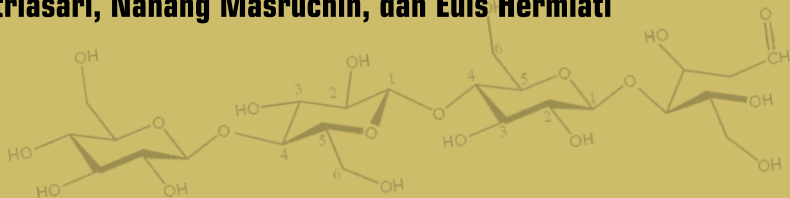


SELULOSA

Karakteristik dan Pemanfaatannya

Widya Fatriasari, Nanang Masruchin, dan Euis Hermiati



SELULOSA

Karakteristik dan
Pemanfaatannya

Dilarang memproduksi atau memperbanyak sebagian atau seluruh buku ini dalam bentuk atau cara apapun tanpa izin tertulis dari penerbit.

© Hak cipta dilindung oleh Undang-Undang Nomor 28 tahun 2014

All Right Reserved

SELULOSA

Karakteristik dan Pemanfaatannya

Widya Fatriasari, Nanang Masruchin, dan Euis Hermiati

LIPi Press

© 2019 Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI)
Pusat Penelitian Biomaterial

Katalog dalam Terbitan (KDT)

Selulosa: Karakteristik dan Pemanfaatannya/Widya Fatriasari, Nanang Masruchin, Euis Hermiati–Jakarta: LIPI Press, 2019.

xvi hlm. + 166 hlm.; 14,8 × 21 cm

ISBN 978-602-496-046-9 (cetak)

978-602-496-047-6 (e-book)



1. Selulosa
2. Karakteristik
3. Pemanfaatan

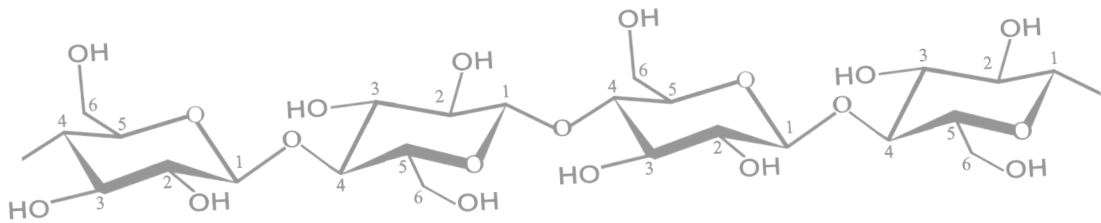
572.7. 578.7

Copy editor : Fadly Suhendra dan Nikita
Proofreader : Martinus Helmiawan
Penata isi : Achmad Landi dan Rahma Hilma Taslima
Desainer sampul : Meita Safitri dan Fazhar Akbar

Cetakan pertama : Mei 2019



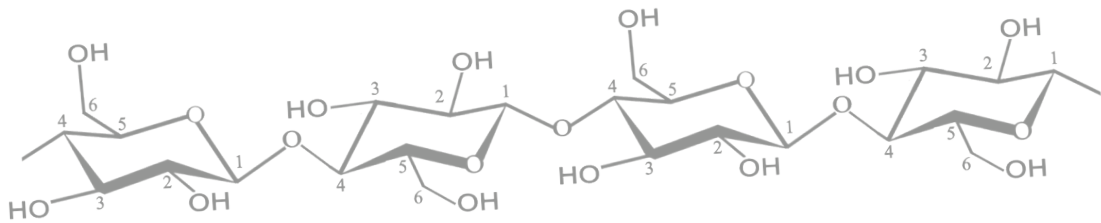
Diterbitkan oleh:
LIPI Press, anggota Ikapi
Gedung PDDI LIPI, Lantai 6
Jln. Jend. Gatot Subroto 10, Jakarta 12710
Telp.: (021) 573 3465
e-mail: press@mail.lipi.go.id
website: lipipress.lipi.go.id
 LIPI Press
 @lipi_press



DAFTAR ISI

DAFTAR GAMBAR	vii
DAFTAR TABEL	xi
PENGANTAR PENERBIT	xiii
PRAKATA	xv
BAB I PENGERTIAN SELULOSA	1
A. Selulosa Sebagai Minat Penelitian	2
B. Kelimpahan Sumber Selulosa	5
C. Struktur Hirarki Selulosa dalam Tumbuhan	16
BAB II STRUKTUR SELULOSA	19
A. Ikatan Hidrogen dalam Selulosa	19
B. Derajat Polimerisasi	22
C. Struktur Kristal Selulosa	25
D. Alomorf Selulosa	38
E. Hornifikasi	48
BAB III ISOLASI SELULOSA	53
A. Proses Mekanik	55
B. Proses Biologis dan Enzimatik	58
C. Proses Kimia	59

BAB IV SIFAT SELULOSA	63
A. Sifat Fisik Selulosa	70
B. Sifat Mekanik Selulosa.....	79
C. Sifat Kimia Selulosa	86
BAB V PROSPEK PEMANFAATAN.....	95
A. Selulosa	95
B. Nanoselulosa.....	111
BAB VI PELUANG DAN TANTANGAN MASA DEPAN	119
DAFTAR PUSTAKA	121
DAFTAR SINGKATAN DAN SIMBOL.....	155
INDEKS	159
BIOGRAFI PENULIS	163

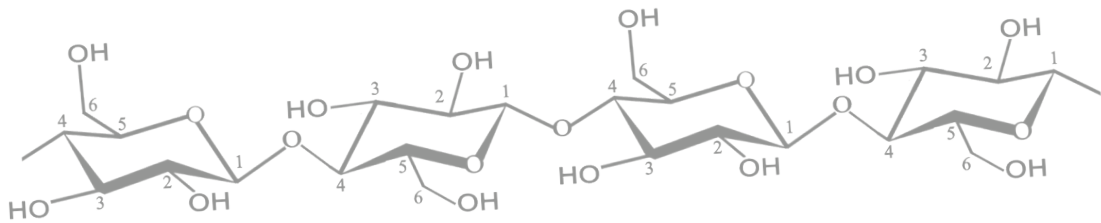


DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.	Struktur Hierarki Dinding Sel Tumbuhan yang Menunjukkan Posisi Selulosa serta Dimensinya	13
Gambar 2.	Ilustrasi fase kristal dan amorf dalam struktur selulosa ditunjukkan dengan penampakan <i>atomic force microscopy</i> (AFM).....	17
Gambar 3.	Skema Ikatan Molekul dan Antarmolekul Hidrogen dalam Selulosa.....	21
Gambar 4.	Struktur molekul selulosa dengan gugus ujung molekul yang bersifat pereduksi dengan gugus hemiasetal pada C_1 dan gugus ujung molekul yang bersifat nonpereduksi dengan hidroksil bebas pada C_4	21
Gambar 5.	Ilustrasi Organisasi Molekuler dalam Mikrofibril Selulosa yang Menggambarkan Fase Kristal, Fase Amorf, dan Koneksi Antarmolekul Selulosa	26
Gambar 6.	Spektra Difraksi Sinar X Avicel PH-101 dengan Metode Tinggi Puncak.....	30
Gambar 7.	Hubungan Difraktogram Sinar X Selulosa Berhubungan dengan Bidang Kristal	30
Gambar 8.	Model Rantai Selulosa (kiri) yang Menunjukkan Jarak Bidang Sepanjang Struktur Selulosa (a) dan Lebar Bidang Kisi (b)	31

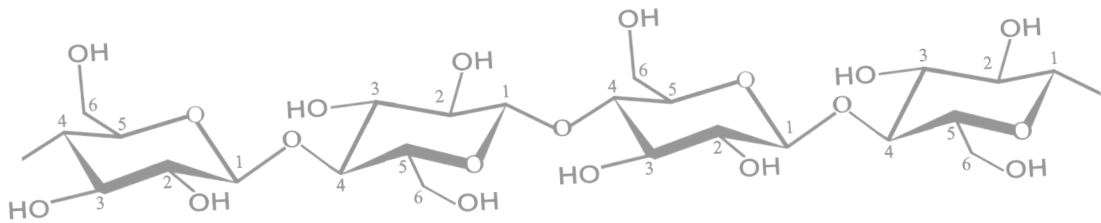
Gambar 9. Skema Sel Unit Struktur Selulosa I _α (a) dan I _β (b)	39
Gambar 10. Spektra inframerah (FTIR) selulosa <i>Cladophora</i> (rasio selulosa I _α terhadap I _β 0,63:0,37) sebelum (a) dan setelah (b) perlakuan panas pada suhu 300°C (rasio selulosa I _α terhadap I _β 0,25:0,75) pada berbagai bilangan gelombang	41
Gambar 11. Ilustrasi Unit Selobiosa dari Dua Monomer Glukosa Terhubung dengan Ikatan Kovalen Pusat	42
Gambar 12. Spektra Inframerah (FTIR) <i>Sludge</i> Primer Industri Pembuatan Bubur Kertas (<i>Pulping</i>) Sebelum dan Setelah Proses Purifikasi	43
Gambar 13. Difraksi Sinar X pada <i>Sludge</i> Primer di Industri <i>Pulping</i> Sebelum dan Setelah Proses Purifikasi	45
Gambar 14. Grafik Hidrolisis Enzimatik Selulosa I dan II	46
Gambar 15. Diagram Konversi Polimorfi Selulosa	47
Gambar 16. Grafik Intensitas Pola Debye-Scherrer terhadap Sudut Difraksi (2θ) pada Berbagai Polimorf Selulosa	47
Gambar 17. Gambar Mikroskopis Serat Kraft Kayu Daun Jarum	49
Gambar 18. Penampang Melintang Serat Sisal	50
Gambar 19. Model Konseptual Penutupan Pori-Pori	51
Gambar 20. Dua Bentuk Sediaan Nanoselulosa Komersial	54
Gambar 21. Penampakan Foto Nanoselulosa Murni <i>Cellulose Nanofibrils</i> (CNF) pada Konsentrasi 1% Berat dengan Perlakuan Oksidasi TEMPO dan Ultrasonikasi	55
Gambar 22. Skema Proses Isolasi Nanoselulosa	56
Gambar 23. Foto Selulosa	64
Gambar 24. Foto (a) Pulp Soda Panas Terbuka Alang-alang dan (b) Pulp Alang-alang Terputihkan dengan Peroksida	64
Gambar 25. Foto (a) Pulp Soda Pelepah Kelapa Sawit, (b) Pulp Soda Pelepah Kelapa Sawit Terputihkan, (c) Pulp Soda Akar Wangi, dan (d) Pulp Soda Akar Wangi Terputihkan	65
Gambar 26. Foto <i>Scanning Electron Microscopy</i>	65
Gambar 27. Foto <i>Scanning Electron Microscopy</i>	66
Gambar 28. Mikrograf <i>Scanning Electron Microscopy</i> yang Menunjukkan Pengaruh Merserisasi pada Struktur Serat	67
Gambar 29. Ilustrasi Lokasi Air terikat dan Uap Air pada Rongga Sel dan Lokasi Molekul H ₂ O pada Dinding Sel	68

Gambar 30. Ilustrasi Serat pada Berbagai Tahapan Proses yang Berbeda...	69
Gambar 31. Hasil Pengamatan <i>Scanning Electron Microscopy</i>	73
Gambar 32. Grafik Perubahan Bobot	75
Gambar 33. Diagram Perbandingan Modulus Elastisitas (GPa) dan Kerapatan (kg.m^{-3}) Berbagai Jenis Kayu terhadap Komponen Penyusunnya (Selulosa dan Lignin).....	81
Gambar 34. Diagram Perbandingan Kuat Tarik (MPa) dan Kerapatan (kg.m^{-3}) Berbagai Jenis Kayu terhadap Komponen Penyusunnya (Selulosa dan Lignin)	83
Gambar 35. Diagram Perbandingan Sifat Kuat Tarik Spesifik dan Modulus Elastisitas Spesifik Berbagai Serat Alam dan Serat Sintetis.....	83
Gambar 36. Mekanisme Pengembangan dan Pelarutan Kayu dan Serat Kapas dalam Fungsi Kualitas Pelarut	87
Gambar 37. Reaksi Hidrasi Selulosa	87
Gambar 38. Model <i>fringed micelle</i> . Molekul rantai individu dapat lewat secara bergantian melalui daerah yang teratur dan tidak beraturan. (a) Pengembangan intrakristalin dan (b) pengembangan interkristalin.	87
Gambar 39. Pengaruh Pengembangan (<i>Swelling</i>) Arah Melintang pada Serat Kapas.....	89
Gambar 40. Diagram Pemanfaatan Selulosa untuk Bahan Kimia dan Produksi Bahan Material	103
Gambar 41. Usulan Model Hidrolisis Enzimatis Serat Selulosa	105
Gambar 42. Prospek Aplikasi Nanoselulosa dalam Teknologi Material Maju	112



DAFTAR TABEL

Tabel 1. Kadar Selulosa Berdasarkan Sumbernya.....	8
Tabel 2. Besaran Energi Ikatan Antarmolekul	20
Tabel 3. Derajat Polimerisasi Selulosa dari Berbagai Jenis Bahan Berlignoselulosa	23
Tabel 4. Rasio Kristalinitas Infra Merah Selulosa dan Intensitas Ikatan Hidrogen.....	27
Tabel 5. Derajat Kristalinitas Selulosa dari Berbagai Sumber Biomassa	32
Tabel 6. Suhu Degradasi Panas Beberapa Jenis Kayu dan Selulosa.....	78
Tabel 7. Perbandingan Nilai Modulus Elastisitas dan Kuat Tarik Bahan Selulosa Setelah Perlakuan	80
Tabel 8. Perbedaan Nilai Kuat Tarik dan Modulus Bahan Teknik dengan Struktur Kristal Selulosa.....	84
Tabel 9. Sifat Beberapa Pelarut dan Persentase Pengembangannya.....	91
Tabel 10. Beberapa Pemanfaatan Selulosa dari Kayu dan Nonkayu untuk Pulp dan Kertas di Pusat Penelitian Biomaterial LIPI.....	99
Tabel 11. Beberapa Pengembangan Metode Konversi Biomassa Lignoselulosa sebagai Sumber Selulosa untuk Produksi Gula dan Bioetanol di Pusat Penelitian Biomaterial LIPI.....	106



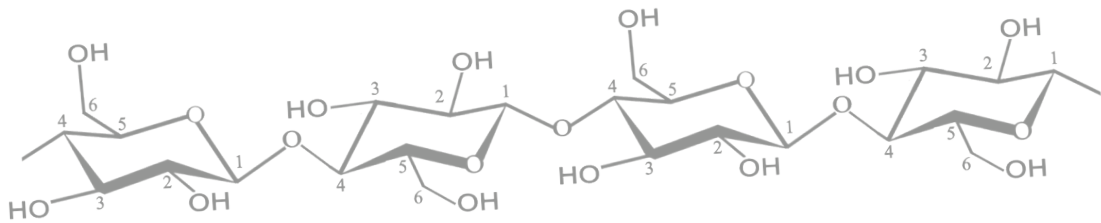
PENGANTAR PENERBIT

Sebagai penerbit ilmiah, LIPI Press mempunyai tanggung jawab untuk menyediakan terbitan ilmiah yang berkualitas. Upaya tersebut merupakan salah satu perwujudan tugas LIPI Press untuk turut serta mencerdaskan kehidupan bangsa sebagaimana yang diamanatkan dalam pembukaan UUD 1945.

Buku ilmiah ini membahas secara komprehensif mengenai selulosa. Hingga kini, belum banyak sumber literatur yang membahas secara khusus karakteristik dan pemanfaatan selulosa. Kami harap buku ini dapat menambah wawasan pembaca mengenai seluk-beluk selulosa, dalam upaya pengembangan ilmu pengetahuan sekaligus pemanfaatan dari segi nilai ekonominya.

Akhir kata, kami mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu proses penerbitan buku ini.

LIPI Press



PRAKATA

Puji syukur kehadirat Allah Swt. sehingga akhirnya buku ini dapat diselesaikan. Buku ini disusun dengan harapan dapat memberikan pemahaman yang lebih komprehensif terkait keberadaan selulosa, baik sifat, metode isolasi, dan prospek pemanfaatannya. Buku ini merupakan persembahan pertama dari Pusat Unggulan Iptek (PUI) Lignoselulosa Pusat Penelitian Biomaterial LIPI. Meskipun telah banyak buku yang membahas tentang selulosa, namun secara khusus di Indonesia, sejauh ini belum ditemukan kepustakaan yang secara spesifik membahas karakteristik selulosa dan pemanfaatannya. Buku ini akan menjadi awal yang baik untuk menelurkan buku yang membahas lignoselulosa dengan berbagai aspek tinjauan yang lebih luas serta pemanfaatan secara lebih spesifik.

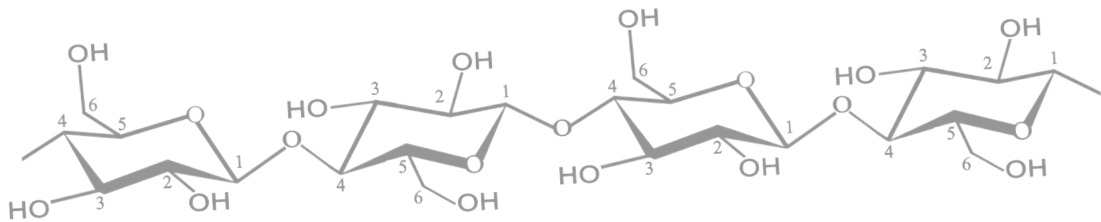
Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi yang cepat mendorong peneliti dan kalangan akademisi dari berbagai belahan dunia untuk mencari informasi penelitian terbaru terkait selulosa. Pemahaman yang baik terhadap karakteristik selulosa akan membantu memperluas kemungkinan aplikasi di berbagai bidang. Penulis mencoba mengulas selulosa dari sudut keberadaan, sumber perolehan, struktur, metode isolasi, sifat fisik, kimia, termal, dielektrik, dan juga karakteristik morfologinya. Metode konversi

lignoselulosa menjadi selulosa ukuran nano menjadi pokok perhatian pembahasan buku ini. Hal ini mengingatkan nanoselulosa memiliki prospek yang sangat menjanjikan untuk meningkatkan kualitas hidup manusia. Selain itu, selulosa juga mendapat porsi penting dalam proses konversi menjadi bioetanol generasi kedua dengan meningkatnya kebutuhan sumber energi alternatif yang ramah lingkungan.

Besar harapan penulis bahwa buku ini dapat bermanfaat bagi berbagai pihak yang membutuhkan antara lain akademisi, peneliti serta mahasiswa yang berkecimpung dalam bidang lignoselulosa. Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah berkontribusi memberikan masukan dan saran pada proses penyusunan buku ini. Penulis terbuka terhadap saran dan kritik yang membangun demi perbaikan buku ini selanjutnya.

Bogor, November 2018

Tim Penulis



BAB I

PENGERTIAN SELULOSA

Selulosa merupakan komponen utama penyusun dinding sel tumbuhan dari pohon tingkat tinggi hingga organisme primitif, seperti alga, flagelata, dan bakteri (Fengel & Wegener, 1983). Selulosa merupakan komponen karbohidrat rantai lurus dengan glukosa sebagai monomer penyusunnya, di mana antarmonomernya dihubungkan oleh ikatan hidrogen. Selulosa tidak larut dalam berbagai macam pelarut dan tahan terhadap perlakuan dengan berbagai bahan kimia, kecuali asam kuat, yang disebabkan adanya ikatan hidrogen antargugus hidroksil dalam rantai selulosa (Karlsson, 2006). Secara umum, adanya interaksi dengan lingkungan tempat tumbuh berkontribusi dalam menciptakan variasi komponen dinding sel tumbuhan termasuk selulosa.

Pada dasarnya, terdapat empat pengelompokan sumber selulosa berdasarkan jenisnya, yaitu selulosa kayu dan nonkayu serta selulosa yang bersumber dari fauna laut dan aktivitas bakteri (Nechyporchuk, Belgacem, & Bras, 2016). Setiap sumber selulosa tersebut memiliki variasi terutama kadar selulosa dan kemurnian selulosa. Pemahaman yang baik terhadap struktur dasar dan sifat-sifat selulosa (fisik, mekanis, kimia, dan biologis) akan membantu dalam pemanfaatan selulosa secara lebih tepat. Modifikasi selulosa

juga dimungkinkan dilakukan untuk memperluas pemanfaatan selulosa.

Dalam pembahasan selulosa sebagai komponen murni dari bahan berlignoselulosa, sediaan selulosa di alam adalah dalam dimensi nano. Istilah nano didefinisikan sebagai sediaan material yang memiliki dimensi dalam ukuran nanometer, yaitu dengan kisaran di bawah 100 nm. Selulosa dalam komponen lignoselulosa tersedia dalam bentuk agregat molekul (makromolekul) atau untaian gabungan rantai polisakarida dengan lebar 3–10 nm (Fratzl & Weinkamer, 2007), sedangkan panjang rantai agregat selulosa murni dapat mencapai ukuran mikrometer. Melalui tahapan proses isolasi, ukuran selulosa murni yang dihasilkan menjadi sangat beragam, tergantung dari sumber bahan baku, metode isolasi yang digunakan, proses penanganan hingga proses karakterisasi seperti analisis di bawah mikroskop elektron dan analisis ukuran partikel.

Buku ini menyajikan pemahaman yang komprehensif tentang selulosa, meliputi struktur, metode isolasi, sifat fisik, mekanik, dan kimia serta prospek pemanfaatan selulosa.

A. SELULOSA SEBAGAI MINAT PENELITIAN

Jika dibandingkan dengan komponen kimia lain dalam bahan kompleks lignoselulosa, selulosa murni mendapat porsi perhatian lebih dalam riset berbasis biomassa. Hal utama yang menjadi alasan adalah potensi pemanfaatan selulosa yang dapat memenuhi hampir seluruh aspek standar kebutuhan manusia, mulai dari bahan konvensional, seperti industri kayu dan kertas, hingga material maju, seperti sumber penyedia energi, komposit, aplikasi biomedis, dan penghantar obat (*drug delivery*) (Fernandes, Pires, Mano, & Reis, 2013).

Berikut ini adalah faktor-faktor yang menyebabkan penelitian berbasis selulosa menjadi topik yang diminati dalam satu dekade terakhir, di antaranya:

- 1) Selulosa merupakan biopolimer dengan jumlah terbesar yang tersedia di alam. Perkiraan jumlah produksinya mencapai $10^9 - 1,5 \times 10^{12}$ ton/tahun (Klemm, Heublein, Fink, & Bohn, 2005; Belgacem, 2016), lebih tinggi dari produksi senyawa kitin, pati, kitosan, dan polisakarida lainnya. Dari komponen lignoselulosa sendiri, persentase selulosa mencapai lebih dari rerata 40-60% (Tabel 1), di mana lebih dari setengahnya adalah selulosa kristal dan sisanya adalah selulosa amorf.
- 2) Selulosa adalah sediaan material yang bersifat terbarukan (*renewable*) sehingga dapat menjamin pasokan bahan baku dan tidak bergantung pada bahan baku fosil.
- 3) Nanoselulosa memiliki densitas $1,58 \text{ g.cm}^{-3}$ (Sehaqui, Zhou, & Berglund, 2011), nilai kekakuan yang tinggi, 143 GPa (Sturcová, Davies, & Eichhorn, 2005) dan kuat tarik mencapai 7,5 GPa (Kim dkk., 2015). Sifat kekakuan dan kuat tarik spesifik dari material nanoselulosa ini dapat disejajarkan dengan material Kevlar, baja, dan serat aramid. Nilai modulus dan kuat tarik yang tinggi dari nanoselulosa disebabkan sifat tanpa cacat (*zero defect*) dan keseragaman struktur material berukuran nano (Gordon, 1968).
- 4) Selulosa berukuran nano memiliki luas permukaan yang besar ($250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) serta rasio aspek (*aspect ratio*) atau perbandingan panjang terhadap diameter (L/d) mencapai > 100 . Karakteristik ini sangat bermanfaat untuk aplikasi dalam bidang nanokomposit yang membutuhkan peningkatan kekuatan, ketangguhan, dan perbaikan sifat barier (Favier, Cavaille, Canova, & Shrivastava, 1997; Bondenson, Matthew, & Oksman, 2006).
- 5) Pada level struktur nano, gugus fungsi hidroksil pada permukaan selulosa semakin terekspos yang membuatnya semakin bersifat hidrofilik dan gugus fungsi reaktif hidroksil terutama pada $\text{C}_6\text{-OH}$ dapat dimodifikasi untuk aplikasi lebih lanjut (Lin & Dufresne, 2014).

- 6) Selulosa bersifat biokompatibel dengan sel-sel dalam tubuh manusia. Meskipun penelitian terhadap topik ini masih jarang, selulosa murni dari *bacterial cellulose* (nata de coco) telah banyak dibuktikan memiliki sifat kompatibilitas yang baik melalui penelitian *in vivo* pada tikus. Hasil uji menunjukkan tidak terdapat pembesaran jaringan yang menandakan bahwa tidak terjadi reaksi tubuh terhadap benda asing pada tubuh hewan uji (Helenius dkk., 2006). Uji hemolisis (kompatibilitas terhadap darah) pada tikus melalui pakan langsung (*oral feeding*) menunjukkan bahwa nanoselulosa efektif menurunkan kadar gula darah, kadar insulin, dan trigliserida dalam darah. Hal ini menunjukkan selulosa memiliki sifat biologis dan kompatibilitas yang baik (Shimotoyodome, Suzuki, Kumamoto, Hase, & Isogai, 2011).
- 7) Selulosa, sebagai bahan yang bersumber dari alam, dapat terdegradasi secara biologis, meskipun dalam fase kristal sangat sedikit enzim yang mampu mendegradasinya karena ikatan yang kuat pada fase tersebut. Namun, sifat degradasi selulosa lebih baik jika dibandingkan dengan bahan anorganik lainnya, seperti tanah lempung (*clay*), karbonat, serat gelas (*fiber glass*), dan serat karbon.
- 8) Selulosa bersifat tidak beracun (*non-toxic*). Studi pemberian makan selulosa yang diisolasi melalui proses oksidasi 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oksil radikal (TEMPO) secara oral pada tikus (Lin & Dufresne, 2014) dan pertumbuhan ikan zebra (Harper dkk., 2016) menunjukkan dampak toksisitas selulosa yang rendah.
- 9) Ditinjau dari aspek sosial dan ekonomi, kemajuan jaman dalam bidang teknologi digital menafikan pemanfaatan bahan berbasis pulp dan kertas sehingga penelitian berbasis aplikasi selulosa secara konvensional didorong untuk melakukan inovasi baru. Oleh karena itu, diperlukan penelitian yang lebih fundamental dan baru sehingga eksplorasi nanoselulosa menjadi sangat

diminati dalam satu dekade terakhir (Osterberg, & Cranston, 2014). Menurut Future Market Inc. (2012), pangsa pasar untuk nanoselulosa pada tahun 2017 diperkirakan mencapai nominal 97 juta dolar Amerika dalam bidang biomedis dan ilmu hayati.

Penelitian terkait isolasi selulosa murni, modifikasi gugus fungsi dan aplikasi selulosa tersebar di seluruh pusat penelitian di dunia. Adapun fokus penelitian dapat digolongkan pada dua subtema besar, yaitu *cellulose nanocrystal* (CNC), yang banyak dikaji di negara Amerika dan Kanada, dan *cellulose nanofibrils* (CNF) yang banyak dikaji di Eropa dan Jepang. Penjelasan rinci mengenai dua tipe selulosa tersebut akan dibahas pada tema isolasi selulosa (Bab 3) pada buku ini.

B. KELIMPAHAN SUMBER SELULOSA

Selulosa $[C_6H_{10}O_5]_n$ merupakan homopolimer yang terdiri atas unit β -D-glukopiranosida yang terikat bersama-sama oleh ikatan (1,4)-glikosida, di mana n merupakan derajat polimerisasi selulosa (DP) (Klemm dkk., 2005). Menurut Chen (2014), selulosa mengandung karbon (44,44%), hidrogen (6,17%), dan oksigen (49,39%). Pada umumnya, kandungan selulosa berkisar ~40–50% dari berat kering bahan berlignoselulosa. Variasi kandungan selulosa ini dipengaruhi oleh tempat tumbuh, jenis biomassa, umur tumbuhan, letak dalam batang tumbuhan, dan faktor lingkungan. Berdasarkan sumbernya, selulosa dikelompokkan menjadi empat, yaitu kayu, nonkayu, fauna laut, dan selulosa bakteri (Fernandes dkk., 2013). Perbedaan sumber selulosa ini akan menentukan struktur morfologi, dimensi dan metode isolasi selulosa. Fokus buku ini adalah membahas selulosa yang merupakan bagian lignoselulosa. Akan tetapi, selulosa dari sumber bahan nonlignoselulosa, seperti fauna laut (tunicin), dan selulosa bakteri, juga akan dijelaskan secara singkat.

1. Tumbuhan Kayu

Sumber selulosa yang paling utama adalah dari bahan tumbuhan kayu. Bahasan kayu tidak dapat dilepaskan dari dua kelompok besar jenis kayu, yaitu kayu daun lebar (*hardwood*) dan kayu daun jarum (*softwood*). Perbedaan kayu daun jarum dan kayu daun lebar terletak terutama pada sel-sel penyusunnya. Struktur lebih seragam ditemukan pada kayu daun jarum dibandingkan kayu daun lebar yang memiliki struktur yang lebih kompleks. Hal ini berkontribusi dalam menentukan sifat fisik kayu dan biomassa lainnya. Struktur anatomi dan sifat fisik kayu memiliki hubungan yang erat dan berkorelasi positif (Coto, Wahyudi, & Hadiyane, 2015). Adapun perbedaan kadar selulosa berdasarkan sumbernya disajikan pada Tabel 1, sedangkan struktur hierarki selulosa dalam matriks kompleks lignoselulosa disajikan pada topik bahasan subbab C dalam bab ini.

Struktur kayu adalah material biokomposit yang terdiri atas matriks dan pengisi sebagai penguat. Dalam hal ini matriks komposit berupa komponen nonselulosa, seperti lignin dan hemiselulosa, sedangkan komponen pengisi sekaligus penguatnya, yaitu struktur kristal selulosa. Dengan struktur hirarki yang kompleks, maka material biokomposit lignoselulosa dapat menopang keberadaan pohon menjadi material yang kuat dan tangguh (Fratzl & Weinkamer, 2007).

2. Produk dan Limbah Pertanian

Selain bersumber dari kayu, selulosa juga dapat dihasilkan dari biomassa nonkayu, antara lain kelompok produk perkebunan (kapas, kapuk, tandan kosong kelapa sawit, dan serat kulit, seperti kenaf, yute, rami, ganja (*hemp*), dan murbai), rumput-rumputan atau *graminae* (bambu, alang-alang), limbah pertanian (jerami padi dan jerami gandum), atau bagas (tebu dan sorgum) (Fatriasari, Syafii, Wistara, Syamsu, & Prasetya, 2016).

Jika dibandingkan dengan yang berasal dari tumbuhan berkayu, selulosa dari tumbuhan nonkayu memiliki beberapa keunggulan, antara lain, pada umumnya, memiliki kandungan lignin yang lebih rendah, waktu pemanenan yang lebih singkat, ramah lingkungan dalam hal kebutuhan air untuk irigasi, dapat diperbaharui dalam waktu relatif singkat, dan kebutuhan energi untuk isolasi selulosa yang lebih rendah. Di samping keunggulan tersebut, produk dan limbah pertanian menjadi tidak kompetitif sebagai sumber bahan baku pulp dan selulosa karena dua hal. Pertama, besarnya biaya produksi untuk upah tenaga kerja dalam proses pemanenan, khususnya di negara maju yang biaya tenaga kerja manusia sangat mahal. Kedua, kandungan silika yang tinggi pada beberapa limbah pertanian, seperti sekam padi dan jerami gandum serta pada kulit bambu (Foo, & Hameed, 2009). Keberadaan silika menurunkan efektivitas perlakuan alkali sebagai metode yang umum pada proses pembuatan bubur kertas atau pemasakan pulp (*pulping*), mempersulit perolehan (*recovery*) cairan lindi hitam, dan membahayakan peralatan proses termasuk boiler karena sifat abrasivitasnya yang tinggi (Kalia, Boufi, Celli, & Kango, 2014).

Dari sekian banyak bahan nonkayu yang diisolasi, ada beberapa bahan baku unik yang dijadikan sebagai sumber selulosa. Zuluaga dkk. (2009) mengekstraksi selulosa murni dari tangkai buah pisang; Lu dan Hsieh (2012) mengisolasi selulosa dari kulit buah anggur; demikian halnya dengan selulosa dari limbah buah cabai (Nagalakshmaiah, El Kissi, Mortha, & Duftesne, 2016). Oksman, Etang, Mathew, dan Jonoobi (2010) memperoleh selulosa dari limbah padatan (*sludge*) produksi bioetanol. Dari berbagai macam bahan baku yang dipergunakan untuk memperoleh selulosa, dapat ditarik kesimpulan bahwa struktur selulosa adalah sama karena merupakan rantai polimer glukosa. Meskipun demikian, bahan baku dan metode isolasi yang dipergunakan akan menentukan sifat (dimensi, bentuk, dan sifat reologi) selulosa yang dihasilkan, rendemen yang diperoleh serta pada akhirnya aplikasi dari selulosa tersebut (Garcia, Gandini, Labidi, Belgacem, & Bras, 2016).

