University, Indonesia

Journal Officer

» [Heriyanto Heriyanto](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/266)

([javascript:openRTWindow\('https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/266'\)](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/266)),

Department of Chemistry, Sebelas Maret University, Indonesia, Indonesia

» [Zyulfi Faiz](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/112872)

([javascript:openRTWindow\('https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/112872'\)](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/112872)),

Chemistry Department Sebelas Maret University, Indonesia

» [Muhammad Zulkarnain](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/185532)

([javascript:openRTWindow\('https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/185532'\)](https://jurnal.uns.ac.id/alchemy/about/editorialTeamBio/185532)),



(<http://www.worldcat.org/title/alchemy>)

[jurnal-penelitian-](#)

[kimia/oclc/984813833](#))



(<https://search.crossref.org/?q=alchemy&publication=ALCHEMY>)



[Mendeley](#)

(<https://www.mendeley.com/profil>)

[jurnal-penelitian-kimi2/](#))

Designed By:



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-](#)

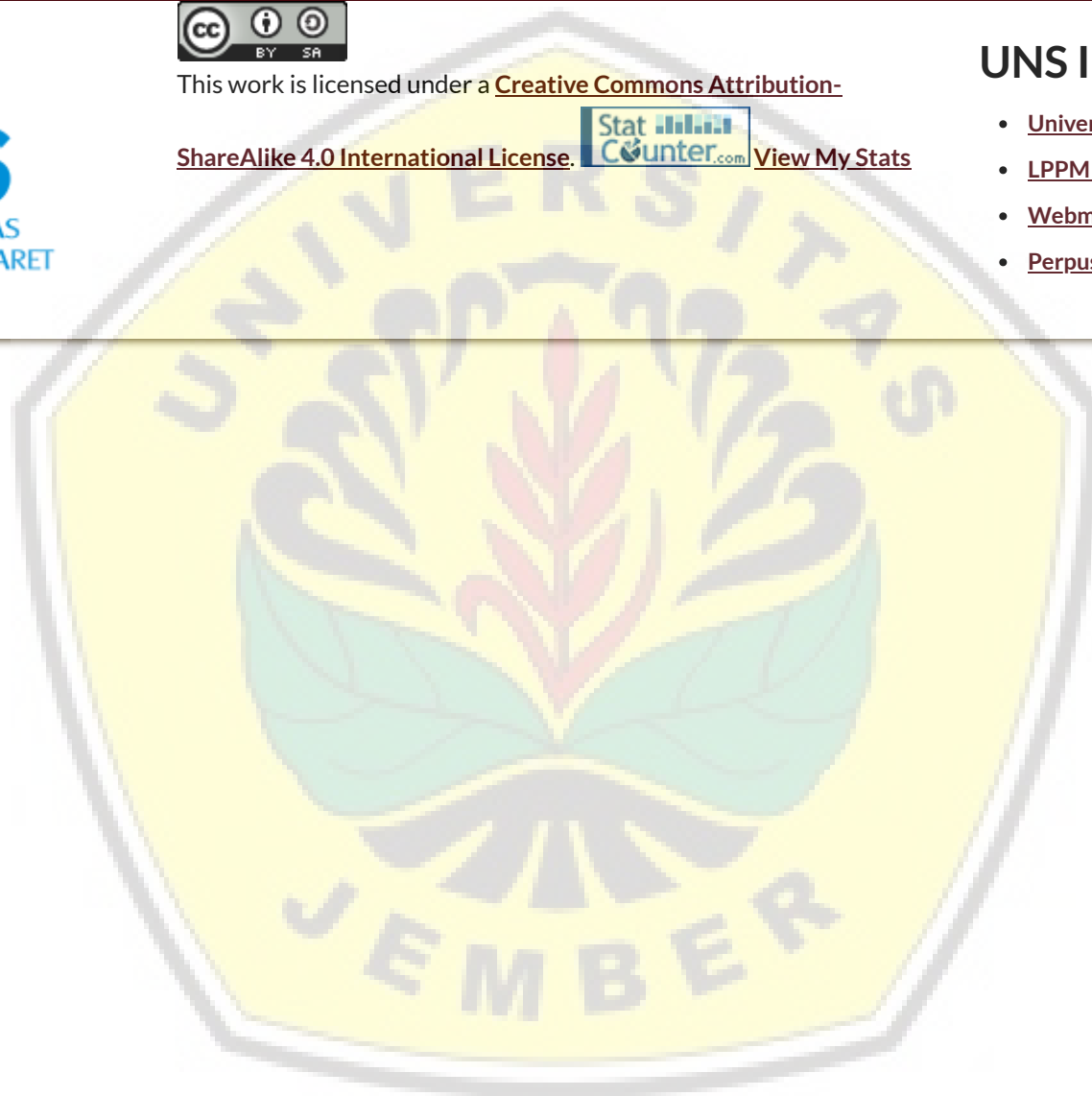
[ShareAlike 4.0 International License](#).



[View My Stats](#)

UNS Internal Link

- [Universitas Sebelas Maret](#)
- [LPPM UNS](#)
- [Webmail UNS](#)
- [Perpustakaan UNS](#)





Pengaruh Konsentrasi Asam Terhadap Sifat Fisik dan Muatan Permukaan Selulosa Termodifikasi

Agus Wedi Pratama^{a,b}, Bambang Piluharto^{a,b,c*}, Dwi Indarti^c, Tanti Haryati^c, Hardian Susilo Addy^{a,b,d}

^a Program Studi Bioteknologi, Universitas Jember, Jl. Kalimantan 37 Kampus Tegal Boto, Jember 68121 Telp. (0331) 323567

^b Center for Development Advanced of Sciences and Technology (CDAST), Universitas Jember, Jl. Kalimantan 37 Kampus Tegal Boto, Jember 68121 Telp. (0331) 321825

^c Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA), Universitas Jember, Jl. Kalimantan 37 Kampus Tegal Boto, Jember 68121 Telp. (0331) 334293

^d Jurusan Agroteknologi, Fakultas Pertanian, Universitas Jember, Jl. Kalimantan 37 Kampus Tegal Boto, Jember 68121 Telp. (0331)

* Corresponding author

E-mail: bampito.fmipa@unej.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.15.2.33756.315-328

Received 12 Agustus 2019, Accepted 14 September 2019, Published 30 September 2019

