



**DIREKTORAT JENDERAL PENGUATAN RISET DAN PENGEMBANGAN  
KEMENTERIAN RISET, TEKNOLOGI, DAN PENDIDIKAN TINGGI**

# Sertifikat

Nomor : 0661/E3.4/LT/2017  
diberikan kepada

**ZULNAZRI**  
Universitas Malikussaleh

Sebagai

**PENYAJI**

Pada :

**Seminar Hasil Program Peningkatan Kapasitas Riset (Penelitian Disertasi Doktor)  
yang sudah selesai tahun 2016  
di selenggarakan pada tanggal : 6 - 7 Mar 2017 di Bali**

Jakarta, 13 Maret 2017

Dr. Ir. Mustangimah, M.Si  
Kepala Subdirektorat Peningkatan Kapasitas Riset



*(Signature)*  
**Dr. Ir. Mustangimah, M.Si**  
**NIP. 196405241992032001**

Kode>Nama Rumpun Ilmu : 433/Teknik Kimia

**LAPORAN AKHIR  
PENELITIAN DISERTASI DOKTOR**



**universitas  
MALIKUSSALEH**

**JUDUL  
PEMBUATAN CELLULOSE NANOCRYSTALS DARI TANDAN KOSONG  
KELAPA SAWIT SECARA HIDROTERMAL DENGAN PRETREATMENT  
SONIKASI**

Tahun Ke 1 dari 1 Tahun

Zulnazri, S.Si., M.T  
NIDN. 0031127512

**UNIVERSITAS MALIKUSSALEH  
OKTOBER 2016**

## HALAMAN PENGESAHAN

Judul : Pembuatan Cellulose Nanocrystals secara Hidrotermal dengan Pretreatment Sonikasi untuk Menghasilkan CNCs Kristalinitas Tinggi

**Peneliti/Pelaksana**

Nama Lengkap : ZULNAZRI S.Si, M.T.  
Perguruan Tinggi : Universitas Malikussaleh  
NIDN : 0031127512  
Jabatan Fungsional : Lektor  
Program Studi : Teknik Kimia  
Nomor HP : 085283059515  
Alamat surel (e-mail) : [zulnazri@unimal.ac.id](mailto:zulnazri@unimal.ac.id)

Institusi Mitra (jika ada)

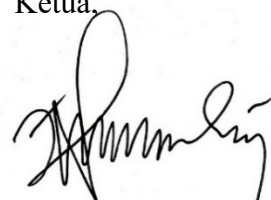
Nama Institusi Mitra : -  
Alamat : -  
Penanggung Jawab : -  
Tahun Pelaksanaan : Tahun ke 1 dari rencana 1 tahun  
Biaya Tahun Berjalan : Rp 42.500.000,00  
Biaya Keseluruhan : Rp 0,00

Mengetahui,  
Dekan Fakultas Teknik



(HERMAN FITHRA, ST, MT)  
NIP/NIK 197211072003121001

Lhokseumawe, 29 - 10 - 2016  
Ketua,



(ZULNAZRI S.Si, M.T.)  
NIP/NIK 197512312006041002

Mengetahui,  
Ketua Lembaga Penelitian



(Yulias Darma, SAg, MSi)  
NIP/NIK 197207132002121005

## RINGKASAN

Penelitian ini mengkaji tentang proses hidrolisis selulosa dari tandan kosong kelapa sawit (TKKS) untuk memproduksi *cellulose nanocrystals* (CNCs) dengan metode sonikasi-hidrotermal. Limbah TKKS ini diperoleh dari pembuangan limbah industri *crude palm oil* (CPO) yang ada di Kabupaten Aceh Utara, Aceh-Indonesia. Limbah TKKS disebut juga dengan limbah lignoselulosa karena mengandung selulosa, hemiselulosa dan lignin. Hemiselulosa dan lignin dapat dihilangkan dari selulosa dengan proses pemanasan dengan alkali. Selulosa diekstraksi dengan pelarut NaOH 17,5% pada temperatur 70-80 °C selama 1-2 jam, hasil yang diperoleh di *bleaching* dengan menggunakan NaClO<sub>2</sub> 2%. Ekstrak selulosa yang diperoleh sebesar 50,04% dengan kristalinitas 61,37%. CNCs umumnya dihasilkan dari proses dua langkah yaitu hidrolisis awal untuk menghilangkan daerah-daerah amorf dari polimer selulosa, dan fragmentasi segmen kristal untuk menghasilkan nanokristal. CNCs adalah kristalit selulosa dengan setidaknya satu dimensi yang sama atau kurang dari 100 nm. Metode yang digunakan untuk mensintesis CNCs yaitu selulosa yang diekstrak dari TKKS dihidrolisis menggunakan asam klorida (1 ;2 ; 3; 4; 5) mol L<sup>-1</sup> dibawah kondisi proses sonikasi-hidrotermal untuk menghasilkan CNCs, proses sonikasi ini bertujuan untuk melemahkan rantai amorf pada selulosa sehingga mudah diputuskan ketika dihidrotermal. Tahap hidrotermal bertujuan untuk memutuskan rantai amorf selulosa dan memperkecil ukuran kristal selulosa hingga berdimensi nanometer. Untuk proses hidrotermal pada temperature reaksi 110 °C, yield yang diperoleh melalui hidrolisis menggunakan HCl (1; 2; 3; 4; 5) M pada waktu reaksi 1 jam masing-masing adala (80,0; 79,09; 74,82; 72,90; 60,54) % dengan kristalinitas (70,63; 75,87; 78,59; 77,19; 76,36) %. Untuk proses pada temperature reaksi 100 °C yield yang tinggi diperoleh melalui hidrolisis menggunakan HCl 2M dengan waktu reaksi 1 jam yaitu 80,47% dengan kristalinitas 62,77%, sedangkan kristalinitas yang tinggi dicapai melalui hidrolisis dengan HCl 3M pada waktu reaksi 2 jam yaitu 73,07% dengan yield 56,48%. Untuk proses pada temperature reaksi 120 °C yield yang tinggi diperoleh melalui hidrolisis menggunakan HCl 2M dengan waktu reaksi 1 jam yaitu 66,42% dengan kristalinitas 55,86%, sedangkan kristalinitas yang tinggi dicapai melalui hidrolisis menggunakan HCl 1M pada waktu reaksi 2 jam yaitu 71,65% dengan yield yang rendah 52,20%. Semua pola X-RD menunjukkan difraksi puncak yang tinggi pada sudut  $2\theta = 22-23^\circ$  dan puncak rendah pada sudut  $2\theta = 18^\circ$  dan CNCs menunjukkan ukuran kristal dibawah 20 nm, hal ini mengisyaratkan proses sonikasi-hidrotermal yang diterapkan efektif memperkecil ukuran kristal selulosa. FT-IR menunjukkan adanya perbedaan peak antara spektrum selulosa dengan CNCs. Morfologi CNCs menunjukkan struktur permukaan yang tersusun teratur dibandingkan dengan selulosa. CNCs menunjukkan stabilitas termal yang tinggi dengan temperature dekomposisi ( $T_{max}$ ) 340,15; 339,82 dan 340,56 °C. Analisa PSA, CNCs secara keseluruhan menunjukkan ukuran partikel yang seragam dengan ukuran rata-rata 0,2550  $\mu\text{m}$  ; 0,2143  $\mu\text{m}$  dan 0,2142  $\mu\text{m}$ .

*Kata Kunci : TKKS, selulosa, CNCs, ekstraksi, hidrolisis, sonikasi-hidrotermal.*

## PRAKATA

Puji syukur kami haturkan kehadirat Allah SWT, karena atas berkat rahmat dan karunia-Nya kami dapat menyelesaikan Laporan Kemajuan Hibah Disertasi dengan judul “Pembuatan Cellulose Nanocrystals Dari Tandan Kosong Kelapa Sawit Secara Hidrotermal Dengan Pretreatment Sonikasi” dengan baik.

Laporan Kemajuan Hibah Disertasi ini dibuat sebagai tolak ukur hasil penelitian yang telah dicapai dalam penyelesaian Laporan akhir hibah disertasi. Laporan Kemajuan ini merupakan salah satu syarat untuk pelaporan 70 % dari penelitian hibah disertasi doktor yang diterapkan oleh Kemenristek-DIKTI.

Pada kesempatan ini, kami mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya atas segala bantuannya dalam penyelesaian Laporan Kemajuan ini kepada:

1. Bapak Menteri Kemenristek-DIKTI selaku pengambil kebijakan dalam menganggarkan dana penelitian dimaksud.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA selaku pembimbing utama disertasi doktor
3. Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng, selaku pembimbing kedua disertasi doktor
4. Keluarga tercinta yang selalu memberikan dukungan dan pengertiannya
5. Seluruh teman - teman di Laboratorium Polimer dan TRK serta teman program studi Teknik kimia lainnya atas bantuan dan kebersamaannya.

Semoga Laporan Kemajuan Hibah Disertasi yang kami susun dan paparkan dalam Seminar Kemajuan Disertasi dapat bermanfaat bagi civitas akademik dan para pembaca serta dapat memberikan sumbangsih di bidang Teknik Kimia dan aplikasi Industri Kimia.

Surabaya, 25 Oooktober 2016

Penyusun

## DAFTAR ISI

	Hal.
HALAMAN SAMBUNG.....	1
HALAMAN PENGESAHAN.....	2
RINGKASAN.....	3
PRAKATA .....	4
DAFTAR ISI .....	5
DAFTAR TABEL .....	7
DAFTAR GAMBAR .....	8
DAFTAR LAMPIRAN .....	9
BAB 1. PENDAHULUAN.....	10
1.1 Latar Belakang .....	10
1.2 Perumusan Masalah .....	12
1.3 Keterkaitan dengan pengembangan Ipteks.....	12
1.4 Luaran dan kontribusi terhadap Ilmu Pengetahuan.....	13
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA.....	14
2.1 Tandan Kosong Kelapa Sawit.....	14
2.2 Selulosa.....	15
2.3 Delignifikasi dan Ekstraksi Selulosa.....	17
2.4 Nanokristal Selulosa .....	17
2.5 Pemutusan Rantai Amorf pada Selulosa.....	20
BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN.....	21
3.1 Tujuan Penelitian.....	21
3.2 Manfaat Penelitian.....	21
BAB 4. METODE PENELITIAN.....	23
4.1 Rancangan Penelitian .....	23
4.2 Bahan Penelitian.....	23
4.3 Peralatan Penelitian.....	23
4.4 Pembuatan CNCs .....	23
4.5. Karakterisasi CNCs.....	24

4.6 Road Map Penelitian.....	25
BAB 5. HASIL DAN LUARAN YANG DICAPAI.....	26
5.1 Hasil dan Pembahasan.....	26
5.1.1 Analisa Kandungan Lignoselulosa TKKS.....	26
5.1.2 Yield dan Kristalinitas Selulosa.....	26
5.1.3 Yield CNCs.....	28
5.1.4 Kristalinitas CNCs pada Suhu 100 °C.....	29
5.1.5 Kristalinitas CNCs pada Suhu 110 °C.....	32
5.1.6 Kristalinitas CNCs pada Suhu 120 °C.....	34
5.1.7 Ukuran Kristal CNCs .....	36
5.1.8 Struktur Kimia .....	37
5.1.9 Morfologi CNCs.....	40
5.1.10 Stabilitas Termal .....	41
5.1.11 Ukuran Partikel.....	43
5.2 Luaran Yang Dicapai.....	43
BAB 6. KESIMPULAN DAN SARAN.....	45
DAFTAR PUSTAKA.....	47

## DAFTAR TABEL

	Hal.
Tabel 2.1 Komposisi Kimiawi TKKS.....	15
Tabel 2.2 Properti Fisik dan Kimia Air pada berbagai Temperatur.....	22
Tabel 5.1 Komponen Kimia TKKS Analisa Cheson-Datta .....	26
Tabel 5.2 Perbandingan Yield dan kristalinitas Selulosa.....	27
Tabel 5.3 Ukuran kristal ( $D_{hkl}$ ) CNCs pada proses 100 °C, 110 °C dan 120 °C....	37
Tabel 5.4 Bilangan Gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ) Spektrum FTIR dari CNCs .....	39
Tabel 5.5 Stabilitas termal CNCs_.....	42



## DAFTAR GAMBAR

	Hal.
Gambar 2.1	Tandan Kosong Kelapa Sawit..... 14
Gambar 2.2	Perkiraan Jumlah TKKS berdasarkan data Produksi CPO Indonesia..... 15
Gambar 2.3	Struktur Kimia Selulosa..... 16
Gambar 2.4	Proses Pemutusan Rantai Amorf pada Selulosa..... 20
Gambar 4.1	Peralatan Hidrotermal..... 24
Gambar 5.1	X-rd dari Selulosa ekstraksi dengan NaOH 15%; 17,5%; 20%..... 27
Gambar 5.2	Yield CNCs, (a) pada suhu 100 °C, (b) pada suhu 110 °C, (c) pada suhu 120 °C, pada setiap molar HCl ..... 29
Gambar 5.3	Pola X-RD CNCs-1M, CNCs-2M, CNCs-3M, CNCs-4M dan CNCs-5M pada temperatur 100 °C..... 31
Gambar 5.4	Kristalinitas CNCs pada temperature 100 °C..... 31
Gambar 5.5	Pola X-RD CNCs-1M, CNCs-2M, CNCs-3M, CNCs-4M dan CNCs-5M pada temperatur 110 °C..... 33
Gambar 5.6	Kristalinitas CNCs pada temperature 110 °C..... 34
Gambar 5.7	Pola X-RD CNCs 1M, CNCs-2M, CNCs-3M, CNCs-4M dan CNCs-5M pada temperatur 120 °C..... 36
Gambar 5.8	Kristalinitas CNCs pada temperature 120°C..... 36
Gambar 5.9	Spektrum FT-IR dari (a) Selulosa, (b) CNCs-2M, (c) CNCs- 3M, (d) CNCs-4M, dan (e) CNCs-5M waktu reaksi 1 jam..... 38
Gambar 5.10	Spektrum FT-IR dari CNCs-3M dengan waktu reaksi hidrolisi (a) 1 jam (b) 2 jam, (c) 3 jam, (d) 4 jam dan (e) 5 jam..... 39
Gambar 5.11	Mikrograf SEM (a) Selulosa, (b) CNCs-2M, (c) CNCs-3M, (d) CNCs-4M, dan (e) CNCs-5M waktu reaksi 1 jam..... 40
Gambar 5.12	Termogram dari (a) TGA dan (b) DTG dari CNCs-2M, CNCs-3M, CNCs-4M dan CNCs-5M waktu reaksi 1 jam. .... 42
Gambar 5.13	Termogram dari (a) TGA dan (b) DTG dari CNCs-3M dengan waktu reaksi 1 sampai 5 jam..... 42
Gambar 5.14	Ukuran Partikel dari (a) CNCs-2M, (b) CNCs-3M dan (c) CNCs-4M yang dihidrolisis selama 1 jam ..... 43

## BAB 1. PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

*Cellulose nanocrystals* (CNCs) dewasa ini menjadi perhatian yang serius di dunia iptek, material ini memiliki susunan atom yang sangat teratur, mampu menghasilkan kekakuan sampai 206 Giga pascal atau sebanding dengan baja (Dri dkk., 2013). Kristal selulosa ini merupakan polimer alam yang dapat diisolasi dari berbagai jenis tanaman yang mengandung serat. Diantaranya dari jagung, sabut kelapa, pelopah pisang, batang kelapa sawit, ampas tebu, tandan kosong kelapa sawit, dan lain-lain. Tandan kosong kelapa sawit (TKKS) merupakan salah satu diantara material di atas yang paling banyak melimpah di alam khususnya di Sumatera Utara dan Aceh. Material ini mengandung serat selulosa yang cukup tinggi sampai mencapai 44% dari komponen seluruhnya. (Hasibuan, 2010). Limbah TKKS merupakan ampas yang dihasilkan dari buah segar kelapa sawit ketika memproduksi *crude palm oil* (CPO), limbah ini belum dimanfaatkan secara optimal, selama ini hanya dimanfaatkan sebagai kompos, bahan bakar boiler, pengeras jalan di perkebunan kelapa sawit dan sebagian kecil diolah menjadi pakan sapi dengan teknologi yang sederhana, namun belum meningkatkan nilai ekonomi yang menjanjikan bagi petani di daerah.