Tabel 1. Kadar Selulosa Berdasarkan Sumbernya

Biomassa Lignoselulosa	Selulosa (%)	Referensi
Kayu daun lebar		
<i>Acacia mangium</i> (akasia)	44,69	Darmawan dkk. (2016)
<i>Populus sp.</i> (aspen)	48,6	Chandel, Singh, dan Rao (2010)
<i>Cerasus avium</i> L. (pohon ceri)	46,64–48,66	Bodirlau, Spiridon, dan Teaca (2007)
<i>Salix sp</i> (kayu dedalu)	41,5–50,59	Chandel dkk. (2010); Bodirlau dkk. (2007)
<i>Anthocephalus cadamba</i> (jabon)	42,75–43,92	Amin, Syafii, Wistara, dan Prasetya (2014); Nababan (2016)
<i>Populus alba</i> (poplar)	46,53–49,26	Bodirlau dkk. (2007)
<i>Fraxinus excelsior</i> L. (<i>Ash-tree</i> 52 tahun)	41,58–42,41	Bodirlau dkk. (2007)
<i>Carpinus betulus</i> L. (<i>hornbearn</i>)	44,88–47,26	Bodirlau dkk. (2007)
<i>Fagus silvatica</i> L. (<i>beech</i>)	46,24–47,66	Bodirlau dkk. (2007)
<i>Quercus robur</i> L. (ek)	45,08–42,79	Bodirlau dkk. (2007)
<i>Tilia cordata</i> Mill. (<i>lime-tree</i> 102 tahun)	42,41–43,61	Bodirlau dkk. (2007)
<i>Acer compestre</i> L. (<i>common-maple</i>)	44,48–49,95	Bodirlau dkk. (2007)
<i>Paraserianthes falcataria</i> (sengon)	51,54–52,23	Hartati dkk. (2010)
<i>Acacia mangium</i> (akasia)	50,53–63,02	Siagian, Darmawan, dan Saepuloh (1999)
<i>Eucalyptus sp</i> (eukaliptus)	84	Fidale, Ruiz, Heinza, dan El Seoud (2008)
<i>Eucalyptus sp</i> -mercerized) (eukaliptus termerserisasi)	94	Fidale dkk. (2008)
Kayu daun jarum		
<i>Pinus merkusii</i> (pinus)	43,74–44,8	Darmawan dkk. (2015); Chandel dkk. (2010)
<i>Picea sp</i> (<i>spruce</i>)	41,9–94,6	Chandel dkk. (2010); Zhang, Wang, Li, dan Yu (2013).
<i>Pseudotsuga menziesii</i> (<i>Douglas fir</i>)	46,1	Chandel dkk. (2010)

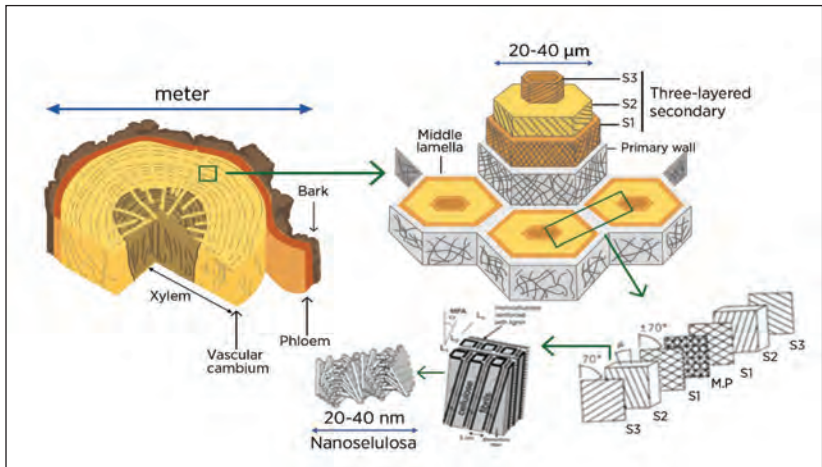
Biomassa Lignoselulosa	Selulosa (%)	Referensi
Non kayu		
<i>Aleurites moluccana</i> (kulit kemiri)	25,77	Darmawan dkk. (2015)
<i>Saccharum officinarum</i> L. (bagas tebu)	36,81–52,45	Saelee, Yingkamhaeng, Nimchua, dan Sukyai (2014); Chen, Yu, dan Sheen (2011); Chandel dkk. (2010)
<i>Oryza sativa</i> (rice straw, jerami padi)	36,5	Ghaffar dan Fan (2014)
<i>Bleached soda pulp of rice straw</i> (pulp soda jerami padi terputihkan)	71,2	Hassan dan El-Sakhawy (2005)
<i>Steam exploded</i> bagas tebu	65,7	Saelee dkk. (2014)
Bagas tebu terputihkan	77,6–89,3	Saelee dkk. (2014); Hassan dan El-Sakhawy (2005)
<i>Switch grass</i>	34,2–45	Sun dan Cheng (2002); Chandel dkk. (2010)
<i>Coastal Bermuda grass</i>	25	Sun dan Cheng (2002)
<i>Elaeis guineensis</i> Jacq (tandan kosong kelapa sawit-TKKS)	42,60–43,75	Fatriasari, Anita, dan Risanto (2017); Syafwina, Honda, Watanabe, dan Kuwahara (2002); Solihat, Sari, dkk. (2017); Isroi dkk. (2012)
TKKS dengan praperlakuan gelombang mikro-asam oksalat	48,92–53,70	Solihat, Sari, dkk. (2017)
TKKS dengan praperlakuan gelombang mikro-asam maleat	44,04–57,50	Fatriasari, Raniya, Oktaviani, dan Hermiati (2018)
TKKS dengan praperlakuan jamur pelapuk putih	34,17	Isroi dkk. (2012)
TKKS dengan praperlakuan jamur pelapuk putih-asam fosfat	53,81	Isroi dkk. (2012)
TKKS dengan praperlakuan asam fosfat	43,16	Isroi dkk. (2012)
<i>Sorghum bicolor</i> (bagas sorgum, 40-60 mesh)	42,36–43,66	Fatriasari, Supriyanto, dan Iswanto (2015); Solihat, Fajriutami, Adi, Fatriasari, dan Hermiati (2017)

Biomassa Lignoselulosa	Selulosa (%)	Referensi
Bagas sorgum dalam berbagai ukuran partikel (μm) tanpa pencucian	27,24–27,67	Pramasari (2017)
Bagas sorgum dalam berbagai ukuran partikel (μm) dengan pencucian	33,53–38,33	Pramasari (2017)
<i>Triticum aestivum</i> L (<i>wheat straw</i> , jerami gandum)	30–32,1	Sun dan Cheng (2002); Chandel dkk. (2010)
<i>Zea mays</i> (<i>corn cob</i> , tongkol jagung)	43,2–45	Sun dan Cheng (2002); Ghafar dan Fan (2014)
<i>Corn stover</i>	37,5	Chandel dkk. (2010)
Daun	15–20	Sun dan Cheng (2002)
Kertas	85–99	Sun dan Cheng (2002)
Kertas koran	40–55	Sun dan Cheng (2002)
Kulit kayu	20–30	Fengel dan Wegener (1983)
Bakteri	20–30	Fengel dan Wegener (1983)
Lumut	20–30	Fengel dan Wegener (1983)
<i>Boehmeria nivea</i> (rami)	68–90	Fengel dan Wegener (1983); Pracella, Chionna, Anguillesi, Kulinski, dan Piorkowska (2006) Goda, Sreekala, Gomes, Kaji, dan Ohgi (2006)
<i>Eichhornia crassipes</i> (eceng gondok)	25	Istirokhatun dkk. (2015)
Pulp kraft bagas sorgum belum diputihkan	64,65–77,80	Solihat, Fajriutami, dkk. (2017)
<i>Gossypium sp.</i> (kapas)	89–93	Averous dan Le Digabel (2006); Fidale dkk. (2008)
Kapas absorben	98,5	Zhang dkk. (2013)
Kapas termerserisasi	96	Fidale dkk. (2008)
Pulp tangkai kapas terputihkan	75,1	El-Sakhawy dan Hassan (2007); Hassan dan El-Sakhawy (2005)
<i>Corchorus capsularis</i> (jute)	61–71	Alvarez dkk. (2006)
Rumput esparato	44,6	Trache, Donnot, Khimeche, Benelmir, dan Brosse (2014)
Serat biji rami	72,1	Bochek, Shevchuk, dan Laurent`ev (2003)

Biomassa Lignoselulosa	Selulosa (%)	Referensi
Jerami biji rami	47,2	Bochek dkk. (2003)
Serat kelapa sawit	40,2	Ghaffar dan Fan (2014)
<i>Ananas comosus</i> (L) Merr (serat nanas)	73,4	Khalil, Alwani, dan Omar (2006)
<i>Oryza sativa</i> (<i>rice husk</i> , sekam padi)	30,98	Adel, El-Wahab, Ibrahim, dan Al-Shemy (2011)
<i>Bean hull</i> (kulit kacang)	51,87	Adel dkk. (2011)
<i>Musa textilis</i> (serat abaka)	60,4	Ghaffar dan Fan (2014)
<i>Cocos nucifera</i> (<i>coir fiber</i> , serat kelapa)	32–43	Rosa dkk. (2009)
<i>Agave sisalana</i> L (serat sisal)	65	Joseph dkk. (2003)
<i>Hibiscus cannabinus</i> L (serat kenaf)	44–72	Kalia, Kaith, dan Kaur (2011)
<i>Ananas erectifolius</i> (serat <i>curaua</i>)	73,6	Caraschi dan Leato (2000)
Serat pelepah kelapa sawit	30,60–49,80	Syamani (2015); Khalil dkk. (2006); Hashim dkk. (2011); Wanrosli, Zainuddin, Law, dan Asro (2007); Tan, Lee, dan Mohamed (2011)
<i>Vetiveria zizanioides</i> L (akar wangi)	24,51–30,33	Syamani (2015); Gaspard, Altendor, Dawson, Barnes, dan Ouensanga (2007)
<i>Sludge</i> primer	39,87	Risnasari (2015)
<i>Sludge</i> setelah purifikasi	76,34	Risnasari (2015)
<i>Stenochlaena palustris</i> (serat paku-pakuan, kelakai)	42,67	Maftuah dan Nursyamsi (2005)
<i>Imperata cylindrica</i> (alang-alang)	34,36–45	Sari, Ghozali, Damayanti, Fatriasari dan Hermiati (2018); Sutiya, Istikowati, dan Rahmadi (2012); Kassim, Aripin, Hatta, dan Daud (2015); Habibah, Nasution, dan Muis (2013)
Pulp alang-alang	47,05	Sari dkk. (2018)

3. Fauna dan Flora Laut

Berbeda dari sumber lainnya, selulosa dengan kemurnian tinggi dapat diperoleh dari binatang laut bernama tunicin. Struktur selulosa pada tunicin berbeda dengan struktur selulosa dalam dinding sel tumbuhan. Selulosa dari sel tumbuhan tersusun dengan arah orientasi serat yang membentuk sudut mikrofibril (*microfibril angle*, MFA) tertentu seperti yang terlihat pada Gambar 1, dan membentuk struktur heliks (Emons & Mulder, 2000). Sementara itu, selulosa tunicin tersusun secara acak atau terorganisasi dengan baik seperti membentuk anyaman (Kimura, Ohshima, Hirose, Nishikawa, & Itoh, 2001). Famili tunicin yang sudah diteliti berasal dari *Metandrocarpa uedai* (Kimura & Itoh, 1996), *Oikopleura rufescens* (Kimura dkk., 2001), *Halocynthia roretzi* (Elazzouzi-Hafraoui dkk., 2008), dan *Halocynthia papillosa* (Iwamoto, Kai, Isogai, & Iwata, 2009). Selulosa tunicin diperoleh dari mantel kulit tunicin yang diisolasi menggunakan proses oksidasi dengan katalis TEMPO atau menggunakan proses hidrolisis asam (H_2SO_4 atau HCl) dengan konsentrasi larutan asam pekat (65–98%). Morfologi kristal selulosa dari tunicin pada analisis mikroskopi memiliki bentuk seperti jarum, selulosa I_β , dengan rasio perbandingan panjang terhadap diameter (lebar) sangat tinggi (mencapai > 100) serta kekakuan elastis yang sangat tinggi (Sturcová dkk., 2005). Iwamoto dkk. (2009) melaporkan kekakuan elastis selulosa tunicin melalui pengujian tekan dengan mesin AFM sebesar $145,2 \pm 31,3$ GPa dan $150,7 \pm 28,8$ GPa masing-masing untuk selulosa tunicin yang diisolasi dengan katalis TEMPO dan yang diisolasi dengan hidrolisis H_2SO_4 . Kekakuan elastis pada hasil pengamatan ini merupakan nilai kekakuan elastis tertinggi yang pernah dilaporkan untuk kristal selulosa, setelah sebelumnya dengan metode prediksi (teori) diperoleh nilai modulus 180 GPa (Lyons, 1959), namun kemudian dikoreksi karena terjadi kesalahan asumsi oleh Treloar (1960) menjadi 56 GPa. Studi yang menarik tentang ekstraksi selulosa dilaporkan pada penelitian Zhao dan Li (2014) yang



Sumber: Fratzl dan Weinkamer (2007)

Gambar 1. Struktur Hierarki Dinding Sel Tumbuhan yang Menunjukkan Posisi Selulosa serta Dimensinya

membandingkan hasil isolasi selulosa dari beberapa spesies tunicin dalam kelas yang sama.

Di samping tunicin sebagai satu-satunya sel hewan yang mampu memproduksi selulosa dan berasal dari ekosistem laut, selulosa juga dapat diperoleh dari jenis flora (rumput laut) *Posidonia oceanica* (Bettaieb dkk., 2015). Selulosa dari rumput laut dapat diisolasi dengan perlakuan awal alkali (NaOH 2%) dan pemutihan (NaOCl₂) kemudian dilanjutkan dengan oksidasi menggunakan katalis TEMPO.

4. Selulosa Bakteri

Selulosa bakteri adalah selulosa yang disintesis dan disekresikan dari tubuh bakteri hingga membentuk untaian benang selulosa dan terkoneksi menjadi membran selulosa. Menurut ilmuwan biologi, membran selulosa diproduksi sebagai upaya agar bakteri aerob ini berada pada permukaan media (sumber oksigen) dan melindungi diri dari sinar ultraviolet (Iguchi, Yamanaka, & Budhiono, 2000).

Selulosa dari aktivitas bakteri *Acetobacter* sp. (jenis bakteri yang paling banyak dikaji) memiliki banyak keunggulan jika dibandingkan dengan selulosa dari bahan lignoselulosa, antara lain memiliki derajat kristalinitas yang tinggi sampai dengan 85% (Jonoobi dkk., 2015) karena tidak memiliki komponen nonselulosa (lignin dan hemiselulosa), densitas yang lebih rendah, kekakuan elastis mencapai 114 GPa (Hsieh, Yano, Nogi, & Eichhorn, 2008), daya serap air yang sangat tinggi (99%), biokompatibel serta struktur kristal yang dapat dibentuk dengan perlakuan *in situ* selama proses polimerisasi oleh bakteri (Hult, Yamanaka, Ishihara, & Sugiyama 2003; Castro dkk., 2015).

Dari berbagai penelitian, selulosa dapat diisolasi dengan berbagai metode dari selulosa bakteri, antara lain Kuiuik dkk. (2013) dalam penelitiannya menggunakan *nata de coco* dari pasaran yang diproduksi oleh PT Menacoco Sari, Pondok Bambu, Jakarta Timur, dengan menggunakan *microfluidizer* (perlakuan mekanik dengan kekuatan tinggi). Dari studi reologi, diketahui bahwa nanoselulosa dapat diperoleh dari *nata de coco* dengan karakteristik seperti gel dan memiliki sifat *shear thinning* dengan penampakan selulosa fibril berdiameter tiga nanometer dan panjang dalam mikron. Kondo, Kose, Naito, dan Kasai (2014) menggunakan sistem air bertekanan (*water jet*) untuk proses penguraian bentuk padatan gel selulosa bakteri menjadi berukuran 20 nm. Proses dengan air bertekanan ini mampu menghasilkan energi sebesar 6,7–18,1 kJ.mol⁻¹, di mana secara teoretis nilai tersebut melebihi energi ikatan hidrogen, *London dispersion force*, dan ikatan dwikutub (*dipole-dipole*) pada rantai selulosa. CNC dari selulosa bakteri juga dapat diperoleh dengan kombinasi perlakuan mekanis dan kimiawi, seperti yang dilaporkan pada penelitian Yan dkk. (2017). Setelah gel padatan selulosa bakteri dihancurkan sampai halus, dilakukan hidrolisis menggunakan H₂SO₄. Gugus sulfat tersebut kemudian diubah menjadi gugus karboksil melalui oksidasi dengan peroksida (H₂O₂). CNC yang dihasilkan bermuatan negatif dengan nilai potensial

zeta (*zeta potential*) -34,8 mV sehingga mampu terdispersi dengan sempurna di dalam pelarut air (Yan dkk., 2017).

5. Alga

Organisme alga dapat dijadikan sebagai salah satu alternatif sumber selulosa. Berdasarkan kandungan selulosa dan derajat kristalinitasnya, ada dua jenis alga yang paling berpotensi, yaitu dari jenis *Cladophorales* (*Cladophora*, *Chaetomorpha*, *Rhizoclonium*, dan *Microdyction*) dan sedikit dari kelas *Siphonocladales* (*Valonia*, *Dictyosphaeria*, *Siphonocladus*, dan *Boergesenia*) (Mihrianyan, Edsman, & Strømme, 2007). Kristal selulosa dengan struktur tiga dimensi dengan sisi berukuran sekitar 18 nm diperoleh dari *Valonia ventricosa* (Revol, 1982) melalui proses hidrolisis asam (HCl). Mihrianyan serta peneliti lainnya dari Universitas Uppsala, Swedia, sangat konsisten menggunakan selulosa dari *Cladophora* untuk bahan pengisi obat, bahan penstabil, dan material konduktif berbasis bahan kertas (Mihrianyan dkk., 2007; Mihrianyan, Nyholm, Bennet, & Strømme, 2008; Mihrianyan, 2011). Selain itu, selulosa dari alga juga dapat digunakan untuk permurnian air (penyerap minyak dan limbah pewarnaan), seperti yang diteliti oleh Štefelova dkk. (2017).

Perbedaan mendasar dari struktur kristal selulosa kayu dan alga adalah pada alomorfnya (penjelasan lebih rinci tentang alomorf akan dibahas pada Bab 2 bagian D). Selulosa alga sangat didominasi oleh struktur I_{α} (triklinik), yang sangat mudah didegradasi secara enzimatis (Hayashi, Kondo, & Ishihara, 2005), sedangkan selulosa kayu merupakan komposit antara I_{α} (triklinik) dan I_{β} (monoklinik).

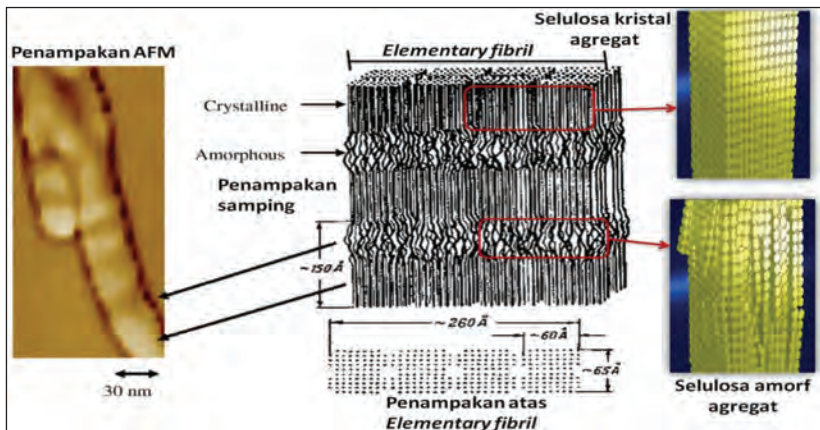
Isolasi selulosa mikroorganisme perlu dikembangkan lebih lanjut sebagai upaya mencegah eksploitasi berlebihan terhadap bahan berkayu sebagai sumber selulosa. Konsep ini perlu diterapkan sebagai upaya menciptakan bioproduk dengan konsep ekoteknologi, ramah lingkungan dan berkelanjutan.

C. STRUKTUR HIRARKI SELULOSA DALAM TUMBUHAN

Struktur hierarki pada sel tumbuhan adalah sebuah konstruksi unik dinding sel yang terdiri atas berbagai lapisan pendukung sel dengan orientasi yang berbeda-beda pada setiap lapisannya menjadi komponen mikro dinding sel yang terdiri atas lapisan primer (*primary wall*, MP), lapisan sel sekunder yang terdiri atas tiga lapisan dinding sel (S1, S2, dan S3) dan pada bagian tengah adalah lumen (Gambar 1). Dinding sel sekunder merupakan bagian terbesar dari dinding sel yang banyak ditemukan pada sel kayu yang telah dewasa (Plomion, Leprovost, & Stokes, 2001; Fengel & Wegener, 1983; Haygreen & Bowyer, 1996). Pada dinding sel ini, khususnya S2, selulosa mendominasi dan hanya sedikit ditemukan lignin dan hemiselulosa (Stamm, 1964).

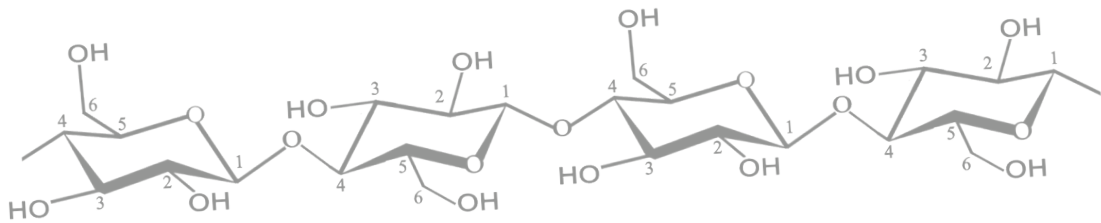
Di dalam dinding sel sekunder, selulosa akan saling berhubungan membentuk mikrofibril. Mikrofibril tunggal disebut *elementary fibril* atau serat nano yang tersusun dari sekitar 30–100 agregat rantai selulosa (Vincent, 1999). Mikrofibril ini membentuk sudut Θ terhadap arah tumbuh yang selanjutnya disebut sebagai sudut mikrofibril (MFA) (Gambar 2). Serat nanoselulosa mempunyai diameter sekitar 2–20 nm dan panjang beberapa mikrometer (Klemm dkk., 2005). Pada *elementary fibril* ini, terdapat daerah yang susunan strukturnya teratur (kristalin) dan daerah yang susunan strukturnya tidak teratur (amorf) seperti yang diilustrasikan pada Gambar 2 (Bhattacharya, Gemrinaro, & Winter, 2008). Ilustrasi komposisi kristalin dan amorf dari selulosa diperoleh dari karakterisasi agregat nanoselulosa yang diisolasi dari bahan bagas menggunakan *atomic force microscopy* (AFM), di mana alat ini mampu menganalisis topografi dari material berdimensi nano (Gambar 2). Molekul pada fase kristal pada umumnya tersusun dengan sangat teratur sehingga jarak antarmolekul sangat rapat dan mengakibatkan molekul air tidak mampu berpenetrasi masuk (Kamel, 2007). Struktur, orientasi, dan mekanisme terbentuknya komponen lignoselulosa di dalam dinding sel tumbuhan sampai

dengan saat ini masih menjadi topik penelitian. Penjelasan yang lebih rinci mengenai orientasi, morfologi, dan mekanisme pembentukan sel-sel dalam tumbuhan dapat dilihat pada referensi Emons dan Mulder (1998, 2000); Fratzl dan Weinkamer (2007); serta Terashima dkk. (2009). Gambar 1 menunjukkan struktur hirarki selulosa dalam dinding sel tumbuhan, sedangkan Gambar 2 menunjukkan ilustrasi fase kristal dan amorf pada selulosa.



Sumber: Bhattacharya dkk. (2008)

Gambar 2. Ilustrasi fase kristal dan amorf dalam struktur selulosa ditunjukkan dengan penampakan *atomic force microscopy* (AFM).



BAB I I

STRUKTUR SELULOSA

A. IKATAN HIDROGEN DALAM SELULOSA

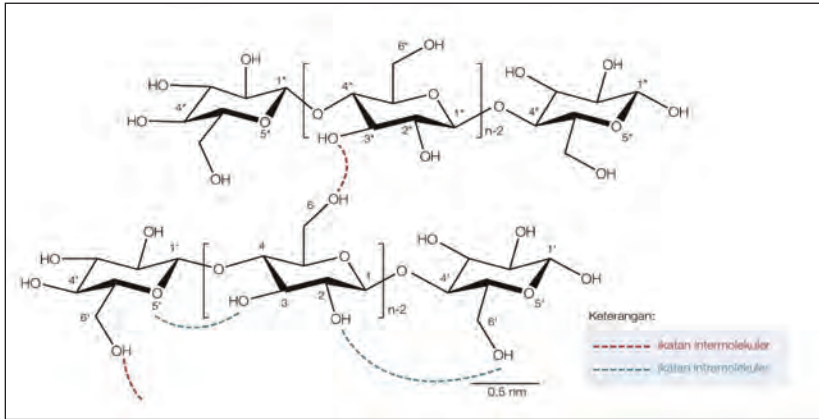
Selulosa memiliki ikatan rantai linear yang kuat dengan interaksi melalui ikatan hidrogen intermolekuler dan intramolekuler (Liu, Lynne, & Edgar, 2015). Skema ikatan hidrogen pada selulosa disajikan pada Gambar 3. Gugus OH pada selulosa menentukan sifat fisik dan kimia selulosa (Fengel & Wegener, 1983). Karakteristik ikatan hidrogen adalah sebagai berikut.

- 1) Kekuatan energi ikatannya tergantung pada kerapatan muatan dan sudut antara atom-atom yang terikat satu sama lain.
- 2) Faktor sterik menyebabkan distribusi elektron tidak simetris.
- 3) Kinetika jembatan-H, yaitu frekuensi gugus-gugus OH atau NH bergetar sehingga terjadi perubahan kedudukan proton (Luck, 1965, 1967, dalam Fengel & Wegener, 1983).

Tabel 2. Besaran Energi Ikatan Antarmolekul

Bentuk ikatan	Energi ikatan (KJ mol ⁻¹)
H–OH (ikatan kovalen)	499
H–H (ikatan kovalen)	436
Ion-ion	250
Ikatan hidrogen (medium)	21–62
Ikatan hidrogen (lemah)	$4,2 \times 10^{-1}$ –4,2
<i>London dispersion force</i>	2
<i>Dipole-dipole</i>	0,6–2

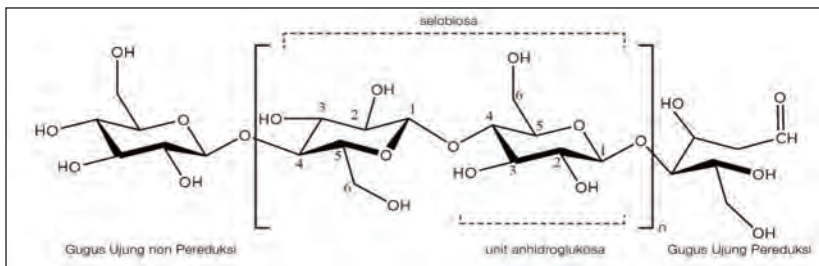
Energi ikatan gugus OH selulosa hampir sama atau sedikit lebih besar daripada ikatan gugus OH dalam alkohol. Ikatan hidrogen antara gugus OH dari unit glukosa yang berdekatan pada molekul selulosa yang sama disebut ikatan intramolekul, sedangkan ikatan hidrogen antara gugus-gugus OH dari unit glukosa yang berdekatan dalam molekul selulosa yang berdampingan disebut ikatan intermolekul. Ikatan intermolekul ini menyebabkan pembentukan struktur supramolekul selulosa. Besaran energi ikatan antarmolekul dalam struktur selulosa dapat diperkirakan seperti yang disajikan pada Tabel 2. Chang dan Zhang (2011) menyebutkan bahwa ikatan hidrogen dalam struktur selulosa dinding sel berkisar 10-100 kJ.mol⁻¹. Dengan mengetahui energi ikatan ini maka dapat ditentukan energi minimal yang dibutuhkan untuk dapat mengubah selulosa dari struktur makro ke struktur nano (Kondo, Kose, Naito, & Kasai, 2014). Hal ini dimungkinkan karena sebagian besar isolasi selulosa murni memerlukan tahap perlakuan mekanis yang memerlukan energi total yang lebih besar.



Sumber: Liu dkk. (2015)

Gambar 3. Skema Ikatan Molekul dan Antarmolekul Hidrogen dalam Selulosa

Selulosa merupakan polimer linear dengan unit-unit dan ikatan seragam. Unit ulangan dasar dari polimer selulosa terdiri atas dua unit glukosa anhidrida yang disebut unit selobiosa. Dua unit glukosa yang berdekatan bersatu dengan mengeliminasi satu molekul air di antara gugus hidroksil pada C_1 dan C_4 . Gugus-gugus OH pada C_1 dan C_4 memiliki perilaku yang berbeda, gugus C_1 -OH merupakan gugus hidrat aldehida memiliki sifat pereduksi, sedangkan gugus C_4 -OH merupakan gugus hidroksil alkohol yang bersifat bukan pereduksi (Gambar 4) (Trache dkk., 2016).



Sumber: Trache dkk. (2016)

Gambar 4. Struktur molekul selulosa dengan gugus ujung molekul yang bersifat pereduksi dengan gugus hemiasetal pada C_1 dan gugus ujung molekul yang bersifat nonpereduksi dengan hidroksil bebas pada C_4 .

B. DERAJAT POLIMERISASI

Derajat polimerisasi (DP) merupakan panjang pendeknya ukuran rantai molekul polimer selulosa. DP merupakan rasio antara berat molekul selulosa/berat molekul satu unit glukosa. DP selulosa dalam kayu menurun seiring dengan meningkatnya umur pohon. DP tertinggi terdapat di dalam sel yang berdekatan dengan kambium dan menurun ke arah inti kayu (Shimizu, Inoue & Yamashita, 1970, dalam Fengel & Wegener, 1983). DP rantai selulosa di alam berkisar antara sepuluh ribu unit glukopiranosida di kayu sampai lima belas ribu di kapas (Bajpai, 2016). DP selulosa kayu daun lebar dan kayu daun jarum lebih tinggi sekitar 4.000–5.000 daripada DP selulosa biomassa pertanian, seperti bagas tebu dan jerami gandum, dengan DP ~1.000 (Hallac & Ragauskas, 2011). Sementara itu, DP alang-alang tercatat 45,8 (Habibah dkk., 2013). Adapun DP rata-rata mikrokristalin selulosa (MCC) Avicel PH, serat alfa komersial, MCC-serat alfa, dan MCC komersial masing-masing sebesar 294, 844, 318, dan 294 (Hubbell & Ragauskas, 2010; Trache dkk., 2014).

Polimer selulosa memiliki rerata DP antara 300–3.000 dan bobot molekul rerata antara 50.000–500.000 g mol⁻¹. Pada proses hidrolisis terjadi penurunan bobot molekul mikrokristalin selulosa antara 30.000 dan 50.000 g mol⁻¹ karena terjadi pemutusan rantai pada selulosa sehingga DP selulosa lebih kecil dari 400 (Thoorens, Krier, Leclercq, Carlin, & Evrard, 2014). Selain dipengaruhi oleh perbedaan tumbuhan asal selulosa, DP selulosa juga dipengaruhi oleh metode isolasi selulosa dan metode penentuan DP. Rata-rata DP selulosa dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Derajat Polimerisasi Selulosa dari Berbagai Jenis Bahan Berlignoselulosa

Sumber selulosa	DP
Kapas california, belum terbuka ^a	15.300
Kapas california terbuka ^a	8.100
Kapas ^a	9.100
Flax ^a	8.800
Rami ^a	10.800
Kayu Trembling aspen ^a	10.300
Kayu birch putih ^a	9.400
Kulit kayu birch putih ^a	7.500
Kayu pinus Jack ^a	7.900
Kayu spruce Engelmann ^a	8.000
Kulit kayu spruce ^a	7.100
Ekor kuda ^a	2.400
Bakteri ^a	4.000–6.000
Kapas lembut, diputihkan ^a	1.000–5.000
Pulp sulfit, diputihkan ^a	1.255
Pulp sulfat diputihkan ^a	965
Pulp kimia (beech) ^a	715
Serat rayon ^a	305
Trembing aspen ^b	5.000
Red maple ^b	4.450
<i>Fagus grandifolia</i> (Beech) ^b	4.050
Eastern cedar putih ^b	4.250
Eastern hemlock ^b	3.900
Jack pine ^b	5.000
Tamarack ^b	4.350
Spruce putih ^b	4.000
Kayu spruce ^c	800
<i>Abies balsamea</i> (Balsam fir) ^b	4.400
<i>Eucalyptus regnans</i> ^b	1.510
<i>Pinus radiata</i> ^b	3.063

Sumber selulosa	DP
Bagas tebu ^b	925
Jerami gandum ^b	1.045
Avicell FMC PH105 MCC ^d	212
Sigma cell 20 MCC ^d	209
Whatman CC41MCC ^d	212
Selulosa Sigma Cell 101 ^d	257
Kertas saring Watman No 1 ^d	2.085
Kapas ^e	958
Kapas linter ^c	620
Kapas absorben ^c	1.400
Kapas termerserisasi ^{e,f}	932
Eukaliptus ^e	1.049
Eukaliptus termerserisasi ^{e,f}	1.022

Sumber: (a) Fengel dan Wegener (1983), (b) Hallack dan Ragauskas (2011), (c) Zhang, Wang, Li, dan Yu (2013), (d) Zhang dan Lynd (2005), (e) Fidale dkk. (2008), (f) El Seoud, Fidale, Naiara, D'Almeida, & Frollini (2008)

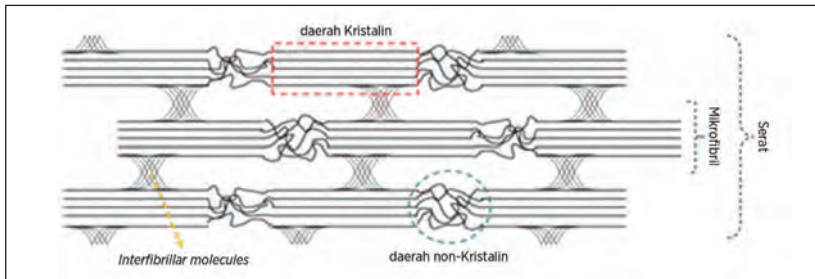
Metode penentuan DP selulosa ada dua, yaitu viskometri dan *gel permeation chromatography* (GPC). Pada metode viskometri, dilakukan isolasi dan pelarutan selulosa, selanjutnya dilakukan pengukuran kekentalan atau viskositasnya. Hasil penentuan DP oleh Staudinger dengan metode viskometri pada selulosa α , β , γ berturut-turut lebih besar dari 200, antara 10 dan 200 dan lebih kecil dari 10 (Chen, 2014). Keterulangan hasil dari metode GPC yang tinggi, menjadikan metode ini lebih sering digunakan dan metode ini umumnya digunakan untuk karakterisasi turunan selulosa, seperti nitroselulosa atau selulosa trikarbanilat (Trache dkk., 2014). Salah satu manfaat mengetahui DP selulosa adalah untuk mengetahui apakah perlakuan tertentu terhadap biomassa menyebabkan degradasi selulosa atau tidak. Pada proses pemasakan biomassa untuk pembuatan pulp, diharapkan dapat menghasilkan rendemen pulp dan DP selulosa yang tinggi. Hal ini menunjukkan

pulp yang dihasilkan berkualitas tinggi. Informasi mengenai DP juga penting dalam pemanfaatan selulosa dan turunannya antara lain untuk membuat produk rayon, kertas, bahan penyerap, selulosa asetat, dan nitro selulosa.

C. STRUKTUR KRISTAL SELULOSA

Polimer selulosa terdiri atas dua bagian utama, yaitu bagian kristalin dengan struktur yang teratur dan bagian amorf dengan struktur yang tidak teratur (Gambar 5; Balu, 2009). Susunan molekul selulosa yang teratur diselingi oleh susunan tidak teratur setiap rentang 60 nm, yang memungkinkan terjadinya lipatan rantai selulosa (De Souza, Bouchard, Méthot, Berry, & Argyropoulos, 2002). Mikrofibril selulosa dari bakteri dan alga memiliki ketebalan 10–25 nm (Brett, 2000), sedangkan ketebalan selulosa tanaman tingkat tinggi 3–10 nm (Thomas, dkk., 2013; Zhang, Mahgsoudy-Louyeh, Tittmann, & Cosgrove, 2013). Lebar (*lateral size*) dari rantai glukosa adalah sekitar 0,3 nm (Ioelovich, 2008).

Selulosa kristalin dengan struktur yang rapat dan kuat relatif sulit diputuskan ikatannya. Rasio antara bagian kristalin dan bagian amorf disebut derajat kristalinitas selulosa. Bagian kristalin ini dapat mencakup 2/3 dari total selulosa (Chum, Douglas, Feinberg, & Schroeder, 1985). Bagian kristalin dibentuk dari ikatan hidrogen antara rantai selulosa dan gaya van der Waals antara molekul glukosa. Derajat kristalinitas selulosa umumnya berkisar 40–60% yang mencakup berbagai macam sumber dan tergantung dari asal dan praperlakuan dari contoh untuk pengukuran kristalinitas (Fink & Walenta, 1994) dan juga metode pengukuran derajat kristalinitas selulosa (Evans, Newman, Roick, Suckling, & Wallis, 1995; He, Cui, & Wang, 2008).



Sumber: Borjesson dan Westman (2015)

Gambar 5. Ilustrasi Organisasi Molekuler dalam Mikrofibril Selulosa yang Menggambarkan Fase Kristal, Fase Amorf, dan Koneksi Antarmolekul Selulosa

Metode penentuan derajat kristalinitas selulosa, antara lain dengan *X-ray diffraction* (XRD), *solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance* (NMR) *spectroscopy*, *solid-state CP-MAS NMR*, dan *near infrared spectroscopy* (Segal, Creely, Martin, & Conrad, 1959; Park, Baker, Himmel, Parilla, & Johnson, 2010; Rambo, Schmidt, & Ferreira, 2015; Nelson & O'Connor, 1964; Zhao dkk., 2007; Terinte, Ibbett, & Schuster, 2011). Selain itu, metode penggabungan pengembangan dalam NaOH dan nilai *water retention value* (WRV), pengukuran densitas, *FT Raman spectroscopy* (Jayme & Roffael, 1970 dalam Fengel & Wegener (1983); Krässig, 1993; Schenzel, Fischer, & Brendler, 2005; Argawal, Reiner, & Ralph, 2010; Terinte dkk., 2011; Gümüşkaya, Usta, & Kirei, 2003; Gümüşkaya & Usta, 2006) juga dapat digunakan sebagai metode penentuan derajat kristalinitas selulosa.

Penentuan derajat kristalinitas atau yang disebut indeks kristalinitas total (TCI) menggunakan FTIR diperoleh dari rasio antara tinggi pita pada 1.372 cm^{-1} dan 2.900 cm^{-1} (Nelson & O'Connor 1964). Pita 1.430 cm^{-1} diasosiasikan sebagai jumlah struktur kristalin selulosa, sedangkan pita 898 cm^{-1} merupakan daerah amorf dalam selulosa (Carrilo, Colom, Suñol, & Saurina, 2004). Rasio antara daerah 1.430 cm^{-1} dan 898 cm^{-1} merupakan *Lateral Order Index* (LOI) (Oh, Yoo, Shin, & Seo, 2005). Rasio

absorbansi pita 3400 cm^{-1} dan 1320 cm^{-1} digunakan untuk mempelajari intensitas ikatan hidrogen (HBI) pada sampel selulosa (Popescu, Singurel, Popescu, Vasile, Argyropoulos, & Willför, 2009). TCI proposional dengan derajat kristalinitas selulosa (Popescu dkk., 2009), sedangkan LOI berkorelasi dengan tingkat keteraturan keseluruhan dalam selulosa (Carrilo dkk., 2004; Corgie, Smith, & Walker, 2011). TCI, LOI, energi ikatan hidrogen (E_H) dan HBI dari perhitungan spektra FTIR beberapa selulosa dari biomassa diperlihatkan pada Tabel 4 (Poletto, Ornaghi, & Zattera, 2014).

Tabel 4. Rasio Kristalinitas Infra Merah Selulosa dan Intensitas Ikatan Hidrogen

Selulosa dalam biomassa	Rasio kristalinitas infra merah		Energy of the hydrogen bond (EH) kJ	Hydrogen bond intensity (HBI) A_{3400}/A_{1320}	Referensi
	H_{1372}/H_{2900} (TCI)	A_{1430}/A_{898} (LOI)			
Selulosa kraft terputihkan <i>Eucalyptus grandis</i> , CEG	0,457±0,02	3,507±0,34	21,133±0,09	1,368±0,014	Poletto dkk. (2014)
Selulosa sulfit terputihkan <i>Pinus taeda</i> , CPT	0,491±0,01	4,071±0,13	21,630±0,31	1,455±0,002	Poletto dkk. (2014)
<i>Dendrocalamus asper</i> (bambu betung)	-	1,27	-	-	Fatriasari, Syafii, Wistara, Syamsu, dan Prasetya (2014a)
Bambu dengan praperlakuan biologis	-	1,23–1,29	-	-	Fatriasari dkk. (2014a)
Bambu dengan praperlakuan gelombang mikro	-	1,10–1,43	-	-	Fatriasari dkk. (2016)
Bambu dengan praperlakuan biologis-gelombang mikro	-	1,33–3,22	-	-	Fatriasari, Syafii, Wistara, Syamsu, Prasetya, dkk. (2015)

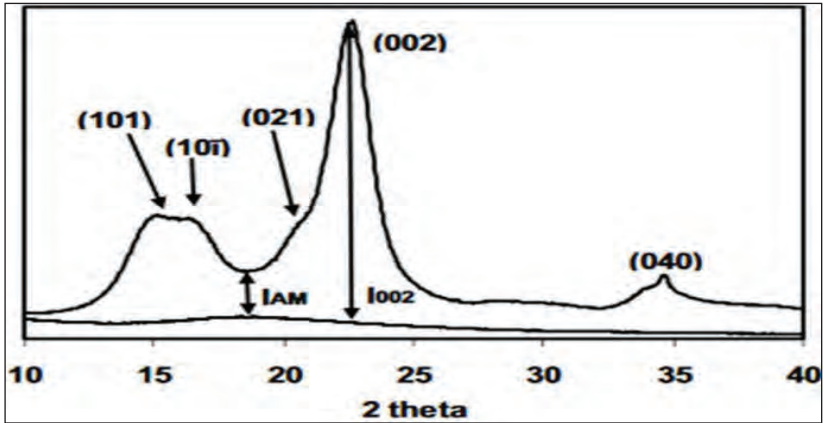
Selulosa dalam biomassa	Rasio kristalinitas infra merah		Energy of the hydrogen bond (EH) kJ	Hydrogen bond intensity (HBI) A_{3400}/A_{1320}	Referensi
	H_{1372}/H_{2900} (TCI)	A_{1430}/A_{898} (LOI)			
Spruce dengan modifikasi panas	0,56–0,86	0,65–0,89	-	-	Yildiz dan Gümüşkaya (2007)
Beech dengan modifikasi panas	0,45–0,73	0,78–0,97	-	-	Yildiz dan Gümüşkaya (2007)
Tandan Kosong Kelapa Sawit, TKKS	-	1,04–2,77	-	-	Isroi dkk. (2012)
TKKS dengan praperlakuan biologis	-	1,42	-	-	Isroi dkk. (2012)
TKKS dengan praperlakuan asam fosfat	-	0,67	-	-	Isroi dkk. (2012)
TKKS dengan praperlakuan biologis-asam fosfat	-	0,60	-	-	Isroi dkk. (2012)
TKKS dengan praperlakuan gelombang mikro-asam oksalat	-	1,04–1,07	-	-	Solihat, Sari, dkk. (2017)
<i>Eucalyptus grandis</i>	0,608±0,01	3,172±0,02	1,440	-	Poletto dkk. (2014)
<i>Pinus elliottii</i>	0,474±0,01	2,99±0,04	1,598	-	Poletto dkk. (2014)
<i>Dipteryx odorata</i>	0,389±0,02	3,137±0,03	1,508	-	Poletto dkk. (2014)
<i>Mezilaurus itauba</i>	0,237±0,03	2,060±0,01	1,523	-	Poletto dkk. (2014)
Serat Curauna	1,300±0,01	1,070±0,01	1,132	-	Poletto dkk. (2014)
Jute	1,150±0,03	0,990±0,01	1,207	-	Poletto dkk. (2014)
Kenaf	1,190±0,01	0,930±0,02	1,119	-	Poletto dkk. (2014)
Rami	1,240±0,01	1,050±0,01	1,426	-	Poletto dkk. (2014)
Sisal	1,150±0,02	0,970±0,03	1,625	-	Poletto dkk. (2014)
Buriti (<i>Mauritia flexuosa</i>)	1,150±0,01	0,780±0,05	2,241	-	Poletto dkk. (2014)

Pada Tabel 4 dapat dilihat bahwa energi ikatan hidrogen CPT lebih tinggi dari CEG, demikian juga kristalinitas dan intensitas ikatan hidrogen (HBI)-nya. Hal ini mengindikasikan bahwa CPT lebih banyak mengandung ikatan hidrogen serta lebih banyak mengandung rantai selulosa dalam bentuk yang teratur yang menyokong terbentuknya ikatan hidrogen antara rantai selulosa yang berdekatan sehingga intensitas ikatan hidrogen pun meningkat dan menghasilkan struktur selulosa yang lebih padat dan kristalinitas yang lebih tinggi daripada CEG (Poletto, Ornaghi, & Zattera, 2014).