ABSTRAK

Selulosa merupakan salah satu biopolimer melimpah yang banyak digunakan dalam berbagai bidang seperti kertas, energi dan material komposit. Hidrofilisitas, dapat diperbaharui, ramah lingkungan dan aman adalah sifat-sifat selulosa yang dapat mendukung selulosa menjadi material maju. Berdasarkan sifat-sifatnya, selulosa dapat dimodifikasi untuk menghasilkan sifat fungsional yang sesuai dengan aplikasinya. Dalam penelitian ini, selulosa mikrokristalin (MCC) dimodifikasi melalui metode hidrolisis asam. Prinsip metode ini adalah penghilangan bagian *amorf* pada selulosa oleh asam, meninggalkan bagian kristal. Selain itu, ketika asam digunakan sebagai agen hidrolisis, maka akan menghasilkan muatan permukaan pada selulosa. Dalam penelitian ini, pengaruh berbagai konsentrasi asam pada struktur kimia, kristalinitas, morfologi dan muatan permukaan telah dikaji. Perubahan struktur selulosa dianalisis menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), kristalinitas menggunakan *X-ray Diffraction* (XRD), morfologi menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan muatan permukaan menggunakan titrasi konduktometri. Hasil analisis FTIR menunjukkan masuknya gugus sulfat pada struktur selulosa. Analisis XRD menunjukkan peningkatan kristalinitas dalam selulosa termodifikasi seiring bertambahnya konsentrasi asam. Hasil analisis morfologi menunjukkan partikel dalam selulosa termodifikasi (CM) lebih tersebar daripada MCC. Analisis titrasi konduktometri menunjukkan bahwa mengalami peningkatan muatan permukaan pada CM seiring dengan bertambahnya konsentrasi asam. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa pengaruh konsentrasi asam sulfat pada hidrolisis selulosa memberikan dampak yang signifikan pada sifat fisik dan muatan permukaan.

Kata kunci: hidrolisis asam, kristalinitas, muatan permukaan, selulosa termodifikasi

ABSTRACT

Effect of Acid Concentration on Physical Properties and Surface Charge of Modified Cellulose.

Cellulose is one of abundant biopolymer that many widely used in various applications such as paper, energy and composite material. Hydrophilicity, renewable, biodegradable, and safety are cellulose properties that can support the cellulose become an advanced materials. In the utilization, the properties of cellulose can be modified for different purposes. In this work, microcrystalline cellulose (MCC) was modified by acid hydrolysis method. The principle of this method is removing an amorphous region of cellulose by acid and leaving crystalline phase. Moreover, when acid was used as hydrolyzing agent, it produces the surface charge on cellulose. In this research, the effect of various concentration of acid on the chemical structure, crystallinity, morphology, and surface charge were studied. The chemical structures were analyzed using Fourier transform infrared (FTIR), crystallinity using X-ray Diffraction (XRD), morphology using scanning electron microscopy (SEM), and surface charge using conductometric titration. The FTIR analysis result has successfully shown the enrollment of sulfate groups on the cellulose structure. The XRD analysis showed the increasing crystallinity in cellulose modified (CM) with increasing acid concentration. The morphology analysis shows that the particles in CM more disperse than MCC. Analysis of conductometric titration shows that there is an increase in surface charge in CM as acid concentration increases. Therefore, the effect of sulfuric acid concentration on hydrolysis of cellulose provides a significant impact on physical properties and surface charge of modified cellulose.

Keywords: acid hydrolysis, crystallinity, modified cellulose, surface charge

PENDAHULUAN

Selulosa merupakan biopolimer paling melimpah di bumi yang dihasilkan dari proses fotosintesis dengan laju sekitar 1×10^{12} ton/tahun (Klemm *et al.*, 2011). Selulosa telah dikenal sekitar 150 tahun yang lalu dan merupakan polimer yang dapat diperbaharui, biodegradabel dan ramah lingkungan. Karena alasan itulah, selulosa banyak dimanfaatkan dalam berbagai bidang seperti kesehatan, konstruksi, makanan dan bidang lainnya. Dalam aplikasinya, perlu dilakukan modifikasi pada selulosa untuk mendapatkan sifat unggul sesuai yang diharapkan dalam pemanfaatan sesuai bidangnya.

Metode hidrolisis asam adalah salah satu metode modifikasi pada selulosa yang digunakan untuk mendapatkan selulosa dengan tingkat kristalinitas yang lebih tinggi dan menghasilkan selulosa yang bermuatan (Kovacs *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2014; Wulandari *et al.*, 2016). Prinsip hidrolisis asam pada selulosa adalah penghilangan daerah *amorf* pada selulosa sehingga menghasilkan selulosa dengan porsi daerah kristalin yang lebih besar. Bersamaan dengan itu, dihasilkan selulosa yang bermuatan dari hasil masuknya asam ke dalam struktur selulosa pada proses reaksi sulfonasi (Lee *et al.*, 2014). Faktor perubahan kristalinitas dan muatan ini memberikan sifat baru yang berbeda dengan selulosa awalnya (Yu *et al.*, 2013; Tian *et al.*, 2016).

Modifikasi selulosa secara hidrolisis asam telah banyak dilakukan dengan mengamati sifat fisik yang dihasilkan. Namun demikian, masih sedikit penelitian yang mengkaji muatan permukaan pada selulosa yang dimodifikasi secara hidrolisis asam.

Padahal menurut Tian *et al.* (2016) salah satu faktor penting dalam modifikasi selulosa secara hidrolisis asam adalah terbentuknya muatan permukaan. Muatan yang terkandung pada selulosa akan memberikan sifat tertentu pada permukaan yang bermanfaat dalam aplikasi adsorpsi, enkapsulasi dan aplikasi biomedis lainnya. Muatan yang terbentuk pada proses hidrolisis tergantung pada jenis asam dan konsentrasinya.