Kandungan utama TKKS adalah selulosa dan lignin. Selulosa dalam TKKS dapat mencapai 43-44%, hemiselulosa 34%, sedangkan kandungan lignin mencapai 17-20% (Anggraini dan Roliadi, 2011). Dua bagian tandan kosong kelapa sawit yang banyak mengandung selulosa adalah bagian pangkal dan bagian ujung tandan kosong sawit yang agak runcing dan agak keras. (Hasibuan, 2010).

Banyak hal yang menjadi pendorong pemanfaatan TKKS, selain faktor intrinsik (kandungan selulosa tinggi dan potensi ketersediaan), pemanfaatan TKKS juga didorong faktor ekstrinsik yaitu isu lingkungan dan energy. Isu-isu tersebut menyebabkan teknologi ramah lingkungan berkembang. TKKS merupakan limbah organik yang paling bernilai karena memiliki kandungan selulosa yang tinggi dan dapat diperoleh kembali dengan cepat dan tidak merusak lingkungan (*biorenewable resources*). Oleh karena itu, pemanfaatan TKKS menjadi nanao kristal selulosa perlu dikembangkan.

Selulosa merupakan polimer yang tidak mudah larut dalam alkali tetapi mudah larut dalam asam sedangkan hemiselulosa polimer yang mudah larut dalam alkali tapi sukar larut dalam asam, hemiselulosa juga bukan merupakan serat-serat panjang seperti selulosa. Sehingga hemiselulosa mudah dihilangkan dari selulosa dengan proses pemanasan dengan alkali. Hasil hidrolisis selulosa akan menghasilkan D-glukosa, sedangkan hasil hidrolisis hemiselulosa akan menghasilkan D-xilosa dan monosakarida lainnya. (Winarno, 1980)

CNCs merupakan molekul yang memiliki rantai yang panjang, susunan atom yang teratur dan tidak memiliki bagian yang amorf. Nanopartikel ini telah mendapat perhatian karena memiliki sifat mekanik yang luar biasa seperti *modulus young* dan kekuatan tarik yang tinggi (Šturcova dkk., 2005). Sehingga kristal ini sangat baik digunakan sebagai *filler* untuk menambah kekuatan komposit. Selain itu CNCs dalam bidang farmasi juga dapat dimanfaatkan sebagai bahan dalam pembuatan obat-obatan.

CNCs umumnya dihasilkan dari proses dua langkah yaitu hidrolisis awal untuk menghilangkan daerah-daerah amorf dari polimer selulosa, dan fragmentasi segmen kristal untuk menghasilkan nanokristal. CNCs adalah kristalit selulosa dengan setidaknya satu dimensi yang sama atau kurang dari 100 nm. Sejauh ini, metode umum yang telah dilakukan untuk memproduksi kristal selulosa adalah hidrolisis dengan asam sulfat 60% yang diikuti oleh fragmentasi (mekanik, sonikasi, dan lain-lain) untuk menghasilkan kristal selulosa (Kvien dkk., 2005; Dujardin dkk., 2003; Podsiadlo dkk., 2005; Beck-Candanedo dkk., 2005).

Penelitian untuk mendapatkan CNCs yang banyak dilakukan selama ini dengan metode hidrolisis sederhana menggunakan asam kuat berkonsentrasi tinggi, hal ini disamping dapat merusak kristal selulosa, penggunaan asam kuat juga tidak ramah lingkungan. Sehingga pengembangan teknologi yang ramah lingkungan seperti proses sonikasi dan hidrotermal perlu dikaji lebih mendalam untuk mendapatkan produk CNCs yang lebih optimal.

## **1.2 Perumusan Masalah**

Limbah TKKS sangat berlimpah di Indonesia khususnya di Aceh, seiring dengan bertambahnya kebutuhan akan CPO maka limbah ini semakin lama semakin meningkat pula sehingga diperlukan alternatif pemanfaatan kembali untuk

menghasilkan produk yang lebih bermanfaat dan bernilai teknologi tinggi, salah satu diantaranya dengan cara meng-ekstrak selulosa dari TKKS tersebut untuk dijadikan sebagai CNCs. Selulosa yang terdapat dalam lignoselulosa berbasis TKKS sulit dipisahkan karena sangat kuat terlindungi oleh lignin, untuk itu perlu dilakukan proses ekstraksi yang lebih baik yaitu dengan proses refluks dan hidrotermal dengan menggunakan pelarut NaOH.

Untuk mengubah rantai selulosa menjadi CNCs dengan hidrolisis asam sulfat pekat dapat merusak struktur kristal selulosa itu sendiri, untuk itu dilakukan hidrolisis dengan asam klorida dengan metode sonikasi dan hidrotermal untuk mendapatkan CNCs yang berkualitas dan dapat diaplikasikan sebagai filler dalam teknologi nanokomposit dan aplikasi medis.

### **1.3 Keterkaitan dengan Pengembangan Ipteks**

CNCs dihasilkan dari biomassa yang paling berlimpah dan terbarukan di alam yang telah menarik minat besar para ilmuawan dalam mengkaji lebih jauh sebagai material baru berstruktur nano selama 1-6 tahun terakhir ini. Karena material ini berdimensi nano, memiliki sifat mekanik yang baik (Modulus Young dari 138 GPa dan kekuatan tarik dari 1,7 GPa), reaktivitas permukaan dan biodegradasi yang tinggi, CNCs telah berhasil digunakan sebagai bahan pengisi organik dalam biopolimer nanokomposites.

CNCs merupakan molekul yang memiliki rantai yang panjang, susunan atom yang teratur dan tidak memiliki bagian yang amorf. Kristal ini sangat baik digunakan sebagai *filler* untuk menambah kekuatan komposit. Selain itu CNCs dalam bidang farmasi juga dapat dimanfaatkan sebagai bahan dalam pembuatan obat-obatan.

Pada peneliti ini dilakukan dengan proses sonikasi dan hydrothermal yang merupakan teknologi terkini dan ramah lingkungan yang dewasa ini semakin banyak dikembangkan untuk berbagai penelitian lainnya, namun untuk proses hidrolisa CNCs masih sangat terbatas pengkajiannya, untuk itu pada proses sonikasi-hidrotermal dalam penelitian ini akan dikaji lebih dalam kondisi operasi yang baik untuk mendapatkan produk CNCs yang berkualitas.

#### **1.4 Luaran dan Kontribusi terhadap Ilmu Pengetahuan**

Luaran dan kontribusi yang ditargetkan dalam penelitian ini adalah :

1. Memperkenalkan metode sonikasi dan hidrotermal dalam hidrolisis selulosa menjadi nanokristal selulosa dengan menggunakan katalis asam klorida.
2. Memberikan kontribusi pada peneliti selanjutnya untuk menerapkan metode sonikasi dan hidrotermal dalam mengembangkan penelitian di bidang nano teknologi.
3. Sebagai referensi bagi para ilmuawan dalam mengembangkan produksi selulosa berbasis nano partikel.
4. Produk CNCs yang dihasilkan dalam bentuk kristal dapat dijadikan sebagai bahan pengisi dalam teknologi nanokomposit dan digunakan untuk dalam bidang farmasi.
5. Menghasilkan jurnal internasional terscopcus index
6. Menyampaikan hasil penelitian dalam seminar international

## BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA

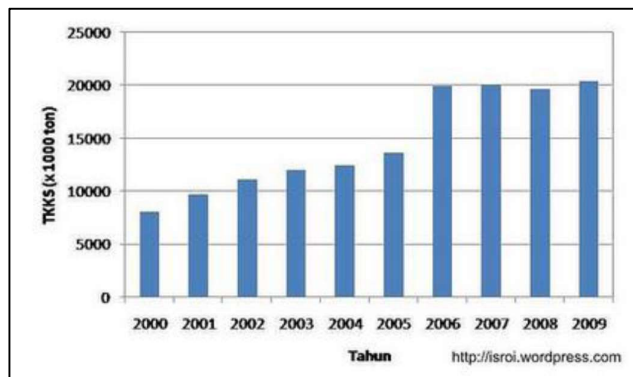
### 2.1 Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS)

Dewasa ini perkebunan kelapa sawit telah menyebar di 22 propinsi yang ada di Indonesia, pada tahun 2010 luasnya mencapai 8,3 juta Ha, sekitar 41% merupakan perkebunan rakyat (Ditjenbun, 2012). Semakin luas perkebunan kelapa sawit maka semakin meningkatnya produksi dan jumlah limbah kelapa sawit. TKKS merupakan limbah terbesar yang terdapat dalam tandan kelapa sawit. Komponen utama limbah TKKS adalah selulosa dan lignin, sehingga limbah ini disebut sebagai limbah lignoselulosa (Widiastuti dan Panji, 2007). Dalam 1 ton kelapa sawit, terdapat 230-250 kg tandan kosong kelapa sawit, 130-150 serat, 65 kg cangkang dan 55-60 kg biji dan 160-200 kg minyak mentah (Fauzi, 2005).



Gambar 2.1 Tandan kosong kelapa sawit

Jika pabrik kelapa sawit beroperasi dengan kapasitas 30 ton/jam maka akan menghasilkan TKKS 138 m<sup>3</sup>/hari.



Gambar 2.2 Perkiraan jumlah TKKS berdasarkan data produksi CPO Indonesia

Limbah ini semuanya dapat diolah kembali sehingga tidak menimbulkan pencemaran lingkungan, sekaligus mengurangi biaya pengolahan limbah yang cukup besar (PPKS, 2008). Berdasarkan data dari Dirjenbun tahun 2012, potensi limbah TKKS sangat besar seperti yang ditunjukkan dalam grafik di bawah ini.

Limbah TKKS disebut juga dengan limbah lignoselulosa karena komponen penyusun utamanya adalah selulosa, hemiselulosa dan lignin. Berikut persentase beberapa komponen kimia yang terkandung dalam TKKS.

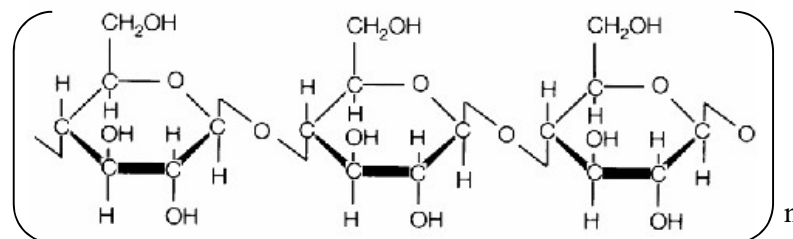
Tabel. 2.1 Komponen Kimiawi TKKS

Komponen	Persentase (%)
Lignin	17-20
Selulosa	43-44
Hemiselulosa	34
Abu	0,7-4,0
Silika	0,2

Sumber: Anggraini dan Roliadi (2011)

## 2.2 Selulosa

Selulosa merupakan komponen terbanyak yang terkandung dalam TKKS yang mencapai 43-44%. Selulosa memiliki rumus molekul  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , molekul selulosa berbentuk linear dan mempunyai kecenderungan kuat membentuk ikatan hidrogen antar molekul. Sebagai akibat dari struktur yang berserat dan ikatan hidrogennya sangat kuat, selulosa mempunyai kekuatan tarik yang tinggi dan tidak larut dalam kebanyakan pelarut (Sjöstrom, 1998). Selulosa merupakan senyawa organik yang terdapat pada dinding sel bersama lignin yang berperan dalam mengkokohkan struktur tumbuhan. Selulosa terdiri atas rantai panjang unit-unit glukosa yang terikat dengan ikatan 1-4  $\beta$ -glukosida (Sukarta, 2008).



Gambar 2.3 Struktur kimia selulosa (Sumardjo, 2008)

Selulosa merupakan homopolisakarida linier tidak bercabang, terdiri dari 10.000 atau lebih unit D-glukosa yang dihubungkan oleh ikatan  $\beta$ -1,4-glikosidik (Lehninger, 1988). Selulosa memiliki bobot molekul 50.000-500.000.