Metode penentuan kristalinitas menggunakan XRD mempunyai kelebihan dibandingkan dengan metode lainnya, karena data kristalinitas selulosa yang dihasilkan lebih rinci (Terinte dkk., 2011). Difraksi sinar X menunjukkan sinyal kuat pada fraksi kristalin selulosa. Sinyal tersebut dapat digunakan untuk menentukan parameter kristalografis, misalnya jarak antarunit sel kristal (Zugenmaier, 2001). Derajat kristalinitas selulosa I ditentukan dengan membandingkan intensitas minimum di atas *baseline* pada $2\theta = 18^\circ$ dan intensitas maksimum pada $2\theta = 22,5^\circ$ (I_{200}) serta perhitungan bagian amorf dan kristalin (difraksi utama bidang 200) (Bansal, Hall, Realff, Lee, & Bommarius, 2010). Perhitungan dilakukan dengan menggunakan profil Gaussian (Gambar 6). Pendekatan lain untuk menentukan indeks kristalinitas selulosa adalah dengan metode empiris Segal (Wada & Okano, 2001; Gümüşkaya dkk., 2003) yang menggunakan Persamaan 1, di mana I_{200} dan I_{am} diperlihatkan dalam difraktogram sinar X (Gambar 6),

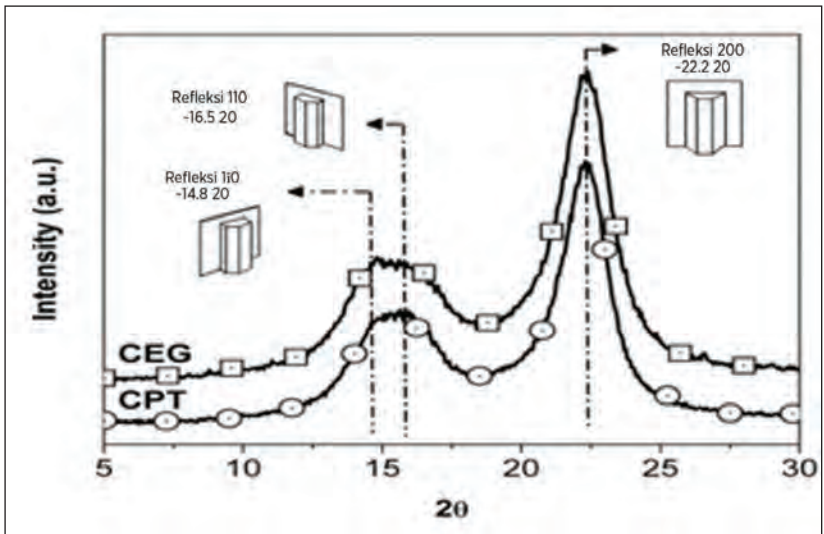
$$CI = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

di mana I_{200} merupakan intensitas maksimum difraksi kisi (200) dan I_{am} merupakan intensitas difraksi pada sudut $2\theta = 18^\circ$.



Sumber: Park dkk. (2010)

Gambar 6. Spektra Difraksi Sinar X Avicel PH-101 dengan Metode Tinggi Puncak



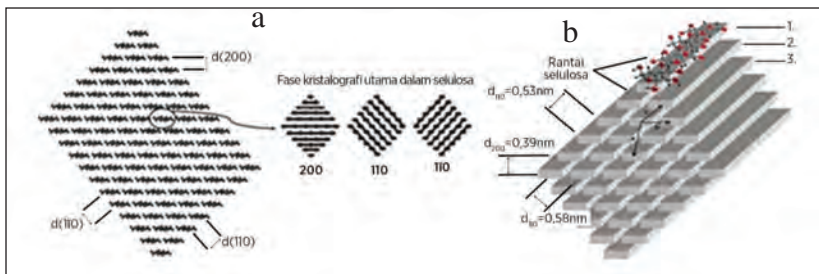
Ket.: CEG adalah selulosa kraft terputihkan *Eucalyptus grandis*, sedangkan CPT adalah selulosa sulfite terputihkan *Pinus taeda*.

Sumber: Howell (2008)

Gambar 7. Hubungan Difraktogram Sinar X Selulosa Berhubungan dengan Bidang Kristal

Terdapat dua difraktogram bidang kristal, yaitu bidang kristal (110) dan (1 $\bar{1}$ 0), masing-masing pada $2\theta = 14,3-14,6^\circ$ dan $2\theta = 16,0$. Refleksi pada $2\theta = 18,3-18,4^\circ$ merupakan fase amorf. Adapun refleksi pada $2\theta = 22,2-22,4^\circ$ menunjukkan struktur kristalin pada bidang kristal (200) (Popescu dkk., 2011; Wada, Okano, & Sugiyama, 2001).

Gambaran model yang merepresentasikan rantai selulosa dan kisi kristalografi dari bidang kisi selulosa diperlihatkan pada Gambar 8a, sedangkan lebar bidang kisi diperlihatkan pada Gambar 8b. Tabel 5 menunjukkan derajat kristalinitas selulosa dari berbagai sumber bahan berlignoselulosa berdasarkan metode penentuannya. Bagas sorgum dengan praperlakuan yang berbeda menunjukkan adanya variasi derajat kristalinitas. TKKS dengan variasi kondisi praperlakuan *microwave*-asam oksalat juga memiliki derajat kristalinitas yang berbeda. Hal ini menunjukkan bahwa kondisi praperlakuan dan jenis praperlakuan terhadap bahan lignoselulosa yang sama berpengaruh terhadap derajat kristalinitasnya.



Sumber: Newman (1999, 2008); Ju, Bowden, Brown, dan Zhang (2015)

Gambar 8. Model Rantai Selulosa (kiri) yang Menunjukkan Jarak Bidang Sepanjang Struktur Selulosa (a) dan Lebar Bidang Kisi (b)

Tabel 5. Derajat Kristalinitas Selulosa dari Berbagai Sumber Biomassa

Biomassa	Derajat kristalinitas selulosa (%)	Metode	Referensi
Kapas linter	96,2-63	XRD	Fink dan Walenta (1994); Zhang dkk. (2013)
Kapas linter	49-54	NMR	Andersson, Wickberg, Pesonen, Maunu, dan Serimaa (2004)
Rami	72	-	Hindeleh dan Johson (1972, 1974); dan Jayme, 1975 dalam Fengel dan Wegener (1983)
Kapas lembut	71,3	-	Hindeleh dan Johson (1972, 1974); dan Jayme, 1975 dalam Fengel dan Wegener (1983)
Pulp kimia (<i>spruce</i>)	68,8	-	Hindeleh dan Johson (1972, 1974); dan Jayme, 1975 dalam Fengel dan Wegener (1983)
Pulp sulfat diputihkan (<i>spruce, pinus</i>)	68	-	Hindeleh dan Johson (1972, 1974); dan Jayme, 1975 dalam Fengel dan Wegener (1983)
Pulp sulfat diputihkan (<i>birch</i>)	67,9	-	Hindeleh dan Johson (1972, 1974); dan Jayme, 1975 dalam Fengel dan Wegener (1983)
Pulp sulfat diputihkan (<i>birch</i>)	65,1	-	Hindeleh dan Johson (1972, 1974); dan Jayme, 1975 dalam Fengel dan Wegener (1983)
Pulp sulfat diputihkan (bambu)	59,9	-	Hindeleh dan Johson (1972, 1974); dan Jayme, 1975 dalam Fengel dan Wegener (1983)
Rayon	45	-	Hindeleh dan Johson (1972, 1974); dan Jayme, 1975 dalam Fengel dan Wegener (1983)
Pulp soda pelepah kelapa sawit	59,83	XRD	Syamani (2015)
Pulp soda pelepah kelapa sawit diputihkan	53,94	XRD	Syamani (2015)
Selulosa pelepah kelapa sawit	57,20	XRD	Syamani (2015)
Pulp soda akar wangi	49,76	XRD	Syamani (2015)
Pulp putih akar wangi	51,05	XRD	Syamani (2015)
Selulosa akar wangi	58,98	XRD	Syamani (2015)

Biomassa	Derajat kristalinitas selulosa (%)	Metode	Referensi
Selulosa Avicel	39-67		Schenzel dkk. (2005)
Bambu betung	30,43	XRD	Fatriasari dkk. (2014a)
Bambu betung praperlakuan biologis	30,83-38,39	XRD	Fatriasari dkk. (2014a)
Bambu betung praperlakuan <i>microwave</i>	36,01-43,54	XRD	Fatriasari dkk. (2016)
Bambu betung praperlakuan biologis- <i>microwave</i>	39,98-44,55	XRD	Fatriasari, Syafii, Wistara, Syamsu, Prasetya, dkk. (2015)
Bambu betung praperlakuan <i>microwave</i> -biologis	39,20-46,50	XRD	Fatriasari dkk. (2014b)
Selulosa bakteri murni	49,5	Raman	Cybulska dkk. (2015)
Selulosa bakteri ditanam dengan xiloglukan	47,6	Raman	Cybulska dkk. (2015)
Selulosa bakteri ditanam dengan dengan pektin	44,1	Raman	Cybulska dkk. (2015)
Selulosa bakteri dengan pektin dan xiloglukan ditambah dengan pektin apel, xiloglukan, kalsium klorida	50,2	Raman	Cybulska dkk. (2015)
Flax	56	-	Zugenmaier (2008)
<i>Dissolving pulp</i>	43-58	-	Zugenmaier (2008)
Ganja (<i>hemp</i>)	60	-	Zugenmaier (2008)
Selulosa kraft terputihkan <i>Eucalyptus grandis</i> , CEG	60,4	XRD	Poletto dkk. (2013)
Selulosa sulfit terputihkan <i>Pinus taeda</i> , CPT	62,6	XRD	Poletto dkk. (2013)
<i>Eucalyptus grandis</i>	34,4	XRD	Poletto, Zattera, Forte, dan Santana (2012)

Biomassa	Derajat kristalinitas selulosa (%)	Metode	Referensi
<i>Pinus elliottii</i>	34,1	XRD	Poletto dkk. (2012)
<i>Dipteryx odorata</i>	43,0	XRD	Poletto dkk. (2012)
<i>Mezilaurus itauba</i>	37,8	XRD	Poletto dkk. (2012)
Sludge	49,32	XRD	Risnasari (2015)
Sludge terpurifikasi	47,94	XRD	Risnasari (2015)
Kayu karet	43,12	XRD	Nazarpour, Abdullah, Abdullah, dan Zamiri (2013)
Kayu karet praperlakuan jamur	52,37-66,71	XRD	Nazarpour dkk. (2013)
Mikrokristalin selulosa, MCC komersial	78-85	XRD	El-Sakhawy dan Hassan (2007); Adel dkk. (2011); Fidale dkk. (2008) Haafiz dkk.(2013); Trache dkk. (2016)
MCC kapas perak (<i>silver</i>)	77-80	XRD	El-Sakhawy dan Hassan (2007); Das, Ray, Bandyopadhyay, dan Sengupta (2010)
Selulosa kapas	81	-	Fidale dkk. (2008)
Selulosa kapas termerserisasi	77	-	Fidale dkk. (2008)
Selulosa eukaliptus	74	-	Fidale dkk. (2008)
Selulosa eukaliptus termerserisasi	90	-	Fidale dkk. (2008)
MCC jerami padi	78	XRD	El-Sakhawy dan Hassan (2007)
MCC bagas tebu	76	XRD	El-Sakhawy dan Hassan (2007)
MCC jute	74-83	XRD	Das dkk. (2010); Jahan, Saeed, He, dan Ni (2011)
TKKS	23,01-27,95	XRD	Anita dkk. (2016); Solihat, Sari dkk. (2017)
TKKS dengan praperlakuan <i>microwave</i> -asam oksalat	40,61-49,48	XRD	Solihat, Sari dkk. (2017)
MCC kapas linter	77	XRD	Terinte dkk. (2011)
Bagas sorgum ukuran partikel < 250 μ m	20,39	XRD	Pramasari (2017)
Bagas sorgum ukuran partikel 250-420 μ m	26,18	XRD	Pramasari (2017)

Biomassa	Derajat kristalinitas selulosa (%)	Metode	Referensi
Bagas sorgum ukuran partikel > 420 µm	20,03	XRD	Pramasari (2017)
Bagas sorgum tanpa perlakuan	26,18	XRD	Pramasari (2017)
Bagas sorgum dengan praperlakuan air dan hidrogen peroksida (H ₂ O ₂)	33,84	XRD	Pramasari (2017)
Bagas sorgum dengan praperlakuan alkali dan H ₂ O ₂	40,28	XRD	Pramasari (2017)
Bagas sorgum dengan praperlakuan air	27,88	XRD	Pramasari (2017)
Bagas sorgum dengan praperlakuan alkali	30,62	XRD	Pramasari (2017)
Bagas sorgum dengan praperlakuan hidrotermal	29,41	XRD	Pramasari (2017)
Bagas sorgum dengan praperlakuan alkali hidrotermal	42,82	XRD	Pramasari (2017)
Bagas sorgum dengan praperlakuan hidrotermal dan H ₂ O ₂	39,30	XRD	Pramasari (2017)
Bagas sorgum dengan praperlakuan alkali hidrotermal dan H ₂ O ₂	37,97	XRD	Pramasari (2017)
MCC sekam padi	87	XRD	Adel dkk. (2011)
MCC sekam kacang (<i>bean hull</i>)	90	XRD	Adel dkk. (2011)
MCC tongkol jagung	73	XRD	Azubuike (2012)
MCC rumput pakan	80	XRD	Kalita, Nath, Ochubiojo, dan Buragohain (2013)
MCC kulit kacang tanah	74	XRD	Azubuike dan Okhamafe (2012)
MCC TKKS	87	XRD	Haafiz dkk. (2013)
MCC serat alfa	73	XRD	Trache dkk. (2014)
Kayu pinus	35,73	XRD	Darmawan, Wistara, Pari, Maddu, dan Syafii (2016)

Biomassa	Derajat kristalinitas selulosa (%)	Metode	Referensi
Selulosa pinus	47,81	XRD	Darmawan dkk. (2016)
Kayu akasia	44,10	XRD	Darmawan dkk. (2016)
Selulosa akasia	53,28	XRD	Darmawan dkk. (2016)
Kulit kemiri	28,85	XRD	Darmawan dkk. (2016)
Selulosa kulit kemiri	24,28	XRD	Darmawan dkk. (2016)
Kulit kenaf (<i>Kenaf bast</i>) MCC	81,3-82,7	XRD	Aprilia dkk. (2016)

Struktur kristalin selulosa memengaruhi sifat fisik dan mekanik serat selulosa. Derajat kristalinitas selulosa merupakan salah satu karakteristik selulosa yang terpenting. Pengaruh derajat kristalinitas terhadap sifat kayu telah diungkapkan oleh Lee (1961), Jiang, Yang, So, dan Hse (2007) serta Qu dan Wang (2011). Kristalinitas merupakan salah satu sifat penting dari bahan berkayu yang merespons karakteristik pertumbuhan pohon, struktur anatomi, sifat kimia, dan memiliki efek yang cukup besar pada modulus Young, stabilitas dimensi, berat jenis, dan kekerasan dari kayu. Modulus elastisitas serat selulosa meningkat seiring dengan peningkatan rasio bagian kristalin dan amorf, sedangkan fleksibilitasnya menurun (Ishikawa, Okano, & Sugiyama, 1994; Mo, Yang, & Zhang, 1994). Aksesibilitas selulosa dipengaruhi oleh kristalinitas selulosa (Awadel-Karim, Nazhad, & Pazsner, 1999; Park dkk., 2010), dan peningkatan signifikan dalam bagian amorf dari selulosa akan menurunkan derajat kristalinitas relatifnya (De Souza dkk., 2002; Fengel & Wegener, 1983). Derajat kristalinitas selulosa berperan menentukan efektivitas proses hidrolisis. Oleh karena itu, derajat kristalinitas biomassa penting diketahui sebelum proses lebih lanjut untuk optimasi bahan kimia, menurunkan biaya produksi, dan waktu analisis (Rambo & Ferreira, 2015).

Selulosa pada umumnya merupakan produk antara (*intermediate product*) yang dapat dikonversi menjadi berbagai produk akhir, seperti pulp dan kertas, glukosa serta produk turunan selulosa

lainnya, seperti selulosa asetat, karboksimetil selulosa, dan lainnya. Pemahaman yang baik terhadap struktur selulosa dapat membantu meningkatkan efektivitas pemanfaatannya.

Kristalinitas selulosa dipengaruhi oleh berbagai perlakuan fisik dan mekanik (Weimer, Hackney, & French, 1995). Hal ini didukung oleh Gümüşkaya dkk. (2003) yang melaporkan bahwa telah terjadi perubahan yang lebih besar pada struktur selulosa dalam pulp organosolv dibandingkan dengan pulp soda dan kraft pada kapas-rami. Selain itu, perlakuan suhu pemasakan memiliki pengaruh yang lebih besar terhadap perubahan komponen karbohidrat dan struktur kristalin pulp hemp (*Cannabis sativa* L.) dibandingkan dengan lama pemasakan pada proses pemasakan pulp alkali-sulfit (Gümüşkaya & Usta, 2006).

Dalam proses konversi biomassa lignoselulosa menjadi bioetanol, struktur kristalin selulosa merupakan faktor penghambat dalam proses hidrolisis (enzimatik ataupun asam) selulosa menjadi monomer glukosa. Proses hidrolisis ini akan menghilangkan selulosa amorf dan meningkatkan proporsi bagian kristalin yang lebih sulit dihidrolisis (Fan, Lee, & Beardmore, 1980). Asam kuat dan enzim berperan untuk menurunkan kristalinitas selulosa sebanyak mungkin dan dikonversi ke fase selulosa amorf (Yu, Lou, & Wu, 2008).

Hidrolisis enzimatik dengan selulase *Trichoderma* mendegradasi selulosa kristalin melalui penyerangan dari ujung pereduksi atau non pereduksi (Boisset, Fraschini, Schulein, Henrissat, & Chanzy, 2000; Henrissat, Driguez, Viet, & Schulein, 1985; Imai, Boisset, Samejima, Igarashi, & Sugiyama, 1998). Pengaruh hidrolisis asam terhadap struktur kristalin selulosa telah dilakukan oleh Rozmarin, Ungureanu, dan Stoleru (1977), di mana peningkatan konsentrasi asam berpengaruh terhadap penurunan indeks kristalinitas secara cepat. Indeks kristalinitas alfa selulosa menurun karena penetrasi NaOH dan pengembangan serat selulosa. Indeks kristalinitas dan ukuran kristalin pada pulp meningkat berkenaan dengan degradasi

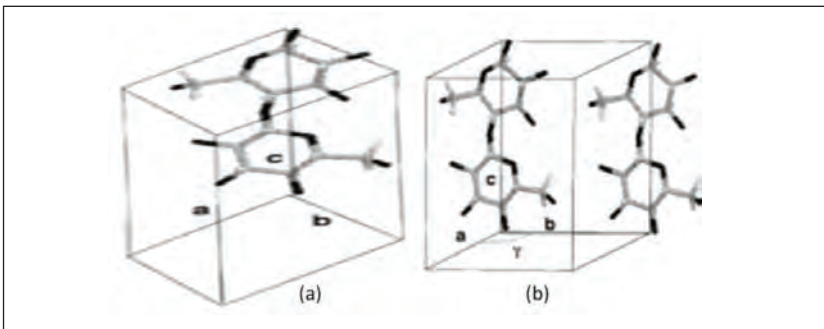
lignin dan hemiselulosa, tetapi bahan kimia yang digunakan untuk menghilangkan lignin dan hemiselulosa dapat juga menyebabkan hidrolisis dan pengembangan selulosa dengan pengurangan kontaminan dalam kristalinitas (Gümüşkaya & Usta, 2002).

Studi Zhao dkk. (2007) melaporkan bahwa bagian amorf pada selulosa menunjukkan tingkat hidrolisis yang lebih tinggi daripada bagian kristalin dan bagian ruahan atau *bulk* (bukan pada permukaan) selulosa amorf yang tidak dapat terakses pada hidrolisis asam. Mikro fibril selulosa dihidrolisis melalui proses reaksi permukaan. Proses hidrolisis ini tidak menyebabkan terjadinya perubahan kristalinitas selulosa. Semakin tinggi konsentrasi asam sulfat yang digunakan pada proses hidrolisis asam cenderung menyebabkan terjadinya penggumpalan/aglomerasi pada serat dan pemendekan ukuran serat. Glukosa yang terkonversi pada proses hidrolisis ini tertinggi sekitar 25%. Salah satu tujuan praperlakuan biomassa lignoselulosa dalam tahapan proses pembuatan bioetanol generasi kedua adalah menurunkan derajat kristalinitas selulosa. Penurunan derajat kristalinitas selulosa dapat meningkatkan aksesibilitas enzim dalam proses hidrolisis sehingga rendemen gulanya meningkat. Beberapa praperlakuan yang dapat menurunkan derajat kristalinitas selulosa, antara lain *ball-mill* (Keshwani, 2009; Zhao dkk., 2006), *steam explosion*, *ammonia fiber explosion* (Keshwani, 2009; Sun & Cheng, 2002), dan asam atau basa encer (Keshwani, 2009).

D. ALOMORF SELULOSA

Selulosa kristalin memiliki beberapa bentuk alomorf. Selulosa I adalah selulosa yang ditemukan secara alami dan merupakan polimer komposit kristalin dengan proporsi yang bervariasi pada dua alomorf yang berbeda, yaitu I_{α} (triklinik) dan I_{β} (monoklinik), tergantung dari asal biologis selulosa (Ishikawa dkk., 1994; Focher dkk., 2001; Wada & Okano, 2001; Imai & Sugiyama, 1998). Selain bentuk alami ini, beberapa alomorf dapat diturunkan melalui

praperlakuan termokimia (Nishiyama, Langan, & Chanzy, 2002; Wada dkk., 2002). Kedua bentuk alami selulosa alomorf dapat dikonversi tidak bolak balik (*irreversible*) menjadi selulosa II melalui merserisasi atau regenerasi (Weimer, French, & Calamari, 1991) dan menjadi selulosa III₁ melalui perlakuan amonia cair dan amina (Wada, Chanzy, Nishiyama, & Langan, 2004; Wada, Nishiyama, & Langan, 2006). Ikatan hidrogen dalam struktur I_α dan I_β ini penting untuk stabilitas dan sifat polimorfi (Moon, Martini, Nairn, Simonsen, & Youngblood, 2011) serta stabilitas selulosa sendiri (Poletto dkk., 2013). Struktur ini secara alami bersifat meta-stabil dan dapat dikonversi menjadi selulosa II dan III (Moon dkk., 2011; John, & Thomas, 2008). Moon dkk. (2011) mengungkapkan bahwa di dalam gugus hidrogen dalam bidang cincin selulosa, ikatan hidrogen intra dan intermolekul berada pada bidang (110) struktur triklinik dan bidang (200) struktur monoklinik. Selain itu, mereka juga menambahkan bahwa ikatan hidrogen pada bidang (010), (100) struktur triklinik serta bidang (110) dan (1ī0) struktur monoklinik lebih lemah dan menarik gaya van der Waals yang didominasi gaya kohesi antarmolekul selulosa. Struktur monoklinik lebih stabil karena ikatan hidrogen intermolekul lebih kuat (Moon dkk., 2011; Hult, Iversen, & Sugiyama, 2003). Pada suhu yang lebih rendah ikatan hidrogen pada struktur triklinik terdegradasi sehingga stabilitas panasnya rendah (Moon dkk., 2011).



Sumber: Poletto dkk. (2013)

Gambar 9. Skema Sel Unit Struktur Selulosa I_α (a) dan I_β (b)

Keberadaan agregat kristalin selulosa menyebabkan selulosa memiliki beberapa alomorf, di mana molekul selulosa yang terbentuk secara alami adalah alomorf I_{α} (Nishiyama dkk., 2002). Selulosa I memiliki sistem struktur kristal monoklinik dengan $a = 7,87$, $b = 10,31$, $c = 10,13$ dan $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$, $\beta = 120^{\circ}$. Bagian amorf adalah representasi keberadaan lignin dan hemiselulosa di dalam serat dengan sudut $2\theta = 15^{\circ}$, sedangkan bagian kristalin memiliki sudut $2\theta = 22^{\circ}$. Struktur polimorfi I_{α} dan I_{β} dapat dilihat pada Gambar 9. Sel satuan unit I_{α} mengandung satu rantai selulosa dengan parameter unit sel $a = 0,672$ nm, $b = 0,596$ nm, $c = 1,040$ nm, $\alpha = 118,08^{\circ}$, $\beta = 114,80^{\circ}$, dan $\gamma = 80,375^{\circ}$ (Moon dkk., 2011). Sel satuan I_{β} mengandung dua rantai selulosa, dan parameter unit sel adalah $a = 0,778$ nm, $b = 0,820$ nm, $c = 1,038$ nm, dan $\gamma = 96,5^{\circ}$ (O'Sullivan, 1997; Kim, Eom, & Wada, 2010). Tiga bidang kisi I_{α} (110), (010), dan (100) dengan jarak bidang 0,39 nm, 0,53 nm dan 0,61 nm, sedangkan pada jarak bidang tersebut bidang kisi I_{β} adalah (200), (110) dan (1 $\bar{1}$ 0) (Moon dkk., 2011). Nilai jarak bidang dapat dihitung menggunakan Persamaan (2) berikut ini (Persamaan Bragg) (Kim dkk., 2010; Wada & Okano, 2001),

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \dots\dots\dots (2)$$

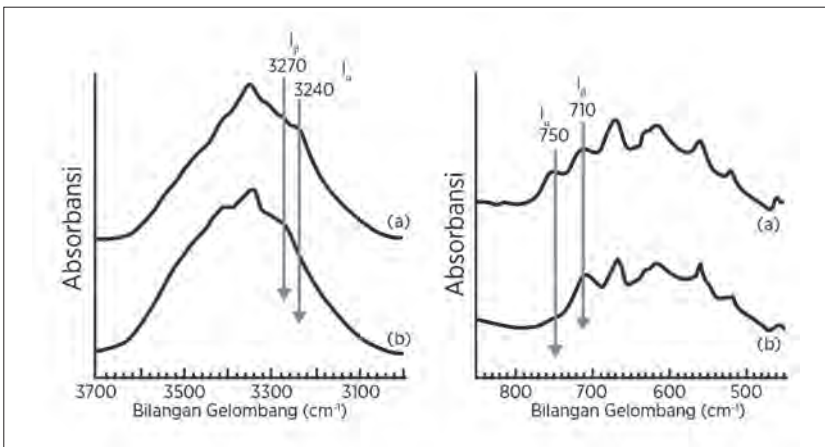
di mana n merupakan orde (0, 1, 2, 3, ...), λ merupakan panjang gelombang sinar X, d merupakan jarak antarbidang dalam kristal, dan θ merupakan sudut deviasi.

Analisis Z-diskriminan dapat digunakan untuk menentukan kategori selulosa berdasarkan bentuk dominan dari I_{α} atau I_{β} . Nilai Z-diskriminan dapat mengindikasikan selulosa merupakan I_{α} atau I_{β} . Nilai Z-diskriminan dapat dihitung menggunakan Persamaan (3) (Wada dkk., 2001) berikut ini,

$$Z = 1693d_1 - 902d_2 - 549 \dots\dots\dots (3)$$

di mana d_1 adalah jarak bidang dari puncak I_β (110) dan d_2 merupakan jarak bidang dari puncak I_β (1 $\bar{1}$ 0). Nilai $Z > 0$ mengindikasikan struktur selulosa kaya I_α , sementara nilai $Z < 0$ mengindikasikan I_β sebagai bentuk dominan pada selulosa.

Selulosa pada alga didominasi bentuk I_α , sedangkan selulosa pada tumbuhan tingkat tinggi didominasi bentuk I_β (Focher, Palma, Canetti, Torri, Cosentino, & Gastaldi, 2001). Dua puncak absorbansi FTIR pada 710 cm^{-1} dan $750\text{--}760\text{ cm}^{-1}$ merupakan karakteristik dari alomorf I_β dan I_α (Imai & Sugiyama, 1998; Sassi, Tekely, & Chanzy, 2000; Åkerholm & Salmén, 2002). Contoh spektra FTIR selulosa alga marga *Cladophora* sebelum dan setelah perlakuan panas diperlihatkan pada Gambar 10.

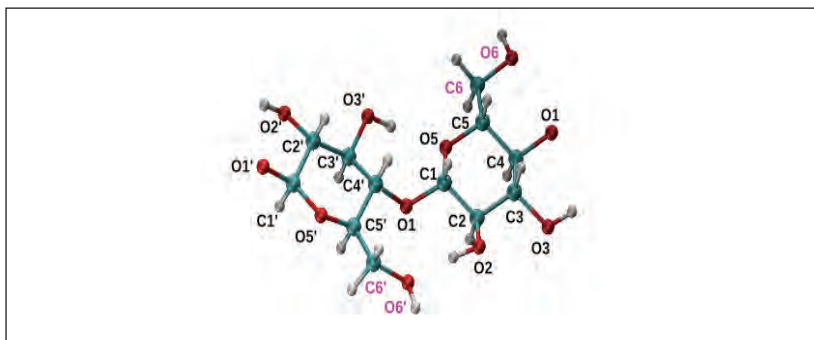


Sumber: Wada, Kondo, dan Okano (2003)

Gambar 10. Spektra inframerah (FTIR) selulosa *Cladophora* (rasio selulosa I_α terhadap I_β 0,63:0,37) sebelum (a) dan setelah (b) perlakuan panas pada suhu 300°C (rasio selulosa I_α terhadap I_β 0,25:0,75) pada berbagai bilangan gelombang.

I_α dan I_β memiliki pola ikatan hidrogen yang berbeda karena spektrum FTIR-nya tidak identik pada daerah regangan OH (Wada, Sugiyama, & Okano, 1993). Beberapa bentuk alomorf selulosa dapat diperoleh melalui praperlakuan termokimia (Nishiyama

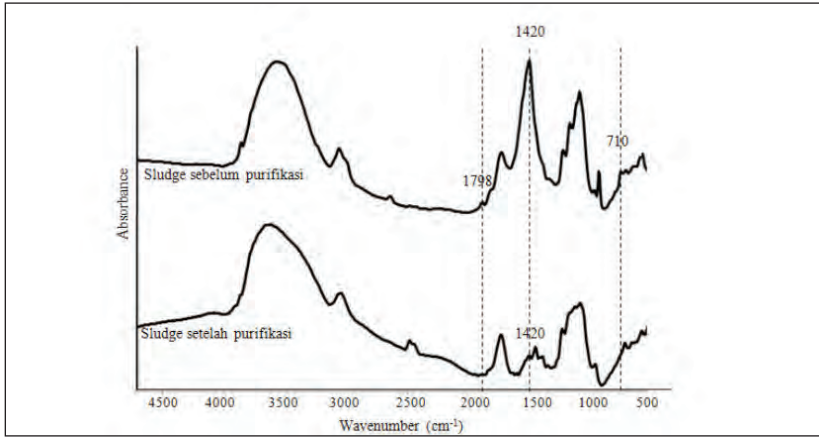
dkk., 2002; Wada dkk., 2004). Alomorf selulosa terutama berbeda dalam konformasi gugus hidroksimetil selulosa ($O_5-C_5-C_6-O_6$ dan $C_4-C_5-C_6-O_6$) (Gambar 11) dengan selulosa I_α dan I_β selulosa mengadopsi konformasi Tg. Konformasi selulosa I_β distabilkan oleh dua ikatan hidrogen intramolekul, OH_3-O_5 dan OH_2-O_6 , satu ikatan hidrogen pada setiap sisi ikatan glikosida yang selalu ada pada rantai pusat kristalin. Alomorf selulosa I_β memiliki modulus tertinggi dibandingkan selulosa II dan selulosa III. Ikatan hidrogen memengaruhi kekakuan selulosa, baik secara langsung maupun tidak langsung, melalui mekanisme molekul yang kompleks (Djahedi, 2015).



Sumber: Djahedi (2015)

Gambar 11. Ilustrasi Unit Selobiosa dari Dua Monomer Glukosa Terhubung dengan Ikatan Kovalen Pusat

Hasil penelitian Risnasari (2015) pada *sludge* primer di industri *pulping*, puncak pada bilangan gelombang 710 cm^{-1} (struktur I_β) lebih dominan tampak daripada puncak pada bilangan gelombang 760 cm^{-1} (struktur I_α) (Zuluaga dkk., 2009; Fahma, Iwamoto, Hori, Iwata, & Takemura, 2011). Namun, pada *sludge* terpurifikasi, puncak pada 710 cm^{-1} tidak terdeteksi yang mengindikasikan bahwa telah terjadi perubahan tipe selulosa yang ditunjukkan pada Gambar 12 (Risnasari, 2015).



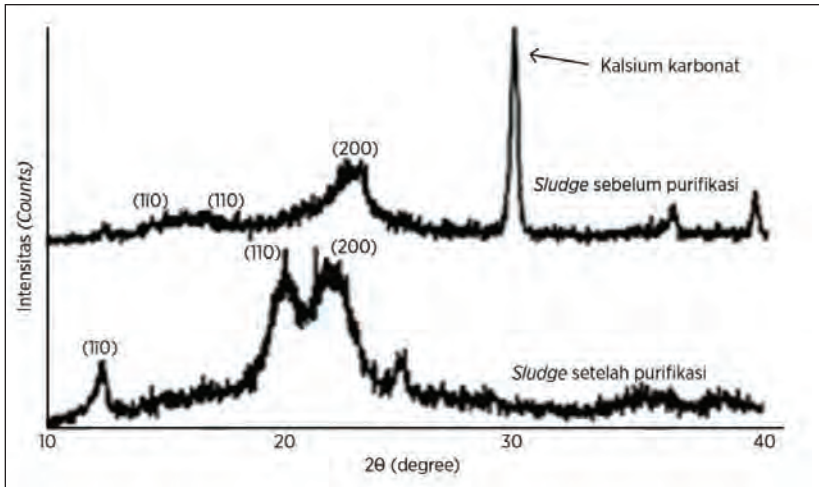
Sumber: Rinasari (2015)

Gambar 12. Spektra Inframerah (FTIR) *Sludge* Primer Industri Pembuatan Bubur Kertas (*Pulping*) Sebelum dan Setelah Proses Purifikasi

Pulp soda didominasi struktur kristalin I_{β} , sedangkan pulp kraft memiliki struktur selulosa triklinik (I_{α}) pada suhu 130°C dan berubah menjadi struktur monoklinik (I_{β}) pada suhu 160°C. Hal ini karena umumnya kristalinitas pulp kraft lebih tinggi atau mengumpul setelah fase awal pulp kraft (Gümüşkaya dkk., 2003). Perubahan fase selulosa I_{α} menjadi selulosa I_{β} pada pulp kraft ini juga dilaporkan oleh Åkerholm dan Salmén (2002). Akan tetapi, pada studi sebelumnya terhadap proses pulp kraft kayu *spruce* banyak ditemukan selulosa I_{α} (Hinterstoisser & Salmén, 1999). Selulosa I_{β} secara termodinamika paling stabil karena bukan hanya paling padat, tetapi juga selalu cenderung menjadi produk akhir pada selulosa (transformasi dari I_{α}) akibat perlakuan panas ataupun hidrotermal (Wada & Okano, 2001). Struktur selulosa I_{β} juga ditemukan setelah proses praperlakuan gelombang mikro, kombinasi biologis-gelombang mikro ataupun gelombang mikro-biologis pada bambu betung (Fatriasari dkk., 2014b; Fatriasari dkk., 2015b; Fatriasari dkk., 2016).

Berdasarkan observasi menggunakan FTIR dan XRD, peningkatan intensitas relatif ikatan hidrogen secara bertahap dan penurunan ukuran nyata kristal selulosa terjadi pada proses hidrolisis. Fase kristal I_{α} lebih mudah dihidrolisis atau didegradasi daripada fase kristal I_{β} (Wang dkk., 2006; Wada & Okano, 2001). Selulosa fase I_{α} terbanyak berada pada permukaan mikrokristal yang secara morfologi lebih peka terhadap perlakuan asam (Wada & Okano, 2001). Hidrolisis enzimatis selulosa terjadi pada lapisan luar permukaan serat dan proses ini diikuti dengan pola serupa pada permukaan selanjutnya (Wang dkk., 2006). Selulosa I_{α} lebih rentan terhadap degradasi enzimatis oleh selulase *Trichoderma* daripada selulosa I_{β} dan residu mikrokristal banyak mengandung elemen pendek yang kaya selulosa I_{β} dengan bertambahnya waktu (Hayashi, Sugiyama, Okano, & Ishihara, 1997a, 1997b). Isroi dkk. (2012) melaporkan bahwa spektra infra merah tandan kosong kelapa sawit hasil praperlakuan biologis menunjukkan proporsi selulosa I_{β} yang lebih rendah dari proporsi I_{α} . Hal ini mengindikasikan bahwa tandan kosong kelapa sawit bersifat lebih reaktif dan lebih mudah dihidrolisis.

Sun dkk. (2008) melakukan studi tentang perubahan struktur selulosa bambu dan selulosa mikrokristalin dalam asam format menggunakan CP-MAS, ^{13}C -NMR, dan spektroskopi FTIR. Berdasarkan studi ini, ditemukan adanya struktur selulosa I_{α} dan I_{β} pada bambu dan selulosa mikrokristalin. Larutan asam berpengaruh secara simultan pada bagian amorf dan kristalin, meskipun pengaruh yang paling intensif terjadi pada daerah kristalin serat bambu. Berdasarkan pola ikatan hidrogen intermolekular 6-OH...0-3', diketahui bahwa selulosa bersatu bersama-sama selama hidrolisis. Pola ikatan hidrogen selulosa menunjukkan perbedaan, meskipun memiliki konformasi rantai yang sama. Absorbansi ikatan hidrogen bergeser ke bilangan gelombang yang lebih tinggi dan absorbansi secara bertahap menurun selama perlakuan.