Berbagai asam telah banyak digunakan untuk hidrolisis selulosa antara lain asam sulfat, asam klorida, asam format dan asam fosfat. Namun demikian, asam yang banyak digunakan dalam hidrolisis selulosa adalah asam sulfat (Bondenson *et al.*, 2006; Ioelovich, 2012; Putri *and* Gea., 2018). Hal ini didasarkan pada kemudahan larut dalam suhu kamar, merupakan asam kuat dan mampu menghasilkan selulosa yang dapat terdispersi dalam air. Klemm *et al.* (2011) melaporkan bahwa hidrolisis selulosa menggunakan asam sulfat memiliki stabilitas koloid yang lebih tinggi dibanding hidrolisis menggunakan asam klorida. Selain itu, hasil hidrolisis menggunakan asam sulfat menghasilkan selulosa yang bermuatan negatif, sementara hidrolisis menggunakan asam klorida tidak memberikan muatan. Hasil hidrolisis selulosa menggunakan asam sulfat dengan rentang konsentrasi 45-65% (b/b), hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa konsentrasi asam sulfat lebih dari 63% dapat melarutkan selulosa dan derajat polimerisasi (DP) menurun dengan naiknya konsentrasi asam sulfat. Ukuran partikel selulosa hasil hidrolisis memiliki skala mikro ketika hidrolisis dengan konsentrasi asam sulfat kurang dari 50%, sementara untuk konsentrasi lebih dari 50% memiliki ukuran partikel dalam skala nanometer (Ioelovich, 2012).

Berdasarkan banyak karakter hasil hidrolisis selulosa menggunakan asam sulfat, ada satu karakter yang belum banyak dikaji adalah banyaknya muatan pada selulosa hasil hidrolisis. Masuknya gugus sulfat pada selulosa akan memberikan pengaruh pada perubahan struktur dan banyaknya muatan yang dihasilkan. Penelitian ini akan mengkaji pengaruh konsentrasi asam sulfat pada sifat-sifat selulosa hasil hidrolisis. Sifat-sifat selulosa hasil hidrolisis yang diamati meliputi perubahan struktur, banyaknya muatan, kristalinitas dan morfologinya.

METODE PENELITIAN

Hidrolisis Selulosa

Modifikasi selulosa dilakukan dengan metode hidrolisis asam mengikuti prosedur dari Ioelovich (2012) yang dimodifikasi. Pada penelitian ini, berbagai konsentrasi asam sulfat (45, 50, dan 55% (b/b)) digunakan sebagai variabel penelitian. Sebanyak 10 g MCC

direfluks dengan 100 mL asam sulfat pada suhu 50 °C selama 90 menit sehingga dihasilkan suspensi asam. Suspensi disentrifugasi pada 10.000 rpm selama 10 menit pada 25 °C untuk memisahkan dari fasa cairnya. Bagian supernatannya diukur pH nya menggunakan pH meter sementara bagian pelet ditambah aquades kembali dan disentrifugasi kembali hingga pH supernatan netral. Suspensi disonikasi selama 5 menit dalam penangas es kemudian disentrifugasi sampai dihasilkan supernatan dan pelet. Supernatan dipisahkan dari pelet, kemudian disentrifugasi kembali untuk menghasilkan endapan. Endapan yang dihasilkan dicuci menggunakan etanol, aseton, heksan secara berurutan. Endapan dikeringkan pada suhu 50 °C dan ditimbang sampai diperoleh berat konstan. (Ioelovich, 2012; Mandal *and* Chakrabarty, 2011).

Scanning Electron Microscopy (SEM)

Bentuk dan ukuran partikel di analisis menggunakan SEM (FEI, Type: Inspect-S50). Sebelum diamati, sampel dilapisi menggunakan lapisan emas. Hasil gambar SEM dianalisis ukuran partikelnya menggunakan aplikasi Image J. Diameter rata-rata partikel selulosa diperoleh dari pengukuran 5 partikel yang berukuran kecil dengan distribusi sampling pojok atas (kanan-kiri), pojok bawah (kanan-kiri) dan bagian tengah setiap gambar SEM sampel.

Fourier Transform Infra Red (FTIR)

FTIR digunakan untuk menganalisis struktur gugus fungsional baik pada selulosa sebelum dan sudah dimodifikasi. Spektra FTIR diperoleh dari FTIR Bruker Alpha dengan detektor RT-DLaTGS ZnSe dan di scan pada bilangan gelombang 500 – 4000 cm⁻¹.

X-Ray Diffraction (XRD)

XRD digunakan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi asam terhadap kristalinitas selulosa termodifikasi yang dihasilkan. Pengukuran kristalinitas menggunakan difraktometer (PanAnalytical, Type: E'xpert Pro) dengan radiasi Cu K α pada 40 kV, 35 mA. Radiasi scatter terdeteksi di kisaran $2\theta = 5 - 40^\circ$ dan kecepatan 3°/menit. Indeks kristalinitas (CrI) diperoleh sesuai dengan persamaan berikut.

$$\text{CrI} = \frac{I_{002} - I_{18^\circ}}{I_{002}} \times 100\% \quad (1)$$

dimana I_{002} adalah intensitas maksimum dari komponen kristalin (002) and I_{18° adalah intensitas komponen dari daerah *amorf* pada 18° (Maddahy *et al.*, 2012).

Titration Konduktometri

Titration konduktometri dilakukan untuk mengukur muatan permukaan pada selulosa termodifikasi. Prosedur titration merujuk pada prosedur yang dilakukan oleh Romdhane *et al.* (2015). Sejumlah selulosa termodifikasi dicampur dengan larutan NaCl 1 mM hingga

mencapai volume 500 mL, kemudian ditambahkan 5 mL larutan HCl 0,05 M. Larutan kemudian dititrasi dengan larutan NaOH 0,01 M hingga terjadi kenaikan konduktivitas. Konsentrasi gugus muatan dihitung sesuai dengan persamaan berikut,

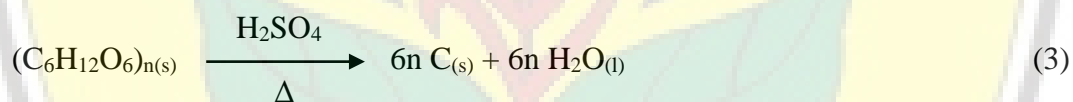
$$-\text{OSO}_3 \left(\frac{\text{mmol}}{\text{kg}} \right) = \frac{C \times (V_1 - V_0)}{m} \quad (2)$$

dimana, C adalah konsentrasi larutan NaOH (mmol/kg), m adalah massa kering sampel Selulosa termodifikasi (kg), V_0 adalah volume NaOH yang secara teoritis diperlukan untuk menetralkan asam bebas (L) dan V_1 adalah volume NaOH yang dikonsumsi ketika mencapai titik persimpangan pertama.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hidrolisis Selulosa