Kajian dari beberapa laporan menjelaskan bahwa selulosa mempunyai struktur teratur (*kristalin*), sehingga sulit untuk dipretreatment menjadi gula sederhana melalui teknik hidrotermal sederhana maupun enzimatik (Toor dkk., 2011). Selulosa juga terhalang dengan ikatan hidrogen pada gugus OH dan lignin sehingga menyulitkan memutuskan selulosa menjadi glukosa. Molekul selulosa membentuk ikatan hidrogen intra-molekul dan agregat bersama dalam bentuk mikrofibril, tempat yang sangat teratur (*kristalin*) dan diselingi tempat yang tidak teratur atau amorf. Selulosa berperan besar dalam memberikan kekuatan tarik sedangkan lignin memberi kekuatan tekan dan mencegah pelipatan mikrofibril. Selulosa dan lignin diikat dengan hemiselulosa. Gugus fungsional dari selulosa adalah gugus hidroksil, gugus hidroksil selulosa menyebabkan permukaan selulosa menjadi hidrofilik. Struktur rantai selulosa distabilkan oleh ikatan hidrogen yang kuat disepanjang rantai (Trisanti, 2009).

Ditinjau dari strukturnya, selulosa cenderung mempunyai kelarutan yang besar dalam air, karena banyak kandungan gugus hidroksil yang dapat membentuk ikatan hidrogen dengan air (antaraksi yang tinggi antara pelarut-terlarut). Akan tetapi kenyataannya tidak demikian, selulosa bukan hanya tidak larut dalam air tetapi juga dalam beberapa pelarut lain. Penyebabnya ialah kekakuan rantai dan tingginya gaya antar-rantai akibat ikatan hidrogen antar gugus hidroksil yang berdekatan. Faktor ini dipandang menjadi penyebab kekristalan yang tinggi dari serat selulosa (Cowd, 1991).

Ekstraksi selulosa dapat dilakukan dengan mereaksikannya dengan larutan natrium hidroksida di bawah tekanan, yang kemudian dilanjutkan dengan pengelantangan dengan gas klor atau kalsium hipoklorit (Cowd, 1991).

### **2.3 Delignifikasi dan Ekstraksi Selulosa**

Ekstraksi  $\alpha$ -selulosa dari TKKS dapat dilakukan dengan metode pelarutan dengan NaOH 17,5% pada suhu 80 °C selama 0,5 jam. Dimana molekul lignin dapat dihilangkan dengan menggunakan alkali kuat tersebut sedangkan hemiselulosa dapat dengan mudah dihilangkan dengan menggunakan NaOH 2% dan Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 2%. Ekstrak



selulosa yang diperoleh dilakukan pemutihan dengan  $H_2O_2$  10% pada suhu 60 °C (Aulia dkk., 2013).

Haafiz dkk. (2013) melakukan ekstraksi selulosa dari TKKS dengan hidrolisis HCl 2,5 N pada temperature 105 °C  $\pm$  2 selama 30 menit dengan agitasi konstan dalam rasio 1 : 20 (bubur : pelarut). Campuran reaksi kemudian disaring dan dicuci, selanjutnya dinetralkan dengan  $NH_4OH$  5% sampai bebas asam. Selulosa-TKKS diperoleh memiliki kristalinitas 80%. Prosedur ini diadopsi dari Chuayjuljit dkk. (2010) dan Battista (1950).

Proses delignifikasi dari lignoselulosa bahan TKKS juga dapat dilakukan dengan menggunakan NaOH 10% (10:100), diikuti dengan  $H_2O_2$  10% 100 mL, selanjutnya dilakukan pemasakan dalam autoclave pada suhu 121 °C, 1,5 bar (Nazir dkk., 2013)

## 2.4 Nanokristal Selulosa

Selulosa merupakan bagian terbesar dari biomassa yang ada di muka bumi, melimpah dan terbarukan sehingga kita tidak akan pernah kehabisan. Dalam perkembangan ilmu dan teknologi, di era serba nano (ukuran 1-100 nm), selulosa juga turut dikembangkan menjadi nano kristal selulosa, yaitu kristal dengan sifat yang luar biasa berbeda dengan selulosa sebelumnya, terutama dari segi kekuatannya sehingga saat ini banyak digunakan untuk material penguat dalam bidang kontruksi dan otomotif. Menurut Dri dkk. (2013) material ini memiliki susunan atom-atom sangat teratur, mampu menghasilkan kekakuan sebesar 206 gigapascal atau sebanding dengan baja. Karakter nano akan memberikan efek yang luar biasa karena sifat material menjadi sangat dipengaruhi oleh mekanika kuantum.

Material ini mempunyai ukuran lebar sekitar 3 nm dan panjang sekitar 500 nm atau sekitar 1/1000 lebar dari sebutir pasir. Dalam jangka panjang, material ini didesain untuk dapat digunakan dalam berbagai bidang aplikasi yang sangat luas mulai dari elektronik, kedokteran sampai dengan otomotif dan *industry aerospace*. CNCs merupakan penemuan luar biasa berikutnya setelah *carbon nanotube* (CNT) beberapa dekade yang lalu yang sempat mengguncang dunia iptek berbasis material murah selulosa.

CNCs umumnya dihasilkan dari proses dua langkah : (1) hidrolisis awal untuk menghilangkan daerah-daerah amorf dari polimer selulosa, dan (2) fragmentasi segmen kristal untuk menghasilkan *nanocrystals*. CNCs adalah kristalit selulosa dengan setidaknya satu dimensi yang sama atau kurang dari 100 nm. Sejauh ini, metode umum yang telah dilakukan untuk memproduksi kristal selulosa adalah hidrolisis dengan asam sulfat 60% yang diikuti oleh fragmentasi (mekanik, sonikasi, dan lain-lain) untuk menghasilkan kristal selulosa (Kvien dkk., 2005 ; Dujardin dkk., 2003 ; Podsiadlo dkk., 2005 ; Beck-Candanedo dkk., 2005). Nanopartikel ini telah mendapat perhatian karena memiliki sifat mekanik yang luar biasa seperti *modulus young* dan kekuatan tarik yang tinggi (Šturcova dkk., 2005).

Bahan hidrolisis seperti asam sulfat akan menstabilkan CNCs dalam larutan dengan mencegah terjadinya aglomerasi (Araki dkk., 1998), namun penggunaan asam sulfat memiliki sejumlah kelemahan seperti degradasi selulosa, korosif, dan tidak ramah lingkungan. Sebagai alternatif untuk asam sulfat atau asam mineral lain, kita telah memeriksa sejumlah asam organik. Salah satu asam organik tersebut adalah asam maleat. Asam maleat dalam hidrolisis selulosa memberikan hasil yang tinggi dari glukosa dengan jumlah degradasi glukosa yang minimum (Mosier dkk., 2001). Dengan demikian, diduga bahwa di bawah kondisi percobaan yang sesuai, asam maleat dapat menghasilkan CNCs yang lebih tinggi. Selanjutnya dua gugus karboksilat pada karbon pertama dan keempat dari empat karbon asam dikarboksilat ini dapat dilihat sebagai "cakar" yang mampu membentuk kelompok besar ketika diesterifikasi dengan gugus hidroksil dari selulosa. Hal ini juga dapat membantu menstabilkan CNCs yang dihasilkan dalam larutan (Mosier dkk., 2001).

CNCs sangat baik digunakan sebagai *filler* dalam pembuatan nanokomposit, disamping tahan terhadap panas tinggi dan tidak mudah larut dalam air, kristal ini memiliki rantai yang panjang dan tersusun teratur sehingga memiliki kekakuan yang sangat tinggi. Beberapa teknologi baru saat ini menggunakan pengisi dari biomassa CNCs. Karena kristal ini dapat dihasilkan dari beragam tanaman yang mengandung sumber selulosa seperti biomassa lignoselulosa kayu (Rånby, 1952).

Yu dkk. (2013) telah melakukan ekstraksi CNCs dengan asam klorida dibawah kondisi proses hidrotermal, pada temperatur reaksi 110°C selama 3 jam, diperoleh yield 93,7%, cristalinitas 88.6% dengan ukuran partikel 19-29 nm dan suhu degradasi

mencapai ( $T_0$ ) 322.5°C. Tingginya yield ditunjukkan dari penggunaan asam ringan dengan waktu proses yang singkat (3 jam) dibawah kondisi hidrotermal, dimana asam menembus dengan cepat ke lapisan dalam dari jaringan selulosa dan menghidrolisis daerah amorf dari rantai selulosa, sedangkan daerah kristalin dari selulosa lebih tahan hidrolisis asam ringan karena kekuatan ikatan hidrogen antara molekul selulosa yang berdekatan dibandingkan dengan daerah amorf yang kurang kompak. Reaksi hidrolitik dibatasi dengan waktu reaksi yang relatif singkat sehingga asam hanya bisa mendegradasi daerah amorf dalam selulosa. Yu menyimpulkan bahwa sifat bahan baku selulosa, waktu reaksi, suhu reaksi dan rasio asam terhadap bahan baku sangat menentukan hasil dan distribusi ukuran CNCs.

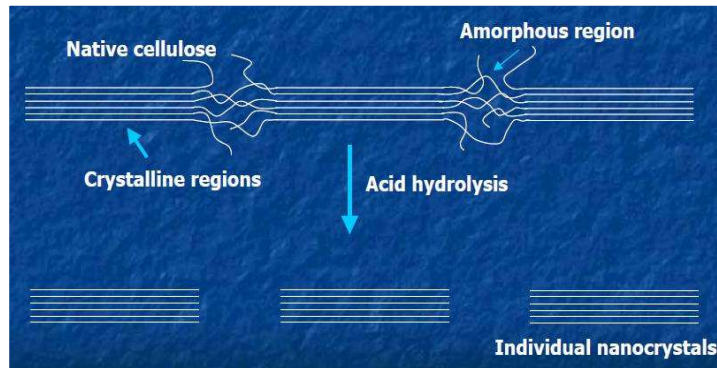
Menurut Filson dkk. (2008) pembuatan CNCs dari bahan lignoselulosa *recycle pulp* dan *avicel* dapat dilakukan dengan proses *Sono-chemical*, untuk penggunaan asam maleat 50 mM, waktu treaksi 9 menit, pada 15°C dan power 90 % diperoleh yield 10 % berat kering dengan CRL 78 % dan 81 % dan ukuran partikel (nm)  $P = 65 \pm 19$ ,  $L = 15$  yang dianalisa secara random. Untuk waktu ultrasonik 6 menit, power 60 % tidak menghasilkan CNCs karena periode sonikasi yang tidak memadai atau power output yang tidak memadai. Kristalinitas dapat ditingkatkan dengan menambahkan waktu ultrasonik, power dan konsentrasi asam yang lebih tinggi.

Moran dkk. (2008) melakukan preparasi nanoselulosa, dimana selulosa yang dihasilkan dari proses ekstraksi dihidrolisis dengan  $H_2SO_4$  60% pada temperatur 45°C selama 30 menit dengan pengadukan kontinue, CNCs yang diperoleh berupa kristal putih dengan indek kristalinitas 72, ukuran partikel 9,1 nm, sedangkan SEM menunjukkan morfologi yang teratur.

## **2.5 Pemutusan Rantai Amorf pada Selulosa**

Beberapa tahap yang umum dalam proses pemutusan rantai amorf dan pembentukan nanokristal selulosa antara lain :

- Bagian-bagian amorf dari selulosa asli dihidrolisis dan setelah waktu yang tepat, bagian kristal dapat diambil dari larutan asam dengan sentrifugasi dan mencuci.
- Partikel selulosa sangat kristal (indeks relatif kristalinitas di atas 75%) dengan penampang persegi panjang. Dimensinya tergantung pada sumber bahan selulosa asli, dan juga waktu hidrolisis serta temperatur (Yu dkk., 2013).



Gambar 2.4. Proses pemutusan rantai amorf pada rantai selulosa (Jae dan Simonsen, 2013)

## BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT

### 3.1. Tujuan Penelitian

Berdasarkan uraian dari perumusan masalah di atas, maka penelitian ini bertujuan :

1. Meminimisasi limbah TKKS di lingkungan hidup.
2. Mengkaji lebih mendalam proses hidrolisis selulosa dengan menggunakan asam klorida dibawah kondisi sonikasi dan hidrotermal untuk mendapatkan produk CNCs yang berkualitas.
3. Mengetahui efektifitas dari jumlah CNCs yang dihasilkan sehingga proses tersebut layak dikembangkan
4. Mengetahui kualitas produksi seperti *crystallinity degree*, *particle size*, *morphology*, dan *thermal properties* dari CNCs yang dihasilkan sehingga kualitasnya dapat dipastikan layak di aplikasikan.

### 3.2. Manfaat Penelitian

Seiring dengan semakin meningkatnya pembangunan dan bertambahnya populasi penduduk menyebabkan isu pencemaran lingkungan hidup yang di sebabkan emisi gas rumah kaca juga semakin meningkat. Hal tersebut di sebabkan oleh penerapan teknologi yang tidak ramah lingkungan dan penggunaan energi *non-renewable* yang berlebihan. Untuk itu perlu alternatif pemanfaatan sumber daya alam yang *renewable* dan penerapan teknologi yang ramah lingkungan sehingga dapat menekan timbulnya emisi gas rumah kaca. Penelitian ini menjawab tantangan tersebut diatas, dimana proses sonikasi dan hidrotermal merupakan sentuhan teknologi yang ramah lingkungan dalam memproduksi nano kristal selulosa yang dapat diterapkan dengan tepat.

Hasil penelitian ini diharapkan dapat bermanfaat untuk membuat suatu material baru di bidang polimer-komposit dengan sifat termal dan struktur permukaan yang lebih baik, seperti digunakan sebagai *filler* dalam pembuatan nanokomposit transparan plastizer, lapisan transparan *device optic*, *sensor optic*, sebagai bahan dalam pembuatan obat-obatan dan sebagai informasi untuk peneliti selanjutnya.