Sumber: Risnasari (2015)

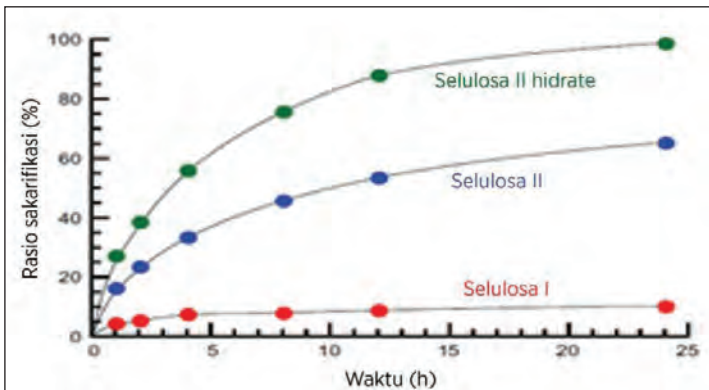
Gambar 13. Difraksi Sinar X pada *Sludge* Primer di Industri *Pulping* Sebelum dan Setelah Proses Purifikasi

Wada (2001) mengungkapkan bahwa suhu merupakan faktor terpenting dalam proses transformasi polimer selulosa. Struktur triklinik yang metastabil dapat dikonversi menjadi struktur monoklinik dengan perlakuan hidrotermal dalam larutan alkali (Moon dkk., 2011; Hult dkk., 2003).

Alomorf selulosa alami dapat dikonversi secara bolak-balik menjadi selulosa II melalui merserisasi atau regenerasi (Weimer dkk., 1991) dan menjadi selulosa III melalui perlakuan dengan amonia cair dan amina lain (Wada dkk., 2004; Wada dkk., 2006). Sebagai contoh, perlakuan selulosa I pada larutan alkali konsentrasi tinggi, misalnya dengan NaOH 18% pada suhu 20°C, dan selanjutnya dicuci dengan air, maka terjadi merserisasi dan terbentuk selulosa II. Selulosa II juga dapat diperoleh dari regenerasi selulosa I, baik dengan proses kupramonium (*cuprammonium*) maupun viscosa. Konversi selulosa I menjadi selulosa II bersifat tidak dapat kembali (*irreversible*) karena selulosa I merupakan produk alami sebagai hasil biosintesis tumbuhan (Hon & Shiraiishi, 1991). Perubahan

selulosa II dari selulosa I pada *sludge* primer limbah industri pulp setelah purifikasi berdasarkan analisis XRD disajikan pada Gambar 13.

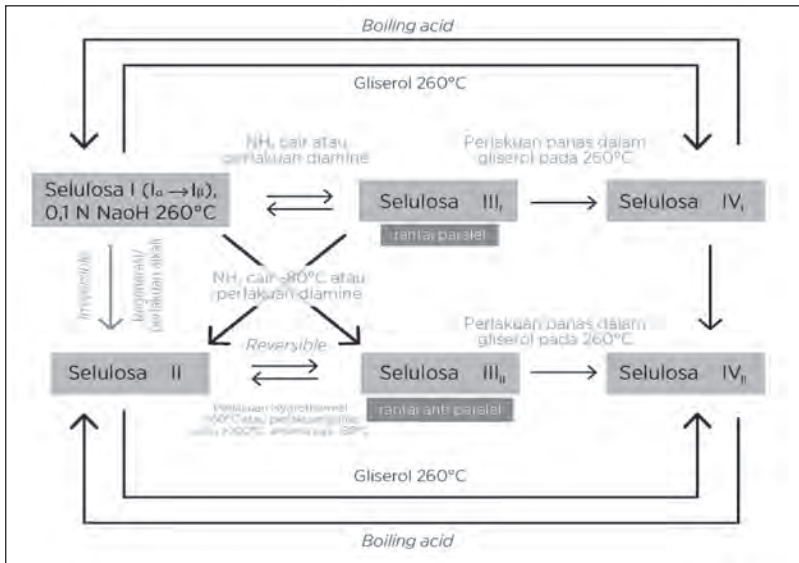
Yue (2011) dan Zugenmaier (2008) juga menyatakan bahwa selulosa tipe I dapat diubah menjadi selulosa tipe II dengan perlakuan alkali, antara lain natrium hidroksida. Selulosa II lebih stabil dan memiliki sifat mekanik, daya hantar panas serta listrik yang lebih baik dibandingkan dengan selulosa I (Yue, 2011). Gambar 14 menunjukkan bahwa proses hidrolisis selulosa II berlangsung lebih cepat dibandingkan dengan selulosa I dengan hasil hidrolisis yang lebih tinggi (Wada dkk., 2010). Selulosa III diperoleh melalui perlakuan selulosa menggunakan ammonia cair pada suhu -80°C dan dilanjutkan dengan evaporasi ammonia. Selulosa IV dapat diperoleh dengan memanaskan selulosa III dalam gliserol pada suhu 260°C . Terdapat dua bentuk selulosa IV, yaitu selulosa IV_I dan IV_{II} yang dihasilkan tergantung bahan asalnya, III_I atau III_{II} (Kroon-Batenburg, Bouma, & Kroon, 1996). Kemampuan balik kembali dari konversi empat polimorfi diilustrasikan melalui skema pada Gambar 15. Adapun karakteristik polimorfi selulosa berdasarkan pola Debye-Scherrer diperlihatkan pada Gambar 16 (Isogai, 1994).



Ket.: Selulosa II hidrat merupakan bentuk selulosa II dengan molekul air di dalam bidang kristalin

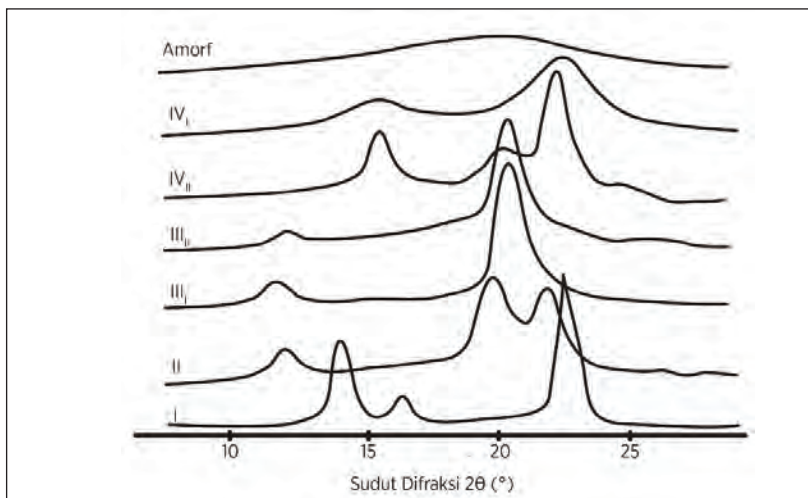
Sumber: Wada, Ike, dan Tokuyasu (2010)

Gambar 14. Grafik Hidrolisis Enzimatis Selulosa I dan II



Sumber: Hon dan Shiraishi (1991); Kroon-Batenburg dkk. (1996)

Gambar 15. Diagram Konversi Polimorfi Selulosa



Sumber: Isogai (1994)

Gambar 16. Grafik Intensitas Pola Debye-Scherrer terhadap Sudut Difraksi (2θ) pada Berbagai Polimorf Selulosa

Perubahan alomorf selulosa dapat memberikan informasi penting tergantung tujuan pemanfaatannya, misalnya untuk mengetahui kemudahan selulosa dihidrolisis. Selulosa struktur alomorf I_{α} bersifat tidak stabil dibandingkan dengan struktur I_{β} sehingga perubahan struktur alomorf selulosa menjadi I_{α} dapat membantu meningkatkan efektifitas kinerja hidrolisis.

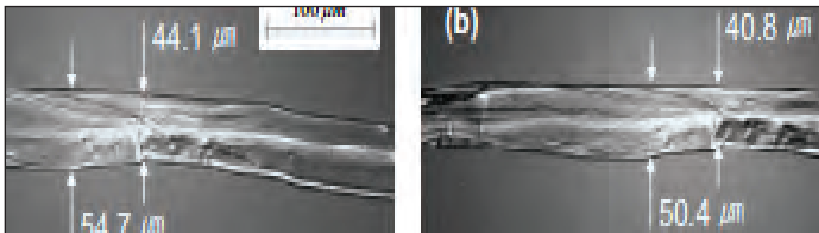
E. HORNIFIKASI

Berkurangnya kemampuan serat untuk mengembang ketika direndam kembali dalam air setelah pengeringan disebut “hornifikasi”. Pengeringan dan pembasahan berulang menyebabkan peningkatan ikatan silang antara mikrofibril dengan mikrofibril karena penambahan ikatan hidrogen (Minor, 1994; Diniz, Gil, & Castro, 2004). Park (2006) menjelaskan bahwa penurunan kadar air secara drastis pada serat berselulosa dapat menyebabkan hornifikasi. Hornifikasi ini merupakan perubahan sifat fisik dan kimia serat selulosa karena pembentukan ikatan hidrogen yang tidak dapat kembali pada pengeringan serat. Lebih lanjut, Park (2006) mengungkapkan bahwa hornifikasi membawa kontraksi fisik dinding sel dan penyumbatan pori-pori sehingga terjadi penurunan air yang teradsorpsi dan menyebabkan pembengkakan serat sehingga serat menjadi tidak fleksibel dibandingkan kondisi awal. Hal ini selanjutnya dapat menyebabkan penurunan ikatan antarserat dan kekuatan kertas. Jayme (1958) menyebutkan bahwa pengeringan dan pembasahan berulang pada serat menghasilkan kehilangan (*loss*) yang tidak dapat kembali (*irreversible*) pada kapasitas pengembangan sel.

Contoh hornifikasi selulosa dapat dilihat pada proses daur ulang kertas. Kertas dapat didaur ulang sebanyak lima hingga enam kali meskipun terjadi kehilangan jumlah serat panjang sebesar 10–20% pada setiap kali proses (Julieta dkk., 2014). Pada proses pembentukan lembaran kertas ini terjadi proses pengeringan, di mana jika kertas tersebut didaur ulang (*repulping*), akan terjadi pembasahan pada pulp dan dilanjutkan dengan proses pengeringan

pada pembentukan lembaran kertas daur ulang. Proses pembasahan dan pengeringan secara berulang ini akan menurunkan kemampuan absorpsi. Selain itu, kehilangan serat panjang pada daur ulang kertas dapat menyebabkan terjadinya penurunan kekuatan kertas pada kertas daur ulang atau kekuatan kertas daur ulang lebih rendah dibandingkan dengan kertas yang terbuat dari serat primer karena terjadinya hornifikasi serat (Sheikhi, Asadpour, Zabihzadeh, & Amoe, 2013). Penurunan kadar hemiselulosa pada pulp selama proses pencucian menyebabkan penurunan retensi terhadap air dan kekuatan ikatan antarserat (Brancato, 2008).

Serat yang dikeringkan dan dibasahi lagi mengalami perubahan dimensi serat. Park (2006) melaporkan bahwa lebar serat berkurang delapan persen setelah siklus pengeringan dan pembasahan berulang pada serat kraft terputihkan (Gambar 17). Lebih lanjut, ia juga menjelaskan bahwa perubahan dimensi eksternal diikuti oleh perubahan struktur internalnya. Hasil senada juga dilaporkan oleh Moigne (2008), di mana pengeringan dapat menyebabkan pengurangan dimensi serat yang tidak dapat kembali terutama pada volume pori, selain itu juga terjadi penutupan pori-pori terkecil (Gambar 19). Ferreira, Lima, Silva, dan Toledo (2014) menjelaskan lebih lanjut bahwa hornifikasi juga menyebabkan penurunan dalam variasi luas bidang melintang serat (Gambar 18). Proses pengeringan menyebabkan penurunan yang signifikan pada pori-pori yang besar dan penurunan luas daerah permukaan.

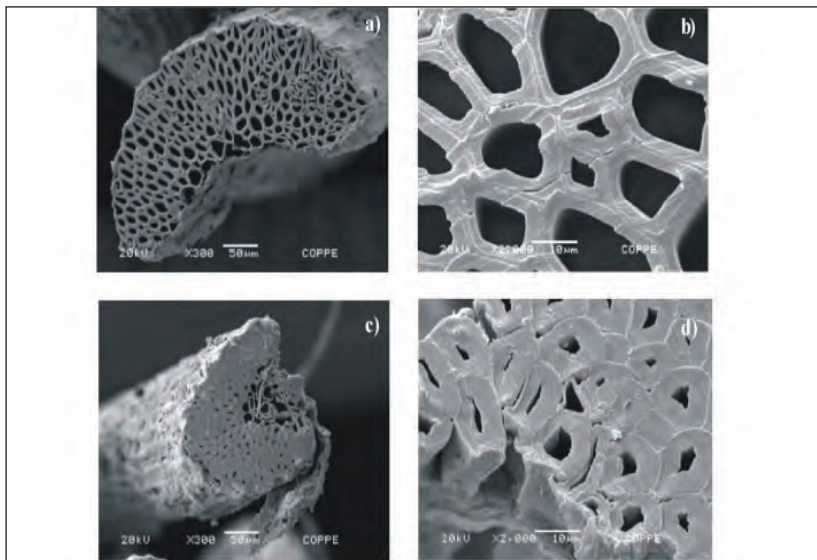


Ket.: (a) Serat yang tidak dikeringkan dan (b) serat yang mengalami satu kali proses pengeringan dan pembasahan.

Sumber: Park (2006)

Gambar 17. Gambar Mikroskopis Serat Kraft Kayu Daun Jarum

Penurunan daya serap air terjadi pada serat sisal setelah pembasahan dan pengeringan secara berulang. Setelah sepuluh siklus pembasahan dan pengeringan terjadi penurunan laju daya serap air 30% (Ferreira dkk., 2014). Perlakuan sama yang dilakukan Brancato (2008) pada serat selulosa, bahkan menurunkan kapasitas retensi air pada serat hingga 50%. Hal ini dikarenakan kekakuan struktur polimer serat terjadi pada proses pembasahan dan pengeringan. Diniz dkk. (2004) mengungkapkan bahwa rantai selulosa tersusun semakin rapat dengan hilangnya air selama proses pengeringan sehingga mikrofibril saling bergabung dalam kondisi kering dan menghasilkan bentuk yang lebih besar. Ruang atau rongga kosong (*void*) pada kapiler serat secara bertahap tertutup pada siklus ini dan tidak dapat terbuka kembali secara penuh dengan pelembapan kembali (Gambar 18d).

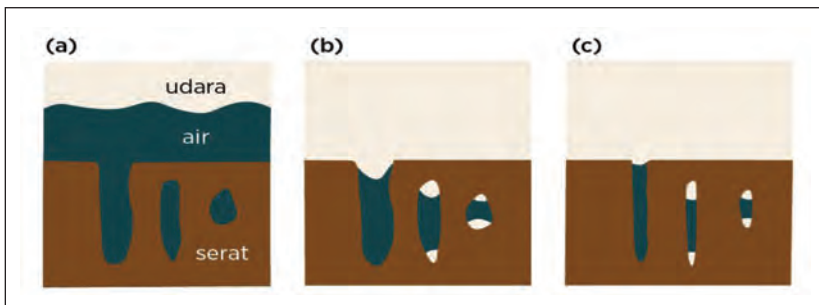


Ket.: kondisi serat sebelum (a,b) dan setelah (c,d) pada siklus pembasahan dan pengeringan
 Sumber: Diniz dkk. (2004)

Gambar 18. Penampang Melintang Serat Sisal

Weise (1998) menjelaskan bahwa mekanisme hornifikasi diduga merupakan agregasi rantai selulosa. Rantai-rantai polisakarida tersusun menjadi sangat dekat selama pemanasan dan kehilangan air (Welf, Venditti, Hubbe, & Pawlak, 2005), kemudian rantai tersebut tidak akan terbuka kembali secara penuh ketika terpapar pada air. Derajat kristalinitas selulosa hasil pengukuran menggunakan XRD meningkat setelah pengeringan dan pembasahan yang mengakibatkan hornifikasi, namun derajat kristalinitas pulp daur ulang yang diukur dengan teknik spektroskopi tidak mengalami perubahan (Atalla, 1992).

Water retention value (WRV) dapat digunakan untuk mengkuantifikasi hornifikasi yang terjadi melalui sifat pengikatan air oleh serat. Penggunaan selulosa untuk bahan komposit membutuhkan modifikasi guna memperbaiki kompatibilitas selulosa dengan matriks polimernya. Pengeringan dan pembasahan secara berulang merupakan salah satu perlakuan yang dapat dilakukan untuk mengurangi sifat hidrofilik selulosa atau meningkatkan sifat hidrofobik selulosa. Risnasari (2015) melaporkan bahwa siklus pengeringan dan perendaman pada *sludge* secara berulang dapat meningkatkan sifat hidrofobik serat yang dapat diidentifikasi dari WRV yang rendah dan sudut kontak yang tinggi.



Ket.: pori-pori ($a > b > c$), di mana pori-pori yang kolaps karena kekuatan kapiler dengan tegangan permukaan air yang tinggi (Park, Venditti, Jameel, & Pawlak, 2006b). Pembentukan ikatan hidrogen yang memblokir pori-pori dan mencegahnya terbuka kembali.

Sumber: Moigne (2008)

Gambar 19. Model Konseptual Penutupan Pori-Pori

WRV merupakan rasio berat air yang tertahan setelah sentrifugasi pada kondisi spesifik pulp basah menjadi berat kering oven dari pulp yang sama. WRV dapat digunakan untuk mengukur pengembangan kumpulan serat yang mengandung selulosa dan mengukur jumlah air terikat dalam serat tunggal selulosa. Pengukuran WRV dengan sentrifugasi adalah yang paling banyak dilakukan untuk pulp kimia dengan keterulangan yang tinggi, namun untuk pulp mekanis keterulangan hasil ini tidak baik (Karlsson, 2006). Pengukuran WRV dilaksanakan berdasarkan SCAN-C 62:00. Rumus penghitungan WRV mengikuti Persamaan (4) berikut (Wistara, 2000),

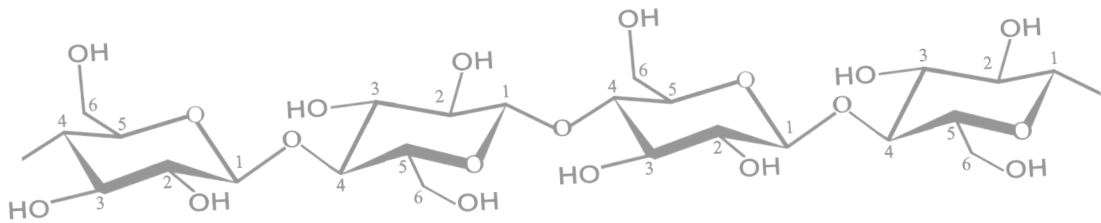
$$WRV = \frac{A-B}{B} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

di mana A merupakan berat sampel setelah sentrifugasi, sementara B adalah berat sampel kering oven.

Pengukuran persentase hornifikasi setiap siklus pengeringan atau pembasahan diekspresikan dengan perubahan dalam WRV mengikuti Persamaan (5) berikut ini.

$$\% \text{ Hornifikasi} = \frac{WRV (i-1) - WRV (i)}{WRV (i-1)} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

Penurunan terbesar persentase hornifikasi pada siklus pengeringan atau pembasahan pertama, di mana setelah siklus keempat, persentase hornifikasi kurang dari tiga persen pada seluruh jenis pulp yang diobservasi (Park, 2006). Park (2006) menyebutkan bahwa *hard-to-remove* (HR) kandungan air dapat digunakan untuk pengukuran hornifikasi serat selain WRV. HR memiliki hubungan erat dengan WRV. Serat dari pulp yang diputihkan mengalami penurunan HR kandungan air yang lebih besar setelah pengeringan dan pembasahan dibandingkan dengan serat dari pulp mekanis.



BAB III

ISOLASI SELULOSA

Kandungan selulosa pada bahan lignoselulosa secara mikro dapat diklasifikasikan berdasarkan metode isolasi yang digunakan. Pada dasarnya, ada empat kelompok atau tipe selulosa, yaitu selulosa murni, alam, komersial/teknis (pulp), dan laboratorium. Selulosa murni sering ditemukan pada kapas, sedangkan selulosa alam ditemukan pada kayu dan serat nonkayu (Jonoobi dkk., 2015). Berbagai proses pengepulpan biomassa lignoselulosa merupakan teknik sediaan selulosa komersial. Teknik ekstraksi dan pereaksian dengan natrium klorit secara berulang dilanjutkan reaksi dengan alkali merupakan rangkaian tahapan penyediaan selulosa laboratorium (Rowell, 2005). Setiap tipe selulosa tersebut memiliki karakteristik dan kadar selulosa yang berbeda.

Sediaan komersial selulosa dalam bentuk nano dibedakan menjadi dua jenis utama, yaitu *cellulose nanofibrils* (CNF) dan *cellulose nanocrystal/whisker* (CNC/CNW). Perbedaan utama dari dua jenis sediaan tersebut dapat dijabarkan dalam ilustrasi pada Gambar 20. Dengan menggunakan ilustrasi bahan dasar yang sama, yaitu pati, CNF digambarkan sebagai untaian spageti atau mi yang memiliki dimensi lebar dalam nano dan panjang sampai dengan ukuran mikron, sedangkan CNC digambarkan sebagai butiran beras atau nasi yang memiliki dimensi lebar dalam nano

dan panjang dalam kisaran ratusan nanometer. CNF merupakan untaian *elementary fibril* yang terdiri atas fase kristal dan fase amorf, sedangkan CNC hanya terdiri atas satu fase, yaitu fase kristal sehingga berukuran lebih pendek (Bondenson dkk., 2006).



Sumber: Cranston (2003)

Gambar 20. Dua Bentuk Sediaan Nanoselulosa Komersial

Pada umumnya, proses mekanik akan menghasilkan sediaan CNF, sedangkan proses hidrolisis asam dengan kemampuan untuk melarutkan fase amorf dari selulosa akan menghasilkan CNC. Gambar 21 adalah foto CNF yang berbentuk gel (konsentrasi padatan satu persen) yang diperoleh dari proses oksidasi TEMPO diikuti dengan perlakuan mekanis dengan proses ultrasonikasi. Isolasi nanoselulosa dari bahan lignoselulosa dapat ditempuh dengan berbagai metode, antara lain perlakuan mekanik, perlakuan biologis dan enzimatik, perlakuan kimia serta kombinasi di antara beberapa perlakuan. Tujuan dari perlakuan ini, antara lain untuk menurunkan energi total yang dibutuhkan, mempermudah proses fibrilasi, mencegah penyumbatan (*clogging*) pada proses mekanik, meminimumkan kerusakan struktur selulosa serta memodifikasi gugus hidroksil selulosa (Nechyporchuk dkk., 2016).



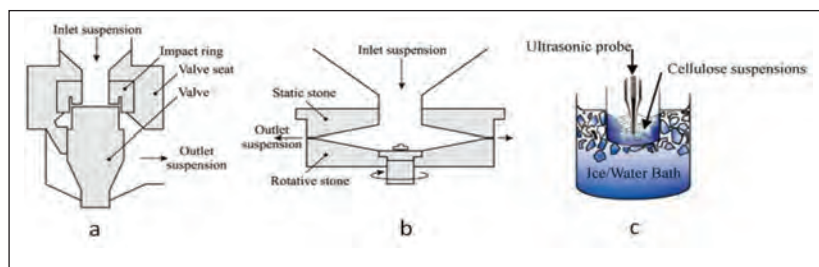
Sumber: Masruchin dan Park (2015); Masruchin, Park, dan Causin (2015); Masruchin, Park, Causin, dan Um (2015)

Gambar 21. Penampakan Foto Nanoselulosa Murni *Cellulose Nanofibrils* (CNF) pada Konsentrasi 1% Berat dengan Perlakuan Oksidasi TEMPO dan Ultrasonikasi

A. PROSES MEKANIK

Turbak, Snyder, dan Sandberg (1983) pertama kali memperkenalkan istilah *cellulose microfibril* yang saat ini lebih umum disepakati sebagai CNF. Mereka yang memproduksi material berbentuk gel dari serat kayu yang sudah diproses menjadi pulp dengan menggunakan perlakuan mekanis menggunakan *high pressure homogenizer* (HPH) dan perlakuan panas. Pada metode konvensional ini, perlakuan awal terhadap bahan baku tidak dilakukan. Adanya ikatan hidrogen di dalam serat pulp mengakibatkan energi yang dibutuhkan untuk proses fibrilasi ini sangat tinggi ($700\text{-}1.400\text{ MJ kg}^{-1}$) karena proses fibrilasi dilakukan dengan beberapa kali siklus melewati mesin HPH. Atic, Immamoglu, dan Valchev (2005) menggunakan total

energi mencapai 3.000 kWh mg⁻¹ selulosa dengan menggunakan *valley beater* untuk perlakuan mekaniknya.



Ket.: Menggunakan Perlakuan Mekanik, (a) High Pressure Homogenizer, (b) Stone Grinder, dan (c) Ultrasonikasi.

Sumber: Nechyporchuk dkk. (2016)

Gambar 22. Skema Proses Isolasi Nanoselulosa

1. High Pressure Homogenizer

Proses menggunakan mesin *high pressure homogenizer* (HPH) dapat digunakan, baik pada skala laboratorium maupun skala pabrik. Mesin HPH sering digunakan untuk proses emulsifikasi campuran bahan pada pabrik makanan, susu, dan kosmetik. Pada prinsipnya, mesin ini melewatkan larutan campuran bahan pada celah lubang yang sangat sempit (*orifice*) dengan perbedaan tekanan yang sangat ekstrem (100–2.000 MPa) (Gambar 22a). Lebar celah dapat diatur tergantung dari viskositas larutan suspensi dan tekanan yang dipilih (Nechyporchuk dkk., 2016). Proses fibrilasi terhadap suspensi serat selulosa terjadi akibat perubahan tekanan yang drastis yang menyebabkan terbentuknya gelembung gas mikro, gaya gesek antarserat, tumbukan antarserat serta arus turbulensi di sekitar *orifice*. Derajat fibrilasi serat menjadi nanoselulosa tergantung dari siklus suspensi melewati mesin HPH. Siklus sebanyak empat belas kali melewati HPH setelah sebelumnya sebanyak tiga puluh kali melewati mesin peserat (*refiner*) mampu menghasilkan CNF dengan ukuran yang seragam (Nakagaito & Yano, 2004). Perlakuan

mekanik ini dapat memproduksi CNF tanpa praperlakuan (Dufresne, Dupeyre, & Vignon, 2000; Wang & Sain, 2007) atau dengan praperlakuan enzimatik terhadap serat (Henriksson & Berglund, 2007) atau proses praperlakuan kimia dengan mengubah gugus fungsi hidroksil menjadi karboksil (Besbes, Vilar, & Boufi, 2011).

2. Penggilingan

Proses isolasi selulosa dengan metode penggilingan menggunakan alat penggiling (*grinder*) dapat dijelaskan dengan ilustrasi pada Gambar 22b. Larutan suspensi selulosa dengan konsistensi dua persen dilewatkan pada sebuah celah sempit di antara dua buah piringan yang umumnya terbuat dari batu tahan aus, silikon karbida, atau material besi hasil perlakuan panas (*tempering*). Permukaan piringan memiliki desain dengan motif tertentu. Salah satu piringan tersebut mampu berputar dengan kecepatan rata-rata 1.500 rpm (Iwamoto, Nakagaito, & Yano, 2007). Proses fibrilasi terjadi karena kontak antara piringan dan serat yang menyebabkan serat menerima gaya gesek dan tekanan. Derajat fibrilasi dapat diatur dengan cara mengatur lebar celah antarpiringan serta siklus suspensi bahan melewati mesin penggiling. Keunggulan proses ini jika dibandingkan dengan mesin HPH adalah peluang terjadinya penyumbatan lebih kecil karena pengaturan lebar celah dapat dilakukan dengan mudah. Beberapa peneliti yang menggunakan mesin ini, antara lain Iwamoto dkk. (2007) serta Jonoobi, Mathew, dan Oksman (2012). CNF dengan ukuran yang seragam, sekitar 15 nm, dapat diperoleh dengan melakukan fibrilasi terhadap serat pulp tanpa proses pengeringan sebelumnya dengan menggunakan Masuko Sangyo *stone grinder* (Abe, Iwamoto, & Yano, 2007).

3. Ultrasonikasi

Proses mekanik ini menggunakan energi dari ultrabunyi (*ultrasound*), di mana energi suara dikonversikan menjadi energi fisik dan kimia. Proses ini berbeda dengan perlakuan mekanik secara konvensional seperti pada sistem HPH dan *grinder*. Di dalam cairan (Gambar 22c) batang ultrasonik akan menghasilkan gelembung-gelembung mikro yang akan menumbuk permukaan serat yang mengakibatkan terjadinya titik-titik panas dan proses kavitasi sehingga terjadi proses delaminasi lapisan serat. Energi yang terbentuk dari proses kavitasi dan pecahnya gelembung mikro mampu melebihi ikatan hidrogen pada serat, yaitu antara $10\text{-}100\text{ kJ mol}^{-1}$ (Flint & Suslick, 1991). Pembentukan titik panas ini dapat meningkatkan suhu larutan sehingga proses pendinginan perlu dilakukan. Setelah pemutihan pulp, serbuk kayu jenis poplar selanjutnya difibrilasi menggunakan ultrabunyi dengan variasi daya $400\text{-}1.200\text{ watt}$. CNF dengan diameter $5\text{-}20\text{ nm}$ dapat dihasilkan pada kondisi optimum dan daya satu minimum (Chen dkk., 2011). CNF dapat dengan mudah dihasilkan melalui perlakuan ultrabunyi jika dilakukan praperlakuan kimia dengan oksidasi TEMPO pada serat selulosa (Saito, Kuramae, Wohlert, Berglund, & Isogai, 2013).

B. PROSES BIOLOGIS DAN ENZIMATIK

Salah satu penyebab terkendalanya proses komersialisasi nanoselulosa adalah kebutuhan energi total untuk isolasi selulosa pada perlakuan mekanik yang masih cukup tinggi, yaitu 70 MWh ton^{-1} . Perlakuan menggunakan enzim atau bahan kimia dapat membantu proses fibrilasi serat dan dapat menurunkan energi total menjadi sekitar 2 MWh ton^{-1} (Nechyporchuk dkk., 2016).

Salah satu enzim yang dapat digunakan adalah enzim selulase yang dihasilkan oleh jamur. Enzim selulase dapat digolongkan menjadi tiga kelas, yaitu endoglukanase yang efektif mendegradasi fase amorf selulosa, eksoglukanase yang secara progresif mendegradasi fase kristal dan amorf selulosa menjadi disakarida (selobiosa)

serta β -glukosidase yang mampu menghidrolisis disakarida dan tetrasakarida menjadi glukosa (Zhou & Ingram, 2000).

Produksi CNF menggunakan enzim endoglukanase (Novozym 476) diperkenalkan oleh Pääkkö dkk. (2007). Selama proses hidrolisis dengan enzim derajat polimerisasi selulosa mengalami penurunan dan kristalinitas selulosa akan meningkat. Setelah proses fibrilasi dengan enzim, perlakuan mekanik, seperti menggunakan alat penghomogenan (*homogenizer*), mampu menghasilkan CNF. Akan tetapi, penggunaan ketiga jenis enzim sekaligus pada produksi CNF tidak memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan penambahan mono komponen endoglukanase dalam hal penurunan derajat polimerisasi yang masif (Nechyporchuk dkk., 2015).

C. PROSES KIMIA

Berbeda dengan perlakuan mekanik dan perlakuan biologis atau enzimatik yang tidak menghasilkan modifikasi gugus fungsi pada selulosa, perlakuan kimia mampu menghasilkan permukaan selulosa dengan atau tanpa perubahan gugus fungsi. Perubahan sifat permukaan selulosa menjadi anionik ataupun kationik akibat perlakuan kimia sangat menentukan karakteristik CNF atau CNC yang dihasilkan. Pada perlakuan mekanik, mekanisme fibrilasi perobekan akan lebih dominan jika dibandingkan mekanisme delaminasi *elementary fibril* pada perlakuan kimia sehingga hal ini akan menghasilkan selulosa dengan rasio panjang terhadap diameter (L/d) yang rendah. Hal ini memengaruhi derajat kristalinitas dan menurunkan kekuatan serat (Pääkkö dkk., 2007).

Terbentuknya gugus anionik atau kationik pada permukaan selulosa mampu menimbulkan gaya tolak-menolak antarmuatan sehingga serat akan lebih mudah mengalami proses delaminasi (Isogai, Saito, & Fukuzumi, 2011). Proses kimia sangat efektif menurunkan energi dan mampu meningkatkan rendemen

nanoselulosa. Berikut ini adalah beberapa contoh proses kimia yang mempermudah isolasi CNF atau CNC.

1. Hidrolisis Asam

Hidrolisis asam pertama kali diperkenalkan oleh Nickerson dan Habrle (1947). Mereka menemukan bahwa degradasi selulosa dalam kondisi asam dan suhu tinggi berhenti hingga kondisi seluruh fase amorf telah terdegradasi sempurna dan hanya menyisakan fase kristal selulosa. Penelitian lebih lanjut dipopulerkan oleh Ranby (1949, 1952). Perbedaan jenis asam yang digunakan menghasilkan perbedaan yang signifikan pada sifat CNC yang dihasilkan. Reaksi dengan H_2SO_4 pekat akan menghasilkan fase kristal dengan gugus sulfat yang bermuatan negatif pada permukaan selulosa melalui substitusi sebagian gugus OH pada C_6 . Kandungan gugus sulfat berkisar antara 0,18–0,51 mmol g^{-1} , sedangkan reaksi dengan HCl menghasilkan CNC tanpa muatan. Adanya gugus sulfat pada rantai selulosa menyebabkan dispersi CNC dalam larutan air lebih baik daripada CNC tanpa muatan. Namun, ketahanan panas selulosanya akan mengalami penurunan (Liimatainen, Visanko, Sirviö, Hormi, & Niinimäki, 2013). Lebar CNC yang dihasilkan berkisar 3–5 nm dengan panjang 100–300 nm.

2. Karboksimetilasi

Proses karboksimetilasi memberikan muatan negatif pada selulosa. Produksi CNF menggunakan proses ini dilaporkan oleh Wågberg dkk. (2008). Proses karboksimetilasi yang dilanjutkan dengan proses homogenisasi, ultrasonikasi, dan sentrifugasi untuk memisahkan serat yang tidak terurai dapat menghasilkan CNF dengan diameter 5–15 nm dan panjang sampai dengan 1 μm . Proses substitusi gugus hidroksil dengan karboksimetil juga dilakukan untuk mencegah terjadinya aglomerasi pada saat CNF dikeringkan. Pengeringan CNF bertujuan untuk menghemat biaya

penyimpanan dan transportasi. CNF dengan karboksimetil yang mampu terdispersi kembali setelah proses pengeringan dilaporkan dalam penelitian Eyholzer dkk. (2010). Menurut Aulin dkk. (2009), CNF yang dihasilkan dari proses ini memiliki dimensi lebih kecil dan seragam jika dibandingkan dengan CNF yang diperoleh dari proses enzimatik.

3. Oksidasi TEMPO

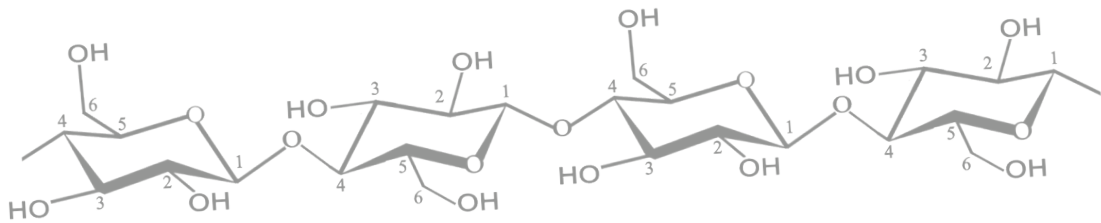
Proses oksidasi menggunakan TEMPO merupakan metode ekstraksi selulosa yang paling banyak digunakan. Metode ini juga menghasilkan CNF bermuatan negatif, di mana potensial zeta TEMPO-CNF di dalam air dapat mencapai -75 mV. Reaksi ini sangat selektif, yaitu hanya dengan memodifikasi gugus hidroksil pada C₆ sehingga dimensi dan kristalinitas selulosa yang dihasilkan dapat dipertahankan. Namun, depolimerisasi juga masih dapat terjadi jika konsentrasi oksidan berlebihan dan proses oksidasi berlangsung terlalu lama. Sistem oksidasi yang umum digunakan adalah TEMPO/NaOCl/NaBr pada pH 10,5 dan suhu kamar, di mana selama proses reaksi pH dijaga konstan dengan penambahan NaOH. Kandungan gugus karboksil mencapai 1,7 mmol g⁻¹ dan terdapat sedikit gugus aldehida sebagai fase intermediasi. Diameter selulosa pada level *elementary fibril* sebesar 3–5 nm dapat diperoleh dengan perlakuan ultrasonikasi (Saito, Nishiyama, Putaux, Vignon, & Isogai, 2006; Masruchin & Park, 2015; Masruchin, Park, & Causin, 2015).

Ketahanan panas CNF yang diperoleh dari proses TEMPO mengalami penurunan. Hal ini dapat disebabkan oleh gugus aldehida sisa yang terdapat di permukaan CNF, pengaruh dimensi CNF serta proses dekarbosisasi pada suhu tinggi menjadi CO₂ dan CH₄. Fukuzumi, Saito, Okita, dan Isogai (2010) mempelajari berbagai substitusi kation (*counter ion*) untuk meningkatkan ketahanan panas CNF. Hasilnya menyebutkan bahwa perlakuan alkali dan esterifikasi gugus metil efektif menaikkan suhu degradasi

CNF. Kompleks metal-karboksil pada skala tertentu dapat sedikit memperbaiki ketahanan panas CNF. Esterifikasi gugus metil tidak hanya terjadi pada gugus karboksil, namun juga pada gugus hidroksil pada gugus alkohol sekunder.

4. Oksidasi Periodat-Klorit

Berbeda dengan proses oksidasi TEMPO yang hanya selektif menyerang gugus-OH C_6 , oksidasi periodat-klorit mengubah hidroksil pada alkohol sekunder (OH C_3 , C_2). Pada saat proses modifikasi gugus hidroksil pada C_3 dan C_2 dioksidasi dengan penambahan natrium periodat menjadi gugus aldehida dan selanjutnya diubah menjadi gugus karboksil dengan penambahan natrium klorit. Tejado, Alam, Antal, Yang, dan van de Ven (2012) melaporkan bahwa CNF dapat diperoleh tanpa perlakuan mekanik jika jumlah karboksil maksimal. Hal ini terjadi karena dalam satu unit anhidroglukosa terdapat dua gugus karboksil yang menyebabkan gaya saling tolak-menolak di antara rantai selulosa.