Tabel 1 menunjukkan hasil fisik dan rendemen dari hidrolisis selulosa. Secara fisik, hidrolisis selulosa dengan berbagai konsentrasi asam sulfat (45, 50, dan 55% (b/b)) memiliki hasil yang serupa yaitu serbuk putih. Akan tetapi, hidrolisis dengan asam sulfat 60% menghasilkan serbuk berwarna hitam. Hasil ini disebabkan dehidrasi dan karbonisasi ketika konsentrasi asam sulfat lebih tinggi dari 60% dan suhu lebih tinggi dari 60 °C (Ioelovich, 2012). Berikut reaksi karbonisasi pada selulosa:



Berdasarkan Tabel 1 menunjukkan bahwa rendemen yang dihasilkan menampilkan tren menurun seiring dengan bertambahnya konsentrasi asam sulfat yang digunakan. Semakin besar konsentrasi asam sulfat membuat serbuk CM yang dihasilkan semakin sedikit. Hal ini dikarenakan semakin besar konsentrasi asam sulfat membuat semakin banyak daerah amorf pada selulosa yang dihidrolisis menjadi monosakarida yang dapat larut air sehingga akan menyisakan bagian kristalin yang semakin sedikit (Dong *et al.*, 1998).

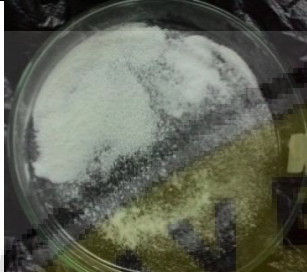



Titration Konduktometri

Hidrolisis menggunakan asam sulfat akan menjadikan selulosa yang dihasilkan bermuatan negatif akibat terjadinya sulfatasi (Lee *et al.*, 2014). Reaksi sulfatasi merupakan reaksi masuknya gugus sulfat pada suatu senyawa. Gugus sulfat akan masuk pada permukaan selulosa dan membuat selulosa bermuatan negatif seperti pada Gambar 1.

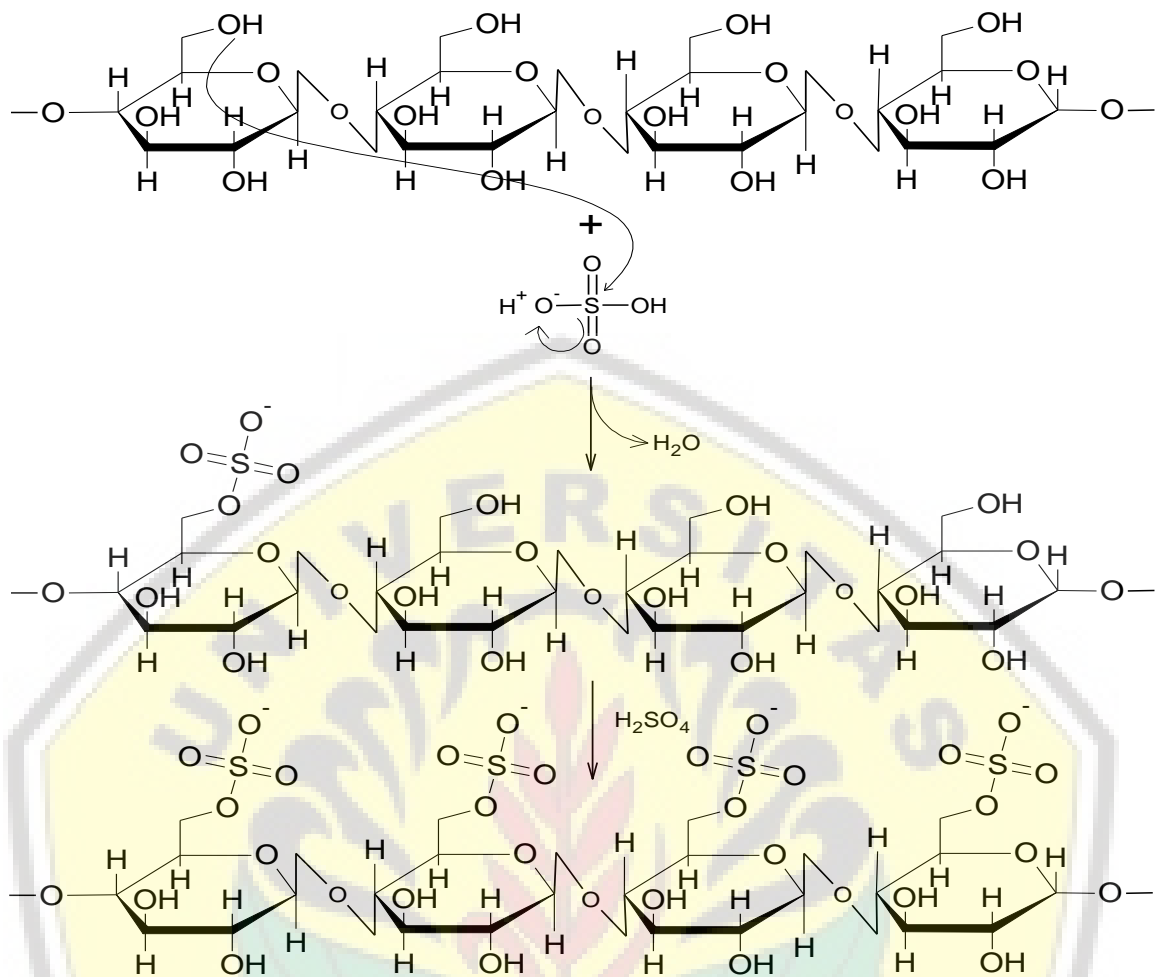
Titration konduktometri digunakan untuk mengukur jumlah gugus sulfat pada selulosa. Adanya gugus sulfat pada selulosa akan memberikan muatan negatif pada permukaan

selulosa. Adanya muatan pada permukaan selulosa akan menambah keuntungan terhadap karakteristik selulosa dalam beberapa aplikasi seperti sebagai membran pertukaran kation (Piliharto *et al.*, 2011), adsorben (Dong *et al.*, 2016), pembawa obat (Kolakovic *et al.*, 2012) dan filler komposit (Masruchin *et al.*, 2015).