## **BAB 4. METODE PENELITIAN**

### **4.1 Rancangan Penelitian**

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

1. Persiapan serat TKKS
2. Proses ekstraksi untuk mendapatkan selulosa
3. Proses pembuatan CNCs dengan 3 cara :
  - Hidrolisis biasa dengan refluk
  - Hidrolisis dengan hidrotermal
  - Hidrolisis dengan sonikasi-hidrotermal

### **4.2 Bahan Penelitian**

TKKS, aquadest, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat, NaOH 10, 17,5, 20 (%), NaOCl 2%, aquabidest, HCl 3, 4, 5, 6, 7 (M)

### **4.3 Peralatan Penelitian**

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

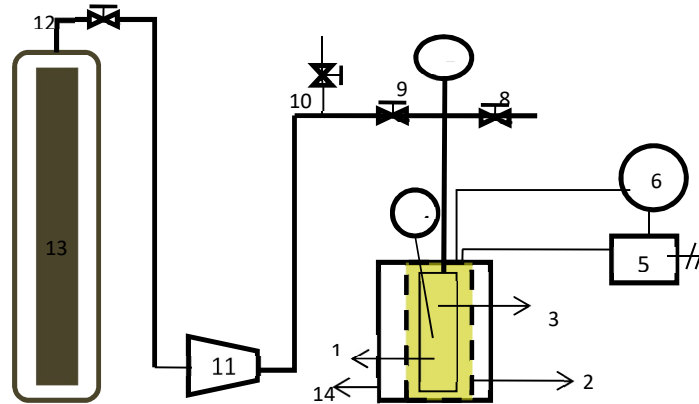
### **4.4 Pembuatan CNCs**

Hidrolisis dengan Sonikasi-Hidrotermal

1. Campuran selulosa : HCl 3M (1 g/60 mL), disonikasi 30 menit dalam water bath pada temperatur 40 °C, menggunakan Vibra-Cell VCF1500 (1500 W, 20 KHz), kemudian campuran dipindahkan ke dalam reaktor hidrotermal.
2. Setelah rangkaian peralatan disusun seperti pada gambar 3.1 di bawah ini tabung reaktor ditutup dengan rapat, kemudian gas N<sub>2</sub> dialirkan ke dalam reaktor.
3. *Band heater* dipanaskan sampai mencapai suhu 110 °C.
4. Reaksi dijalankan pada temperatur 110 °C dengan waktu reaksi mulai dari 0, 1, 2, 3, 4, dan 5 jam.

5. Setelah mencapai waktu  $t$  jam penyamplingan dilakukan, campuran suspensi yang diperoleh didekantasi dalam botol selama 0-4 hari, selanjutnya dinetralkan dengan aquabides dan disentrifus 1200 rpm dan di keringkan
6. Kemudian diulangi untuk konsentrasi HCl 4, 5, 6, dan 7 M dengan temperatur reaksi 120 dan 100 °C.

Rangkaian peralatan hidrotermal :



Gambar 4.1 Rangkaian peralatan hidrotermal

Keterangan :

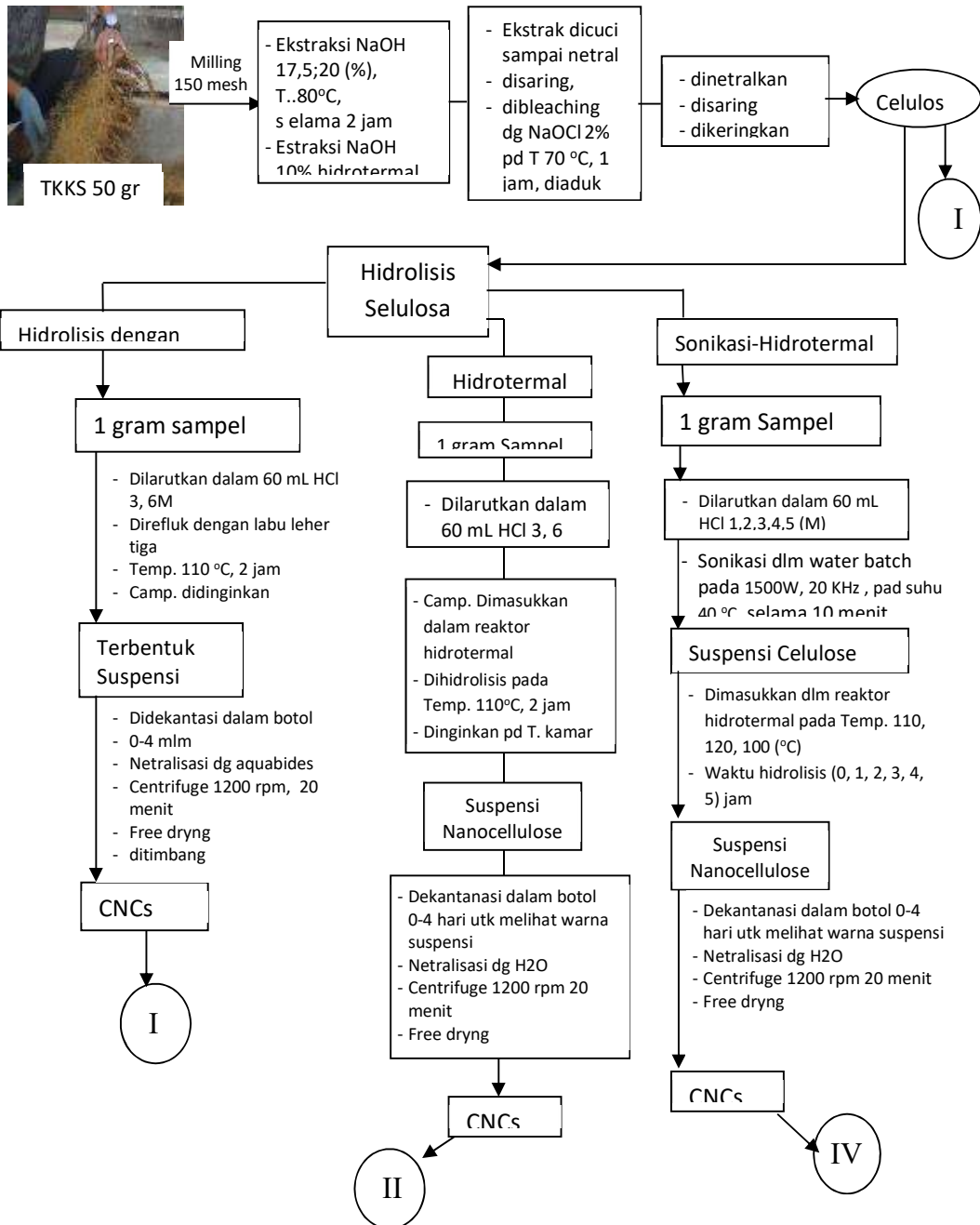
- |                                  |                                   |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Reaktor                       | 8. <i>Valve</i> menuju udara luar |
| 2. Pemanas                       | 9. <i>Valve</i> munuju reaktor    |
| 3. Termokopel                    | 10. <i>Safety valve</i>           |
| 4. Indikator suhu reaktor        | 11. Gas Booster                   |
| 5. Sumber listrik                | 12. Regulator gas                 |
| 6. <i>Temperature Controller</i> | 13. Tabung gas N <sub>2</sub>     |
| 7. <i>Pressure Gauge</i>         | 14. <i>Isolator</i>               |

#### 4.5 Karakterisasi CNCs

1. Perhitungan Yield
2. Analisa Gugus Fungsi dengan FT-IR
3. Analisa Kristalinitas dengan X-RD
4. Analisa Ukuran Partikel dengan PSA
5. Analisa Morfologi dengan SEM
6. Analisa Temperatur degradasi (TGA)

#### 4.6 Road Map Penelitian

Road map penelitian seperti terlihat pada diagram berikut, dimana bagian I dilakukan pada penelitian doktor dan hibah disertasi doktor, bagian II dan III proses hidrolisis yang dilakukan dalam penelitian doktor, bagian IV proses hidrolisis yang dilakukan dalam penelitian hibah disertasi doktor.





## BAB 5. HASIL DAN LUARAN YANG DICAPAI

### 5.1 Hasil dan Pembahasan

#### 5.1.1 Analisa Kandungan Lignoselulosa TKKS

Komponen utama dari biomassa lignoselulosa adalah lignin, selulosa, dan hemiselulosa. Metode untuk pengukuran kandungan lignoselulosa yang telah umum digunakan adalah metode yang dikemukakan oleh Chesson (1978) dalam Datta (1981). Metode ini adalah analisis gravimetri setiap komponen setelah dihidrolisis atau dilarutkan. Tahapan utama metode ini menghilangkan ekstraktif, kemudian hidrolisis hemiselulosa dengan asam kuat tanpa pemansan, dilanjutkan dengan hidrolisis menggunakan asam encer pada suhu tinggi. Bagian terakhir yang tidak larut adalah lignin, kandungan lignin dikoreksi dengan kandungan abu. Komposisi masing-masing komponen kimia yang terkandung dalam TKKS ditunjukkan dalam Tabel 5.1.

Tabel. 5.1 Komponen Kimiawi TKKS Analisa Cheson-Datta

Komponen	Kadar (%)
Zat terlarut dalam air	21,9
Hemiselulosa	10,9
Selulosa	51,7
Lignin	13,7
Abu	1,8

Jika dibandingkan dengan penelitian sebelumnya, persentase air dan abu masing-masing 9,9% dan 3,8% (Nazir dkk., 2013), persentase abu yang diperoleh dalam penelitian ini lebih sedikit yaitu 1,8%. Selulosa yang terdapat dalam bahan baku TKKS mencapai 51,7%, hal ini tidak sebanding dengan laporan sebelumnya yang mencapai sampai 62,3% (Wanrosli dkk., 2011). Banyak penelitian yang telah melaporkan kandungan TKKS yang dicapai berbeda-beda, perbedaan ini dapat diakibatkan oleh jenis bahan baku TKKS dan tempat pengambilan yang berbeda maupun proses perlakuan dalam penentuan komposisi yang berbeda.

#### 5.1.2 Yield dan Kristalinitas Selulosa

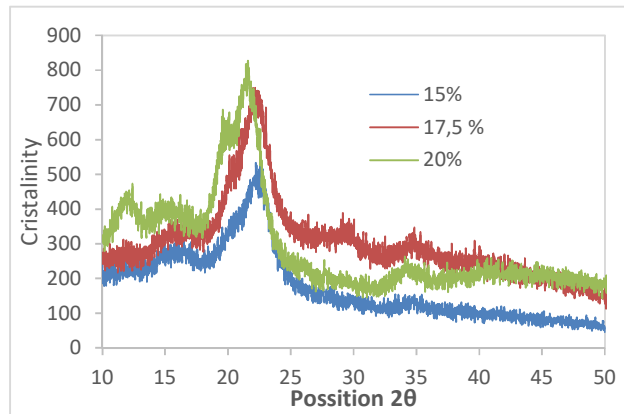
Table 5.2 menunjukkan yield selulosa yang diperoleh melalui ekstraksi menggunakan NaOH dengan konsentrasi yang berbeda. Yield selulosa yang diperoleh melalui proses ekstraksi dengan NaOH 15%, 17,5% dan 20% masing-masing 50,89%, 50,04% dan 31,28%. Jika ditinjau dari komposisi selulosa yang terkandung dalam TKKS yaitu 51,7%, yield yang dicapai melalui proses ekstraksi dengan NaOH 17,5 %

dan NaOH 15% sudah sangat maksimal. Yield selulosa berbasis TKKS yang diperoleh dari beberapa penelitian sebelumnya adalah 44,4% (Sun dkk., 1999), 60,6% (Wanrosli dkk., 2011) dan 64% (Nazir dkk., 2013). Perbedaan ini disebabkan oleh komposisi selulosa yang terkandung dalam TKKS berbeda-beda.

Tabel. 5.2 Perbandingan Yield dan Kristalinitas Selulosa

Ekstraksi	Yield (%)	Kristalinitas (%)	$D_{hkl}$ (nm)
NaOH 15 %	50,890	52,93	17,46
NaOH 17,5 %	50,040	61,37	29,35
NaOH 20 %	31,284	46,38	2,34

Gambar 5.1 memperlihatkan pola X-RD dari selulosa yang diekstraksi dari TKKS dengan NaOH 15%, NaOH 17,5% dan NaOH 20%. Kristalinitas selulosa yang dihasilkan melalui ekstraksi dengan NaOH 17,5% mencapai 61,37%, nilai ini tinggi jika dibandingkan dengan kristalinitas yang dihasilkan nanofibers yang dihidrolisis dari TKKS dengan menggunakan  $H_2SO_4$  adalah 59% (Fahma dkk., 2010). Tingginya kristalinitas yang diperoleh disebabkan penghapusan hemiselulose dan lignin yang ada di daerah amorf yang mengarah kepenataan molekul selulosa (Li dkk., 2009).

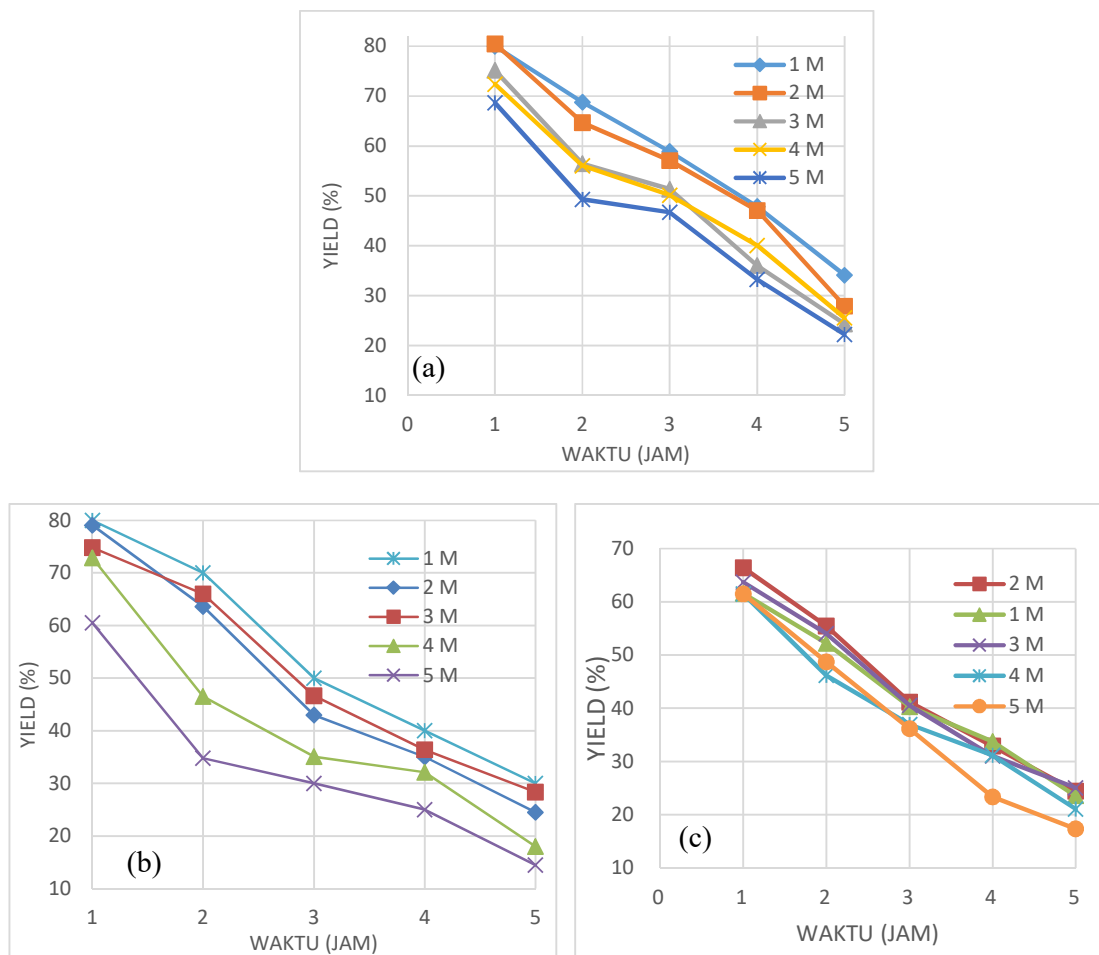


Gambar 5.1 X-rd Selulosa ekstraksi dengan NaOH 15% ;17,5% ; 20%

### 5.1.3 Yield CNCs

Gambar 5.2 menunjukkan yield CNCs yang diperoleh melalui hidrolisis sonikasi-hidrotermal menggunakan HCl (1; 2; 3; 4; 5) M, dengan waktu reaksi 1-5 jam dan temperature reaksi hidrotermal masing-masing 100 °C, 110 °C dan 120 °C. Konsentrasi asam dan waktu reaksi dan temperature sangat berpengaruh terhadap yield CNCs yang dihasilkan.