BAB IV

SIFAT SELULOSA

Selulosa merupakan homopolimer yang bersifat tidak beracun dan dapat didegradasi. Selulosa murni berwarna putih yang dapat diperoleh dari berbagai metode isolasi. Selulosa laboratoris diperoleh dari hasil isolasi alfa selulosa setelah proses isolasi holoselulosa dari serbuk biomassa lignoselulosa yang telah bebas ekstraktif. Alfa selulosa dari tandan kosong kelapa sawit setelah praperlakuan asam maleat berbantu gelombang mikro dapat dilihat pada Gambar 23. Selulosa komersial dari biomassa lignoselulosa dapat ditemui pada industri pulp dan kertas. Pulp yang merupakan selulosa yang belum terputihkan dapat dihasilkan pada proses pemasakan pulp (*pulping*) (Gambar 24 dan 25). Proses pemutihan (*bleaching*) pada pulp dapat dilakukan melalui beberapa tahap yang bertujuan untuk menghilangkan sisa lignin dalam pulp tersebut sehingga diperoleh selulosa dengan kemurnian tinggi.

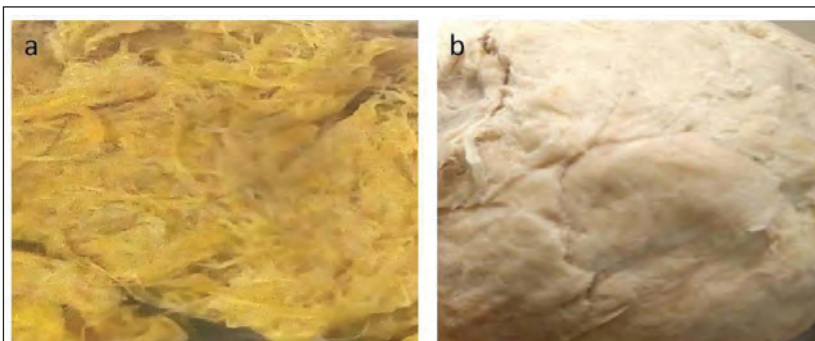
Stamm (1964) mengungkapkan bahwa isolasi serat kayu dengan agen pengembang yang kuat atau pelarut selulosa berkonsentrasi rendah menyebabkan unit struktural dinding sel saling terlepas sehingga secara mikroskopis fibrilnya akan terlihat. Observasi morfologi serat menggunakan *scanning electron microscopy* (SEM) pada pulp hasil pemasakan soda dan selulosa pelepah kelapa sawit serta akar wangi dapat dilihat pada Gambar 25 (Syamani, 2015).



Ket.: hasil ekstraksi tandan kosong kelapa sawit hasil praperlakuan asam maleat berbantu gelombang mikro pada suhu 190°C selama (a) 10 menit dan (b) 12,5 menit.

Sumber foto: Widya Fatriasari (2018)

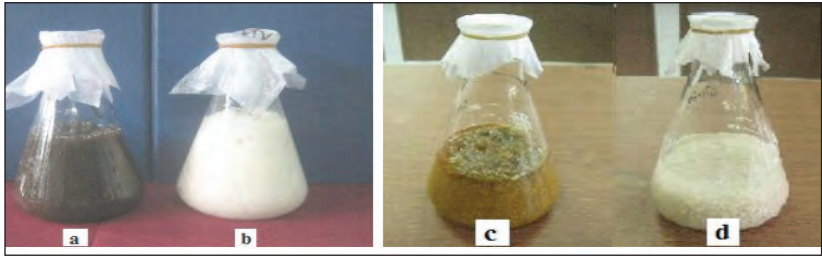
Gambar 23. Foto Selulosa



Sumber: Fatriasari (2018)

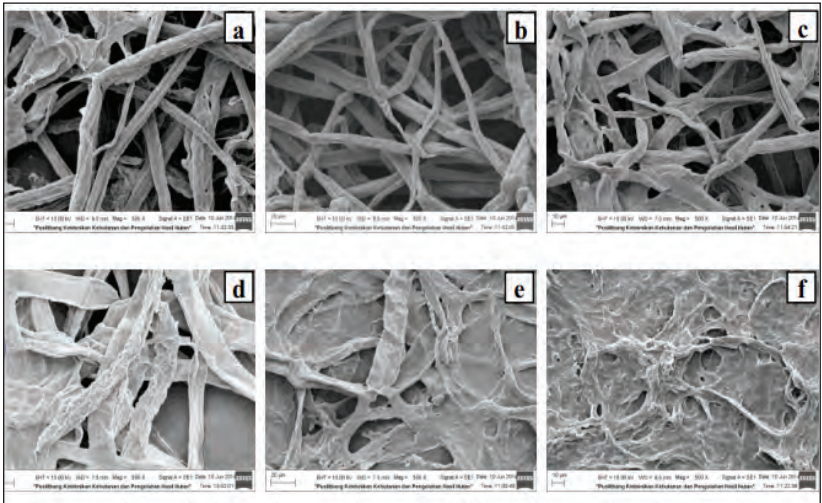
Gambar 24. Foto (a) Pulp Soda Panas Terbuka Alang-alang dan (b) Pulp Alang-alang Terputihkan dengan Peroksida

Gambar 26 menunjukkan bahwa proses soda yang merupakan salah satu metode penyediaan selulosa komersial menghasilkan serat-serat tunggal yang relatif utuh. Selain itu, pemutihan pulp soda dapat meningkatkan kecerahan serat-serat tersebut. Metode penyediaan selulosa juga berkontribusi terhadap tingkat kerusakan serat, terutama pada selulosa akar wangi (Gambar 26d–26f), di mana terlihat serat semakin rusak dan terjadi aglomerasi atau penggumpalan.



Sumber: Syamani (2015)

Gambar 25. Foto (a) Pulp Soda Pelepah Kelapa Sawit, (b) Pulp Soda Pelepah Kelapa Sawit Terputihkan, (c) Pulp Soda Akar Wangi, dan (d) Pulp Soda Akar Wangi Terputihkan

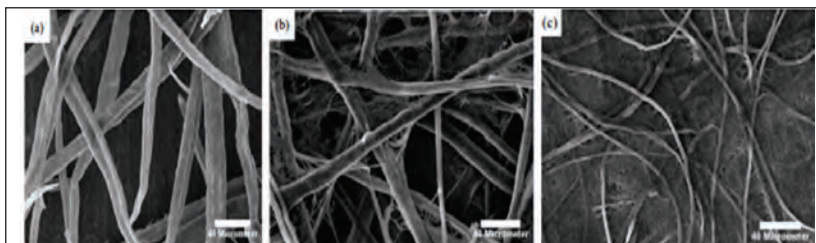


Ket.: (a) Pulp Soda Pelepah Kelapa Sawit, (b) Pulp Soda Pelepah Kelapa Sawit Terputihkan, (c) Selulosa Pelepah Kelapa Sawit, (d) Pulp Soda Akar Wangi, (e) Pulp Soda Akar Wangi Terputihkan, dan (f) Selulosa Akar Wangi

Sumber: Syamani (2015)

Gambar 26. Foto *Scanning Electron Microscopy*

Metode pemasakan pulp kraft dan soda juga digunakan untuk menyiapkan pulp dari serat kenaf, sabut kelapa, dan daun nanas. Analisis morfologi menggunakan SEM pada pulp tersebut ditunjukkan pada Gambar 27, di mana dengan metode pulpulpan yang sama, yaitu soda, pulp soda daun nanas mengalami



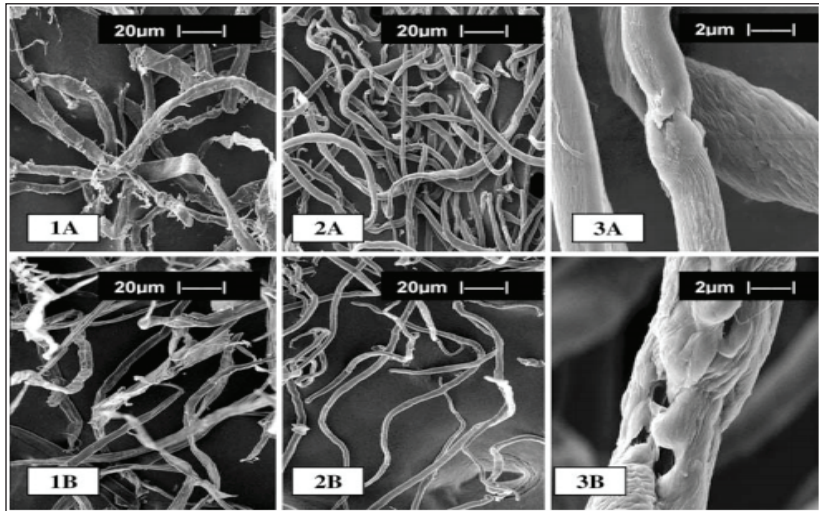
Ket.: (a) Pulp Soda Kenaf, (b) Pulp Kraft Sabut Kelapa, dan (c) Pulp Soda Daun Nanas
 Sumber: Masruchin dan Subyacto (2012)

Gambar 27. Foto *Scanning Electron Microscopy*

penggumpalan. Hal ini terkait dengan tingginya kadar selulosa pada pulp soda daun nanas dibandingkan dengan pulp soda kenaf dan pulp kraft sabut kelapa. Selain itu, kandungan hemiselulosa pada pulp soda daun nanas adalah yang terendah di antara kandungan hemiselulosa pada ketiga pulp tersebut. Kondisi ini mengakibatkan pulp soda daun nanas sulit terdispersi dalam matriks karena kuatnya ikatan hidrogen (Masruchin & Subyacto, 2012).

Selain pemasakan pulp, proses merserisasi serat oleh pelarut dapat menyebabkan perubahan morfologi permukaan dari serat serta perubahan struktur serat. Gambar SEM serat kapas dan eukaliptus pada proses merserisasi tampak pada Gambar 28 berikut ini, di mana pori-pori mikro dalam struktur selulosa tampak jelas pada Gambar 28(3A) dan 28(3B).

Bobot jenis selulosa dapat diukur dalam berbagai medium cair dengan metode piknometer seperti halnya pada penentuan bobot jenis kayu. Selain itu, bobot jenis selulosa dan kayu dapat ditentukan pada sampel kecil dari serat tunggal selulosa dengan menentukan bobot jenis dari campuran dua pelarut organik cair dalam keadaan kering. Bobot jenis kapas hampir sama dengan bobot jenis karbon tetraklorida (Stamm, 1964). Bobot jenis bagian kayu yang membentuk dinding sel bervariasi. Adanya variasi bobot jenis kayu antarspesies dapat ditentukan dengan metode perpindahan media seperti untuk mengukur volume bahan padat.

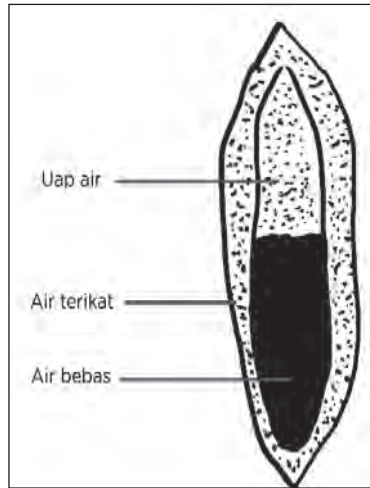


Ket.: (1A) kapas sebelum merserisasi, (1B) serat eukaliptus sebelum merserisasi, (2A dan 3A) kapas termerserisasi, dan (2B dan 3B) serat eukaliptus termerserisasi.

Sumber: El Seoud dkk. (2008); Fidale, Ruiz dkk. (2008)

Gambar 28. Mikrograf *Scanning Electron Microscopy* yang Menunjukkan Pengaruh Merserisasi pada Struktur Serat

Secara alami selulosa memiliki sifat hidrofilik atau suka air. Pada dinding sel, molekul air yang terikat dengan gugus hidroksil (OH) sebagai unsur kimia pembentuk dinding sel disebut air terikat (*bounded water*, Gambar 29). Hal ini dipengaruhi oleh adanya ikatan hidrogen intermolekuler dan intramolekuler antarmonomer glukosa dalam polimer selulosa. Daerah amorf dalam struktur polimer selulosa yang memiliki ikatan hidrogen yang lemah memberikan peluang untuk berikatan atau menyerap air dari luar. Ikatan hidrogen intramolekuler dan intermolekuler yang kuat pada bagian kristalin selulosa menunjukkan karakteristik yang sebaliknya. Air ditahan oleh serat yang terikat pada permukaan internal dan eksternal (ikatan hidrogen), di dalam lumen, pori pada dinding sel dan gaya kapiler pada permukaan serat.

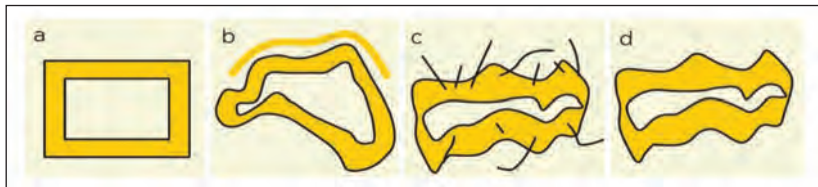


Sumber: Bowyer, Shmulsky, dan Haygreen (2007)

Gambar 29. Ilustrasi Lokasi Air terikat dan Uap Air pada Rongga Sel dan Lokasi Molekul H₂O pada Dinding Sel

Dalam konteks penyerapan air atau cairan tertentu, ada dua istilah yang berbeda pengertiannya yaitu absorpsi dan adsorpsi. Absorpsi merupakan pengambilan cairan secara mekanis oleh padatan berpori di dalam struktur kapiler sebagai akibat gaya tegangan permukaan. Adsorpsi merupakan pengambilan gas secara intim, cairan dari fasa uap, atau zat terlarut dari larutan dengan serbuk halus, bahan berpori, atau zat gel pembembang. Selain itu, juga dikenal istilah desorpsi sebagai indikasi terbalik dari adsorpsi yaitu kehilangan adsorbat dari adsorben (Stamm, 1964). Pengukuran pengembangan dan penyusutan serat tidak dapat dilakukan secara sederhana seperti pada kayu dengan kaliper mikrometer. Lebih lanjut Stamm (1964) mengemukakan bahwa perubahan dimensi serat alam didekati dari perubahan daerah transversal serat dengan metode mikroskopik laboratorium. Pengembangan serat menurun seiring dengan meningkatnya suhu (Karlsson, 2006). Pengembangan serat memperbesar dinding sel

yang berbatasan dengan lumen sel. Pengembangan serat dapat juga bersifat lokal pada titik deformasi spesifik serat. Ilustrasi pada Gambar 30 (Karlsson, 2006) mensimulasikan perubahan yang terjadi pada sel kayu yang mengalami pengembangan dan kerusakan akibat proses penghalusan (*refining*) dan pengeringan. Pada kondisi awal, dinding sel kayu belum mengalami deformasi (a), selanjutnya kondisi setelah lapisan demi lapisan sel lamela tengah dan sebagian lapisan luar (P, S_1) hilang karena terdegradasi (b). Kondisi setelah penghalusan, di mana serat terfibrilasi dan mulai mengembang sampai tingkat tertentu (c), dan kondisi setelah pengeringan, di mana sebagian serat mulai rusak (d). Kerusakan serat juga dapat terjadi pada awal proses pengeringan.



Ket.: (a) Struktur kayu, (b) lamela tengah dan sebagian lapisan luar (P, S_1) hilang, (c) setelah proses pemurnian, dan (d) setelah pengeringan.

Sumber: Karlsson (2006)

Gambar 30. Ilustrasi Serat pada Berbagai Tahapan Proses yang Berbeda

Selain mengembang karena penyerapan air, selulosa juga dapat menyusut karena perlakuan pengeringan ataupun kondisi lingkungan. Pada batas tertentu, yaitu di atas titik jenuh serat (TJS), keluar masuknya air bebas di dalam lumen sel tidak akan memengaruhi kekuatan dan bentuk fisik dari biomassa. Sifat pengembangan dan penyusutan dari dinding sel biomassa ini merupakan titik kritis yang harus dipahami untuk pemanfaatannya lebih lanjut. Dalam modifikasi selulosa untuk tujuan tertentu, lumen sel yang berisi air bebas dapat digantikan dengan bahan kimia pengisi yang bisa berbentuk polimer ataupun monomer setelah air bebas tersebut dihilangkan melalui pengeringan.

Impregnasi merupakan teknik untuk memasukkan polimer atau monomer tertentu ke dalam dinding sel. Metode impregnasi memerlukan tekanan dan waktu tertentu untuk memasukkan bahan kimia ke dalam dinding sel kayu. Bahan kimia tersebut juga dapat bereaksi dengan gugus hidroksil di dalam dinding sel kayu dan akan membantu proses penetrasi bahan kimia ke dalam kayu (Devi dan Maji, 2012). Impregnasi monomer stirena pada kayu *Sandoricum koetjape* dan *Durio zibethinus* telah dilaporkan sebelumnya oleh Fatriasari, Lestari, Prianto, dan Syamani (2013). Efektivitas proses impregnasi lebih tinggi pada kayu dengan bobot jenis rendah dan mempunyai lumen sel yang lebar serta dinding sel yang tipis.

Sifat hidrofilik selulosa ini akan memengaruhi sifat produk berbasis selulosa dan pemanfaatannya. Sebagai contoh, komposit berbasis biomassa dengan variasi kadar selulosa tertentu ketika bersinggungan dengan air maka komposit seperti papan partikel tersebut akan menyerap air. Akibatnya, terjadi pengembangan tebal pada produk tersebut sampai batas tertentu. Stabilitas dimensi dan kekuatan yang rendah merupakan permasalahan utama yang telah diketahui dalam pembuatan papan partikel (Iswanto dkk., 2017). Hal ini merupakan salah satu kelemahan produk komposit yang perlu diatasi untuk memperluas skala pemakaiannya.

A. SIFAT FISIK SELULOSA

Selulosa memiliki beberapa sifat fisik yang secara penampakan selulosa murni berwarna putih, dapat didegradasi, tidak beracun, memiliki kuat tarik dan tekan yang tinggi (Tuhin, 2014). Beberapa sifat fisik selulosa yang dibahas dalam buku ini, antara lain meliputi morfologi selulosa, sifat termal, dan elektrik.

1. Morfologi Selulosa

Morfologi selulosa menunjukkan penampakan bentuk dan kondisi dari permukaan selulosa yang dapat dilakukan menggunakan alat berupa SEM dan *transmission electron microscopy* (TEM). Gambar

31 menunjukkan penampakan bentuk dan kondisi permukaan dari hasil pengamatan menggunakan SEM dan TEM pada beberapa jenis sampel hasil isolasi selulosa. Sampel (a) adalah serat pulp kayu dengan ukuran mikrometer sampai dengan milimeter. Sampel (b) merupakan gambar partikel selulosa dari mikrokristalin selulosa (MCC) yang dihasilkan dari proses hidrolisis asam namun pada akhirnya mengalami aglomerasi pada saat proses pengeringan sehingga memiliki ukuran mikron (partikel). Dalam ukuran mendekati nano, dengan luas permukaan yang besar proses pengeringan menjadikan selulosa sangat mudah teraglomerasi menjadi partikel berukuran mikron. Sampel (c) adalah CNF hasil dari proses mekanis menggunakan *homogenizer*. Adanya serat yang masih dalam bentuk agregat menunjukkan ketidakhomogenan proses yang dapat disebabkan karena tidak ada perlakuan awal sebelum proses mekanis, misalnya jumlah siklus melewati HPH yang belum maksimal. Sampel (d) adalah CNF yang diperoleh dari perlakuan oksidasi TEMPO memiliki dimensi nano dan memiliki panjang dalam mikron dengan bentuk yang seragam. Ukuran CNF dengan dimensi seragam antara 3–10 nm dapat diperoleh dengan proses oksidasi TEMPO yang dilanjutkan dengan perlakuan mekanik ultrasonikasi (Saito dkk., 2013). Sampel (e) adalah CNC dengan bentuk selulosa menyerupai jarum dan tampak silindris, struktur amorf selulosa terhidrolisis sehingga hanya menyisakan bagian kristal. Sampel (f) adalah CNC yang diperoleh dari hewan laut tunicin. CNC dari tunicin mempunyai diameter yang lebih kecil dan lebih panjang dari CNC yang diperoleh dari bahan kayu. Hal ini membuktikan bahwa rasio aspek (L/d) CNC tunicin lebih tinggi jika dibandingkan dengan sumber selulosa yang lain, yaitu berkisar 70–100. Hasil uji kekuatan tarik antara CNC dari sel kayu dan tunicin menunjukkan angka masing-masing sebesar 1,6–3 dan 3–6 GPa (Saito dkk., 2013). Hal ini menunjukkan bahwa selulosa dari tunicin memiliki potensi yang sangat baik untuk dijadikan material penguat komposit. Sampel (g) adalah CNF yang diperoleh dari alga melalui hidrolisis asam dan proses mekanik dengan

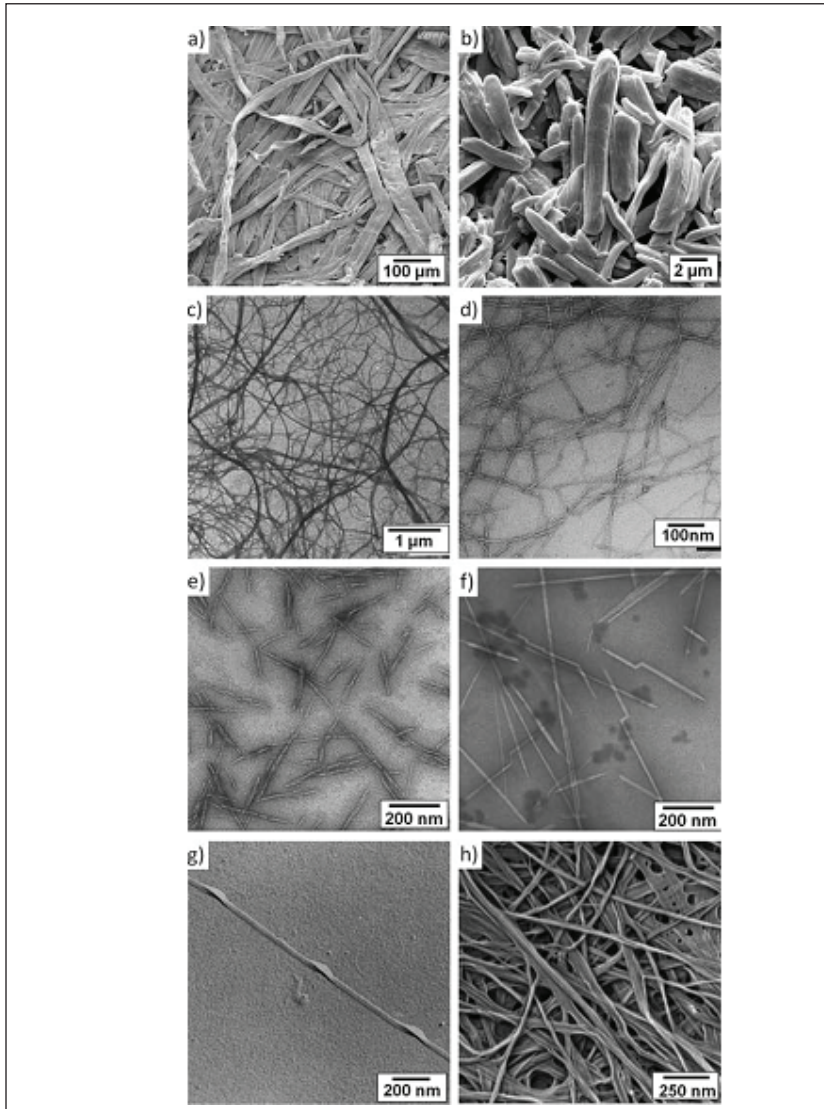
rasio aspek berkisar 40, sedangkan sampel (h) adalah selulosa bakteri yang menunjukkan bentuk seperti jaring-jaring yang saling berkaitan dengan rasio aspek di atas lima puluh.

2. Sifat Termal dan Elektrik

Panas spesifik pada bahan merupakan jumlah panas dalam kalori yang dibutuhkan untuk meningkatkan suhu 1 g bahan sebesar 1°C. Kemampuan bahan untuk menghantarkan panas sebagai hasil transmisi vibrasi molekul dari satu atom atau molekul ke molekul lain tergantung pada kandungan kimia bahan (Stamm, 1964). Investigasi sifat panas dan degradasi sampel selulosa umumnya menggunakan *thermogravimetric analysis* (TGA) dan *differential scanning calorimetry* (DSC) (Azubuike, 2012; Trache dkk., 2014). TGA telah digunakan beberapa dekade terakhir sebagai cara evaluasi yang cepat terhadap stabilitas panas (Poletto dkk., 2013).

TGA dipergunakan untuk mengetahui stabilitas panas komponen lignoselulosa dengan cara menentukan perubahan berat sampel dengan perlakuan panas pada derajat kenaikan suhu tertentu. Dekomposisi bahan diketahui dari perubahan berat sampel hingga terbentuk arang. DSC dipergunakan untuk mengetahui besarnya energi yang diserap (fase endotermis) dan energi yang dilepaskan (fase eksotermis) ketika sampel pada derajat kenaikan suhu tertentu mendapat perlakuan panas. Selulosa mempunyai stabilitas yang baik terhadap panas. Degradasi termal biasanya baru berlangsung pada suhu di atas 200°C. Adanya daerah kristalin pada selulosa dapat memperbaiki stabilitas termal kayu (Yang dkk., 2006). Pada suhu 231–253°C selulosa mengalami pelunakan. Suhu transisi gelas selulosa sekitar 200°C (Szcześniak, Rachocki, & Tritt-Goc, 2008).

Dekomposisi termal selulosa merupakan hal yang kompleks dan melibatkan banyak reaksi. Degradasi MCC terjadi dalam dua tahap yang diindikasikan dari kehilangan bobot pada contoh uji. Pada tahap pertama terjadi kehilangan bobot, yaitu pada suhu 60°C



Ket.: (a) Bahan Pulp Kayu, (b) Hasil SEM Partikel MCC, (c) Hasil Pengamatan Transmission Electron Microscopy dari CNF, (d) Hasil TEM dari TEMPO-CNF, (e) Hasil TEM dari CNC, (f) Hasil TEM dari Tunicin-CNC, (g) Hasil TEM Selulosa dari Alga, dan (h) Hasil SEM dari Selulosa Bakteri
 Sumber: Moon dkk. (2011)

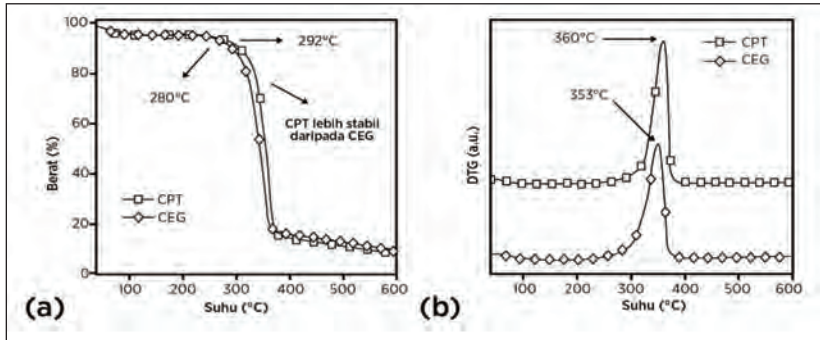
Gambar 31. Hasil Pengamatan *Scanning Electron Microscopy*

dan 140°C. Pada tahap kedua terjadi dehidrasi, dekarboksilasi, dan depolimerisasi unit glukosa yang diikuti pembentukan residu arang pada suhu 250–450°C (Trache dkk., 2016). Berdasarkan analisis DSC, terdapat puncak endotermik yang berkaitan dengan dekomposisi utama karena volatilisasi selulosa menjadi levoglukosan dan terjadinya karbonisasi. MCC membutuhkan energi degradasi yang lebih tinggi karena bobot molekulnya lebih tinggi. Adanya daerah kristalin dalam MCC menghasilkan bobot residu yang lebih tinggi karena daerah kristalin secara intrinsik tahan terhadap api (Trache dkk., 2014).

Pada analisis TGA selulosa dari *Pinus taeda* hasil pemasakan sulfit yang terputihkan (CPT) dan serat selulosa dari pulp kraft terputihkan *Eucalyptus grandis* (CEG), perubahan kadar panas dan sifat panas diindikasikan oleh defleksi atau puncak turunan. Posisi puncak turunan dan gradien defleksi kurva termogravimetri bervariasi terhadap laju panas. Poletto dkk. (2012) serta Kim, Kim, Kim, dan Yang (2006) telah melaporkan bahwa kehilangan air terjadi pada suhu sekitar 100°C. Degradasi panas lebih lanjut meliputi dua tahap, yaitu degradasi hemiselulosa pada suhu 180–350°C dan degradasi utama selulosa. Puncak yang nyata muncul yang berkaitan dengan laju dekomposisi maksimum muncul pada suhu 275°C dan 350°C. Pada suhu ini terjadi pemecahan ikatan glikosida pada selulosa.

Dekomposisi panas serat selulosa CPT dan CEG dengan laju panas 10°C min⁻¹ dimulai dengan terjadinya kehilangan bobot pada suhu 40–70°C. Hal ini karena hilangnya air yang ada di dalam selulosa (Poletto, Dettenborn, Pistor, Zeni, & Zattera, 2010; Yang dkk., 2006). Pemanasan lebih lanjut menunjukkan bahwa CPT lebih stabil daripada CEG yang diindikasikan dari lebih tingginya suhu awal degradasi, yaitu masing-masing pada suhu 292°C dan 280°C (Gambar 31a). Dekomposisi utama CEG berlangsung pada suhu 240–370°C, sedangkan dekomposisi CPT pada suhu 250–375°C (Poletto dkk., 2013). Pada tahap

ini terjadi pemutusan ikatan glikosida pada selulosa sehingga DP selulosa menurun dan terbentuk CO_2 , H_2O dan turunan hidrokarbon lainnya (Bourbigot, Chlebicki, & Mamleev, 2002). Kurva DTG CPT bergeser ke suhu yang lebih tinggi (360°C) dengan meningkatnya ukuran kristal (Gambar 32b).



Ket.: (a) dan grafik turunan perubahan bobot (b) terhadap perubahan suhu pada selulosa CPT dan CEG. CPT adalah selulosa sulfit terputihkan *Pinus taeda* dan CEG adalah selulosa kraft terputihkan *Eucalyptus grandis*.

Sumber: Poletto dkk. (2013)

Gambar 32. Grafik Perubahan Bobot

Kristalinitas selulosa berkaitan erat dengan stabilitas panas (Kim dkk., 2010; Poletto, Pistor, Zeni, & Zattera, 2011; Poletto dkk., 2012). Selulosa dengan TCI, LOI, dan HBI yang lebih tinggi dapat menghasilkan stabilitas panas yang lebih tinggi. Hal ini karena lebih banyaknya jumlah ikatan hidrogen antara rantai selulosa yang mendorong lebih banyak daerah yang teratur dan padat sehingga suhu dekomposisi termal dari selulosa meningkat. Stabilitas panas selulosa terutama tergantung pada indeks kristalinitas, ukuran kristal, dan DP (Poletto dkk., 2011; Tiptipakorn, Damrongsakkul, Ando, Hemvichian, & Rimdusit, 2007; Newman, 1999; Nada, Kamel, & El-Sakhawy, 2000). Kim dkk. (2010) mengungkapkan bahwa dekomposisi termal selulosa bergeser ke suhu yang lebih tinggi dengan meningkatnya indeks kristalinitas dan ukuran kristal.

Peningkatan ukuran kristal selulosa menghasilkan stabilitas panas yang lebih tinggi (Poletto dkk., 2013; Kim dkk., 2010). Perlakuan panas pada kayu menyebabkan kristalinitas selulosa meningkat pada awal proses, kemudian menurun bersamaan dengan waktu (Hirai, Sobue, & Asano, 1972; Kubojima, Okano, & Ohta, 1998). Selain itu, DP selulosa yang diisolasi dari kayu mengalami penurunan dengan meningkatnya suhu (Fengel & Wegener, 1983).

Ukuran kristal selulosa (D_{hkl}) (Persamaan 6) dihitung menggunakan persamaan Scherrer dengan menggunakan pola difraksi yang diperoleh dari ketiga bidang kisi (101, 10-1 dan 200) dan (040) dengan formula sebagai berikut,

$$D_{hkl} = \frac{K \times \lambda}{\beta_{hkl} \times \cos \beta} \dots\dots\dots (6)$$

di mana hkl merupakan ukuran kristalin rata-rata, K merupakan konstanta Scherrer (0,84), λ merupakan panjang gelombang sinar X (1,542 Å), dan $\beta_{(hkl)}$ merupakan FWHM (*full width half maximum*) dari refleksi hkl yang diukur dari 2θ sesuai dengan sudut Bragg yang mengacu pada bidang (200) (Oh dkk., 2005; Ahtee dkk., 1988).

Kim, Eom, & Wada (2010) mengusulkan model dekomposisi termal selulosa kristal kayu sebagai berikut, (1) dekomposisi terutama terjadi di sepanjang sumbu serat, (2) kristal kayu yang pernah terdekomposisi mengalami dekomposisi yang cepat sedangkan kristal lain sebagian besar tetap utuh, (3) kombinasi 1 dan 2. Ikatan hidrogen intermolekul menstabilkan molekul selulosa dan menghambat ekspansi karena panas sepanjang arah molekul sehingga memperbaiki stabilitas panas pada kayu (Hidaka, Kim, & Wada, 2010). Suhu minimum dekomposisi selulosa kristal berkisar 260–300°C (Kim, Nishiyama, Wada, Kuga, & Okano, 2001). Dekomposisi termal selulosa dalam kayu terjadi terutama melalui panas yang teraktivasi yang menurunkan diameter selulosa pada

fibril. Dekomposisi diikuti dengan pemecahan secara acak fibril selulosa menjadi potongan-potongan serat yang lebih pendek. Hal ini sebagai konsekuensi dari sifat anisotropis dan ikatan hidrogen yang lebih tinggi kekuatannya dalam selulosa kristal (Zickler, Wagermaier, Funari, Burghammer, & Paris, 2007). Selain itu, kadar ekstraktif yang tinggi pada kayu berhubungan dengan lebih rendahnya kristalinitas dan ukuran kristal yang mempercepat proses degradasi dan stabilitas panas kayu (Poletto dkk., 2012). Suhu utama untuk proses dekomposisi termal pada kayu oak dipengaruhi oleh proses pertumbuhan pohon. Kehilangan bobot berkaitan dengan suhu awal proses degradasi utama yang berkorelasi positif dengan pertumbuhan pohon pada arah radial. Pada akhir proses dekomposisi termal terjadi kehilangan bobot berkisar 77–82% (Bodirlau dkk., 2007). Suhu degradasi termal beberapa jenis kayu ditabulasikan pada Tabel 6.

Selulosa merupakan insulator listrik ketika kering. Konduktivitas elektrik hampir seluruhnya terjadi karena air yang terserap (Stamm, 1964). Sifat elektrik selulosa menunjukkan konduktivitas yang sangat rendah dan resistivitas elektrik yang tinggi. Selulosa murni menunjukkan resistivitas maksimum. Kandungan air dalam selulosa menurunkan resistivitas. Sifat dielektrik dari bahan nonkonduksi mendiskripsikan interaksi bahan dengan medan listrik. Kemampuan bahan untuk mengabsorpsi dan menyimpan energi secara kuantitatif dideskripsikan sebagai konstanta dielektrik. Kecepatan kehilangan energi diekspresikan sebagai *loss tangent*. Konstanta dielektrik kayu meningkat secara kontinyu karena peningkatan kadar air dan menurun dengan meningkatnya frekuensi bidang aplikasi (U.S. Departement of Agriculture, 1975). Perilaku dielektrik kayu dipengaruhi oleh suhu, densitas dan orientasi bidang struktural. Sumber asal selulosa kurang berpengaruh terhadap perilaku dielektriknya (U.S. Departement of Agriculture, 1975).

Tabel 6. Suhu Degradasi Panas Beberapa Jenis Kayu dan Selulosa

Sumber biomassa	Tonset (°C) (Suhu degradasi awal)	T ₁ (°C) 3 wt% kehilangan bobot	T _{shoulder} (°C)	T _{max} (suhu degradasi maksimum)	Puncak DTG (°C)	Residu pada suhu 500°C (%)	Residu pada 800 °C (%)
<i>Eucalyptus grandis</i> ¹	-	250	291	-	364	-	23,6
<i>Pinus elliptica</i> ¹	-	251	322	-	367	-	16,8
<i>Dipteryx odorata (DIP)</i> ¹	-	257	289	-	368	-	22,4
<i>Mezilaurus itauba (ITA)</i> ¹	-	237	275	-	350	-	24,1
MCC kulit kenaf dihidrolisis 1 jam ²	321	-	-	362	362	12	-
MCC kulit kenaf dihidrolisis 2 jam ²	317	-	-	358	358	11	-
MCC kulit kenaf dihidrolisis 3 jam ²	314	-	-	355	355	10	-

Sumber: Poletto dkk. (2012)¹; Aprilia dkk. (2016)²

Keterangan:

T₁ : Suhu ketika sampel kehilangan bobot sebesar 3%

DTG : *Derivative thermogravimetry*. Residu pada suhu 800 °C menunjukkan kandungan bahan anorganik dalam kayu.

Konstanta dielektrik dan *dielectric loss* meningkat dengan meningkatnya suhu dan kelembapan relatif (RH). Peningkatan konstanta dielektrik dan *dielectric loss* akibat peningkatan suhu dipengaruhi oleh peningkatan rotasi gugus terpolarisasi dalam molekul selulosa, sedangkan peningkatan konstanta dielektrik dan *dielectric loss* akibat peningkatan RH disebabkan peningkatan jumlah ion dan gugus bebas dalam selulosa dan ionisasi beberapa molekul air, khususnya pada RH tinggi. Kehadiran lignin dalam pulp menurunkan konstanta dielektrik selulosa, karena polarisasi gugus OH dalam molekul selulosa menurun. Pada RH 52%, air digunakan untuk melunakkan molekul selulosa dan memfasilitasi polarisasi gugus OH dalam selulosa sehingga konstanta dielektrik meningkat secara nyata, sedangkan konduktivitas elektrik sedikit meningkat. Pada RH di atas 52%, air yang ditambahkan diionisasi dan jumlah ion akan meningkat sehingga konduktivitas dielektrik meningkat. Pengaruh air yang diserap terhadap sifat elektrik tergantung pada polaritas gugus-gugus polar dalam bahan berselulosa dan jumlah ion dari ionisasi molekul air (Boutros & Hanna, 1978). Selain itu, komposisi kimia bahan asal memengaruhi sifat dielektrik kertas kraft termasuk polarisasi dan *dielectric loss*. Untuk mencapai *dielectric loss* yang rendah, kadar lignin seharusnya juga rendah karena peningkatan kadar lignin berkontribusi meningkatkan kerugian dielektrik. Selulosa dan hemiselulosa diasumsikan memiliki kemiripan sifat dielektrik (Hollertz, 2014).