Tabel 1. Pengaruh konsentrasi asam sulfat terhadap sifat fisik selulosa

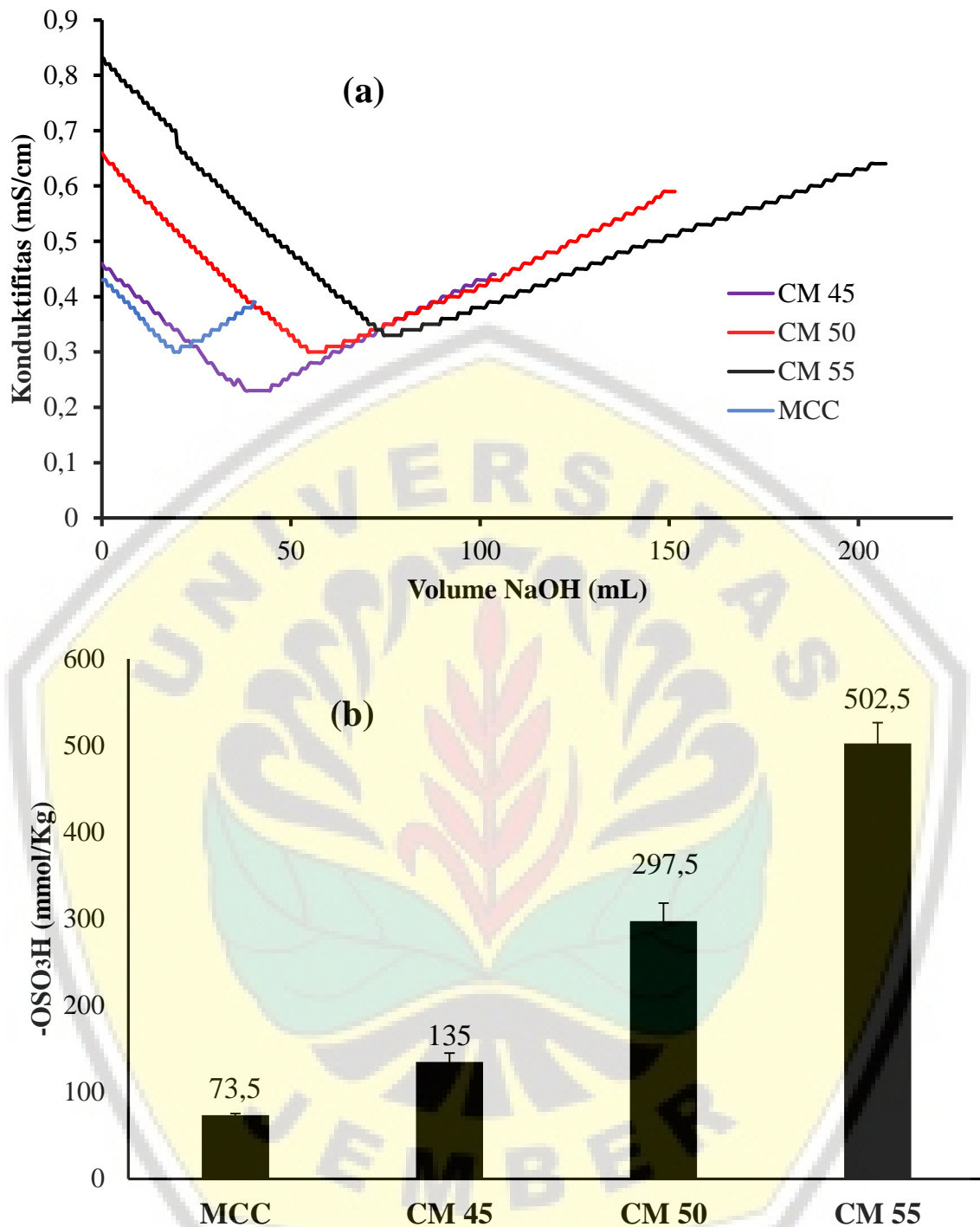
*Sampel	Gambar	Keterangan	Rendemen
CM 45		Serbuk halus berwarna putih	76,9%
CM 50		Serbuk halus berwarna putih	69,8%
CM 55		Serbuk halus berwarna putih	13,7%.
CM 60		Serbuk halus berwarna hitam	1,7%.

*CM 45, CM 50, CM 55 and CM 60 merupakan sebutan untuk hasil selulosa termodifikasi dengan asam sulfat 45%, 50%, 55% and 60%.



Gambar 1. Mekanisme reaksi sulfatasi pada selulosa (Lee *et al.*, 2014).

Gambar 2a menunjukkan kurva titrasi konduktometri CM dengan konsentrasi asam yang berbeda, sementara Gambar 2b menunjukkan jumlah kandungan $-\text{OSO}_3\text{H}$ pada MCC dan CM. Hasil analisis menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi asam menyebabkan peningkatan gugus muatan permukaan pada selulosa. Hidrolisis selulosa menggunakan konsentrasi asam 55% (CM 55) mampu menambah jumlah gugus muatan hampir 7 kali dari selulosa awal dan tertinggi dari variasi konsentrasi lainnya. Hal ini dikarenakan semakin besar konsentrasi asam sulfat membuat semakin besar pula terjadinya reaksi sulfatasi pada selulosa sehingga semakin banyak pula muatan negatif pada selulosa termodifikasi yang dihasilkan (Lee *et al.*, 2014). Adanya muatan pada MCC yang tidak terhidrolisis diperkirakan berasal dari pengotor karena ditinjau dari strukturnya MCC tidak memiliki gugus yang bermuatan.