Gambar 5.2(a) memperlihatkan yield yang diperoleh melalui proses hidrolisis pada temperatur 100 °C, yield yang tinggi dapat dicapai melalui reaksi hidrolisis menggunakan HCl 1M dan 2 M dengan waktu reaksi 1 jam, yield masing-masing 80,0 dan 80,47%. Gambar 4.2(b) proses hidrolisis dengan temperature 110 °C, memperlihatkan yield yang tinggi 80,0% yang dicapai melalui reaksi hidrolisis menggunakan HCl M pada waktu reaksi 1 jam. Gambar 4.2(c) memperlihatkan yield yang diperoleh melalui proses hidrolisis dengan temperatur 120 °C, yield yang tinggi dicapai melalui reaksi hidrolisis menggunakan HCl 2M pada waktu reaksi 1 jam yaitu 66,42%.



Gambar 5.2 Yield CNCs, (a) pada suhu 100 °C, (b) pada suhu 110 °C, (c) pada suhu 120 °C, pada setiap molar HCl.

Semua grafik memperlihatkan pada waktu hidrolisis 1 jam semua yield tinggi, ketika waktu hidrolisis dinaikkan menjadi 2, 3, 4, dan 5 jam semua yield CNCs yang

diperoleh turun, hal ini dikarenakan wilayah kristal selulosa ikut terdegradasi menjadi monomer-monomer selulosa sehingga yield CNCs menurun. Jika dilihat dari perbandingan temperature, semakin tinggi temperature proses maka memperlihatkan yield semakin rendah. Turunnya yield dapat disebabkan oleh konsentrasi asam yang tinggi dan waktu reaksi yang panjang sehingga terjadi degradasi berlebihan dari selulosa, dimana asam menembus dengan cepat ke dalam lapisan jaringan selulosa dan menghidrolisis daerah amorf yang selanjutnya ikut menghidrolisis daerah kristalin dari selulosa.

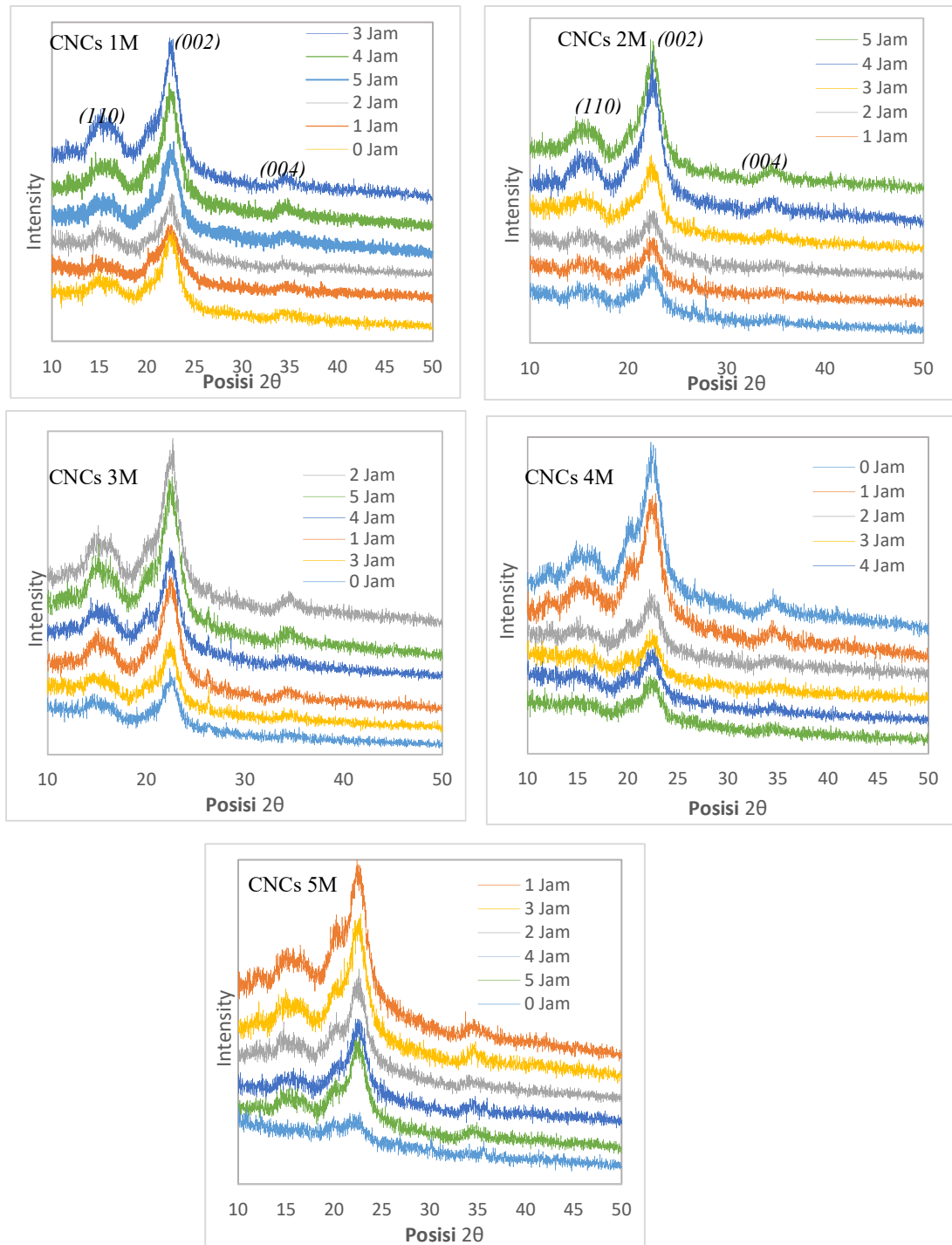
Menurut Yu dkk. (2013) reaksi hidrolitik dibatasi dengan waktu reaksi yang relatif pendek sehingga asam bisa menurunkan hanya daerah amorf dalam selulosa dan meninggalkan yang kristal. Dengan demikian, waktu reaksi diyakini menjadi salah satu parameter yang paling penting dipertimbangkan untuk meningkatkan yield CNCs.

#### **5.1.4 Kristalinitas CNCs pada Suhu 100 °C**

Gambar 5.3 memperlihatkan pola X-RD CNCs yang diperoleh melalui hidrolisis HCl (1; 2; 3; 4; 5) M pada temperature 100 °C dengan waktu reaksi 0 sampai 5 jam. Semua pola difraksi untuk bidang kristal selulosa menunjukkan puncak  $2\theta$  disekitar  $=16^\circ$ ,  $22^\circ$  dan puncak lemah muncul di daerah  $35^\circ$ , pola difraksi minimum bidang amorf terletak di  $2\theta = 18^\circ$  dan  $19^\circ$ . Bidang tersebut merupakan ciri khas dari struktur selulosa (Rosli dkk., 2013 dan Yu dkk., 2013).

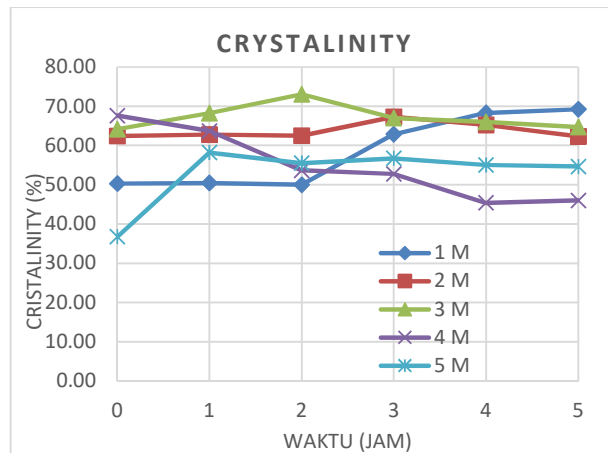
Konsentrasi asam dan waktu reaksi sangat berpengaruh terhadap kristalinitas CNCs yang dihasilkan. Gambar 5.4 memperlihatkan pengaruh konsentrasi HCl dan waktu reaksi terhadap kristalinitas yang dihasilkan. Hidrolisis dengan menggunakan HCl 1M menunjukkan kristalinitas mulai meningkat pada waktu reaksi 3-4 jam yaitu 62,84-68,32% dan pada waktu reaksi 5 jam terlihat masih meningkat sampai 69,23%, hal ini mengindikasikan HCl 1M pada temperatur 100 °C belum mampu memaksimalkan kristalinitas yang dicapai, padahal waktu reaksi sudah mencapai 5 jam. Hidrolisis menggunakan HCl 2M mampu memaksimalkan kristalinitas yang dicapai pada waktu reaksi 3 jam dengan kristalinitas mencapai 67,3%, pada waktu reaksi 4-5 jam kristalinitasnya cenderung mulai menurun. Hidrolisis menggunakan HCl 3M mampu memaksimalkan kristalinitas yang di capai pada waktu reaksi 2 jam dengan kristalinitas yang tinggi yaitu 73,073%, sedangkan waktu reaksi 3-5 jam kristalinitasnya cenderung menurun. Hidrolisis menggunakan HCl 4M menunjukkan

kristalinitas tertinggi pada waktu 0 jam yaitu 67,64%, selanjutnya kristalinitas cenderung menurun seiring dengan lamanya waktu reaksi.



Gambar 5.3 Pola X-RD CNCs-1M, CNCs-2M, CNCs-3M, CNCs-4M dan CNCs-5M pada temperatur 100 °C

Hidrolisis menggunakan HCl 5M tidak menunjukkan korelasi dengan teori yang ada, dimana semakin tinggi konsentrasi asam yang digunakan dan semakin lama waktu reaksi kristalinitasnya semakin menurun, hal ini dikarenakan asam yang tinggi dan waktu yang lama menyebabkan kristal selulosa terdegradasi. Suatu perlakuan asam yang pekat dengan waktu yang panjang pada selulosa dapat melemahkan daerah kristalin, bahkan mengakibatkan karbonisasi CNCs (Yu dkk. 2013).



Gambar 5.4 Kristalinitas CNCs pada temperature 100 °C

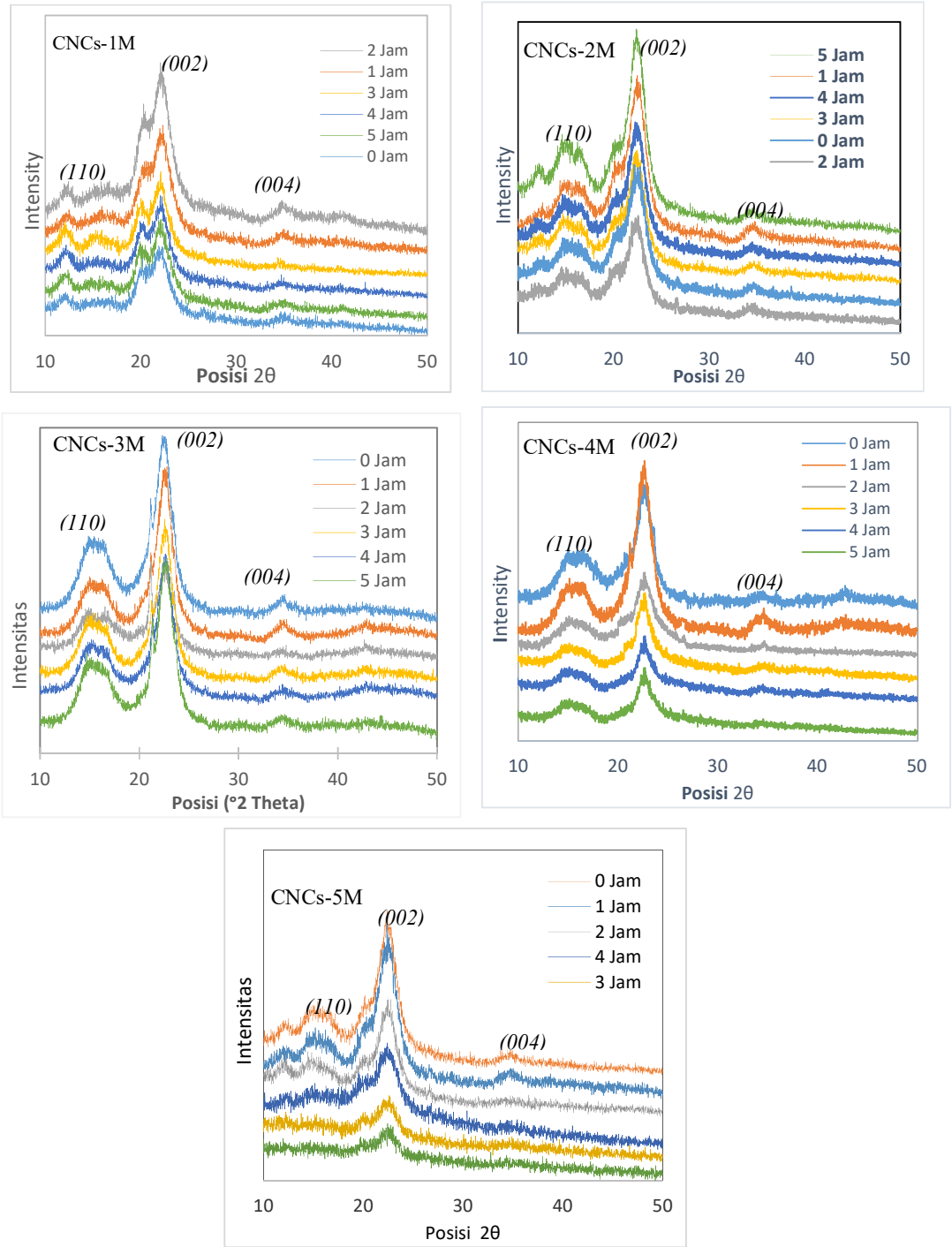
### 5.1.5 Kristalinitas CNCs pada Suhu 110 °C

Gambar 5.5 memperlihatkan pola X-RD dari CNCs yang diperoleh melalui hidrolisis HCl (1; 2; 3; 4; 5) M pada temperature 110 °C dengan waktu reaksi 0 sampai 5 jam. Semua pola difraksi untuk bidang kristal selulosa menunjukkan puncak  $2\theta$  disekitar  $=16^\circ$ ,  $22^\circ$  dan  $35^\circ$ , pola difraksi minimum untuk bidang amorf menunjukkan  $2\theta$  disekitar  $=18^\circ$  dan  $19^\circ$ .