B. SIFAT MEKANIK SELULOSA

Respon serat selulosa terhadap perubahan gaya atau tekanan mekanis tergantung pada jenis serat, perlakuan mekanik, dan kimiawi serat serta kristalinitas selulosa. Modulus elastisitas atau kekakuan selulosa dipengaruhi oleh kristalinitas selulosa dan interaksi antara bagian selulosa kristalin dan selulosa amorf (Cabrera, Meersman, MacMillan, & Dimitriev, 2011). Struktur kristal dengan kepadatan ikatan dan susunannya yang rapi membentuk bidang-bidang kristal

yang menghasilkan kekakuan pada rantai selulosa. Struktur kristal selulosa sangat memengaruhi kekuatan selulosa, di mana struktur kristal selulosa memiliki modulus elastisitas sebesar 120–140 GPa (Tashiro, & Kobayashi, 1990).

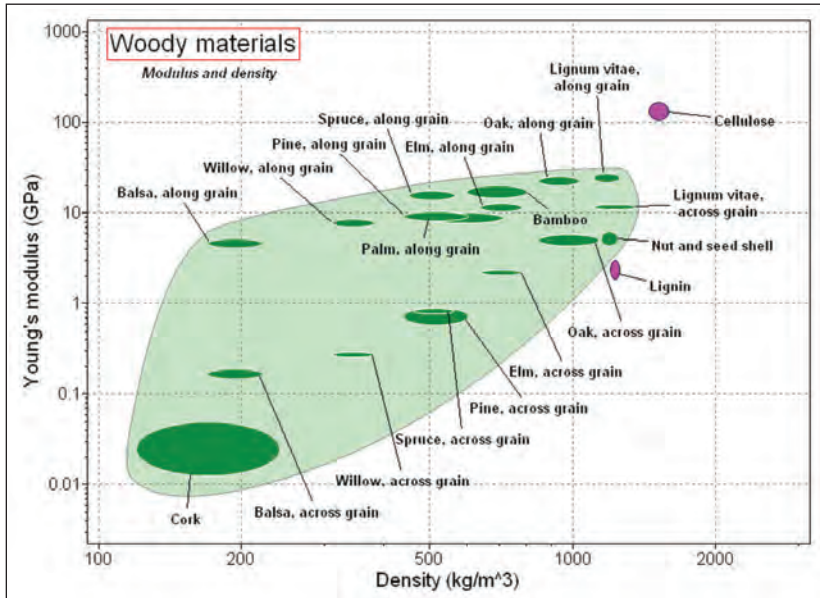
Tabel 7. Perbandingan Nilai Modulus Elastisitas dan Kuat Tarik Bahan Selulosa Setelah Perlakuan

Proses perlakuan	Komponen	Modulus elastisitas (GPa)	Kuat tarik (MPa)
<i>Pulping</i>	Kayu → ↓	10	100
Mekanis/ <i>Chemical dissolving</i>	Serat → ↓	40	400
Mekanis/ <i>Chemical dissolving</i>	Serat → ↓	70	700
Struktur kristal		130-250	

Sumber: Zimmerman, Pöhler, dan Geiger (2004)

Selain modulus elastisitas, kekuatan selulosa juga ditunjukkan dengan pengukuran kuat tarik (*tensile strength*) kristal selulosa. Ikatan silang pada selulosa memberikan kekuatan yang maksimum (Tuhin, 2014). Kadar selulosa pada serat, DP selulosa dan sudut mikrofibril (MFA) memengaruhi sifat mekanik serat dan selulosa. Kekuatan tarik dan modulus yang tinggi diperoleh pada serat dengan kadar selulosa dan DP selulosa yang tinggi, namun memiliki MFA yang rendah (Jacob, Joseph, Pothan, & Thomas, 2005). Proses perlakuan mekanik dan kimiawi pada serat kayu hingga akhirnya diperoleh struktur nanoselulosa akan meningkatkan sifat mekaniknya sesuai yang dilaporkan Zimmerman, Pöhler, & Geiger (2004) (Tabel 7). Tanda panah berwarna hitam pada Tabel 7 dengan arah ke kanan menunjukkan nilai modulus elastisitas dan kuat tarik dari berbagai proses perlakuan bahan sedangkan arah ke bawah menunjukkan perubahan dimensi dari ukuran makro (kayu) ke mikro (serat) dan akhirnya pada ukuran nano (struktur kristal). Nilai kuat tarik dan modulus elastisitas material berbasis selulosa mengalami peningkatan setelah berbagai perlakuan yang

memurnikan selulosa sehingga diperoleh struktur yang terbebas dari cacat (*dislocation, flaw, kink, defect*) dan dari komponen amorf nonselulosa (matriks), seperti lignin, hemiselulosa, dan ekstraktif. Hasil ini menunjukkan bahwa selulosa fase kristal memiliki potensi untuk dipelajari lebih lanjut dan diaplikasikan untuk perkembangan material maju.



Sumber: Ashby (2008)

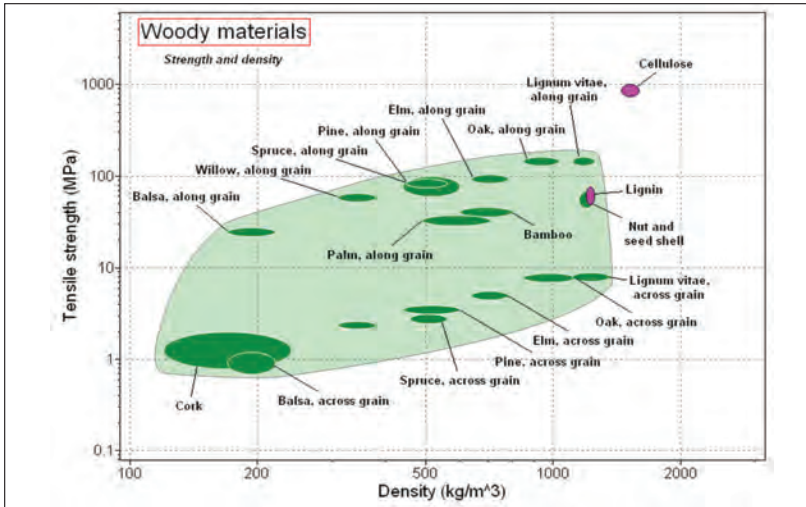
Gambar 33. Diagram Perbandingan Modulus Elastisitas (GPa) dan Kerapatan ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) Berbagai Jenis Kayu terhadap Komponen Penyusunnya (Selulosa dan Lignin)

Sebagai bahan pertimbangan dalam proses seleksi bahan, berikut ini adalah berbagai diagram yang menunjukkan sifat mekanik selulosa terhadap berbagai jenis material kayu dalam skala modulus elastisitas dan kerapatannya (Gambar 33), skala kuat tarik dan kerapatannya (Gambar 34) serta sifat spesifik mekanik selulosa terhadap berbagai jenis serat alam dan sintetis (Gambar 35). Rangkuman nilai kuat tarik dan modulus elastisitas dari beberapa

jenis selulosa disajikan pada Tabel 8. Ukuran kristal selulosa dalam dimensi nano memengaruhi proses pengukuran kekuatan mekanik selulosa yang didasarkan pada berbagai metode, di antaranya melalui pendekatan teoritis, yaitu dengan mempertimbangkan jenis ikatan antarmolekul selulosa yang selanjutnya perlu dibandingkan dengan pengukuran secara eksperimental dengan metode XRD (Sakurada, Nukushina, & Ito, 1962). Metode spektroskopi Raman yang diperkenalkan oleh Sturcová dkk., (2005) yang selanjutnya dikembangkan oleh Rusli dan Eichhorn (2008) dengan menentukan nilai modulus elastisitas kristal selulosa melalui pengukuran intensitas deformasi molekul, khususnya pada fibrasi ikatan karbonil (C=O) rantai selulosa, yaitu pada bilangan gelombang 1095 cm^{-1} . Metode *atomic force microscopy* (AFM) melalui uji tekan (tiga *point bending*), kristal nanoselulosa ditempatkan pada *silicone wafer* dengan lebar cekungan 227 nm sebagai jarak tekan (*span*) dan ditekan dengan kantilever AFM (Iwamoto dkk., 2009). Selain itu, nilai kekerasan (*hardness*, H) terhadap dinding sel kayu yang memiliki komponen utama selulosa dapat dilakukan dengan metode *nanoindentation* (Gindl, Gupta, Schöberl, Lichtenegger, & Fratzl, 2004). Nilai kuat tarik (σ) bahan dapat dikorelasikan dengan nilai kekerasan menggunakan Persamaan 7 berikut.

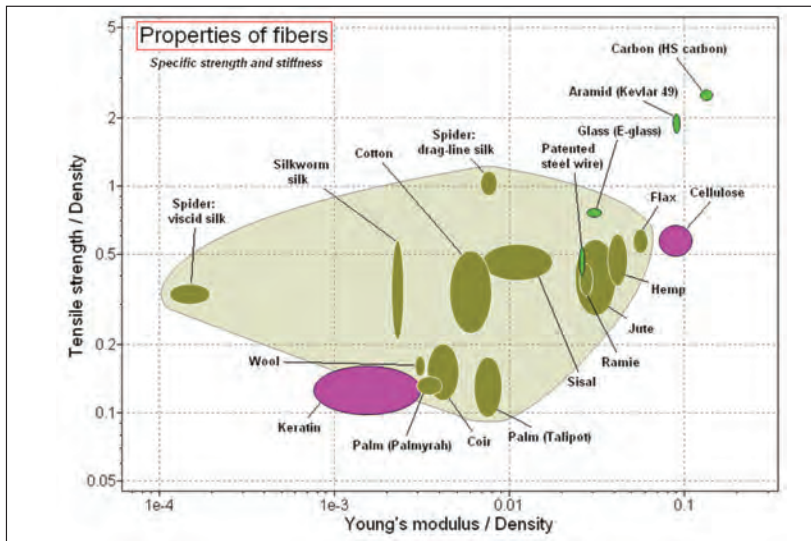
$$\sigma = 0.72 H \dots\dots\dots (7)$$

Berdasarkan diagram pada Gambar 33–35 serta Tabel 7, dapat ditarik kesimpulan bahwa beberapa jenis serat mampu menyamai atau bahkan melebihi sifat serat sintesis dan baja.



Sumber: Ashby (2008)

Gambar 34. Diagram Perbandingan Kuat Tarik (MPa) dan Kerapatan ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) Berbagai Jenis Kayu terhadap Komponen Penyusunnya (Selulosa dan Lignin)



Sumber: Ashby (2008)

Gambar 35. Diagram Perbandingan Sifat Kuat Tarik Spesifik dan Modulus Elastisitas Spesifik Berbagai Serat Alam dan Serat Sintetis

Tabel 8. Perbedaan Nilai Kuat Tarik dan Modulus Bahan Teknik dengan Struktur Kristal Selulosa

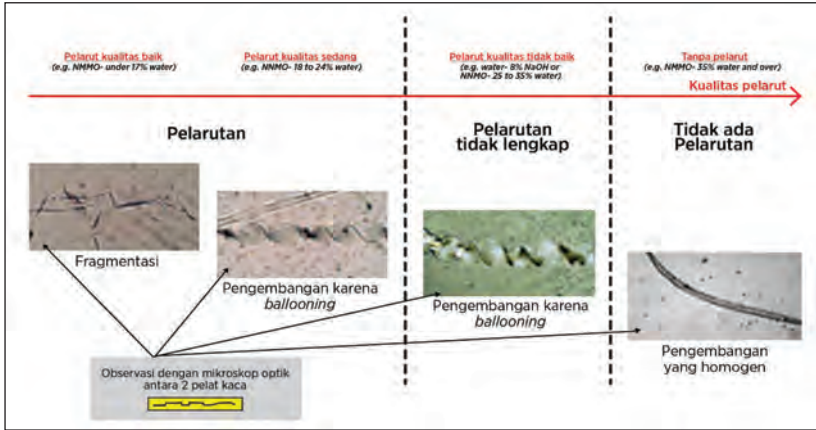
Bahan	Kuat tarik (GPa)	Modulus elastisitas		Densitas (g/cm ³)	Kuat tarik/densitas	Kekakuan/densitas	Koefisien ekspansi termal (ppm/K)	Sumber
		Nilai (GPa)	Metode pengujian					
Selulosa								
<i>Cellulose Nanocrystal</i> (CNC)	7,5	143	Raman	1,6	4,7	90,6	3–22	Sturcová dkk. (2005)
<i>Cellulose Nanofibrils</i> (CNF)	-	180	Model teoritis	-	-	-	-	Lyons (1959)
CNF	-	220	Arah paralel menggunakan hamburan sinar X	-	-	-	-	Diddens, Murphy, Krisch, dan Muller (2008)
CNF	-	15	Arah perpendikular menggunakan hamburan sinar X	-	-	-	-	Diddens dkk. (2008)
CNF tunicin	2–6	-	Metode pendekatan statistika dengan validasi proses sonikasi sampel	-	-	-	-	Saito dkk. (2013)
CNF kayu	1,6–3	-	Metode pendekatan statistika dengan validasi proses sonikasi sampel	-	-	-	-	Saito dkk. (2013)

Bahan	Modulus elastisitas			Densitas (g/cm ³)	Kuat tarik/ densitas	Kekakuan/ densitas	Koefisien ekspansi termal (ppm/K)	Sumber
	Kuat tarik (GPa)	Nilai (GPa)	Metode pengujian					
Selulosa bakteri	-	78±17	AFM	-	-	-	-	Guhados, Wa, dan Hutter (2005)
Selulosa bakteri	-	114	Raman	-	-	-	-	Hsieh dkk. (2008)
Mikro Kristalin Selulosa, MCC	-	25±4	Raman	-	-	-	-	Eichhorn (2001)
Selulosa I	-	138	XRD	-	-	-	-	Sakurada dkk. (1962)
Serat sintetis								
Kevlar	3,8	130	-	1,4	2,7	92,9	-4	Kim dkk. (2015)
<i>Carbon nanotubes</i> (CNT)	11-73	270-970	-	1,0	11-73	270-970	-	Kim dkk. (2015)
Grafit	21	410	-	2,2	9,5	186	2-6	Kim dkk. (2015)
Serat kaca	4,8	86	-	2,5	1,9	34,4	13	Kim dkk. (2015)
Kawat baja	4,1	207	-	7,8	0,5	26,5	15	Kim dkk. (2015)

C. SIFAT KIMIA SELULOSA

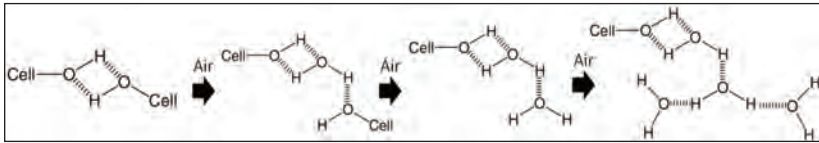
Pemahaman yang baik terhadap sifat selulosa, termasuk sifat kimia (struktur kimia, DP, dan bobot molekul), dapat dimanfaatkan untuk pembuatan turunan selulosa. Perlakuan panas dan asam berpengaruh terhadap karakteristik selulosa. Menurut Moigne (2008), serat dapat mengembang (*swelling*) dan terlarut dengan proses yang heterogen yang mengakibatkan terjadinya fenomena *ballooning*. Pengembangan (*swelling*) dapat terjadi pada daerah atau lokasi tertentu sepanjang serat sehingga terlihat seperti balon. Kualitas pelarut sangat memengaruhi mekanisme pengembangan dan pelarutan (Gambar 36). Reaksi selulosa dengan agen pengembang dapat menyebabkan pengembangan selulosa. Pengembangan selulosa didefinisikan sebagai perubahan ukuran selulosa menjadi lebih besar atau lebih bulat sebagai akibat terjadinya akumulasi cairan dalam selulosa. Pengembangan merupakan proses awal yang penting untuk memperoleh serat regenerasi (*regenerated fibers*), seperti viskosa dan *lyocell*, merserisasi serta fungsionalisasi selulosa pada kondisi reaksi heterogen dan homogen (El Seoud dkk., 2008; Klemm, Philipp, Heinze, Heinze, & Wagenknecht, 1998). Reaksi pengembangan serat selulosa oleh air dapat dilihat pada Gambar 37.

Terdapat dua tipe pengembangan selulosa, yaitu intrakristalin dan interkristalin. Gambar 38a menunjukkan model pengembangan intrakristalin. Pada pengembangan intrakristalin, agen pengembang masuk ke dalam ruang fibril dan berpenetrasi melalui daerah penghubung dari kedua ujung ke dalam elemen kristalin. Dalam banyak kasus, pengembangan intrakristalin dapat menyebabkan perubahan secara drastis pada struktur lapisan kristalin. Pada pengembangan interkristalin, agen pengembang berpenetrasi ke dalam bagian amorf dan masuk ke dalam ruang antarunit struktur fibril (elemen fibril dan bagian acaknya). Gambaran pengembangan interkristalin disajikan pada Gambar 38b (Krässig, 1993).



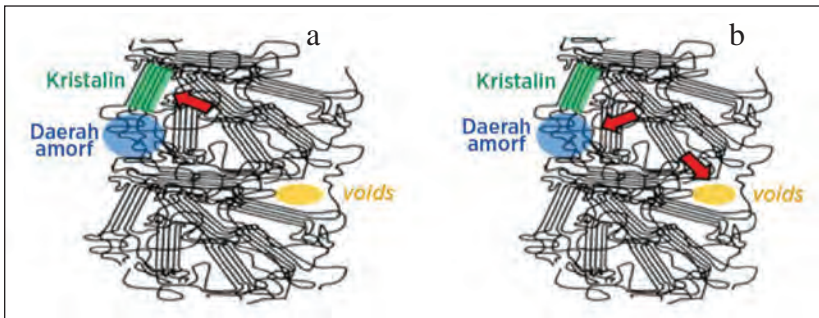
Sumber: Moigne (2008); Cuissinat dan Navard (2006a, 2006b)

Gambar 36. Mekanisme Pembembangan dan Pelarutan Kayu dan Serat Kapas dalam Fungsi Kualitas Pelarut



Sumber: El Seoud dkk. (2008); Klemm dkk. (1998)

Gambar 37. Reaksi Hidrasi Selulosa

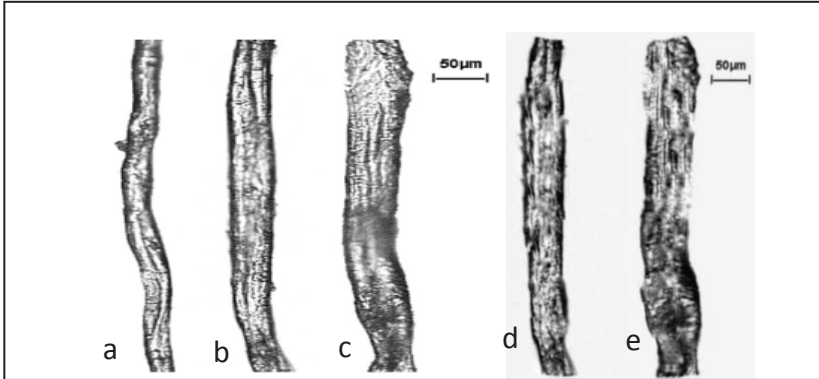


Sumber: Krässig (1993)

Gambar 38. Model *fringed micelle*. Molekul rantai individu dapat lewat secara bergantian melalui daerah yang teratur dan tidak beraturan. (a) Pembembangan intrakristalin dan (b) pengembangan interkristalin.

Beberapa agen pengembang selulosa dan persentase pengembangan yang dilaporkan oleh El Seoud dkk. (2008) diperlihatkan pada Tabel 9. Pelepasan air pada selulosa secara total cukup sulit dan dapat menyebabkan perubahan porositas (Porter & Rollins, 1972; Park, Venditti, Jameel, & Pawlak, 2006a, 2006b). Gambar 39 menunjukkan pengaruh pada perubahan diameter serat akibat beberapa pelarut berdasarkan observasi mikroskop optik, di mana pengembangan oleh air (c) lebih tampak jelas daripada pengembangan oleh 1-butanol (b).

Penggunaan alkali untuk mengimpregnasi selulosa disebut merserisasi yang menghasilkan selulosa alkali. Pengertian merserisasi menurut Kamus Besar Bahasa Indonesia (Merserisasi, 2016) adalah pengolahan kapas dengan larutan 25% NaOH sehingga kapas itu menyusut dan menjadi lebih berat, kuat, dan tebal serta mudah diberi warna. Selulosa alkali ini merupakan produk antara yang penting untuk pembuatan serat viskosa dan turunan selulosa eter (Zhan, 2005). Proses merserisasi kapas dan eukaliptus dapat menyebabkan modifikasi struktur biopolimer akibat penyerapan pelarut. Merserisasi juga menyebabkan penurunan ukuran kristal selulosa (Yachi, Hayashi, Takai, & Shimizu, 1983), ikatan hidrogen antarrantai, derajat kristalinitas selulosa (El Seoud dkk., 2008), dan penampang lintang serat. Selain itu, merserisasi dapat memperhalus permukaan serat bagian luar, namun menyebabkan peningkatan volume pori-pori (Stone & Scallan, 1986). Merserisasi beberapa serat, seperti kapas, eukaliptus, dan sisal, mengakibatkan terjadinya transformasi selulosa I menjadi selulosa II yang bersifat *irreversible* atau tidak dapat kembali kepada kondisi awalnya (El Seoud dkk., 2008; Dinand, Vignon, Chanzy, & Heux, 2002; Ramos, Assaf, El Seoud, & Frollini, 2005).



Ket.: (a) Serat Kapas Tanpa Perlakuan, (b) Pengembangan oleh 1-butanol, (c) Pengembangan oleh Air, (d) Pengembangan oleh Asetonotril, dan (e) Pengembangan oleh DMSO

Sumber: El Seoud dkk. (2008); Fidale dkk. (2008)

Gambar 39. Pengaruh Pengembangan (*Swelling*) Arah Melintang pada Serat Kapas

Selulosa dapat bereaksi dengan hidrokarbon, alkohol, keton, asam, ester, amida, halogen, hidrazin, dan lainnya. Selain itu, selulosa dapat juga bereaksi dengan basa kuat dengan urutan reaksi $\text{LiOH} > \text{NaOH} > \text{KOH} > \text{RbOH} > \text{CaOH}$ (Tuhin, 2014). NaOH menyebabkan pengembangan daerah kristalin. Selain oleh basa kuat, pengembangan selulosa juga dapat terjadi karena agen pengembang lainnya, dari yang kuat sampai yang lemah, meliputi asam fosfat, air, pelarut organik polar, dan sebagainya. Selulosa jenuh dalam larutan NaOH konsentrasi tinggi dapat menghasilkan selulosa alkali. Pencucian selulosa alkali dengan air dan yang dilanjutkan dengan pengeringan dapat mengakibatkan terjadinya perubahan yang bersifat *irreversible* atau tidak dapat kembali ke kondisi awalnya (Zhan, 2005).

Degradasi selulosa merupakan reaksi yang penting untuk menghasilkan produk turunan selulosa. Degradasi asam, mikroba dan alkali terutama digunakan untuk memecah ikatan glikosidik di antara dua molekul glukosa yang berdekatan. Reaksi pengelupasan

oleh alkali dan reaksi oksidasi reduksi pada selulosa biasanya berlangsung pada ujung rantai selulosa yang bersifat dapat mereduksi. Adapun degradasi oksidatif selulosa terutama terjadi saat disosiasi gugus hidroksil pada atom C₂, C₃, dan C₆ pada cincin glukosil. Reaksi esterifikasi dan eterifikasi selulosa terjadi pada tiga gugus hidroksil alkohol monomer molekul selulosa. Reaksi-reaksi tersebut dapat mengubah sifat selulosa sehingga dapat dihasilkan berbagai senyawa turunan selulosa yang bermanfaat, misalnya ester sulfonat, selulosa asetat, dan selulosa eter (karboksimetil selulosa, metil selulosa, dan etil selulosa) (Zhan, 2005).

Degradasi selulosa dapat terjadi selama proses pemasakan pulp oleh larutan alkali dan asam pekat (Casey, 1980). Perendaman pulp hasil pemasakan soda panas terbuka dengan larutan alkali pada berbagai konsentrasi 1–5% pada berbagai variasi lama perendaman menyebabkan terjadinya perubahan dimensi serat, yaitu penipisan dinding sel, penurunan panjang serat dan pelebaran lumen sel. Hal ini sebagai akibat terjadinya degradasi selulosa dan lignin (Roliadi & Fatriasari, 2002). Menurut Chen (2014), larutan NaOH pada berbagai konsentrasi dan suhu yang berbeda dapat melarutkan selulosa dengan DP yang berbeda. Berdasarkan perbedaan kelarutan pada kondisi spesifik, misalnya kelarutan dalam NaOH 16,5% dan perbedaan DP, terdapat tiga tipe selulosa, yaitu

- 1) α -selulosa, yaitu selulosa berantai panjang yang tidak larut dalam NaOH 16,5% atau larutan basa kuat dengan DP lebih dari 200. Dalam bidang industri, α -selulosa digunakan sebagai penduga dan atau penentu tingkat kemurnian selulosa.
- 2) β -selulosa, yaitu selulosa berantai pendek, larut dalam NaOH 16,5% atau larutan basa kuat dengan DP 10–200 dan dapat mengendap bila dinetralkan.
- 3) γ -selulosa, yaitu selulosa yang larut dalam larutan netral dengan DP kurang dari 10. Dalam bidang industri, β dan γ selulosa biasa disebut hemiselulosa.

Tabel 9. Sifat Beberapa Pelarut dan Persentase Pengembangannya

Pelarut	Sifat Fisik-Mekanik					% Pengembangan (Swelling)				
	V_s cm ³ .mol ⁻¹	$\delta_{\text{Hildebrand}}$	π_s	MC	Kapas	Kapas Termerserisasi	Eukaliptus	Eukaliptus Termerserisasi		
Air ¹	18,05	47,8	1,09	53,5	61,1	148,7	62,7	108,43		
Metanol ¹	40,48	29,6	0,60	20,8	10,3	71,0	15,1	61,4		
Etanol ¹	58,37	26,5	0,54	14,1	7,4	63,0	10,4	57,5		
1-Propanol ¹	74,80	24,5	0,52	11,9	6,4	56,0	8,9	51,1		
1-Butanol ¹	91,53	23,1	0,47	10,4	5,6	50,0	7,2	45,6		
1-Pentanol ¹	108,24	21,7	0,46	12,3	5,3	48,0	7,4	43,8		
1-Heksanol ¹	125,59	-	0,45	11,4	5,0	46,0	7,2	40,9		
1-Oktanol ¹	157,47	21,0	0,40	11,1	4,7	43,0	6,8	38,9		
2-Propanol ¹	76,51	23,5	0,48	5,8	3,6	42,5	4,7	32,5		
2-metil-2 propanol ¹	93,98	-	0,41	47,2	18,9	100,8	29,9	80,7		
2-kloroetanol ¹	67,07	-	0,90	45,3	22,5	89,1	31,5	68,6		
2-sianoetanol ¹	67,11	31,0	0,79	42,5	25,7	86,0	34,3	65,3		
2-propen-1-ol ¹	68,01	-	0,67	29,6	14,1	56,5	17,8	42,5		
2-propina-1-ol ¹	59,10	-	0,85	26,8	10,7	84,8	14,8	67,3		
1-metoksi-2-propanol ¹	96,08	-	0,52	5,5	3,2	37,7	4,3	28,3		
Dietilenglikol monometil eter ¹	116,99	22,0	0,68	51,5	28,9	87,6	31,0	69,0		
2-metoksietanol ¹	78,88	-	0,72	45,6	25,7	75,6	28,2	64,9		
2-Etoksietanol ¹	96,93	-	0,66	42,8	23,7	77,5	26,6	62,8		
2-(n-Propoksi)etanol ¹	114,30	-	0,59	37,8	22,7	73,2	29,3	59,8		
2-(n-butoksi)etanol ¹	131,09	-	0,57	44,3	17,7	91,5	24,5	78,5		
Dioksan ²	85,54	20,5	0,49	12,63	16,64	32,13	26,56	30,09		

Pelarut	Sifat Fisik-Mekanik							% Pengembangan (Swelling)		
	$V_s \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_{\text{Hildebrand}}$	π_s	MC	Kapas	Kapas Termerserisasi	Eukalptus	Eukalptus Termerserisasi		
DMSO ²	71,03	26,7	1,00	95,49	81,93	185,83	115,16	158,55		
DMAc ²	93,03	22,7	0,85	45,25	50,08	76,21	53,52	69,66		
NMP ²	96,62	22,9	0,92	52,39	58,09	89,93	61,78	85,88		
HMPA ²	175,00	23,2	0,87	91,21	80,95	160,71	112,40	149,42		
DMF ²	77,02	24,8	0,88	46,40	45,47	70,25	53,32	66,30		
Asetonitril ²	52,25	24,4	0,66	18,02	13,49	25,00	19,08	23,15		
1,2-dikloroetan ²	80,13	20,9	0,81	38,74	38,42	61,21	46,15	57,30		
Etilen glikol dimetil eter ²	104,45	-	0,53	16,47	17,57	35,30	28,77	34,20		
Toluena ²	106,27	18,2	0,49	16,52	15,99	24,62	27,86	30,02		
Benzonitril ²	102,10	19,9	0,88	27,34	20,03	78,55	28,18	77,76		
Nitrometana ²	53,68	25,1	0,75	19,47	16,62	36,53	16,79	32,31		
Dibutil eter ²	169,37	-	0,24	11,17	6,17	14,63	9,65	16,79		
Etil asetat ²	97,87	18,1	0,45	7,89	7,75	16,44	10,37	16,16		
Dietil karbonat	121,13	17,9	0,45	14,82	8,35	37,65	15,83	35,11		
THF	81,11	19,4	0,55	16,53	18,33	36,20	26,10	33,12		

Keterangan:

¹ El Seoud dkk. (2008)

² Fidale dkk. (2008)

DMA : dimetasetamida

DMF : N,N-dimetilformamida

DMSO : dimetilsulfoksida

HMPA : Heksametil-fosforamida

MCC : mikrokristalin selulosa

N-NMP : Metil-2-pirrolidon

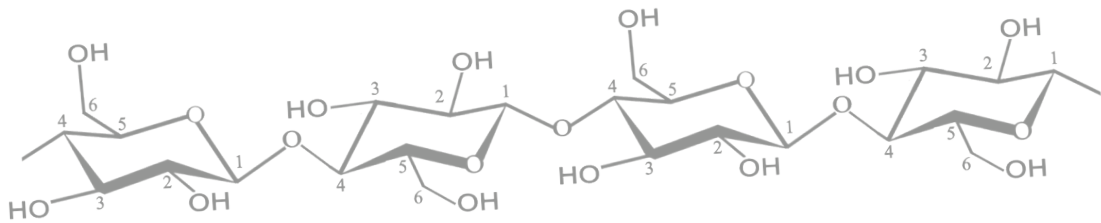
THF : tetrahidrofur

V_s : Volume molar pelarut

$\delta_{\text{Hildebrand}}$: Parameter kelarutan Hildebrand

π_s : dipolaritas/polaritas

Hidrolisis sempurna selulosa menghasilkan monomer selulosa, yaitu glukosa, sedangkan hidrolisis tidak sempurna menghasilkan oligosakarida dan disakarida dari selulosa yang disebut selooligosakarida dan selobiosa. Selulosa dapat dikonversi menjadi berbagai produk bernilai ekonomi yang lebih tinggi, seperti glukosa dan etanol, melalui proses hidrolisis selulosa dengan bantuan enzim selulase sebagai biokatalis atau dengan hidrolisis menggunakan asam (Fatriasari & Hermiati, 2016).



BAB V

PROSPEK PEMANFAATAN

Pada bab ini, pembaca dapat mengetahui gambaran beberapa prospek pemanfaatan selulosa dari dua jenis dimensi selulosa, yaitu mikro (selulosa) dan nano (nanoselulosa). Berdasarkan penjelasan pada bab sebelumnya, selulosa memiliki berbagai prospek pemanfaatan untuk menjadi berbagai macam produk turunan melalui berbagai perlakuan. Meskipun selulosa memiliki banyak potensi pemanfaatan, namun pembahasan buku ini difokuskan pada prospek pemanfaatan selulosa dimensi mikro untuk produksi pulp dan kertas serta bioetanol dan selulosa dimensi nano (nanoselulosa) untuk produksi material maju.

A. SELULOSA

Pulp dan kertas merupakan salah satu produk utama dari selulosa. Setelah melalui proses pemisahan dari komponen lainnya, seperti hemiselulosa dan lignin, maka dihasilkan pulp atau bubur kertas, selulosa diolah lebih lanjut menjadi lembaran kertas. Dalam beberapa dekade terakhir, selulosa juga banyak diteliti sebagai bahan baku yang potensial untuk menghasilkan energi alternatif,

yaitu bioetanol. Untuk hal ini proses penurunan kadar lignin dan/ atau hemiselulosa dari bahan berlignoselulosa juga merupakan tahapan yang penting sebelum selulosa dihidrolisis menjadi glukosa dan selanjutnya difermentasi menjadi bioetanol.

1. Pulp dan Kertas

Selulosa merupakan komponen utama biomassa berlignoselulosa yang dapat dimanfaatkan untuk pulp dan kertas. Meskipun berbagai macam biomassa dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pulp dan kertas, skala industri kayu cepat tumbuh (*fast growing species*) dari jenis kayu berdaun lebar (*hardwood*) merupakan sumber bahan baku utama. Untuk menjamin kontinuitas ketersediaan bahan baku sebagai input proses produksi pulp maka kayu ini dibudidayakan dalam hutan tanaman industri (HTI). Kayu *Acacia mangium*, *Acacia crassicarpa*, dan *Eucalyptus pellita* termasuk kayu yang dikembangkan di HTI. Penilaian kelayakan bahan baku untuk pulp dan kertas biasanya meliputi beberapa aspek sebagai berikut.

- 1) Aspek teknologi meliputi struktur dan dimensi serat, bobot jenis, komposisi kimia serta sifat pengolahan.
- 2) Aspek potensi meliputi potensi, aksesibilitas/kemudahan, budidaya, dan perlakuan silvikultur
- 3) Harga dalam aspek ekonomi.
- 4) Kontinuitas ataupun aspek pertimbangan lain.

Kadar selulosa kayu daun lebar bervariasi, namun pada umumnya memiliki kadar selulosa di atas 45% sehingga termasuk dalam bahan baku dengan kelas kadar selulosa tinggi. Variasi kadar selulosa ini tergantung pada jenis kayu, letak dalam batang, dan faktor lingkungan. Kayu daun lebar merupakan tipe serat pendek, sedangkan kayu daun jarum memiliki serat lebih panjang. Untuk meningkatkan kekuatan kertas yang dibuat dari kayu daun lebar dapat ditambahkan serat panjang yang bersumber dari kayu daun

jarum (*softwood*). Di sisi lain, kadar lignin kayu daun lebar umumnya lebih rendah dibandingkan kadar lignin kayu daun jarum. Kehadiran lignin yang tinggi tidak diharapkan dalam pembuatan pulp karena lignin merupakan penghambat utama dalam proses penyediaan selulosa. Dalam pembuatan pulp, biomassa dengan kadar selulosa yang tinggi lebih disukai karena cenderung menghasilkan rendemen pulp yang tinggi dan kekuatan pulp dan kertasnya juga lebih baik. Selain selulosa dan lignin, hemiselulosa dalam biomassa lignoselulosa berpengaruh terhadap karakteristik pulp dan kertas. Pengaruh utama hemiselulosa terhadap sifat penyerapan air, antara lain pengembangan serat dan plastisitas serat yang berperan dalam kemudahan dibentuk dan meningkatkan kontak antarserat, ikatan serta kekuatan kertas (Fatriasari & Hermiati, 2008).

Proses pemasakan pulp (*pulping*) digunakan untuk menyediakan selulosa dari biomassa lignoselulosa untuk pulp (bubur kayu) dan kertas. Pemilihan bahan baku dan proses pemulpan yang tepat menentukan karakteristik pulp dan kertas yang diperoleh. Tujuan utama dalam proses pembuatan pulp adalah untuk menghilangkan lignin dan memperoleh selulosa yang setinggi mungkin. Pemasakan pulp pada dasarnya dapat dilakukan menggunakan tiga macam proses, yaitu proses mekanik, kimia, dan semikimia. Proses pembuatan pulp mekanik adalah proses pemisahan serat selulosa dari bahan berlignoselulosa dengan energi mekanik. Contoh proses mekanik adalah *stone groundwood pulping* (SGW) dan *refiner mechanical pulping* (RMP). Proses pembuatan pulp kimia menggunakan bahan kimia pemasak untuk melarutkan lignin (Akhtar, Scott, Swaney, & Kirk, 1998). Hasil pelarutan lignin berupa lindi hitam.

Pada dasarnya, proses pembuatan pulp kimia dapat dibagi menjadi tiga kelompok, yaitu proses alkali (soda dan sulfat), proses asam (proses sulfit), dan proses *organosolv*. Sejauh ini proses sulfat/kraft mendominasi (sekitar 80%) proses pembuatan pulp di dunia, termasuk di Indonesia, karena beberapa kelebihanannya. Pembuatan

pulp kraft menggunakan bahan kimia campuran, yaitu NaOH dan Na_2S . Alkali berperan dalam melarutkan lignin, sedangkan Na_2S efektif dalam membantu proses delignifikasi dan menggantikan alkali yang hilang selama pemasakan sehingga konsentrasi larutan pemasak alkali tetap stabil. Proses semikimia merupakan kombinasi antara praperlakuan menggunakan bahan kimia dan pemisahan serat yang dilakukan dengan proses mekanik. Pemasakan menggunakan bahan kimia bertujuan untuk melunakkan lignin atau menghilangkan sebagian lignin yang dilakukan pada suhu dan waktu tertentu. Berdasarkan suhu yang digunakan pada proses pemasakan, proses pemasakan semikimia dibedakan menjadi proses soda dingin dan soda panas. Keduanya menggunakan bahan pemasak NaOH dan dilanjutkan dengan proses pemisahan serat menggunakan *refiner* ataupun *beater hollander*. Jamur pelapuk putih dari kelompok *Basidiomycetes* dapat dimanfaatkan untuk membantu proses delignifikasi lignin sebelum proses pembuatan pulp. Proses pembuatan pulp dengan praperlakuan biologis ini disebut *biopulping* (Fatriasari, Anita, Falah, Adi, & Hermiati, 2010). Pemanfaatan selulosa yang berasal dari beberapa jenis kayu dan nonkayu, seperti alang-alang, untuk pulp dan kertas yang telah dilakukan di Pusat Penelitian Biomaterial LIPI disajikan pada Tabel 10. Berdasarkan tabel tersebut, secara umum dapat disarikan beberapa hal berikut.