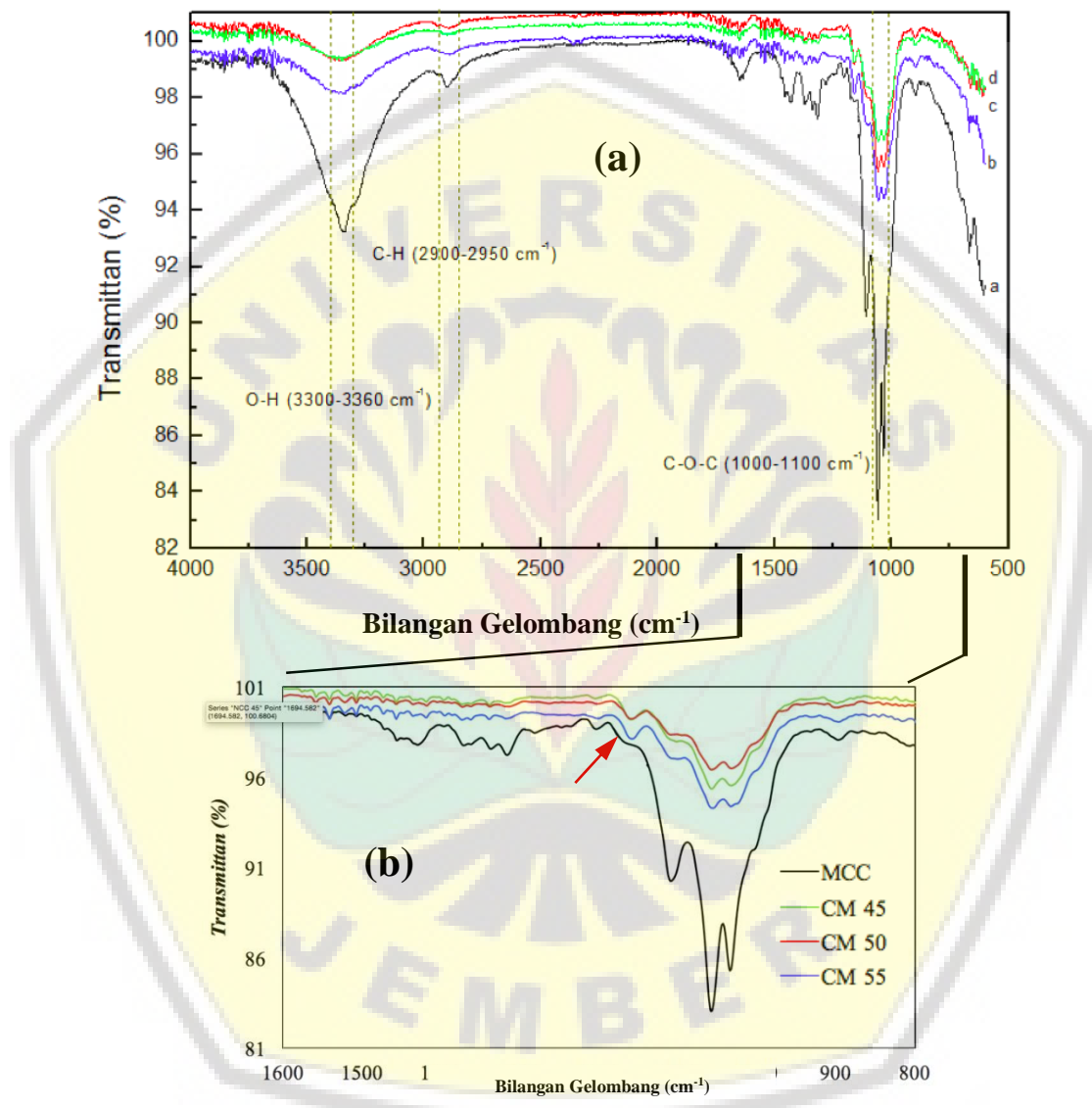


Gambar 2. (a) Kurva titrasi konduktometri dan (b) nilai jumlah gugus permukaan pada selulosa berbagai variasi konsentrasi.

Analisis FTIR

Analisis FTIR digunakan untuk mengkonfirmasi struktur gugus fungsi dari selulosa termodifikasi. Gambar 3a menunjukkan spektrum FTIR dari MCC dan CM menghasilkan serapan puncak khas gugus fungsional selulosa, yaitu penyerapan puncak pada panjang gelombang 3300-3360 cm^{-1} yang mewakili gugus O-H *stretch*, 2900-2950 cm^{-1} mewakili

ikatan C-H *stretch* dan 1000-1100 mewakili kelompok C-O-C piranosa. Secara keseluruhan, spektrum CM memiliki kemiripan dengan spektrum MCC. Akan tetapi, jika spektrum dipersempit antara 1600-800 cm^{-1} seperti pada gambar 3b, terlihat adanya puncak serapan baru pada kisaran 1100-1200 cm^{-1} yang ditunjukkan tanda panah yang mewakili vibrasi gugus sulfat (Iman *et al.*, 2016; Hidayati *et al.*, 2009). Adanya serapan gugus sulfat ini mengindikasikan bahwa hidrolisis selulosa telah termodifikasi.