Semua CNCs menunjukkan puncak difraksi kristal maksimum terletak di sudut  $2\theta = 22^\circ$ - $23^\circ$  dengan bidang kisi  $002$ , hal ini menunjukkan kristal yang diperoleh adalah selulosa I. Pada sudut  $2\theta = 35^\circ$  dengan bidang kisi  $004$  semua pola difraksi masih menunjukkan puncak kristal selulosa yang rendah, hal ini menandakan bahwa asam klorida mampu mempertahankan wilayah kristal yang berada pada sudut puncak yang lemah.

Gambar 5.6 memperlihatkan pengaruh konsentrasi HCl dan waktu reaksi terhadap kristalinitas yang dihasilkan. Pada waktu reaksi 1 jam hampir semua konsentrasi HCl yang digunakan memperlihatkan kristalinitas tinggi, kecuali pada HCl

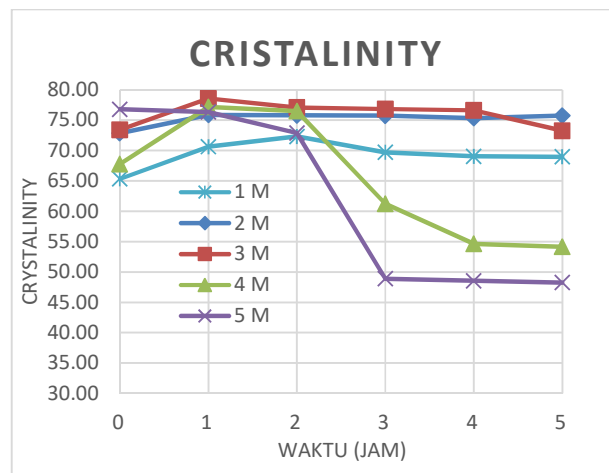
5M kristalinitas tetap. Selanjutnya untuk hidrolisis dengan HCl 1M, 2M dan 3M pada waktu reaksi 2 sampai 5 jam kristalinitasnya cenderung stabil, hanya sedikit turun kristalinitas, sedangkan hidrolisis melalui HCl 4M dan 5M pada waktu reaksi 2 sampai 5 jam menunjukkan kristalinitas menurun tajam.



Gambar 5.5 Pola X-RD CNCs (1M, 2M, 3M, 4M, 5M) pada temperatur 110 °C

Suatu perlakuan asam dengan waktu yang panjang pada selulosa dapat melemahkan daerah kristalin, bahkan mengakibatkan karbonisasi CNCs (Yu dkk., 2013).

Kristalinitas yang dihasilkan melalui reaksi hidrolisis menggunakan HCl 1M; 2M; 3M; 4M dan 5M pada waktu reaksi 1 jam masing-masing (70,63; 75,87; 78,59; 77,19; 76,36) %. Tingginya kristalinitas dikarenakan hidrolisis asam klorida mampu memutuskan wilayah amorf selulosa yang mendorong pembelahan hidrolitik dari ikatan glikosidik, akhirnya melepaskan kristal individu (Li dkk., 2009; Spagnola dkk., 2012). Peningkatan kristalinitas ini berkaitan dengan meningkatnya kekakuan struktur selulosa, yang dapat menyebabkan kekuatan tarik yang tinggi. Peningkatan ini diperkirakan akan meningkatkan sifat mekanik komposit (Alemdar dan Sain, 2008 ; Rosa dkk, 2012).



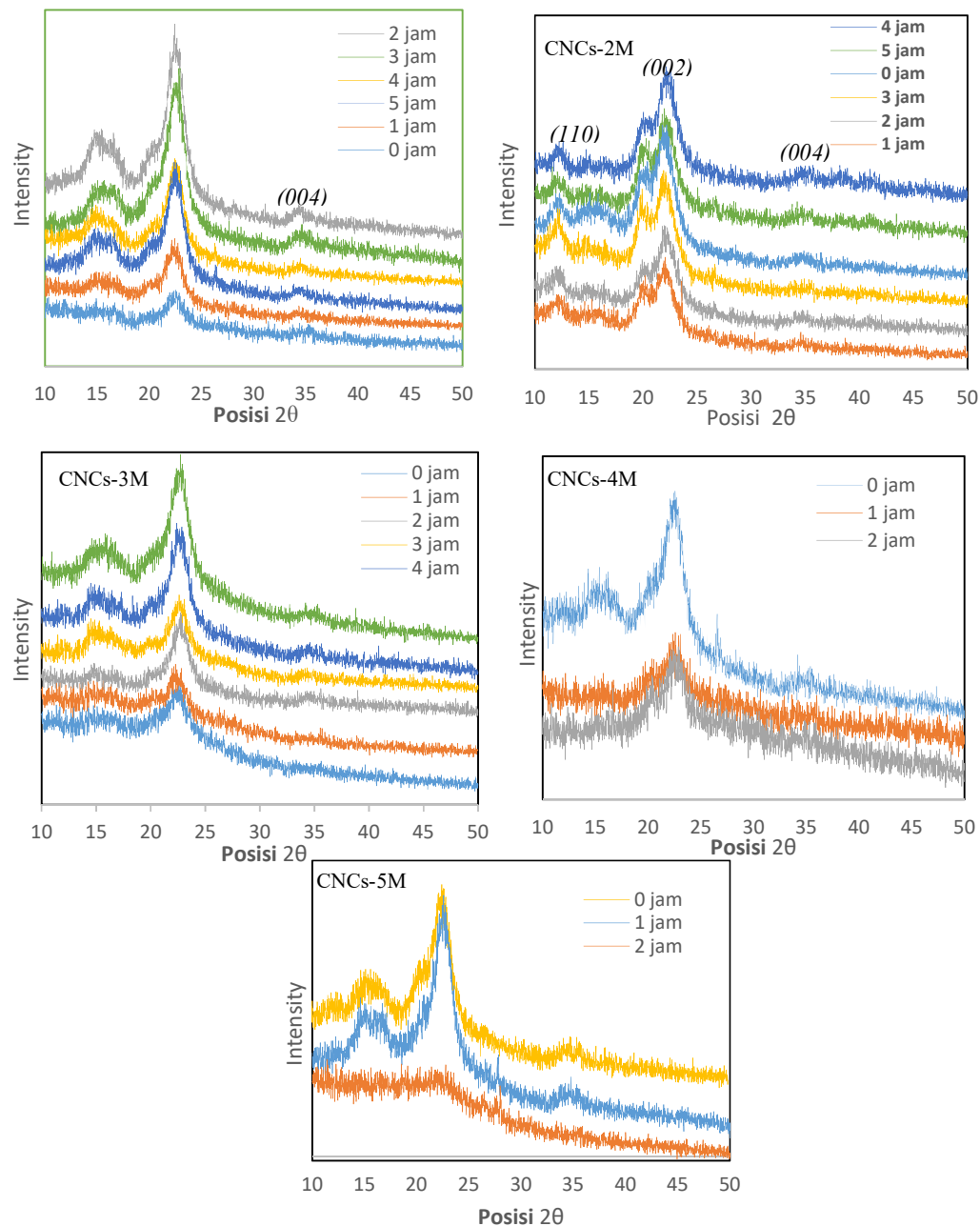
Gambar 5.6 Kristalinitas CNCs pada temperature 110 °C

### 5.1.6 Kristalinitas CNCs pada Suhu 120 °C

Gambar 5.7 menunjukkan pola difraksi CNCs yang dihasilkan melalui proses hidrolisis menggunakan HCl (1, 2, 3, 4, 5) M pada suhu 120 °C dengan waktu reaksi 0 sampai 5 jam. Semua pola difraksi untuk bidang kristal selulosa memperlihatkan puncak  $2\theta$  disekitar =  $16^\circ$ ,  $22^\circ$ , dan puncak lemah muncul di daerah  $35^\circ$ , hal ini menunjukkan adanya kesamaan dengan pola difraksi CNCs yang dihidrolisis pada temperatur 110 °C. Hal ini mengindikasikan hidrolisis dengan HCl dapat mempertahankan posisi daerah kristal selulosa.



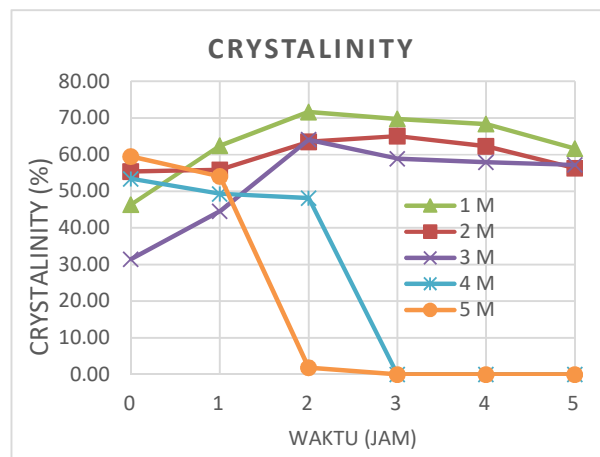
Semua CNCs menunjukkan puncak difraksi kristal maksimum terletak di sudut  $2\theta = 22^\circ\text{-}23^\circ$  dengan bidang kisi  $002$ , hal ini menunjukkan kristal yang diperoleh adalah selulosa I. Pada sudut  $2\theta = 35^\circ$  dengan bidang kisi  $004$  semua pola difraksi masih menunjukkan puncak kristal selulosa yang rendah, hal ini menandakan bahwa asam klorida mampu mempertahankan wilayah kristal yang berada pada sudut puncak yang lemah.



Gambar 5.7 Pola X-RD CNCs (1M, 2M, 3M, 4M, 5M) pada temperatur  $120^\circ\text{C}$

Gambar 5.8 memperlihatkan pengaruh waktu reaksi dan konsentrasi HCl terhadap kristalinitas yang dihasilkan. Kristalinitas tinggi dicapai melalui hidrolisis menggunakan HCl 1M, 2M, 3M pada waktu reaksi 2-3 jam, selanjutnya pada waktu 4-5 jam kristalinitas semakin menurun, hal ini membuktikan bahwa pada temperature 120 °C dan waktu reaksi 4 jam dapat menyebabkan terjadinya degradasi terhadap selulosa sehingga kristalinitasnya semakin menurun. Hidrolisis menggunakan HCl 4M dan 5M pada waktu reaksi 3 sampai 5 jam terlihat tidak ada kristalinitas yang muncul, hal ini disebabkan kristal selulosa terdegradasi menjadi glukosa dan menyisakan rantai yang amorf.

Proses hidrolisis pada temperature 110 °C menunjukkan kristalinitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan hidrolisis pada temperature 100 dan 120 °C, begitu juga dengan penggunaan konsentrasi asam, secara keseluruhan pada penggunaan HCl 2M dan 3M memberikan kristalinitas yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan HCl (1, 4, 5) M. Sehingga waktu reaksi, temperature dan konsentrasi asam menjadi faktor paling berpengaruh terhadap kristalinitas CNCs.



Gambar 5.8 Kristalinitas CNCs pada temperature 120 °C

### 5.1.7 Ukuran Kristal CNCs

Ukuran kristal ( $D_{hkl}$ ) pada masing-masing temperature dan konsentrasi HCl ditunjukkan pada tabel 5.3 berikut ini, ukuran kristal yang diperoleh sangat variatif namun masih dalam skala nanometer dan rata-rata di bawah 50 nm, hal ini mengisyaratkan bahwa hidrolisis asam menggunakan HCl di bawah kondisi sonikasi-hidrotermal mampu memperkecil ukuran kristal selulosa.