- 1) Metode pemasakan proses kraft menghasilkan pulp dengan sifat yang relatif lebih baik dibandingkan dengan metode pembuatan pulp lain.
- 2) Proses *biopulping* memberikan pengaruh positif terhadap perbaikan sifat pulp.
- 3) Pemasakan dengan proses soda efektif dalam menurunkan lignin dalam biomassa.
- 4) Serat primer dari alang-alang berperan penting dalam memperbaiki karakteristik kertas daur ulang.

Tabel 10. Beberapa Pemanfaatan Selulosa dari Kayu dan Nonkayu untuk Pulp dan Kertas di Pusat Penelitian Biomaterial LIPI

Sumber Selulosa	Metode Pempulpan	Hasil	Referensi
Bambu betung (<i>Dendrocalamus asper</i>)	Pengepulpan biosoda dan biokraft	<ul style="list-style-type: none"> • Pemasakan proses kraft pada bambu setelah praperlakuan dengan <i>Trametes versicolor</i> dan <i>Pleorotus ostreatus</i> lebih baik dibandingkan dengan proses soda • Perlakuan dengan <i>T. versicolor</i> selama 45 hari yang dilanjutkan dengan pemasakan dengan proses kraft menghasilkan sifat pulp terbaik 	Fatriasari dkk. (2011)
Bambu betung (<i>D. asper</i>) dan bambu kuning (<i>Bambusa vulgaris</i>)	<i>Biopulping</i> dengan pemasakan soda panas terbuka	<ul style="list-style-type: none"> • Terjadi perbaikan rendemen pulp dan penurunan bilangan kappa dan derajat kehalusan serat (<i>freeness</i>) pulp • Penambahan waktu inkubasi menyebabkan penurunan bilangan kappa • Kondisi praperlakuan terbaik adalah praperlakuan <i>T. versicolor</i> pada bambu betung selama 30 hari 	Fatriasari dkk. (2009)
Bambu betung (<i>D. asper</i>) dan bambu kuning (<i>B. vulgaris</i>)	<i>Biopulping</i> dengan <i>Schizopylum commune</i> dan soda panas terbuka	<ul style="list-style-type: none"> • Praperlakuan biologis tidak memberikan pengaruh signifikan terhadap sifat pulp • Rendemen bambu kuning lebih tinggi dibandingkan dengan rendemen bambu betung 	Fitria dkk. (2013)

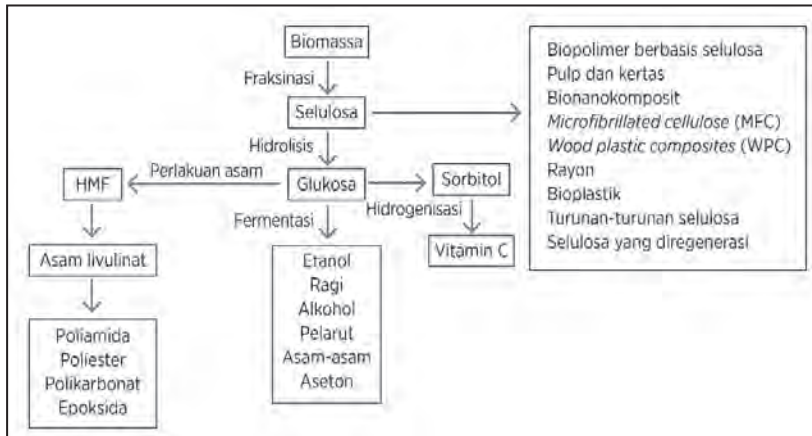
Sumber Selulosa	Metode Pempulpan	Hasil	Referensi
Bambu betung (<i>D. asper</i>)	<i>Biopulping</i> kultur campur <i>P. ostreatus</i> , <i>T. versicolor</i> , dan <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Terjadi penurunan rendemen pulp setelah praperlakuan dengan kultur campur jamur <i>P. ostreatus</i>, <i>T. versicolor</i>, dan <i>P. chrysosporium</i> • Praperlakuan terbaik yang memberikan sifat pulp terbaik adalah kultur campur <i>T.versicolor</i> dan <i>P.chrysosporium</i> selama 30 hari dan kultur campur <i>T.versicolor</i> dan <i>P.chrysosporium</i> selama 45 hari 	Fatriasari dkk. (2010)
Bambu betung (<i>D. asper</i>)	Pemasakan proses biosoda dan biokraft dengan <i>P. chrysosporium</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Peningkatan konsentrasi <i>corn steep liquor</i> (CSL) menghasilkan rendemen pulp yang lebih baik • Waktu inkubasi yang semakin lama cenderung meningkatkan rendemen pulp dan menurunkan bilangan kappa • Praperlakuan terbaik adalah <i>P. chrysosporium</i> selama 30 hari dengan penambahan 10% CSL yang dimasak dengan proses kraft 	Falah, Fatriasari, Ermawar, Adi, dan Hermiati (2011)

Sumber Selulosa	Metode Pempulpan	Hasil	Referensi
Bagas sorgum (<i>S. bicolor</i>)	Pemasakan proses kraft	<ul style="list-style-type: none"> • Pemasakan dengan proses kraft menghasilkan rendemen pulp dan selektifitas delignifikasi yang tinggi dengan bilangan kappa yang rendah (< 10). • Lembaran pulp memiliki tingkat kecerahan yang sangat baik dan keteguhan sobek yang tinggi • Peningkatan konsentrasi alkali aktif cenderung berpengaruh negatif terhadap rendemen pulp, bilangan kappa dan sifat kertas • Penggunaan konsentrasi alkali yang rendah lebih disarankan untuk digunakan 	Fatriasari, Iswanto, & Supriyanto (2015)
Kayu sengon (<i>F. mollucana</i>)	Pemasakan proses kraft	<ul style="list-style-type: none"> • Kondisi pemasakan proses kraft cukup efektif melarutkan 90% lignin • Pengaruh peningkatan konsentrasi alkali terhadap selektivitas delignifikasi pulp lebih dominan daripada pengaruh peningkatan sulfiditas • Kondisi pemasakan proses kraft optimum adalah alkalinitas 20% dan sulfiditas 25% • Perbedaan metode pemutihan pada pulp berpengaruh terhadap penurunan bilangan kappa dan rendemen pulp 	Fatriasari dan Risanto (2011)

Sumber Selulosa	Metode Pempulpan	Hasil	Referensi
Alang-alang (<i>I. cylindrica</i>)	Soda panas terbuka	<ul style="list-style-type: none"> • Rendemen pulp alang-alang dari proses pemasakan soda panas terbuka sebesar 31,26% • Delignifikasi dengan pemasakan proses soda panas terbuka menyebabkan penurunan kadar lignin, α-selulosa, dan hemiselulosa masing-masing sebesar 95%, 57,19%, dan 36,44% • Pulp alang-alang dapat memperbaiki sifat kertas daur ulang 	Sari dkk. (2018)

2. Bioetanol

Sebagai biopolimer dengan ketersediaan paling banyak, selulosa dapat dimanfaatkan menjadi berbagai produk bahan kimia yang bernilai melalui berbagai reaksi kimia dan enzimatik (Gambar 40). Salah satu pemanfaatan selulosa adalah untuk bioetanol melalui proses hidrolisis selulosa menjadi glukosa untuk selanjutnya difermentasi oleh khamir menjadi bioetanol (Fatriasari & Hermiati, 2016). Penelitian terkait dengan konversi biomassa berlignoselulosa untuk bioetanol generasi kedua sampai saat ini menjadi perhatian peneliti dari berbagai belahan dunia. Hal ini didorong oleh semakin menipisnya sumber daya fosil sebagai sumber bahan bakar minyak (BBM). Di lain pihak, terjadi kecenderungan peningkatan permintaan bahan baku berbasis fosil tersebut. Selain itu, penggunaan bahan bakar minyak berpengaruh kurang baik terhadap lingkungan berupa emisi karbon dioksida di tingkat lokal, regional, dan global. Konsumsi utama bahan bakar minyak berbasis fosil adalah untuk transportasi darat, di mana masing-masing tercatat 22% di negara maju dan 14% di negara berkembang (Goldemberg & Lucon, 1998).



Sumber: Fatriasari dan Hermiati (2016); Fengel dan Wegener (1983)

Gambar 40. Diagram Pemanfaatan Selulosa untuk Bahan Kimia dan Produksi Bahan Material

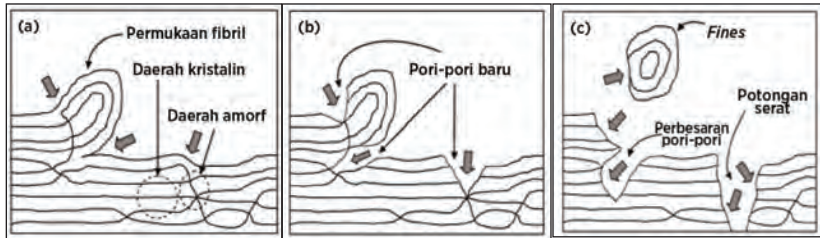
Sebagai negara tropis yang kaya akan sumber daya biomassa, Indonesia juga turut berperan dalam mengembangkan penelitian pemanfaatan biomassa lignoselulosa untuk menghasilkan bioetanol. Pijakan pengembangan bioetanol sebagai salah satu jenis energi baru dan terbarukan adalah Peraturan Presiden Nomor 5 Tahun 2006 tentang kebijakan energi nasional pada periode 2006-2025. Pada tahun 2025, penggunaan energi baru dan terbarukan (EBT) diproyeksikan sebesar 17%, di mana sebanyak 5% berasal dari bahan bakar nabati (BBN) (Kementerian ESDM, 2006). Bioetanol dari biomassa dapat menjadi salah satu alternatif untuk mensubstitusikan BBM, namun sampai saat ini harga jual bioetanol masih belum bisa berkompetisi dengan harga BBM. Hal ini terkait dengan panjangnya proses konversi dari biomassa menjadi bioetanol yang berakibat terhadap tingginya biaya produksi. Tantangan ke depan adalah menurunkan biaya produksi bioetanol sehingga bisa berkompetisi dengan BBM. Metode konversi yang ekonomis meliputi konsumsi energi yang rendah dengan rendemen bioetanol yang tinggi dan meminimalkan terbentuknya produk degradasi sekunder yang

dapat mengganggu proses hidrolisis dan fermentasi (Fatriasari & Hermiati, 2016).

Pada proses konversi biomassa menjadi bioetanol, setidaknya ada dua permasalahan utama yang harus diatasi, yaitu keberadaan lignin dan struktur kristalin selulosa. Selain itu, daerah spesifik yang dapat diakses, ukuran partikel, dan DP selulosa juga dapat menjadi faktor penghalang dalam hidrolisis selulosa (Mosier dkk., 2005; Chandra dkk., 2007; Sun & Cheng, 2002). Di satu sisi struktur kristal akan memberikan stabilitas termal yang lebih baik, namun struktur ini dapat menghambat kinerja enzim dalam memecah ikatan β -1,4 glikosida antarmonomer glukosa sebagai penyusun selulosa. Oleh karena itu, sampai saat ini banyak penelitian difokuskan untuk menemukan metode yang efektif untuk menghasilkan bioetanol generasi kedua, baik pada tahap praperlakuan, hidrolisis maupun fermentasi. Isu penting adalah bagaimana menurunkan biaya produksi terutama dalam proses praperlakuan sehingga harga bioetanol menjadi kompetitif. Selain itu, konsistensi dukungan pemerintah dalam mengembangkan bioetanol generasi kedua ini di dunia, termasuk Indonesia, perlu terus dipelihara agar industri tertarik untuk memasuki usaha ini.

Penurunan adsorpsi polimer dan peningkatan indeks kristalinitas merupakan bukti yang kuat untuk mendukung bagian amorf selulosa yang lebih siap untuk dihidrolisis dibandingkan daerah kristalin. Peningkatan indeks kristalinitas ini sejalan dengan hasil studi lain menggunakan serat kapas (Wang dkk., 2006), *dissolving pulp*, dan kapas linter (Cao & Tan, 2005). Serat selulosa dapat dirusak dengan perlakuan pelarutan dan pengembangan, seperti pengepulpan dan pemutihan. Park (2006) melaporkan bahwa pemberian enzim pada serat yang basah dapat membantu proses hidrolisis selulosa, terutama pada bagian amorf (Gambar 41a). Aktivitas enzim ini menyebabkan terbentuknya pori-pori baru pada daerah amorf seperti Gambar 41b. Enzim kemudian menyerang daerah amorf dan bagian permukaan fibril terlepas dari

rantai utama, membentuk *fines* (Gambar 41c). Selanjutnya, enzim berpenetrasi pada pori-pori baru, lalu terjadi perbesaran pori-pori, dan akhirnya terjadi pemotongan serat pada arah melintang (Gambar 41c).



ket.: Serat tanpa perlakuan terdiri atas bagian kristalin dan amorf (a). Tanda panah (a) mengindikasikan daerah penyerangan enzim pada permukaan selulosa. Daerah amorf yang dihidrolisis dan pori-pori yang timbul (b). Permukaan fibril yang terkelupas menjadi fines dan pori-pori yang membesar serta serat yang terpotong pada arah melintang (c).

Sumber: Park (2006)

Gambar 41. Usulan Model Hidrolisis Enzimatis Serat Selulosa

Tercatat setidaknya 1/3 biaya produksi terkonsentrasi pada tahap praperlakuan. Tujuan utama pada tahap krusial ini adalah mengurangi hambatan struktural dalam struktur biomassa untuk meningkatkan aksesibilitas enzim terhadap selulosa sebagai sumber utama gula. Meskipun metode konversi yang dilakukan sama, terdapat perbedaan rendemen gula dan bioetanol yang dihasilkan. Hal ini dipengaruhi oleh variasi jenis biomassa, umur tumbuhan, dan tempat tumbuh. Beberapa proses produksi gula dan bioetanol dari berbagai sumber biomassa yang telah dikembangkan di Puslit Biomaterial-LIPI dirangkum pada Tabel 11 berikut ini.

Tabel 11. Beberapa Pengembangan Metode Konversi Biomassa Lignoselulosa sebagai Sumber Selulosa untuk Produksi Gula dan Bioetanol di Pusat Penelitian Biomaterial LIPI

Sumber Selulosa	Metode Konversi	Hasil	Referensi
TKKS (<i>Elaeis guineensis</i>)	Praperlakuan asam maleat berbantu iradiasi gelombang mikro	<ul style="list-style-type: none"> Rendemen gula pereduksi (RGP) 47,21% pada konsentrasi asam sulfat 1% dan lama iradiasi 2,5 min pada suhu 190°C Konsentrasi etanol tertinggi pada SSF adalah 18,9 g/L dengan rendemen etanol 0,03 g/g selulosa setelah praperlakuan 	Fatriasari dkk. (2018)
Jabon (<i>A. cadamba</i>)	Praperlakuan delignifikasi kraft dan hidrolisis asam berbantu gelombang mikro	Pulp tanpa <i>beating</i> dengan kadar lignin 0% menunjukkan RGP tertinggi, yaitu 49,2% setelah dihidrolisis pada suhu 190°C	Fatriasari, Fajriutami, Laksana, dan Wistara (2018)
TKKS	Praperlakuan asam sulfat -gliserol berbantu iradiasi gelombang mikro	<ul style="list-style-type: none"> RGP 25,09% pada konsentrasi asam sulfat 1% dan lama iradiasi 12,5 menit Konsentrasi etanol SSF 72 jam adalah 1,26 g/L dengan produktivitas etanol 0,02 g/L/jam, dan rendemen etanol 0,64 g/g 	Fatriasari dkk. (2017)
TKKS	Praperlakuan asam oksalat dan asam sulfat-gliserol berbantu iradiasi gelombang mikro	RGP tertinggi 29,15% dengan daya 550 W selama 15 menit menggunakan asam sulfat	Anita, Risanto, Hermiati, dan Fatriasari (2012)

Sumber Selulosa	Metode Konversi	Hasil	Referensi
TKKS	Praperlakuan kultur campur jamur <i>P. chrysosporium</i> dan <i>T. versicolor</i> selama empat minggu dengan konsentrasi inokulum 10%	RGP per pulp tertinggi 16,32%	Risanto, Anita, Fatriasari, dan Prasetyo (2012)
Bagas sorgum (<i>S. bicolor</i>)	Delignifikasi kraft pada berbagai variasi sulfiditas dan alkali aktif	RGP tertinggi 45,57% pada pulp kraft yang dimasak dengan sulfiditas 20%, alkali aktif 17%	Solihat, Fajriutami dkk. (2017)
TKKS	Praperlakuan asam oksalat berbantu iradiasi gelombang mikro	Kondisi optimum: konsentrasi asam oksalat 1,13% pada suhu 190 °C selama 3,01 menit dengan RGP per biomassa sebesar 34,20%	Anita dkk. (2019)
TKKS	Praperlakuan <i>liquid hot water</i> (LHW) dengan reaktor bertekanan menggunakan asam maleat dan asam oksalat	RGP per biomassa optimum 80,84% pada praperlakuan LHW-asam maleat pada suhu 170°C selama 60 menit	Sari, Solihat, Anita, Fitria, dan Hermiati (2016)
Pulp soda kayu jabon (<i>Anthocephalus cadamba</i>)	Delignifikasi soda dengan proses hidrolisis enzimatis dengan penambahan surfaktan Tween 80	Kondisi optimum praperlakuan: pulp dengan derajat kehalusan serat (<i>freeness</i>) 550 mL CSF, konsentrasi enzim 28 FPU/g dan konsentrasi Tween 80 1,66 % menghasilkan RGP 42%.	Nababan (2016)

Sumber Selulosa	Metode Konversi	Hasil	Referensi
Serbuk kayu jabon	Praperlakuan alkali $\text{Ca}(\text{OH})_2$	RGP tertinggi 11,8 mg diperoleh dari kombinasi perlakuan 0,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ biomassa kering pada suhu 150 °C selama 4 jam, dengan enzim 40 FPU/g substrat.	Amin dkk. (2014)
Batang kecombrang (<i>E. elatior</i> Jack)	Praperlakuan kombinasi <i>liquid hot water</i> (LHW) dan alkali	Kondisi optimum praperlakuan adalah NaOH 1% dan LHW 150 °C dengan RGP 74,54%	Wardani (2016)
Bagas sorgum	Delignifikasi kraft (sulfiditas 20%, alkali aktif 17%) dengan penambahan biosurfaktan turunan lignin	RGP tertinggi 81,33% dari hasil hidrolisis dengan penambahan A-LD dari lignin isolasi 1 tahap	Fatriasari, Adi, dkk. (2018)
Bagas tebu (<i>Saccharum officinarum</i>)	Praperlakuan alkali ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan NaOH)	Praperlakuan NaOH dengan hidrolisis 48 jam menghasilkan RGP tertinggi 45,69%	Fajriutami, Fatriasari, dan Hermiati (2016)
Bagas sorgum	Optimasi alkali hidrotermal dengan penambahan hidrogen peroksida (H_2O_2)	Kondisi optimum adalah dengan menggunakan konsentrasi H_2O_2 7,44%, suhu 40 °C dan lama proses 6 jam dengan RGP per biomassa 31,16 g/100 g sorgum awal	Pramasari (2017)
Onggok (<i>Manihot esculenta</i>)	Hidrolisis dengan asam sulfat dalam oven gelombang mikro 10 menit, daya 550 W, konsentrasi asam 0,5%	Rendemen glukosa tertinggi 80,80%	Hermiati dkk. (2012)

Sumber Selulosa	Metode Konversi	Hasil	Referensi
Bambu betung (<i>D. asper</i>)	Praperlakuan jamur <i>T. versicolor</i> dengan hidrolisis asam berbantu gelombang mikro	RGP per biomassa tertinggi dengan hidrolisis asam berbantu gelombang mikro sebesar 17,06%	Fatriasari dkk. (2014c)
Bambu betung	Praperlakuan iradiasi gelombang mikro dengan hidrolisis asam berbantu gelombang mikro	RGP per biomassa tertinggi 25,81%	Fatriasari dkk. (2014d)
Bambu betung	Praperlakuan biologis-gelombang mikro dengan hidrolisis asam	RGP per biomassa tertinggi 16,65%	Fatriasari, Syafii, Wistara, Syamsu, dan Prasetya (2015)
Pelepah kelapa sawit	Praperlakuan jamur <i>T. versicolor</i>	RGP per biomassa tertinggi 12,61% dengan inkubasi empat minggu	Hermiati dkk. (2013)
Pulp kraft kayu sengon (<i>F. mollucama</i>)	Hidrolisis dengan asam sulfat dan asam oksalat	Konsentrasi gula tertinggi dengan hidrolisis asam sulfat 8,58 g/L selama 10 menit dengan daya 550 W	Fajriutami dkk. (2012)
Kayu sengon	Praperlakuan asam sulfat dan asam oksalat-gliserol	RGP per biomassa tertinggi 34,68% diperoleh dari praperlakuan asam sulfat selama 10 min dengan daya 550 W	Risanto, Anita, Hermiati, dan Falah (2011)
Bambu betung	Praperlakuan biologis dengan <i>Fomitopsis palustris</i> dan <i>P. chrysosporium</i>	RGP per biomassa tertinggi 11,16% setelah praperlakuan <i>F. palustris</i>	Fatriasari dkk. (2012)

Sumber: Fatriasari dan Hermiati (2016) dengan beberapa penambahan data terbaru.

Pabrik bioetanol generasi kedua (BG2) skala komersial telah berdiri di beberapa negara, sebagian besar mulai berdiri pada dekade terakhir. Pabrik tertua berdiri tahun 1938 di Norwegia bernama Borregaard dengan kapasitas produksi dua juta liter bioetanol per tahun. BG2 yang dihasilkan lebih merupakan hasil samping dan perusahaan lebih fokus untuk menghasilkan beberapa produk khusus dari selulosa dan lignin beserta turunannya yang bernilai tinggi (Gregg dkk., 2017).

Tahun 2013 pabrik BG2 pertama pada dekade ini, Beta Renewables, dibangun di Crescentino, Italia Utara, dengan kapasitas 200.000 ton jerami gandum dan produksi etanol sekitar 50 juta liter per tahun (Gregg dkk., 2017). Pada tahun 2012, IneosBio dibangun di Vero Beach, Florida, Amerika Serikat, dengan kapasitas produksi delapan juta galon bioetanol per tahun (Schill & Bailey, 2017). Pada tahun 2014, ada tiga buah pabrik bioetanol berdiri di Amerika Serikat, yaitu Project LIBERTY di Emmetsburg, Iowa, Abengoa Bioenergy di Hugoton, Kansas, dan Quad County Corn Processors di Galva, Iowa, masing masing dengan kapasitas produksi 20 juta, 25 juta, dan 2 juta galon bioetanol per tahun (Rapier, 2016).

Pada tahun yang sama, berdiri pabrik BG2 di Brazilia, yaitu GranBio di Alagoas (Lane, 2014), dan Raizen Energy di Piracicaba, Sao Paulo (Schill, 2014), masing-masing dengan kapasitas produksi 21,6 juta dan 40 juta galon bioetanol per tahun. Setahun kemudian, DuPont menyusul berdiri pada Oktober 2015 di Nevada, Iowa, dengan kapasitas produksi tiga puluh juta galon bioetanol per tahun (Rapier, 2016). Pada tahun 2017, dua buah perusahaan, yaitu Clariant dan Enviral, membangun pabrik bioetanol di Slowakia dengan kapasitas produksi 50.000 ton bioetanol per tahun (Upton, 2017), sedangkan Enerkem, Inc. membangun pabrik bioetanol di Edmonton, Alberta, Canada, dengan kapasitas produksi 100.000 metrik ton bioetanol per tahun (Enerkem starts commercial, 2017). Walaupun sudah banyak pabrik BG2 skala komersial yang dibangun dan beroperasi, namun Rapier (2016) berpendapat bahwa

produksi BG2 belum benar-benar komersial. Pendapat tersebut ada benarnya karena Abengoa Bioenergy tutup pada Desember 2015. Kemudian, berita dari Biofuels International (DuPont announces plans, 2017) menyebutkan bahwa, pada bulan Oktober 2017, Beta Renewables di Italia tutup dan dinyatakan bangkrut, sedangkan DuPont menyatakan rencananya untuk menjual pabrik bioetanolnya di Nevada, Iowa, dengan alasan ingin lebih fokus memproduksi produk-produk khusus yang bernilai tinggi. Menurut Gregg dkk. (2017), sebagian besar pabrik BG2 di Uni Eropa lebih mengutamakan pada hak kekayaan intelektual sehingga lebih banyak dibangun pabrik skala demonstrasi atau skala pilot. Bahkan, Beta Renewables di Crescentino yang terbesar di Eropa pun lebih tertarik pada lisensi teknologi daripada memproduksi BG2.

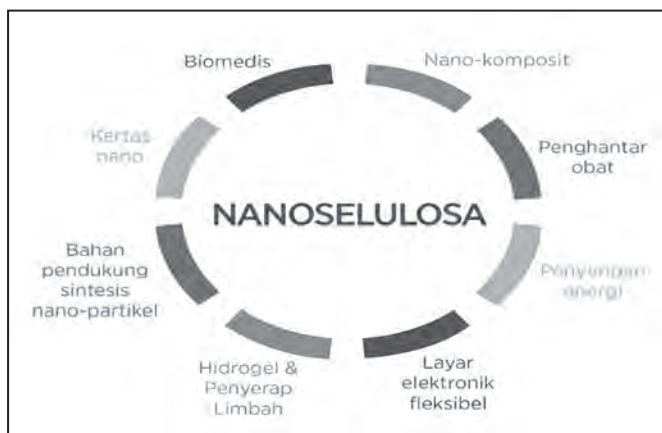
B. NANOSELULOSA

Pemanfaatan selulosa murni dalam bidang material maju hampir tanpa batasan, dari turunan selulosa hingga nanoselulosa mampu memenuhi spesifikasi dasar beberapa aplikasi material maju. Gambar 42 adalah sebagian contoh ilustrasi penggunaan nanoselulosa untuk material maju yang prospektif pada dekade terakhir.

1. Kertas nano

Selulosa sebagai komponen utama lignoselulosa sangat menentukan karakteristik produk kertas. Isolasi selulosa murni untuk aplikasi dalam bidang kertas memberikan keuntungan dari beberapa faktor, antara lain nanoselulosa mempunyai luas permukaan yang besar pada dimensi nano sehingga rasio aspeknya (L/d) tinggi, gugus hidroksil maupun karboksil terpapar pada permukaan selulosa sehingga dapat meningkatkan afinitas terhadap serat pulp dan mampu membentuk struktur tiga dimensi yang pada akhirnya dapat meningkatkan sifat mekanik kertas yang dihasilkan (Eriksen, Syverud, & Gregersen, 2008; Kalia dkk., 2014). Di samping itu,

penambahan nanoselulosa dapat menurunkan intensitas fibrilasi karena CNF dapat berperan sebagai promotor ikatan antarserat. Perubahan sifat kertas yang terbuat dari selulosa berukuran mikro ke nano ditandai dengan peningkatan bobot jenis kertas, penurunan porositas serta peningkatan kehalusan permukaan dan transparansi kertas. Kertas nano yang diproduksi dengan 100% nanoselulosa mampu meningkatkan kekuatan dan modulus kertas, masing-masing sebesar 228% dan 317% lebih tinggi dari kertas dengan bahan dasar pulp ukuran mikro (González dkk., 2014). Nanoselulosa dapat dipergunakan untuk meningkatkan sifat ketahanan lapisan film berbasis kertas terhadap oksigen dan lemak melalui metode pelapisan permukaan sehingga porositas film dapat diturunkan (Shimizu, Saito, & Isogai, 2016). Permeabilitas oksigen pada kelembapan relatif (RH) 50% dapat diturunkan menjadi 0,85, jauh di bawah permeabilitas oksigen film yang terbuat dari *Low Density Polyethylene (LDPE)*, yaitu $1,9 \text{ (cm}^3 \cdot \mu\text{m) (m}^{-2} \cdot \text{Day}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}\text{)}$. Analisis dengan *Environmental SEM* terhadap permukaan lapisan film sangat jelas menunjukkan bahwa terbentuk struktur yang sangat padat dan homogen melapisi permukaan film (Aulin, Gällstedt, & Lindström, 2010).



Gambar 42. Prospek Aplikasi Nanoselulosa dalam Teknologi Material Maju

2. Nano Komposit

Selulosa kristal dengan sifat mekanik yang setara dengan serat sintetis, seperti Kevlar dan aramid, memiliki morfologi yang unik dan sangat berpotensi untuk digunakan sebagai bahan penguat dalam material komposit. Karakteristik material komposit sangat ditentukan oleh sifat dari matriks, material penguat, dan interaksi di antara keduanya. Pada material nanokomposit dengan selulosa sebagai penguat, ikatan antarmuka di antara matriks polimer dan selulosa sangat lemah karena selulosa memiliki gugus fungsi yang bersifat hidrofilik, sedangkan matriks polimer pada umumnya bersifat hidrofobik (Masruchin & Subyakto, 2012). Oleh karena itu, diperlukan modifikasi terhadap nanoselulosa sebelum dipergunakan dalam nanokomposit, antara lain dengan esterifikasi, misalnya proses asetilasi, eterifikasi (proses karboksimetilasi), dan amidasi, misalnya proses pengikatan oktadesilamina pada gugus hidroksil selulosa (Habibi, Lucia, & Rojas, 2010). Di samping menggunakan matriks berbasis hidrofobik, komposit ramah lingkungan dapat dibuat dengan menggunakan matriks dari selulosa dengan penguat nanoselulosa yang disebut dengan istilah *all-cellulose* nanokomposit (Hooshmand, Aitomäki, Skrifvars, Mathew, & Oksman, 2014; Larsson, Berglund, & Wagberg, 2014). Nanokomposit tersebut dapat dibuat dalam bentuk film atau dengan proses pemintalan (*spinning*).

Aplikasi yang memiliki potensi komersialisasi (*technology readiness level*, TRL) yang tinggi adalah komposit untuk aplikasi otomotif. Produsen mobil Ford (Ford Motor Company, Michigan) mengklaim dapat mengefisienkan penggunaan mobil produksi mereka karena dapat menurunkan bobot kendaraan sebanyak 349 kg dengan cara mensubstitusi komponen badan mobilnya dengan komposit berbasis selulosa (Shatkin, Wegner, Bilek, & Cowie, 2014).

3. Energi Terbaharukan dan Penyimpan Energi

Pemanfaatan nanoselulosa sebagai material pendukung dalam penciptaan energi terbaharukan terasa sangat asing. Namun, penelitian terbaru mencoba untuk menyintesis beberapa jenis nanopartikel pada substrat nanoselulosa. Selain untuk memproduksi energi, komposit nanoselulosa yang bersifat konduktif dapat digunakan sebagai material penyimpan energi (Nyström, Razaq, Strømme, Nyholm, & Mihranyan, 2009; Zu dkk., 2016; Du, Zhang, Liu, & Deng, 2017).

Nanoselulosa dapat berperan sebagai material untuk produksi hidrogen. Sampai saat ini, teknologi untuk memproduksi gas H_2 adalah dengan proses fotokatalitik pemecahan molekul air. Selulosa bakteri atau nanoselulosa merupakan substrat yang baik untuk membuat nanopartikel CdS dengan porositas tinggi (Li dkk., 2009) dan TiO_2 nanopartikel untuk membuat selulosa-*polyelectrolyte capillary* (PEC), di mana proses ini meniru proses fotosintesis pada tumbuhan (Li, Yao, Yu, Cai, & Wang, 2014).

Nanoselulosa dapat berperan sebagai material pendukung sel bahan bakar (*fuel cell*), yaitu pada *proton exchange membrane fuel cell* (PEMFC) (Jiang dkk., 2015). Sifat hidrofilik selulosa merupakan faktor yang menguntungkan jika dipergunakan sebagai material membran *fuel cell*. Pembuatan PEMFC saat ini masih menggunakan nanoselulosa dari selulosa bakteri karena selulosa bakteri diproduksi dalam bentuk membran. Selanjutnya, membran nanoselulosa dapat diproduksi dengan metode pemintalan (*spinning*) melalui teknik *forming*.

Nanoselulosa dapat dijadikan material pendukung dalam sel surya. Jika dibandingkan dengan bahan anorganik, *dye-sensitized solar cells* (DSSC) berbasis bahan organik memiliki keunggulan karena lebih murah, tidak beracun, dan tersedia melimpah. Selulosa gel-DSSC dibuat untuk menggantikan elektrolit berbasis kobalt pada penelitian Salvador dkk. (2014). Bentuk gel pada sistem elektrolit berbasis selulosa dapat mencegah terjadinya penguapan

pelarut yang dapat mengakibatkan terjadinya penurunan efisiensi dan degradasi bahan pengaman (*seal*). Nanoselulosa sebagai substrat pada sintesis TiO_2 bersifat transparan, tembus cahaya, serta memiliki tingkat kehalusan yang tinggi yang dapat meminimalkan kebocoran arus (Mohamed dkk., 2017).

Selain sebagai material pendukung produksi energi terbarukan, selulosa dapat diaplikasikan sebagai material penyimpan energi. Ulasan dan kajian yang komprehensif dan menarik disampaikan oleh Nyholm, Nyström, Mihranyan, dan Strømme (2011) serta Jabbour, Bongiovanni, Chaussy, Gerbaldi, dan Beneventi (2013). Penelitian nanoselulosa sebagai penyimpan energi difokuskan pada baterai berbasis litium (LiB) dan komposit selulosa dengan polimer konduktif *polypyrrole* (PPy). Dalam sistem LiB, selulosa baik dalam bentuk turunan maupun nanoselulosa, dapat digunakan dalam material pemisah, elektrolit, dan elektroda. Dalam sistem baterai komposit PPy, baterai juga memiliki kemampuan isi ulang yang sangat dipengaruhi oleh ketebalan lapisan polimer konduktif PPy yang menyelubungi selulosa (Nyström dkk., 2009).

4. Penyerap Logam Berat

Pemanasan global menyebabkan defisit ketersediaan air bersih. Laju peningkatan jumlah populasi manusia dewasa ini mengakibatkan polusi terhadap air meningkat pula. Oleh karena itu, ketersediaan air bersih menjadi kebutuhan primer yang mendesak. Di antara bahan pencemar air, logam berat menjadi masalah yang sangat penting. Selulosa dapat membantu dalam penyediaan kebutuhan akan air bersih dengan perannya sebagai adsorben logam berat, seperti Cd (II), Pb (II), Cu (II), Cr (III), dan beberapa logam lainnya (Putro, Kurniawan, Ismadji, & Ju, 2017). Sebelum dipergunakan sebagai penjernam, selulosa perlu diberi perlakuan tertentu, seperti perlakuan asam (Argun, Dursun, Ozdemir, & Karatas, 2007), perlakuan basa (Shukla & Pai, 2005), dan pencangkokan (*grafting*) (Zheng dkk.,

2012). Selulosa yang digunakan pada umumnya dalam bentuk komposit selulosa (Jamshaid dkk., 2017).

Nanoselulosa dengan luas permukaan yang sangat besar serta keberadaan gugus karboksilnya dapat meningkatkan jerapan terhadap logam berat. Albernaz, Joanitti, Lopes, dan Silva (2015) mengisolasi CNC dari sekam padi untuk mengadsorpsi Cd (II), Al (III), dan Na (I). Setelah proses adsorpsi, material dapat diregenerasi kembali dengan menggunakan HCl atau NaCl.

Selain menggunakan metode penjerapan, pengolahan air limbah dapat dilakukan dengan menggunakan metode fotokatalisis, yaitu dalam bentuk lapisan tipis, membran, serat, dan hibrid. Dalam hal ini selulosa dapat dikombinasikan dengan oksida logam, seperti TiO_2 , ZnO , $\alpha-Fe_2O_3$, dan CuO_2 (Mohammed, Mutalib, Hir, Zain, Mohamad, Minggu, Awang, & Salleh, 2017).

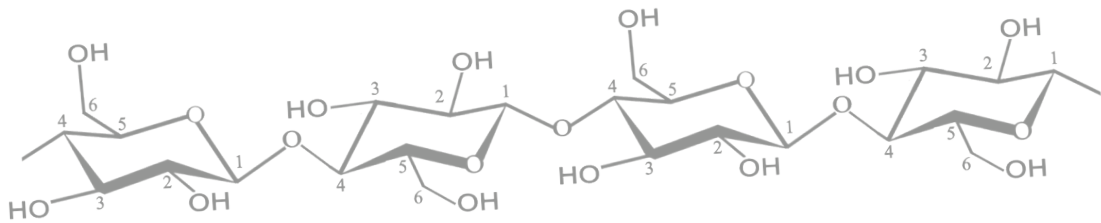
5. Biomedis

Sebagai material biomedis, selulosa memenuhi kriteria sebagai bahan yang tidak beracun, bersifat hidrofilik, memiliki kekuatan yang tinggi, dan kompatibel dengan organ atau tubuh manusia. Salah satu aplikasi selulosa dalam bidang biomedis adalah penggunaan selulosa pada material implan, misalnya komposit hidrogel dari Tween[®]20 trimetilakrilat dan N-vinil-2-pirolidon (NVP) dengan selulosa untuk aplikasi substitusi *nucleus pulposus* atau *intervertebral disc* (Borges dkk., 2011). Penggunaan CNF sebagai penguat dapat meningkatkan nilai modulus tiga hingga delapan kali, tergantung pada jumlah CNF yang ditambahkan. Nanokomposit selulosa juga dapat dipergunakan untuk kerangka pada rehabilitasi ligamen dan tendon akibat luka (Mathew, Oksman, Pierron, & Harmand, 2012). Komposit berpori dibuat dengan melarutkan sebagian CNF dengan *ionic liquid* sehingga diperoleh material tidak terlarut yang difungsikan sebagai penguat

dan material larut sebagai matriks. Korelasi positif diperoleh setelah uji *cytocompatibility* terhadap perekatan sel dan pertumbuhannya.

Pemanfaatan nanoselulosa sebagai penghantar obat (*drug delivery*) didasari oleh keunggulan luas permukaan nanoselulosa yang besar, yang memungkinkan untuk memaksimalkan kapasitas input zat aktif obat (Plackett, Letchford, Jackson, & Burt, 2014; Masruchin, Park, Causin, & Um, 2015). Jackson dkk. (2011) mempelajari fenomena pelepasan doksorubisin hidroklorida (DOX) dan tetrasiklin hidroklorida dari CNC yang diproduksi melalui hidrolisis asam sulfat. Pelepasan obat yang lambat kemungkinan disebabkan terbentuknya ikatan ion antara gugus sulfonat yang bermuatan negatif dan DOX pada kondisi pH rendah yang cenderung bermuatan positif. Di samping hal di atas, menurut Jackson dkk. (2011), pelepasan obat yang cepat dari suatu material menunjukkan bahwa material tersebut dapat digunakan sebagai pembalut luka (*wound dressing*) yang baik. Selulosa juga banyak menjadi kajian dalam pengembangan rekayasa jaringan (*tissue engineering*) (Domingues, Gomes, & Reis, 2014).