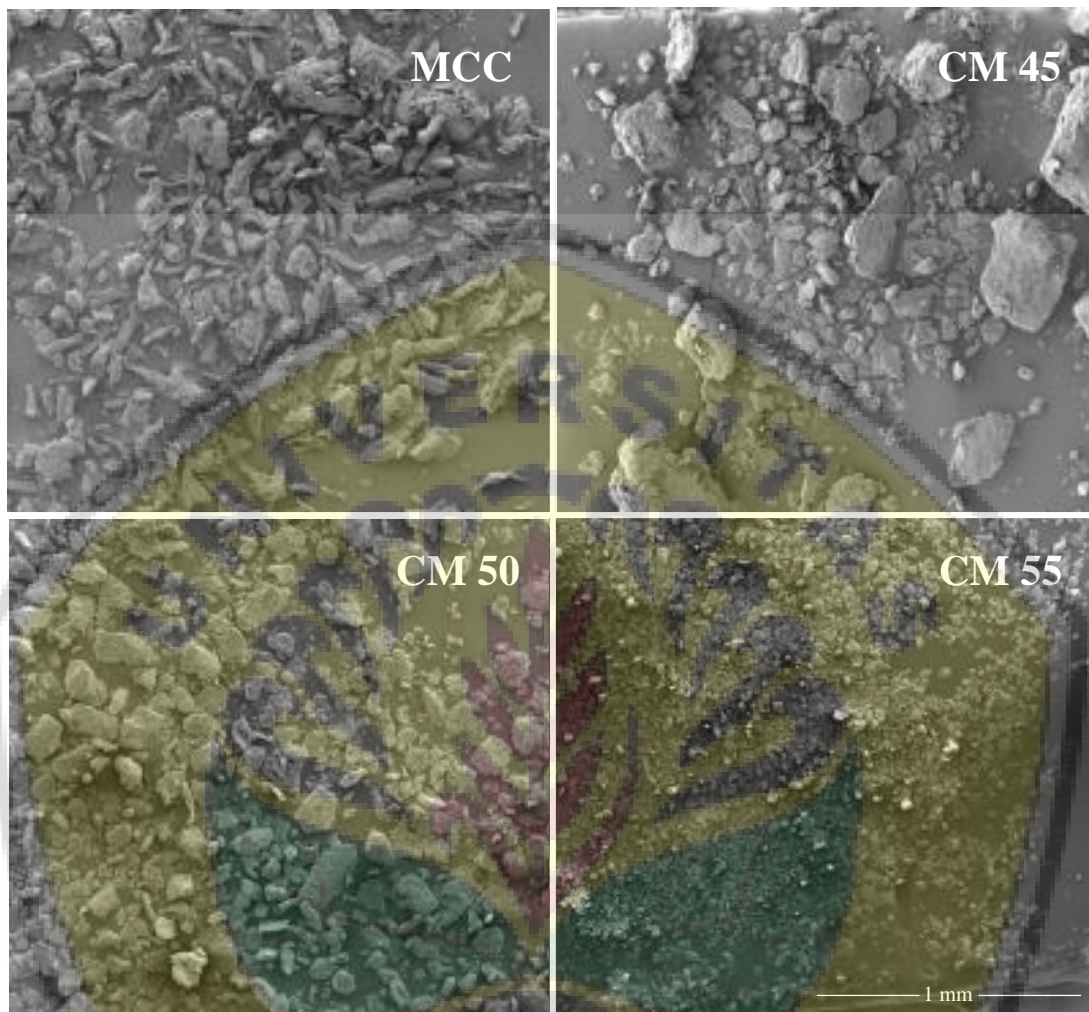


Gambar 3. Spektra FTIR pada range (a) 4000-500 cm^{-1} dan (b) 1600-800 cm^{-1} .

Scanning Electron Microscope (SEM)

Analisis SEM digunakan untuk mengamati bentuk morfologi dan ukuran partikel MCC dan CM. Diameter partikel selulosa ditentukan menggunakan aplikasi image J dari hasil gambar SEM. Pada Gambar 4 dengan perbesaran 100x menunjukkan bahwa terjadi perubahan morfologi partikel dari selulosa sebelum dan sesudah dihidrolisis. Berdasarkan

hasil analisis menunjukkan MCC terlihat berbentuk pipih dengan panjang $51,273 \pm 10,236 \mu\text{m}$, sementara CM memiliki bentuk bulat-bulat yang terdispersi dengan panjang diameter semakin kecil seiring bertambahnya konsentrasi asam seperti pada Tabel 2.



Gambar 4. Gambar hasil analisis SEM dari MCC dan CM.

Tabel 2. Ukuran distribusi partikel selulosa

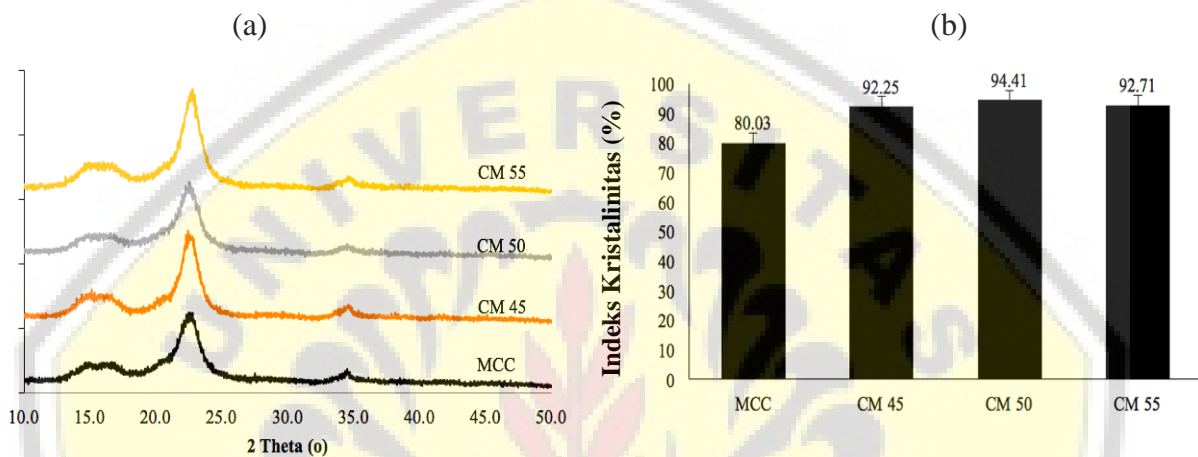
Sampel	Bentuk Partikel	Diameter (μm)
MCC	Pipih memanjang	$51,273 \pm 10,236$
CM 45	Bulat, aglomerasi	$63,472 \pm 34,352$
CM 50	Bulat, terdispersi	$46,614 \pm 14,505$
CM 55	Bulat, terdispersi	$18,742 \pm 5,255$

Gambar 4 menunjukkan bahwa MCC berbentuk pipih memanjang dan teraglomerasi, sementara pada CM berbentuk bulat terdispersi kecuali pada CM45 yang terlihat masih teraglomerasi sehingga membuat ukuran rata-rata diameternya besar. Bertambahnya konsentrasi asam sulfat membuat ukuran partikel semakin kecil dan semakin terdispersi. Hal ini dikarenakan semakin banyaknya daerah amorf yang terpotong oleh asam kuat (Dong *et*

al., 1998), sehingga ukuran partikelnya semakin kecil. Selain itu, adanya muatan permukaan pada CM membuat dispersitas partikelnya meningkat.

Analisis XRD

Analisis XRD digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material dengan cara menentukan parameter struktur kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel. Karakterisasi XRD dalam penelitian ini dilakukan untuk mengetahui perbedaan kristalinitas selulosa sebelum dan sesudah dihidrolisis serta pengaruh perbedaan konsentrasi asam sulfat yang digunakan untuk hidrolisis.



Gambar 5. (a) Hasil Pola XRD dan (b) indeks kristalinitas dari MCC dan CM.

Gambar 5a menunjukkan bahwa hasil analisis difraksi sinar-X menghasilkan puncak difraksi pada sudut $2\theta = 15; 16,1; 22,5; \text{ dan } 34,5$ dimana difraksi puncak ini sesuai dengan bidang kristalografi karakteristik selulosa $I\beta$ yaitu (1-10), (110), (200) dan (004) (French, 2014). Menurut French (2014) puncak-puncak yang memiliki peran dominan dari indeks Miller hanya bidang (1-10), (110) dan (200) sementara untuk puncak di $2\theta = 34,5$ (004) merupakan puncak moderat yang dinilai lemah dan dianggap tidak ada. Sementara itu, indeks kristalinitas didapatkan dari pengukuran lebar dan tinggi intensitas pada bidang (110), yang merupakan intensitas fasa amorf dan (200), yaitu intensitas maksimum daerah kristalin pada selulosa (Maddahy *et al.*, 2012). Berdasarkan hasil perhitungan menggunakan persamaan (1), indeks kristalinitas selulosa meningkat setelah dilakukan modifikasi dengan hidrolisis asam seperti pada gambar 5b. Indeks kristalinitas CM pada berbagai konsentrasi asam menunjukkan sedikit perbedaan, akan tetapi tertinggi terjadi pada CM 55. Kristalinitas yang tinggi karena hilangnya porsi daerah amorf pada MCC oleh serangan asam kuat (Habibi *et al.*, 2010).