Tabel 5.3 Ukuran kristal ( $D_{hkl}$ ) CNCs pada proses 100 °C, 110 °C dan 120 °C

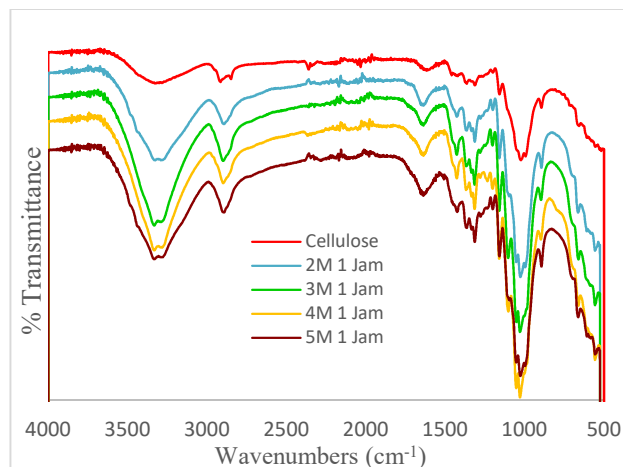
Temperatur	Waktu reaksi (jam)	Dhkl 002 (nm)				
		HCl 1M	HCl 2M	HCl 3M	HCl 4M	HCl 5M
100 °C	0	2.93	1.68	3.88	17.45	2.35
	1	2.93	1.92	4.69	2.93	5.87
	2	6.42	1.96	3.91	3.91	1.96
	3	9.39	5.87	1.96	1.95	17.46
	4	5.87	2.34	3.35	1.95	3.35
	5	9.39	11.75	3.35	3.91	1.96
110 °C	0	15.64	4.69	11.74	2.61	4.69
	1	15.64	4.69	7.83	3.35	2.93
	2	3.35	7.83	1.81	5.87	17.45
	3	4.69	5.87	3.91	3.35	17.45
	4	4.69	5.87	1.81	3.35	17.45
	5	3.91	3.91	4.70	3.35	17.45
120 °C	0	3.21	3.49	3.91	17.45	7.83
	1	2.35	2.93	2.35	17.45	17.46
	2	5.87	2.76	3.88	17.45	12.97
	3	2.35	3.38	17.46	-	-
	4	4.69	1.68	17.46	-	-
	5	5.88	5.86	3.79	-	-

### 5.1.8 Struktur Kimia

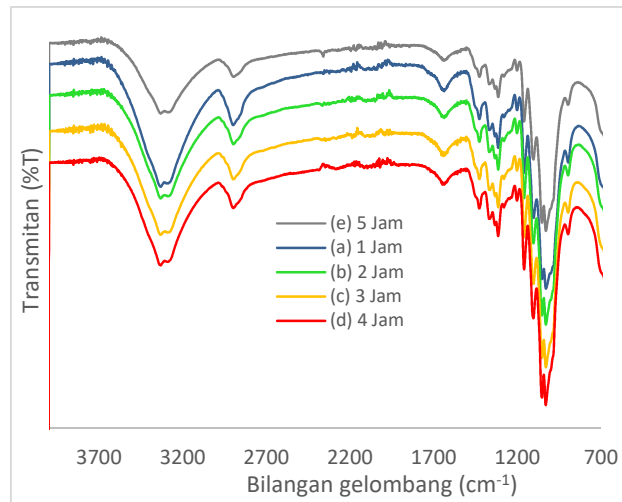
Gambar 5.9 menunjukkan ciri khas spektrum FT-IR dari selulosa dan CNCs yang dihidrolisis melalui HCl (2; 3; 4; 5) M pada temperature 110 °C dengan waktu reaksi 1 jam. Penempatan daerah vibrasi dirangkum dalam Tabel 5.4. Dari spektrum terlihat puncak serapan yang luas terletak pada 3330  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan peregangan kelompok -OH. Puncak serapan pada daerah 2891-2898  $\text{cm}^{-1}$  terkait dengan kelompok -CH<sub>2</sub>, menurut Jahan dkk., (2011) puncak tersebut merupakan puncak khas dari CNCs. Pada daerah serapan 2844  $\text{cm}^{-1}$  seperti yang terlihat pada spectrum TKKS dan selulosa yang merupakan *overlapping* dari pita -CH<sub>2</sub>, puncak ini tidak muncul lagi pada CNCs karena telah terjadi pemutusan rantai amorf selulosa.

Puncak di daerah 1637  $\text{cm}^{-1}$  yang muncul kecil pada semua sampel CNCs merupakan indikasi penyerapan air atau peregangan O-H, puncak ini berkaitan dengan bentuk lentur molekul air karena interaksi yang kuat antara selulosa dan air (Johar dkk. 2012). Semua spectrum CNCs tidak terlihat puncak serapan pada 1454  $\text{cm}^{-1}$  yang

merupakan daerah lentur vibrasi dari O-C-H yang berasal dari komponen lignin (Yudhik, 2013), tidak munculnya puncak serapan tersebut menunjukkan CNCs telah terjadi penghilangan lignin secara sempurna. Puncak serapan yang muncul pada daerah 1314-1364  $\text{cm}^{-1}$  pada semua sampel merupakan pita vibrasi dari C-H dan C-O yang berkaitan dengan cincin aromatik polisakarida, pita serapan ini sesuai dengan yang dianalisis oleh Nacos dkk. (2006). Puncak serapan pada 1158-1160  $\text{cm}^{-1}$  yang terdapat pada semua spektrum CNCs disebabkan oleh deformasi dari getaran C-H dan piranosa C-O-C yang lebih menonjol (kargarzadeh dkk., 2012). Semua CNCs memperlihatkan adanya intensitas yang tajam pada pita 1026  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan peregangan cincin piranosa C-O-C, hal ini mengisyaratkan telah terjadi peningkatan nilai kristal selulosa (Correa dkk., 2010), hal ini sesuai dengan hasil yang diperoleh dari X-RD dimana CNCs menunjukkan indeks kristal yang tinggi dibandingkan dengan selulosa. Secara keseluruhan semua sampel CNCs pada Gambar 5.9 menunjukkan karakteristik yang sama, dimana semua spektrum memiliki puncak serapan yang sama dan telah banyak puncak yang hilang yang mengindikasikan telah hilangnya pita serapan daerah lignin dan rantai amorf selulosa.



Gambar 5.9 Spektrum FT-IR dari (a) Selulosa, (b) CNCs-2M, (c) CNCs-3M, (d) CNCs-4M, dan (e) CNCs-5M dengan waktu reaksi 1 jam



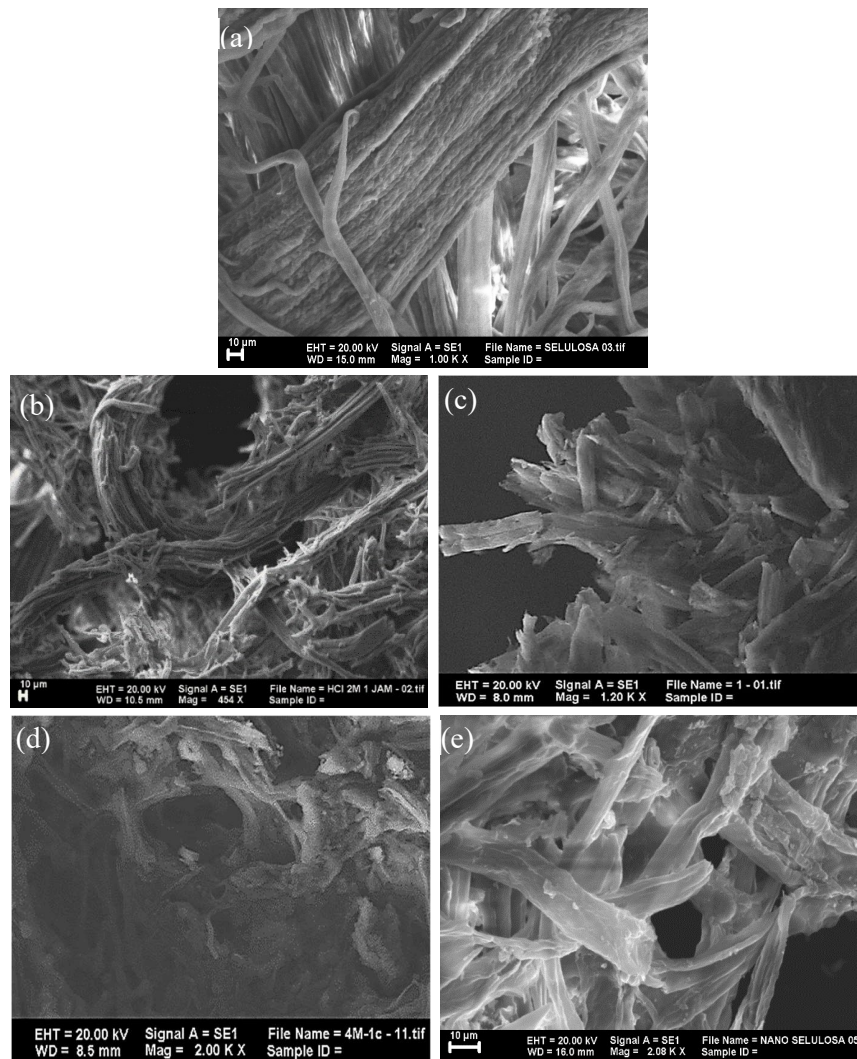
Gambar 5.10 Spektrum FT-IR dari CNCs-3M dengan waktu reaksi hidrolisis (a) 1 jam (b) 2 jam, (c) 3 jam, (d) 4 jam dan (e) 5 jam

Tabel 5.4 Bilangan Gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ) Spektrum FTIR dari CNCs

Bilangan Gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nama puncak serapan	Sumber
895,90	Perubahan bentuk C(1)-H, getaran valensi cincin glukosa	Nor,2013
1024,19	Perubahan bentuk alkohol primer; ditambah peregangan rantai C=O	Isroi,2012
1158-1160	Deformasi dari getaran C-H dan piranosa C-O-C	Kargarzadeh, 2012
1314-1364	C-H dan C-O yang berkaitan dengan cincin aromatik polisakarida, $\text{CH}_2$ rocking vibration	Nacos, 2006 Facler, 2010
1454-1457	Getaran O-C-H yang berasal dari komponen lignin, Getaran rantai aromatik dikombinasi dengan perubahan bentuk C-H	Yu dkk., 2013 Schwanninger, 2004
1420-1427	Getaran aromatik dikombinasi dengan perubahan bentuk C-H dari lignin	Schwanninger, 2004
1504,66	Getaran rantai aromatik C-H yang ada pada lignin	Isroi,2012
1600-1650	O-H stretching	Johar, 2012
2893-2898	Getaran Valensi $\text{CH}_2$ tidak simetris	Isroi, 2012, Jahan, 2011
3330-3335	OH bending intrmolecular di dalam selulosa	Jahan, 2011

### 5.1.9 Morfologi CNCs

Gambar 5.11 memperlihatkan morfologi dan dimensi selulosa dan CNCs yang dihidrolisis dengan HCl 2M, 3M, 4M dan 5M melalui proses sonikasi-hidrotermal pada temperature 110 °C. Waktu reaksi dan konsentrasi asam klorida yang digunakan sangat menentukan hasil dan distribusi ukuran CNCs. Struktur permukaan CNCs-3M dan CNCs-4M memiliki dimensi yang lebih kecil yaitu 2  $\mu\text{m}$  dengan lebar masing-masing 1,0-9,0 mm dan 1,0-9,5 mm sedangkan CNCs-2M dan 5M memiliki dimensi 10  $\mu\text{m}$  dengan lebar partikel 10,5 mm.



Gambar 5.11 Mikrograf SEM (a) Selulosa, (b) CNCs-2M, (c) CNCs-3M, (d) CNCs-4M, dan (e) CNCs-5M dengan waktu reaksi 1 jam

Perubahan morfologi CNCs sangat dipengaruhi oleh tingkat kehalusan kristal, sehingga kehalusan kristal perlu diperhatikan untuk memberikan struktur permukaan yang lebih baik. CNCs-5M memiliki susunan permukaan yang lebih rapi dan teratur jika dibandingkan dengan CNCs-4M dan 3M yang nampak lebih acak, hal ini mengindikasikan bahwa wilayah kristal selulosa dapat menahan serangan HCl 5M dan menghapus komponen amorf dari selulosa, sehingga menghasilkan morfologi yang lebih baik. Secara keseluruhan proses sonikasi-hidrotermal yang ditunjukkan dari morfologi CNCs dibawah ini mampu merubah rantai *native* selulosa menjadi rantai kristal selulosa dengan dimensi yang lebih pendek jika dibandingkan dengan morfologi selulosa.

#### 5.1.10 Stabilitas Termal

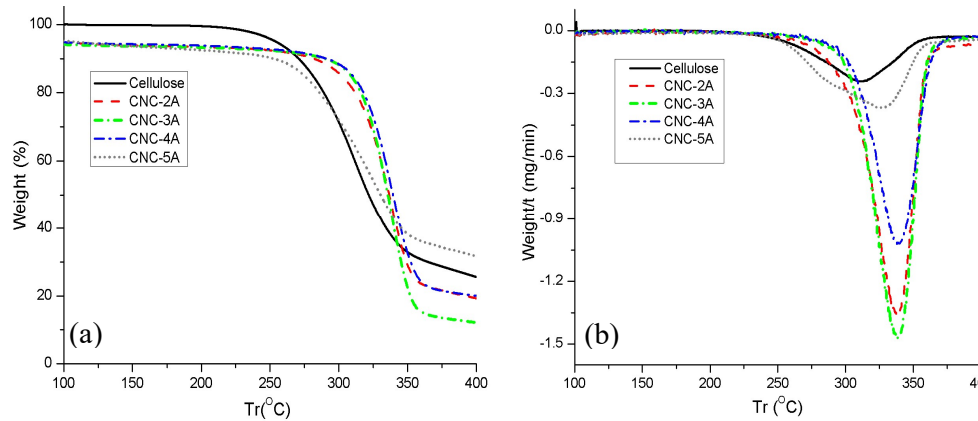
Gambar 5.12 menampilkan kurva termogravimetri analisis (TGA) dan derivative termogram (DTG) dari CNCs yang dihidrolisis menggunakan HCl 2M, HCl 3M dan HCl 4M dengan waktu reaksi 1 jam dibawah kondisi sonikasi-hidrotermal pada temperature 110 °C. Temperature degradasi onset ( $T_0$ ) dan temperatur dekomposisi maksimum ( $T_{max}$ ) tercantum dalam Tabel 5.5. Termal degradasi dari selulosa melibatkan depolimerisasi, dehidrasi dan dekomposisi unit glycosyl yang diikuti dengan pembentukan residu hangus (Yu et al., 2013). Fenomena temperature degradasi ( $T_0$ ) CNCs-2M dimulai pada temperatur yang lebih rendah (305,20 °C) dan terdekomposisi pada temperature ( $T_{max}$ ) 340.15 °C, tingkat stabilitas termal CNCs-3M hampir sama dengan CNCs-2M yang dapat dipertahankan sampai pada temperature ( $T_0$ ) 305,66 °C) kemudian terdekomposisi pada temperature maksimum ( $T_{max}$ ) 339.82 °C. CNCs-4M mulai terdegradasi pada temperature 307.09 °C dan terdekomposisi pada temperature 340.56 °C.

Secara keseluruhan hidrolisis selulosa dengan asam klorida dibawah kondisi sonikasi-hidrotermal mampu mempertahankan stabilitas termal sehingga temperatur degradasi dan temperature dekomposisi yang diperoleh tinggi. Tingginya temperature degradasi dapat mengurangi kerusakan di daerah kristal selulosa dan mengurangi agregasi selama proses netralisasi (Yu et al., 2013). Selain itu, hidrolisis dengan asam klorida dapat mengakibatkan pembentukan kristal dengan distribusi ukuran yang relatif kecil, yang menghasilkan puncak tunggal dari kurva DTG (Correa et al., 2010).