KESIMPULAN

Hidrolisis selulosa oleh asam sulfat menyebabkan perubahan struktur selulosa sebagai masuknya gugus sulfat pada selulosa. Peningkatan konsentrasi asam sulfat pada 50% (b/b) meningkatkan indeks kristalinitas hingga 94,4%, tetapi menurun untuk konsentrasi asam sulfat lebih lanjut. Analisis morfologi menunjukkan bahwa CM memiliki ukuran partikel yang lebih tinggi. Gugus sulfat sebagai muatan permukaan pada CM semakin meningkat dengan meningkatnya konsentrasi asam sulfat.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis berterima kasih kepada seluruh pihak baik secara langsung maupun tidak langsung yang telah membantu atas selesainya penelitian ini terutama kepada Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi atas dukungan keuangan untuk penelitian ini melalui Research Grand PUPT 2016.

DAFTAR PUSTAKA

- Bondeson, D., Mathew, A., and Oksman, K., 2006. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose* 13, 171. doi: 10.1007/s10570-006-9061-4.
- Dong, C., Zhang, F., Pang, Z., and Yang, G., 2016. Efficient and selective adsorption of multi-metal ions using sulfonated cellulose as adsorbent. *Carbohydrate polymers* 151, 230-236. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.05.066.
- Dong, X. M., Revol, J., and Gray, D. G. 1998. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose* 5, 19-32. doi: 10.1023/A:1009260511939.
- French A.D., 2014. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* 21, 885–896. doi: 10.1007/s10570-013-0030-4.
- Habibi, Y., Lucia, L. A., and Rojas, O. J., 2010. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews* 110, 3479-3500. doi: 10.1021/cr900339w.
- Hidayati S. 2009. Pengaruh rasio mol, suhu dan lama reaksi terhadap tegangan permukaan dan stabilitas emulsi metil estersulfonat dari CPO. *Jurnal Teknologi Industri dan Hasil Pertanian* 1, 38-44.
- Iman, N., Rahman, A., Nurhaeni. 2016. Sintesis surfaktan metil ester sulfonat (MES) dari metil laurat. *KOVALEN Jurnal Riset Kimia* 2, 54-66.
- Ioelovich, M. 2012. Study of cellulose interaction with concentrated solutions of sulfuric acid. *ISRN Chemical Engineering* 2012. doi: 10.5402/2012/428974

- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D., and Dorris, A., 2011. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition* 50, 5438-5466. doi: 10.1002/anie.201001273.
- Kolakovic, R., Peltonen, L., Laukkanen, A., Hirvonen, J., and Laaksonen, T., 2012. Nanofibrillar cellulose films for controlled drug delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 82, 308-315. doi: 10.1016/j.ejpb.2012.06.01.
- Kovacs, T., Naish, V., O'Connor, B., Blaise, C., Gagné, F., Hall, L., and Martel, P. 2010. An ecotoxicological characterization of nanocrystalline cellulose (NCC). *Nanotoxicology* 4, 255-270. doi: 10.3109/17435391003628713.
- Lee, H. V., S. B. A. Hamid, and S. K. Zain, 2014. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose : Structure and Chemical Process. *The Scientific World Journal, 2014*. doi: 10.1155/2014/631013.
- Li, W., Yue, J., and Liu, S., 2012. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly (vinyl alcohol) composites. *Ultrasonics Sonochemistry* 19, 479-485. doi: 10.1016/j.ultsonch.2011.11.007.
- Maddahy, N. K., Ramezani, O., and Kermanian, H., 2012. Production of Nanocrystalline Cellulose from Sugarcane Bagasse, *Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures*. ICNS4. 12-14 Maret 2012, Kish Island, I. R. Iran, pp. 87-89.
- Mandal, A., and Chakrabarty, D., 2011. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers* 86, 1291-1299. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.06.030.
- Masruchin, N., Park, B.D., Causin, V., and Um, I. C., 2015. Characteristics of TEMPO-oxidized Cellulose Fibril-based Hydrogels Induced by Cationic Ions and Their Properties. *Cellulose* 22, 1993-2010. doi: 10.1007/s10570-015-0624-0.
- Piluharto, B., Suendo, V., Ciptati, T., and Radiman, C. L., 2011. Strong correlation between membrane effective fixed charge and proton conductivity in the sulfonated polysulfone cation-exchange membranes. *Ionics* 17, 229-238. doi: 10.1007/s11581-011-0537-3.
- Putri, E., and Gea, S., 2018. Isolasi dan Karakterisasi Nanokistral Selulosa dari Tandan Sawit (Elaeis Guineensis Jack). *Elkawnie* 4, 13-22. doi: 10.22373/ekw.v4i1.2877.
- Romdhane, A., Arousseau, M., Guillet, A., and Mauret, E., 2015. Effect of pH and Ionic Strength on The Electrical Charge and Particle Size Distribution of Starch Nanocrystal Suspensions. *Starch Journal* 67, 319-327. doi : 10.1002/star.201400181.
- Tian, C., Yi, J., Wu, Y., Wu, Q., Qing, Y., and Wang, L. 2016. Preparation of highly charged cellulose nanofibrils using high-pressure homogenization coupled with strong acid hydrolysis pretreatments. *Carbohydrate Polymers* 136, 485-492. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.09.055.
- Wulandari, W. T., Rochliadi, A., and Arcana, I. M. 2016. Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse. In: *IOP conference series: materials science and engineering*. IOP Publishing, 2016. pp. 012045.
- Yu, H. Y., Qin, Z. Y., Liu, L., Yang, X. G., Zhou, Y., and Yao, J. M., 2013. Comparison of the reinforcing effects for cellulose nanocrystals obtained by sulfuric and hydrochloric acid hydrolysis on the mechanical and thermal properties of bacterial

polyester. *Composites Science and Technology* 87, 22–28. doi:
10.1016/j.compscitech.2013. 07.024.