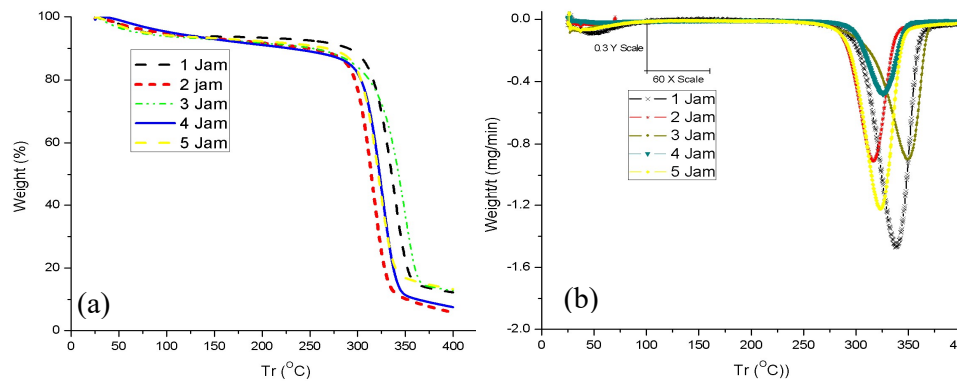
Tingginya temperature degradasi mengisyaratkan CNCs sangat baik digunakan sebagai filler untuk memperkuat daya tahan nanokomposit. Gambar 5.13 menunjukkan Termogram TGA dan DTG dari CNCs-3M dengan waktu reaksi 1 sampai 5 jam.

Tabel 5.5 Stabilitas termal CNCs

Sampel CNCs	Temp. degradasi (TGA) $T_0$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temp. dekomposisi (DTG) $T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
Selulosa	233,43	314,17
2M-1 jam	305.20	340.15
3M-1 jam	305.66	339.82
4M-1 jam	307.09	340.56
5M-1 jam	269,53	337,87



Gambar 5.12 Termogram dari (a) TGA dan (b) DTG dari CNCs-2M, CNCs-3M CNCs-4M dan CNCs-5M dengan waktu reaksi 1 jam.



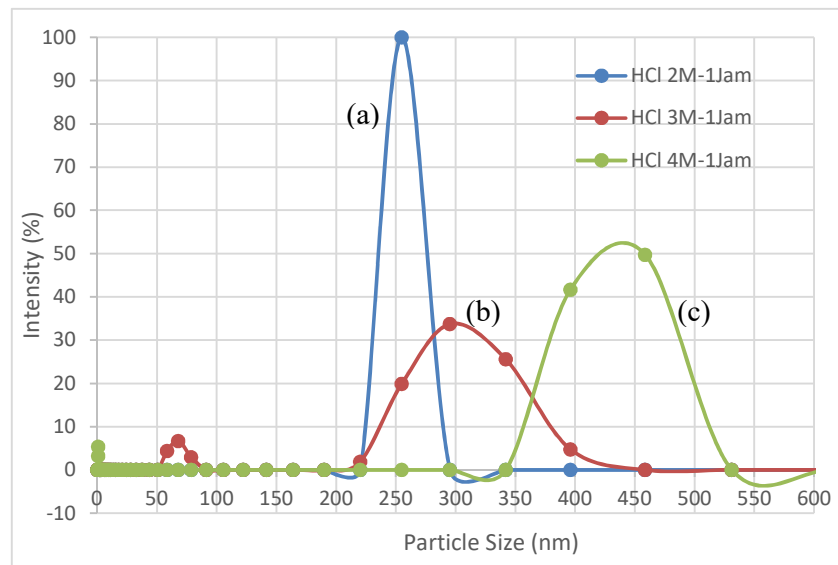
Gambar 5.13 Termogram dari (a) TGA dan (b) DTG dari CNCs-3M dengan waktu reaksi 1 sampai 5 jam

### 5.1.11 Ukuran Partikel

Gambar 5.14 memperlihatkan ukuran partikel dari CNCs yang dihidrolisis menggunakan HCl 2M, 3M dan 4M dengan waktu 1 jam pada temperature 110  $^{\circ}\text{C}$ .



Pengaruh dari perbedaan konsentrasi HCl yang digunakan menunjukkan adanya perbedaan terhadap ukuran partikel yang dihasilkan, dimana CNCs-4M terdapat partikel yang sangat kecil dengan ukuran 0,96 dan 1,11 nm dengan persentase 5,4 dan 3,2 %, CNCs-3M memiliki partikel dengan ukuran 68,06 nm dengan persentase 14,1 %, sementara CNCs-2M semua partikel berukuran 255 nm. Jika dihitung secara keseluruhan CNCs-2M memiliki ukuran 255 nm, CNCs-3M : 214,3 nm dan CNCs-4M 214,2 nm. Data ini mendukung data SEM dan X-RD dimana kecilnya ukuran partikel akan menentukan susunan morfologi dari CNCs dan menentukan ukuran kristal, semakin kecil ukuran partikel maka ukuran kristal juga akan semakin kecil.



Gambar 5.14 Ukuran Partikel dari (a) CNCs-2M, (b) CNCs-3M dan (c) CNCs-4M yang dihidrolisis selama 1 jam.

## BAB 6. KESIMPULAN DAN SARAN

1. Suatu pendekatan untuk memproduksi CNCs telah disajikan melalui proses hidrolisis asam klorida dari bahan baku selulosa berbasis TKKS dibawah kondisi sonikasi-hidrotermal.
2. Yield CNCs yang tinggi yang diperoleh melalui proses sonikasi-hidrotermal pada temperature reaksi 100 °C adalah menggunakan HCl 2M dengan waktu reaksi 1 jam yaitu 80,47% dengan kristalinitas 62,77%, sedangkan kristalinitas yang tinggi dicapai melalui hidrolisis menggunakan HCl 3M pada waktu reaksi 2 jam yaitu 73,07% dengan yield 56,48%.
3. Yield CNCs yang tinggi yang diperoleh melalui proses sonikasi-hidrotermal pada temperature 110 °C adalah menggunakan HCl 1M dengan waktu reaksi 1 jam yaitu 80,0 % dengan kristalinitas 70,63 %, sedangkan kristalinitas yang tinggi dicapai melalui hidrolisis menggunakan HCl 3M pada waktu reaksi 1 jam yaitu 78,59 % dengan yield 74,82.
4. Yield CNCs yang tinggi yang diperoleh melalui proses sonikasi-hidrotermal pada temperature reaksi 120 °C adalah menggunakan HCl 2M dengan waktu reaksi 1 jam yaitu 66,42% dengan kristalinitas 55,86%, sedangkan kristalinitas yang tinggi dicapai melalui hidrolisis menggunakan HCl 1M pada waktu reaksi 2 jam yaitu 71,65% dengan yield yang rendah 52,20%.
5. Semua pola X-RD menunjukkan difraksi puncak yang tinggi pada sudut  $2\theta = 22-23^\circ$  dan puncak rendah pada sudut  $2\theta = 18^\circ$  dan CNCs menunjukkan ukuran kristal dibawah 20 nm, hal ini mengisyaratkan proses sonikasi-hidrotermal yang diterapkan efektif memperkecil ukuran kristal selulosa.
6. Proses sonikasi-hidrotermal pada temperature 110 °C lebih baik dari pada proses pada temperature 100 dan 120 °C yang dibuktikan dengan kristalinitas CNCs yang diperoleh lebih tinggi.
7. Proses sonikasi-hidrotermal pada temperature 110 °C dapat memberikan stabilitas termal yang baik pada CNCs yang dibuktikan dengan temperature dekomposisi yang tinggi pada termogram DTG.

8. FT-IR menunjukkan proses sonikasi-hidrotermal mampu mempertahankan kondisi struktur kristal selulosa yang ditunjukkan dengan adanya puncak khas dari CNCs.
9. CNCs memperlihatkan morfologi yang lebih kompak dan tersusun teratur jika dibandingkan dengan selulosa
10. Proses sonikasi-hidrotermal belum mampu memperkecil ukuran partikel dibawah 100 nm, dimana ukuran partikel yang dihasilkan bervariasi dari 1-255 nm.

## DAFTAR PUSTAKA

- Anggraini, D., Roliadi, H., (2011), “Pembuatan Pulp dari Tandan Kosong Kelapa Sawit untuk Karton pada Skala Usaha Kecil”. *Penelitian Hasil Hutan*, 29(3), 211-225.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., (1998), “Flow Properties of Microcrystalline Cellulose Suspension Prepared by Acid Treatment of Native Cellulose”. *Colloids Surfaces A*, 42(1), 75–82.
- Aulia, F., Marpongahtun, Gea, S., (2013), “Studi Penyediaan Nanokristal Selulosa dari Tandan Kosong Sawit (TKS)”, *Jurnal Saintia Kimia*, 1(2), 1-6.
- Battista, O.A., (1950), “Hydrolysis and Crystallization of Cellulose”. *Industrial and Engineering Chemistry*, 42, 502–507.
- Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D.G., (2005), “Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions”, *Biomacromolecules* 6, 1048–1054.
- Cowd, M.A., (1991), “*Kimia Polimer*”, Bandung, Penerbit ITB.
- Ditjenbun, (2012), “*Peresmian Peremajaan Pertama Kebun Plasma Kelapa Sawit di Sei Tapung, Propinsi Riau*”, Direktorat Jenderal Perkebunan, Kementerian Pertanian.
- Dri, F.L., Hector Jr, L.G., Moon, R.J., Zavattieri, P.D., (2013), “Anisotropy of the Elastic Properties of Crystalline Cellulose Ib from First Principles Density Functional Theory with Van der Waals Interactions”, *Cellulose*, 20, 2703–2718.
- Dujardin, E., Blaseby, M., Mann, S., (2003), Synthesis of Mesoporous Silica by Sol-gel Mineralization of Cellulose Nanorod Nematic Suspensions”, *Journal of Materials Chemistry*, 13, 696–699.
- Fauzi, Y., (2005), “*Kelapa Sawit – Budi Daya Pemanfaatan Hasil dan Limbah, Analisis Usaha dan Pemasaran*”, Edisi Revisi, Penebar Swadaya, Jakarta.
- Filson, P.B., Dawson-Andoh, B.E., (2008), “Sono-Chemical Preparation of Cellulose Nanocrystals from Lignocellulose Derived Materials”, *Bioresource Technology*, 100, 2259–2264.
- Haafiz, M.M.K., Eichhorn, S.J., Hassan, A., Jawaid, M., (2013), “Isolation and Characterization of Microcrystalline Cellulose from Oil Palm Biomass Residue”, *Carbohydrate Polymers*, 93, 628– 634.
- Hasibuan, R.S., (2010), “*Kualitas Serat dari Limbah Batang Kelapa Sawit sebagai Bahan Baku Papan Serat*”, Fakultas Pertanian USU, Medan.
- Kvien, I., Tanem, B.S., Oksman, K., (2005), “Characterization of Cellulose Whiskers and Their Nanocomposites by Atomic Force and Electron Microscopy”, *Macromolecules* 6, 3160–3165.
- Lehninger, A.L., (1988), “*Dasar-Dasar Biokimia*”, Jilid 1, Jakarta : Erlangga.

- Moran, J.I., Alvarez, V.A., Cyras, V.P., Analia, Vazquez, A., (2008), “Extraction of Cellulose and Preparation of Nanocellulose from Sisal Fibers”, *Cellulose*, 15, 149–159
- Mosier, N.S., Sarikaya, A., Ladisch, C.M., Ladisch, M.R., (2001), “Characterization of Dicarboxylic Acids For Cellulose Hydrolysis”. *Biotechnology Progress*, 17, 474–480.
- Nazir, M.S., Wahjoedi, B.A., Yussof, A.W., Abdullah, M.A., (2013), “Eco-Friendly extraction and Characterization of cellulose from oil palm empty fruit Bunches”, *Bioresources*, 8(2), 2161-2172.
- PPKS, (2008), “*Aplikasi Kompos TKS Pada Kelapa Sawit TM*”. Pusat Penelitian Kelapa Sawit.
- Podsiadlo, P., Choi, S.Y., Shim, B., Lee, J., Cuddihy, M., Kotov, N.A., (2005), “Molecularly Engineered Nanocomposites: Layer-By-Layer Assembly of Cellulose Nanocrystals”. *Biomacromolecules*, 6, 2914–2918.
- Rånby, B.G., (1952), “The Colloidal Properties of Cellulose Micelles”. *Discussions Faraday Society*, 11, 158–164.
- Sjöstrom, E., (1998), “*Kimia kayu, Dasar-dasar dan Penggunaan*”. Gaja Mada Academic Press, Edisi kedua, 68-79.
- Šturcova, A., Davies, G.R., Eichhorn, S.J., (2005), “Elastic Modulus and Stresstransfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers”, *Biomacromolecules*, 6, 1055–1061.
- Sukarta, I.N., (2008), “*Adsorpsi Ion Cr<sup>3+</sup> oleh Serbuk Gergaji Kayu Albizia (Albizzia Falcata): Studi Pengembangan Bahan Alternatif Penjerap Limbah Logam Berat*”, Sekolah Pascasarjana, IPB, Bogor.
- Sumardjo, D., (2008), “*Pengantar Kimia*”: Buku Panduan Kuliah Mahasiswa Kedokteran dan Program Strata I Fakultas Bioeksakta, Penerbit Buku Kedokteran EGC, Jakarta.
- Toor, S.S., Rosendahl, L., Rudolf, A.A., (2011), “Review of Subcritical Water Technologies”. *Energy*, 36, 2328-2342.
- Trisanti, A., (2009), “*Prospek Enzim dan Limbah Ligniselulosa untuk Produksi Bioetanol*”. Bogor: LIPI.
- Widiastuti, H., Panji, T., (2007), “Pemanfaatan Tandan Kosong Kelapa Sawit Sisa Jamur Merang (*Volvariella Volvacea*) XVIII (TKSJ) sebagai Pupuk Organik pada Pembibitan Kelapa Sawit”. *Jurnal Menara Perkebunan* 2(75), 70-79.
- Winarno, F.G., (1980), “*Kimia Pangan*”, Jakarta: Gramedia
- Yu, H., Qin, Z., Liang, B., Liu, N., Zhou, Z., Chen, L., (2013), “Facile Extraction of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals with a High Yield of 93% through Hydrochloric Acid Hydrolysis under Hydrothermal Conditions”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 3938–3944.