Selulosa juga dapat dipergunakan sebagai material biosensor dan diagnosa (Orelma, Filpponen, Johansson, Osterberg, Rojas, & Laine, 2012). Nanoselulosa yang diisolasi melalui oksidasi TEMPO akan memiliki gugus karboksil pada gugus C₆. Selanjutnya, gugus karboksil tersebut diaktivasi menjadi gugus amin reaktif dengan karbodiimida (EDC) dan *N*-hidroksisuksinimida (NHS). Tahap berikutnya adalah konjugasi gugus reaktif yang dilakukan dengan antibodi (*polyclonal antihuman IgG*) atau protein (*bovine serum albumin, BSA*) untuk memperoleh material biosensor.



BAB VI

PELUANG DAN TANTANGAN MASA DEPAN

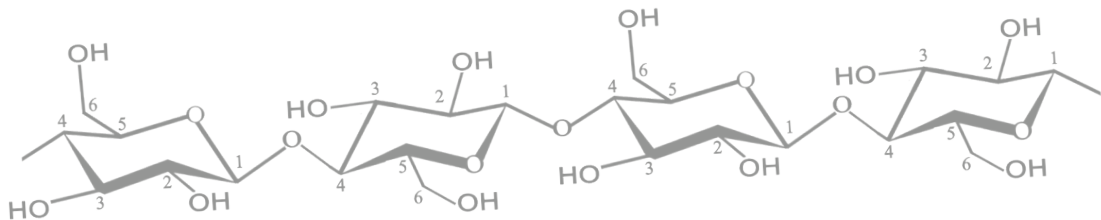
Selulosa sebagai komponen utama dalam bahan lignoselulosa memiliki fungsi yang sangat penting dalam kehidupan tumbuhan. Buku ini memberikan gambaran dan pemahaman tentang karakteristik selulosa secara lebih utuh. Pemahaman terhadap struktur, derajat polimerisasi, derajat kristalinitas selulosa membantu pemahaman mengenai sifat selulosa dalam skala makro, seperti struktur selulosa, sifat fisik, sifat termal dan elektrik, dan sifat mekanik serta sifat kimia. Proses konversi selulosa menjadi produk turunannya melalui berbagai modifikasi sifat selulosa memungkinkan terbentuknya material baru yang lebih berdaya guna.

Dari segi isolasi selulosa, diperlukan pendekatan teknologi hijau (ekoteknologi) yang dapat menuntun pemanfaatan nanoselulosa ke arah komersial. Penggunaan sumber daya alternatif selulosa, seperti limbah pertanian dan perkebunan serta limbah peremajaan kelapa sawit, adalah upaya mencegah eksploitasi berlebihan terhadap kayu atau hutan. Alih-alih menggunakan pelarut air, saat ini sudah dikembangkan isolasi nanoselulosa dengan menggunakan bahan baku kering untuk memproduksi nanoselulosa. Proses

penggunaan kembali bahan kimia yang digunakan dalam isolasi selulosa diharapkan dapat meningkatkan efisiensi dan mencegah pencemaran terhadap lingkungan. Ditemukannya metode baru, seperti *aqueous counter collision* (air bertekanan), dan peningkatan gugus karboksil pada permukaan selulosa melalui proses esterifikasi diharapkan dapat membuka peluang dan terobosan dalam menurunkan biaya produksi isolasi selulosa.

Observasi karakteristik selulosa secara komprehensif merupakan langkah penting dalam pemanfaatan selulosa. Hal ini akan meningkatkan efektivitas proses yang digunakan sesuai tujuan yang ingin dicapai. Struktur kristalin selulosa merupakan salah satu sifat yang menjadi faktor yang harus diperhatikan dalam pemanfaatan selulosa untuk bioetanol, sedangkan sifat hidrofilik selulosa merupakan sifat penting dalam konversi selulosa menjadi nanoselulosa.

Dari segi aplikasi, penjabaran konteks terkini perkembangan nanoselulosa dalam dunia material maju dan pemanfaatan selulosa untuk produksi bioetanol generasi kedua diharapkan bukan mematikan semangat dikarenakan kita tersadar bahwa kita mungkin tertinggal, namun sebaliknya, buku ini memberikan harapan bahwa ilmu tentang selulosa sedang berkembang menuju era teknologi yang baru. Dalam hal konversi biomassa untuk bioetanol tersebut, pengembangan konsep *biorefinery* menjadi peluang baru untuk meningkatkan efektivitas proses dan menekan biaya produksi. Kombinasi antarpraperlakuan bisa menjadi pilihan yang menarik di samping penambahan biosurfaktan hasil konversi lebih lanjut dari hasil samping proses praperlakuan biomassa. Untuk pemanfaatan skala luas, diperlukan studi tingkat kelayakan ekonomi produk hasil konversi selulosa. Efek langsung dan tidak langsung terhadap lingkungan dari suatu proses konversi selulosa juga perlu mendapat perhatian untuk diintegrasikan dalam keseluruhan proses melalui studi *life cycle assessment* (LCA). Hal ini akan berperan dalam menjaga keseimbangan ekosistem di alam.



DAFTAR PUSTAKA

- Abe, K., Iwamoto, S., & Yano, H. (2007). Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules*, 8(10), 3276–3278.
- Adel, A. M., El-Wahab, Z. H. A., Ibrahim, A. A., Al-Shemy, M. T. (2011). Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, 83(2): 676–687.
- Ahtee, M., Hattula, T., Mangs, J., & Paakkari T. (1983). An X-ray diffraction method for determination of crystallinity of wood pulp. *Paperi ja Puu*, 65, 475–480.
- Åkerholm, M. & Salmén L. (2002). Dynamic FTIR spectroscopy for carbohydrate analyses of wood pulp. *Journal Pulp Paper Science*, 28(7): 245–249.
- Akhtar, M., Scott, G. M., Swaney, R. E., & Kirk, T. K. (1998). Overview of biomechanical and biochemical pulping research. *ACS Symposium Series*, 687(2), 15–26.
- Albernaz, V. L., Joanitti, G. A., Lopes, C. A. P., & Silva, L. P. (2015). Cellulose nanocrystals obtained from rice by-products and their binding potential to metallic ions. *Journal Nanomaterials*, 2015, 1–8.
- Alvarez, V, E. Rodriguez, A.Vazquez. (2006). Thermal degradation and decomposition of jute/vinylester composites. *J. Therm Anal Calorim* 85(2), 383–389.

- Amin, Y., Syafii, W., Wistara, N. J., & Prasetya, B. (2014). Lime pretreatment on jabon wood to improve its reducing sugar yield. *Jurnal Ilmu dan Teknologi Kayu Tropis*, 12(2), 196–206.
- Andersson, S., Wikberg, H., Pesonen, E., Maunu, S. L., & Serimaa, R. (2004). Studies of crystallinity of Scots pine and Norway spruce cellulose. *Tress*, 18(3), 346–353.
- Anita, S. H., Fitriah, Solihat, N. N., Sari, F. P., Risanto, L., Fatriasari, W., & Hermiati, E. (2019). Optimization of Microwave-Assisted Oxalic Acid Pretreatment of Oil Palm Empty Fruit Bunch for Production of Fermentable Sugars. Publish online di *Waste and Biomass Valorization*, 7 January 2019.
- Anita, S. H., Risanto, L., Hermiati, E., & Fatriasari, W. (2012). Pretreatment of oil palm empty fruit bunch (OPEFB) using microwave irradiation. Dalam *Proceedings of the 3rd International Symposium of IWORS (Indonesia Wood Research Society)*, 348–354. Yogyakarta: Masyarakat Peneliti Kayu Indonesia.
- Aprilia, N. A. S., Davoudpour, Y., Zulqarnain, W., Khalil, H. P. S. A., Hazwan, C. I. C. M., Hossain, M. S., Dungani, R., (...), & Haafiz, M. K. M. (2016). Physicochemical characterization of microcrystalline cellulose extracted from kenaf bast. *BioResources*, 11(2), 3875–3889.
- Argawal, U. P., Reiner, R. S., & Ralph, S. A. (2010). Cellulose I crystallinity determination using FT-Raman spectroscopy: univariate and multivariate methods. *Cellulose*, 17(4), 721–733.
- Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C., & Karatas, M. (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Material*, 141(1), 77–85.
- Ashby, M. F. (2008). *The CES EduPack database of natural and man-made materials*. Cambridge: Granta Design.
- Atalla, R. H. (1992). Structural changes in cellulose during papermaking and recycling. Dalam *Material Research Society Symposium Proceedings*, 266, 229–236. doi:10.1557/proc-266-229
- Atic, C., Immamoglu, S., & Valchev, I. (2005). Determination of specific beating energy applied on certain pulps in a valley beater. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40(3), 199–204.
- Aulin, C., Ahola, S., Josefsson, P., Nishino, T., Hirose, Y., Osterberg, M., & Wågberg, L. (2009). Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures—their surface properties and interaction with water. *Langmuir*, 25(13), 7675–7685.

- Aulin, C., Gällstedt, M., & Lindström, T. (2010). Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose*, 17(3), 559–574.
- Avérous, L. & Le Digabel, F. (2006). Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. *Carbohydrate Polymers*, 66(4), 480–493.
- Azadel-Karim, S., Nazhad, M. M., & Pazsner, L. (1999). Factors affecting crystalline structure of cellulose during solvent purification treatment. *Holzforschung*, 53(1), 1–8.
- Azubuike, C. (2012). Physicochemical, spectroscopic and thermal properties of powdered cellulose and microcrystalline cellulose derived from groundnut shells. *Journal of Excipients and Food Chemicals*, 3(3), 106–115.
- Azubuike, C. P. & Okhamafe, A. O. (2012). Physicochemical, spectroscopic and thermal properties of microcrystalline cellulose derived from corn cobs. *International Journal Recycling of Organic Waste Agriculture*, 1(1), 1–7.
- Bajpai, P. (2016). *Pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuel production: Structure of lignocellulosic biomass*. Singapura: Springer Singapore.
- Balu, B. (2009). *Plasma processing of cellulose surfaces and their interactions with fluids*. (Disertasi, Engineering-Chemical Engineering, Georgia Institute of Technology).
- Bansal, P., Hall, M., Realff, M. J., Lee, J. H., & Bommarius, A. S. (2010). Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: A new method to determine degree crystallinity and predict hydrolysis rates. *Bioresource Technology*, 101(12), 4461–4471.
- Belgacem N. (2016). Nanocellulose: Production, functionalization and application preface. *Industrial Crops and Products*, 93, 1.
- Besbes, I., Vilar, M. R., & Boufi, S. (2011). Nanofibrillated cellulose from alfa, eucalyptus and pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential. *Carbohydrate Polymers*, 86(3), 1198–1206.
- Bettaieb, F., Khiari, R., Dufresne, A., Mhenni, M. F., Putaux, J. L., Boufi, S. (2015). Nanofibrillar cellulose from *Posidonia oceanica*: Properties and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, 72, 97–106.
- Bhattacharya, D., Germinaro, L. T., & Winter, W. T. (2008). Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. *Carbohydrate Polymers*, 73(3), 371–377.
- Bochek, A. M., Shevchuk, I. L., & Lavrent'ev, V. N. (2003). Fabrication of microcrystalline and powdered cellulose from short flax fiber and flax straw. *Journal of Applied Chemistry*, 76(10), 1679–1682.

- Bodirlau, R., Spiridon, I., & Teaca, C. A. (2007). Chemical investigation of wood tree species in temperate forest in east-northern Romania. *BioResources*, 2(1): 41-57.
- Boisset, C., Fraschini, C., Schulein, M., Henrissat, B., & Chanzy, H. (2000). Imaging the enzymatic digestion of bacterial cellulose ribbons reveals the endo character of the cellobiohydrolase cel 6A from *Hemicola insolens* and its mode of synergy with cellobiohydrolase Cel 7A. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(4), 1444–1452.
- Bondenson, D., Mathew, A., & Oksman, K. (2006). Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 13, 171–180.
- Borges, A. C., Eyholzer, C., Duc, F., Bourban, P. E., Tingaut, P., Zimmermann, T., Pioletti, D. P., Månson, J. A. (2011). Nanofibrillated cellulose composite hydrogel for the replacement of the nucleus pulposus. *Acta Biomaterialia*, 7(9), 3412–3421.
- Börjesson, M. & Westman, G. (2015). Crystalline nanocellulose: Preparation, modification, and properties cellulose-fundamental aspects and current trends. Dalam M. Poletto (Ed.), *Cellulose: Fundamental aspects and current trends* (161–191). London,: IntechOpen.
- Borjesson, M. & Westman, G. (2015). Crystalline nanocellulose–Preparation, modification, and properties. Dalam M. Poletto & H. L. O. Junior (Ed.). *Cellulose: Fundamental aspects and current trends*, 159–191. DOI: 10.5772/61899.
- Bourbigot, S., Chlebicki, S., & Mamleev, V. (2002). Thermal degradation of cotton under linear heating. *Polymer Degradation and Stability*, 78(1), 57–62.
- Boutros, S. & Hanna, A. A. (1978). Some electrical properties of wood pulp. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 16(6), 1443–1448.
- Bowyer, J. L., Shmulsky, R., & Haygreen, J. G. (2007). *Forest products and wood science: An introduction*. Edisi kelima. Oxford: Blackwell Publishing.
- Brancato, A. A. (2008). *Effect of progressive recycling on cellulose fiber surface properties*. (Tesis, School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology).
- Brett, C. T. (2000). Cellulose microfibrils in plants: Biosynthesis, deposition, and integration into the cell wall. *International Review of Cytology*, 199, 161–199.

- Chen, H. (2014). Chemical composition and structure of natural lignocellulose. Dalam H. Chen, *Biotechnology of lignocellulose: Theory and practice*. New York: Springer Netherlands.
- Cabrera, R. Q., Meersman, F., MacMillan, P. F., & Dimitriev, V. (2011). Nanomechanical and structural properties of native cellulosic under compressive stress. *Biomacromolecules*, 12(6), 2178–2183.
- Cuissinat, C., & Navard, P. (2006a). Swelling and dissolution of cellulose, Part I: Free floating cotton and wood fibres in N-methylmorpholine N-oxide water mixtures. *Macromolecular Symposia*, 244(1), 1–18.
- Cuissinat, C., & Navard, P. (2006b). Swelling and dissolution of cellulose, Part II: Free floating cotton and wood fibres in NaOH–water-additives systems. *Macromolecular Symposia*, 244 (1), 19–30.
- Cao, Y. & Tan, H. (2005). Study on crystal structures of enzyme-hydrolyzed cellulosic materials by X-ray diffraction. *Enzyme and Microbial Technology*, 36(2–3), 314–317.
- Caraschi J. C. & Leato, A. L. (2000). Characterization of curaua fiber. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 353(1), 149–152
- Carrilo, F., Colom, X., Suñol, J. J., & Saurina, J. (2004). Structural FTIR analysis and thermal characterization of lyocell and viscose-type fibres. *European Polymer Journal*, 40(9), 2229–2234.
- Casey, J. P. (1980). *Pulp and paper: Chemistry and chemical technology*. Third Edition Vol 2. New Jersey: Wiley.
- Castro, C., Corderio, N., Faria, M., Zuluaga, R., Putuaux, J. L. Filpponen, I., Velez,, L., Rojas, A. & Gañán, P. (2015). In situ glyoxalization during biosynthesis of bacterial cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 126, 32–39.
- Chandel, A. K., Singh, O. V., & Rao, L. V. (2010). Biotechnological applications of hemicellulosic derived sugars: State-of-the-art. Dalam O. V. Singh & S. P. Harvey (Eds.), *Sustainable biotechnology: Renewable resources and new perspectives*, 63–81. Berlin: Springer Verlag.
- Chandra, R., Bura, R., Mabee, W., Berlin, A., Pan, X., & Saddler, J. N. (2007). Substrate pretreatment: The key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosic? *Advanced in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 108, 67–93.
- Chang, C. & Zhang, L. (2011). Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 40–53.

- Chen, H. (2014). Chemical composition and structure of natural lignocellulose. Dalam H. Chen, *Biotechnology of lignocellulose: Theory and practice*, 25–71. New York: Springer.
- Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Chen, P., Zhang, M., & Hai, Y. (2011). Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1804–1811.
- Chen, W.-H., Tu, Y.-J., & Sheen, H.-K. (2011). Disruption of sugarcane bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. *Applied Energy*, 88(8), 2726–2734.
- Chum, H. L., Douglas, L. J., Feinberg, D. A., & Schroeder, H. A. (1985). *Evaluation of pretreatments of biomass for enzymatic hydrolysis of cellulose*. Golden, Colorado: Solar Energy Research Institute.
- Corgie, S. C., Smith, H. M., & Walker, L. P. (2011). Enzymatic transformations of cellulose assessed by quantitative high-throughput Fourier transform infrared spectroscopy (QHT-FTIR). *Biotechnology and Bioengineering*, 108(7), 1509–1520.
- Coto, Z., Wahyudi, I., & Hadiyane, A. (2015). *Peningkatan mutu kayu melalui perbaikan sifat fisis untuk kayu cepat tumbuh dan berdiameter kecil*. Bogor: IPB Press.
- Cranston, E. D. (2003) *Nanocellulose*. Diakses pada 21 Maret 2013 dari <https://milo.mcmaster.ca/portal/collaborate/nanocellulose-1/nanocellulose-sheet>.
- Cybulska J., Szyma M., Ska-Chargot, Zdunek A., Psonka-Antonczyk K. M, Bjørn T. Stokke. (2015). Crystallinity and nanostructure of cellulose from different sources. Makalah dipresentasikan dalam *The 12th International Congress on Engineering and Food (ICEF)*, Quebec City, Canada, June 14-18, 2015.
- Darmawan, S., Wistara, N. J., Pari, G., Maddu, A., & Syafii, W. (2016). Characterization of lignocellulosic biomass as raw material for the production of porous carbon-based materials. *BioResources*, 11(2), 3561–3574.
- Das, K., Ray, D., Bandyopadhyay, N., & Sengupta, S. (2010). Study of the properties of microcrystalline cellulose particles from different renewable resources by XRD, FTIR, nanoindentation, TGA and SEM. *Journal of Polymers and the Environment*, 18(3), 355–363.
- De Souza, I. J., Bouchard, J., Méthot, M., Berry, R., & Argyropoulos, D. S. (2002). Carbohydrates in oxygen delignification. Part I: Changes in cellulose crystallinity. *Journal of Pulp and Paper Science*, 28(5), 167–170.

- Devi, R. R. & Maji, T. K. (2002). Studies of properties of rubber wood with impregnation of polymer. *Bulletin of Materials Science*, 25(6), 527–531.
- Diddens, I., Murphy, B., Krisch, M., & Muller, M. (2008). Anisotropic elastic properties of cellulose measured using inelastic X-ray scattering. *Macromolecules*, 41, 9755–9759.
- Dinand, E., Vignon, M., Chanzy, H., & Heux, L. (2002). Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I to cellulose II. *Cellulose*, 9(1), 7–18.
- Diniz, J. M. B. F., Gil, M. H., & Castro, J. A. A. M. (2004). Hornification—its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Science and Technology*, 37(6), 489–494.
- Djahedi, L. (2015). *Deformation of cellulose allomorphs studied by molecular dynamics*. (Tesis, Department of Fibre and Polymer Technology KTH Royal Institute of Technology, Stockholm).
- Domingues, R. M. A., Gomes, M. E., & Reis, R. L. (2014). The potential of cellulose nanocrystals in tissue engineering. *Biomacromolecules*, 15(7), 2327–2346.
- Du, X., Zhang, Z., Liu, W., & Deng, Y. (2017). Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices: A review. *Nano Energy*, 35, 299–320.
- Dufresne, A., Dupeyre, D., & Vignon, M. R. (2000). Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch–cellulose microfibril composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(14), 2080–2092.
- DuPont announces plans to sell Iowa-based cellulosic ethanol plant. (2017). Diakses pada 29 Mei 2018 dari https://biofuels-news.com/display_news/13078/dupont_announces_plans_to_sell_iowabased_cellulosic_ethanol_plant/
- Eichhorn, S. J. (2011). Cellulose nanowhiskers: Promising materials for advanced applications. *Soft Matter*, 7, 303–315.
- El Seoud, O. A., Fidale, L. C., Naiara, R., D’Almeida, M. L. O., & Frollini, E. (2008). Cellulose swelling by protic solvents: Which properties of the biopolymer and the solvent matter. *Cellulose*, 15(3), 371–392.
- Elanthikkal, S., Gopalakrishnanicker, U., Varghese, S., & Guthrie, J. T. (2010). Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 80(3), 852–859.

- Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Heux, L., Dubreuil, F., & Rochas, C. (2008). The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, *9*(1), 57–65.
- El-Sakhawy, M. & Hassan, M. L. (2007). Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues. *Carbohydrate Polymers*, *67*(1), 1–10.
- Emons, A. M. & Mulder, B. M. (2000). How the deposition of cellulose microfibrils builds cell wall architecture. *Trends in Plant Science*, *5*(1), 35–40.
- Emons, A. M. C. & Mulder, B. M. (1998). The making of the architecture of the plant cell wall: How cells exploit geometry. Dalam N. R. Cozzareli (Ed.), *Proceeding of the national academy of sciences*, *95*(12), 7215–7219.
- Enerkem starts commercial production of cellulosic ethanol at its biofuels facility in Canada. (2017, 18 September). Diakses pada 8 Mei 2018 dari <https://www.waste360.com/waste-energy/enerkem-starts-commercial-production-cellulosic-ethanol-its-biofuels-facility-canada>.
- Eriksen, Ø., Syverud, K., & Gregersen O. W. (2008). The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, *23*(3), 299–304.
- Evans, R., Newman, R. H., Roick, U. C., Suckling, & Wallis, A. F. A. (1995). Changes in cellulose crystallinity during kraft pulping. Comparison of infrared, X-ray diffraction and solid state NMR results. *Holzforschung*, *49*(6), 498–504.
- Eyholzer, Ch., Bordeanu, N., Lopez-Suevos, F., Rentsch, D., Zimmermann, T., & Oksman, K. (2010). Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. *Cellulose*, *17*(1), 19–30.
- Fahma, F., Iwamoto, S., Hori, N., Iwata, T., & Takemura, A. (2011). Effect of pre-acid hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk. *Cellulose*, *18*(2), 443–450.
- Fajriutami, T., Fatriasari, W., & Hermiati E. (2012). Dilute acid hydrolysis of sengon pulp hydrolysis by dilute acid under microwave irradiation. Dalam *Proceedings of The 2nd Korea-Indonesia Workshop & International Symposium on Bioenergy from Biomass*, 83–85. Serpong: Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia.

- Fajriutami, T., Fatriasari, W., & Hermiati, E. (2016). Pengaruh praperlakuan basa pada ampas tebu terhadap karakterisasi pulp dan produksi gula pereduksi. *Jurnal Riset Industri*, 10(3), 147–161.
- Falah, F., Fatriasari, W., Ermawar, R. A., Nugroho, D. T. A., & Hermiati, E. (2011). Effect of corn steep liquor on bamboo biochemical pulping using *Phanerochaete chrysosporium*. *Jurnal Ilmu dan Teknologi Kayu Tropis*, 9(2), 111–125.
- Fan, L. T., Lee, Y.-H., & Beardmore, D. H. (1980). Mechanism of the enzymatic hydrolysis of cellulose: effects of major structural features of cellulose on enzymatic Hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*, 22(1), 177–199.
- Fatriasari, W. & Anita, S. H. (2012). Evaluation of two-stage fungal pretreatment for the microwave hydrolysis of betung bamboo. Dalam *Proceedings of The 2nd Korea-Indonesia workshop and international symposium on bioenergy from biomass*, 95–100. Serpong,: Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia.
- Fatriasari, W. & Hermiati, E. (2008). Analisis morfologi serat dan sifat fisika-kimia pada enam jenis bambu sebagai bahan baku pulp dan kertas. *Jurnal Ilmu dan Teknologi Hasil Hutan*, 1(2), 67–72.
- Fatriasari, W. & Hermiati, E. (2016). Lignocellulosic biomass for bioproduct: Its potency and technology development. *Journal of Lignocellulose Technology*, 1(1), 1–14.
- Fatriasari, W. & Risanto, L. (2011). Sifat pulp kraft kayu sengon (*Paraserianthes falcataria* L. Nilsen): Perbedaan konsentrasi bahan pemasak dan tahap pemutihan. *Widya Riset*, 14(3), 589–597.
- Fatriasari, W., Adi, D. T. N., Laksana, R. P. B., Fajriutami, T., Raniya R, Ghozali, M., & Hermiati E. (2018). The effect of amphipilic lignin derivatives addition on enzymatic hydrolysis performance of kraft pulp from sorghum bagasse. Dalam *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 141, 1–7. Bristol: IOP Publishing.
- Fatriasari, W., Fajriutami, T., Laksana, R. P. B., & Wistara, N. (2018). Microwave assisted-acid hydrolysis of jabon kraft pulp. *Waste and Biomass Valorization*, 9(53), 1–15. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0182-9>
- Fatriasari, W., Anita, S. H., & Risanto, L. (2017). Microwave assisted acid pretreatment of oil palm empty fruit bunches (EFB) to enhance its fermentable sugar production. *Waste and Biomass Valorization*, 8(2), 379–391.

- Fatriasari W, Anita, S. H., Falah, F., Adi, D. T. N, & Hermiati, E. (2010). Biopulping bambu betung menggunakan kultur campur jamur pelapuk putih (*Trametes versicolor*, *Pleurotus ostreatus*, dan *Phanerochaete crysosporium*). *Berita Selulosa*, 45(2), 44–56
- Fatriasari, W., Ermawar, R. A., Falah, F., Yanto, D. H. Y., Adi, D. T. N., Anita, S. H., & Hermiati, E. (2011). Kraft and soda pulping of white rot pretreated betung bamboo. *Jurnal Ilmu dan Teknologi Kayu Tropis*, 9(1), 42–55.
- Fatriasari, W., Ermawar, R. A., Falah, F., Yanto, D. H. Y., & Hermiati, E. (2009). Pulping soda panas terbuka bambu betung dengan praperlakuan fungsi pelapuk putih (*Pleurotus ostreatus* dan *Trametes versicolor*). *Jurnal Ilmu dan Teknologi Hasil Hutan*, 2(2), 45–50.
- Fatriasari, W. & Anita, S. H. (2012). Evaluation of two-stage fungal pretreatment for the microwave hydrolysis of Betung Bamboo. Dalam *Proceedings of The 2nd Korea-Indonesia Workshop and International Symposium on Bioenergy from Biomass*, 95–100. Serpong: P2 Kimia LIPI.
- Fatriasari, W., Lestari, A. S., Prianto, A. H., & Syamani, F. A. (2013). The resistance of polystyrene treated-Sandoricum koetjape and Durio zibethinus woods towards decay fungi and termites. Dalam *Proceedings The 2nd International Symposium for Sustainable Humanosphere: Balancing Efforts on Environment Usage in Economy and Ecology*, 14–22. Bandung: Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia dan Universitas Kyoto.
- Fatriasari, W., Raniya, R., Oktaviani, M., & Hermiati, E. (2018). The improvement of sugar and bioethanol production of oil palm empty fruit bunches (*Elaeis guineensis* jacq) through microwave-assisted maleic acid pretreatment. *BioResources*, 13(2), 4378–4403.
- Fatriasari, W., Syafii, W., Wistara, N., Syamsu, K., & Prasetya, B. (2016). Lignin and cellulose changes of betung bamboo (*Dendrocalamus asper*) pretreated by microwave heating. *International Journal on Advanced Science Engineering Information Technology*, 6(2), 186–195.
- Fatriasari, W., Supriyanto, & Iswanto, A. H. (2015). The kraft pulp and paper properties of sweet sorghum bagasse (*Sorghum bicolor* L Moench). *Journal of Engineering and Technological Sciences*, 47(2), 149–159.
- Fatriasari, W., Syafii W., Wistara, N., Syamsu, K., & Prasetya, B. (2014a). Characteristic changes of betung bamboo (*Dendrocalamus asper*) pretreated by fungal pretreatment. *International Journal of Renewable Energy and Development*, 3(2), 133–143.

- Fatriasari, W., Syafii, W., Wistara, N., Syamsu, K., Prasetya, B., & Lubis, M. A. R. (2014b). A novel microwave-biological pretreatment effect on cellulose and lignin changes of betung bamboo (*Dendrocalamus asper*). Dalam E. Rijanto (Ed.), *Proceedings of ASEAN Conference on Science and Technology*, 219–230. Jakarta: LIPI Press.
- Fatriasari, W., Syafii, W., Wistara, N., Syamsu, K., & Prasetya, B. (2014c). Digestibility of betung bamboo fiber following fungal pretreatment. *Makara Journal Technology*, 18(2), 51–58.
- Fatriasari, W., Syafii, W., Wistara, N., Syamsu, K., & Prasetya, B. (2014d). Performance of microwave pretreatment on enzymatic and microwave hydrolysis of betung bamboo (*Dendrocalamus asper*). *Teknologi Indonesia*, 37(3), 147–153.
- Fatriasari, W., Syafii, W., Wistara, N., Syamsu, K., & Prasetya, B. (2015). Hidrolisis enzimatis dan microwave bambu betung (*Dendrocalamus asper* (Schult.f.)) setelah kombinasi perlakuan pendahuluan secara biologis dan microwave. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian*, 25(2), 164–173.
- Fatriasari, W., Syafii, W., Wistara, N., Syamsu, K., Prasetya, B., Anita, S. H., & Risanto, L. (2015). Fiber disruption of betung bamboo (*Dendrocalamus asper*) by combined fungal and microwave pretreatment. *Biotropia*, 22(2), 81–94.
- Favier, V., Cavaille, J. Y., Canova, G. R., & Shrivastava, S. C. (1997). Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 37(10), 1732–1739.
- Fengel, D. & Wegener, G. (1983). *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin, Jerman: Walter de Gruyter.
- Fernandes, E. M., Pires, R. A., Mano, J. F., & Reis, R. L. (2013). Bionanocomposites from lignocellulosic resources: Properties, applications and future trends for their use in the biomedical field. *Progress in Polymer Science*, 38(10–11), 1415–1441.
- Ferreira, S. R., Lima, P. R. L., Silva, F. A., & Toledo, R. D. F. (2014). Effect of sisal fiber hornification on the fiber-matrix bonding characteristics and bending behavior of cement based composites. *Key Engineering Materials*, 600(2014), 421–432.
- Fidale, L. C., Ruiz, N., Heinze, T., & El Seoud, O. A. (2008). Cellulose swelling by aprotic and protic solvents: What are the similarities and differences? *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209(12), 1240–1254.

- Fink, H.-P. & Walenta E. (1994). Rontegenbeugungsuntersuchungen zur ubermolekularen struktur von cellulose im verarbeitungsprozess. *Das Papier*, 48(12), 739–748.
- Fitria, Ermawar, R. A., Patriasari, W., Fajriutami, T., Yanto, D. H. Y, Falah, F., & Hermiati, E. (2013). Biopulping of bamboo using white-rot fungi *Schizophyllum commune*. Dalam *Proceedings The 2nd international symposium for sustainable humanosphere bandung*, 8–13.
- Flint, E. B., & Suslick, K. S. (1991). The temperature of cavitation. *Science*, 253(5026), 1397–1399.
- Focher, B., Palma, M. T., Canetti, M., Torri, G., Cosentino, C., & Gastaldi G. (2001). Structural differences between non-wood plant cellulose: Evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry. *Industrial Crops and Products*, 13(3), 193–208.
- Foo, K. Y. & Hameed, B. H. (2009). Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: A judicious recycling of the colloidal agricultural waste. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1–2), 39–47.
- Fratzl, P. & Weinkamer, R. (2007). Nature's hierarchical materials. *Progress in Material Science*, 52(8), 1263–1334.
- Fukuzumi, H., Saito, T., Okita, Y., & Isogai A. (2010). Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), 1502–1508.
- Future Market, Inc. (2012). *The global market for nanocellulose 2017–2027*. Edinburgh: Future Market, Inc.
- Garcia, A., Gandini, A., Labidi, J., Belgacem, N., & Bras, J. (2016). Industrial and crops wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. *Industrial Crops and Products*, 93, 26–38.
- Gaspard, S., Altenor, S., Dawson, E. A., Barnes, P. A., & Ouensanga, A. (2007). Activated carbon from vetiver roots: Gas and liquid adsorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1–2), 73–81.
- Ghaffar, S. H. & Fan, M. (2014). Lignin in straw and its application as an adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48, 92–101.
- Gindl, W., Gupta, H. S., Schöberl, T., Lichtenegger, H. C., & Fratzl, P. (2004). Mechanical properties of spruce wood cell walls by nanoindentation. *Applied Physics A*, 79(8), 2069–2073.
- Goda, K., Sreekala, M., Gomes, A., Kaji, T., & Ohgi, J. (2006). Improvement of plant based natural fibers for toughening green composites-effect of load application during mercerization of ramie fibers. *Composite part A: Applied science manufacturing*, 37(12), 2213–2220.

- Goldemberg, J. & Lucon, O. (1998). *Energy, environment and development*. London: Earthscan Publications Ltd.
- González, I., Alcalà, M., Chinga-Carrasco, G., Vilaseca, F., Boufi, S., & Mutjé, P. (2014). From paper to nanopaper: Evolution of mechanical and physical properties. *Cellulose*, 21(4), 2599–2609.
- Gordon, J. E. (1968). *The new science of strong materials: Or why you don't fall through the floor*. New Jersey: Princeton University Press.
- Gregg, J. S., Bolwig, S., Hansen, T., Solér, O., Amer-Allam, S. B., Viladecans, J. P., Klitkou, A., & Fevolden, A. (2017). Value chain structures that define European cellulosic ethanol production. *Sustainability*, 9(1), 118.
- Guhados, G., Wa, W., & Hutter, J. L. (2005). Measurement of the elastic modulus of single bacterial cellulose fibers using atomic force microscopy. *Langmuir* 21, 6642–6646.
- Gümüşkaya, E. & Usta, M. (2002). Crystalline structure properties of bleached and unbleached wheat straw (*Triticum aestivum* L.) soda-oxygen pulp. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 26(5), 247–252.
- Gümüşkaya, E. & Usta, M. (2006). Dependency of chemical and crystalline structure of alkali sulfite pulp on cooking temperature and time. *Carbohydrate Polymers*, 65(4), 461–468.
- Gümüşkaya, E., Usta, M., & Kirei, H. (2003). The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters. *Polymer Degradation and Stability*, 81(3), 559–564.
- Haafiz, M. K. M., Hassan, A., Zakaria, Z., Inuwa, I. M., Islam, M. S., & Jawaid, M. (2013). Properties of polylactic acid composites reinforced with oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 139–145.
- Haafiz, M. K. M., Hassan, A., Zakaria, Z., & Inuwa, I. M. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 103, 119–125.
- Habibah, R., Nasution, D. Y., & Muis, Y. (2013). Penentuan berat molekul dan derajat polimerisasi α -selulosa yang berasal dari alang-alang (*Imperata cylindrica*) dengan metode viskositas. *Jurnal Saintia Kimia*, 1(2), 1–6.
- Habibi, Y., Lucia, L.A., & Rojas, O.J. (2010) Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110 (6), 3480–3500.
- Hallac, B. B. & Ragauskas, A. J. (2011). Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 5(2), 215–225.

- Harper, B. J., Clendaniel, A., Sinche, F., Way, D., Hughes, M., Schardt, J., Simonsen, J., (...), & Harper, S. L. (2016). Impacts of chemical modification of toxicity of diverse nanocellulose materials to developing zebrafish. *Cellulose*, 23(3), 1763–1775.
- Hartati, S., Sudarmonowati, E., Fatriasari, W., Hermiati, E., Dwianto, W., Kaida, R., Baba, K., (...), & Hayashi, T. (2010). Wood characteristic of superior sengon collection and prospect of wood properties improvement through genetic engineering. *Wood Research Journal*, 1(2), 103–105.
- Hashim, R., Nadhari, W. N. A. W., Sulaiman, O., Kawamura, F., Hiziroglu, S., Sato, M., Sugimoto, T., (...), & Tanaka, R. (2011). Characterization of raw materials and manufactured binderless particleboard from oil palm biomass. *Materials and Design*, 32(1), 246–254.
- Hassan, M. L. & El-Sakhawy, M. (2005). *Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from local agricultural residues*. Makalah disajikan dalam The 8th Arab International Conference on Polymer Science & Technology, 27–30 November 2005, Cairo-Sharm El-Sheikh, Egypt.
- Hayashi, N., Sugiyama, J., Okano, T., & Ishihara, M. (1997a). Selective degradation of cellulose Ia component in *Cladophora* cellulose with *Trichoderma viride* cellulose. *Carbohydrate Research*, 305(1), 261–269.
- Hayashi, N., Sugiyama, J., Okano, T., & Ishihara, M. (1997b). The enzymatic susceptibility of cellulose microfibrils of the algal-bacterial type and cotton-ramie type. *Carbohydrate Research*, 305(2), 109–116.
- Hayashi, N., Kondo, T., & Ishihara, M. (2005). Enzymatically produced nano-ordered short elements containing cellulose I crystalline domains. *Carbohydrate Polymers*, 61(2), 191–197.
- Haygreen, J. G. & Bowyer, J. L. (1996). *Forest products and wood science: An introduction*. Edisi ketiga. New Jersey: Wiley
- He, J., Cui, S., & Wang, S.-Y. (2008). Preparation and crystalline analysis of high-grade bamboo dissolving pulp for cellulose acetate. *Journal of Applied Polymer and Science*, 107(2), 1029–1038.
- Helenius, G., Bäckdahl, H., Bodin, A., Nannmark, U., Gatenholm, P., & Risberg, B. (2006). In vivo biocompatibility of bacterial cellulose. *Journal of Biomedical Materials Research A*, 76(2), 431–438.
- Hermiati, E. (2012). *Rekayasa proses hidrolisis ampas tapioka menggunakan pemanasan gelombang mikro untuk produksi etanol*. (Disertasi, Sekolah Pasca Sarjana, Institut Pertanian Bogor).

- Hermiati, E., Azuma, J., Tsubaki, S., Mangunwidjaja, D., Sunarti, T.C., Suparno, O., & Prasetya, B. (2012). Improvement of microwave-assisted hydrolysis of cassava pulp and tapioca flour by addition of activated carbon. *Carbohydr. Polym.*, 87, 939–942.
- Henriksson, M. & Berglund, L. A. (2007). Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde. *Journal of Applied Polymer and Science*, 106(4), 2817–2824.
- Henrissat, B., Driguez, H., Viet, C., & Schülein, M. (1985). Synergism of cellulases from *Trichoderma reesei* in the degradation of cellulose. *Bio/Technology*, 3(8), 722–726. doi:10.1038/nbt0885-722
- Hermiati, E., Anita, S. H., Risanto, L., Styarini, D., Sudiyani, Y., Hanafi, A., & Abimanyu, H. (2013). Biological pretreatment of oil palm frond fiber using white-rot fungi for enzymatic saccharification. *Makara Seri Teknologi*, 17(1), 39–43.
- Hidaka, H., Kim, U.-J., & Wada, M. (2010). Synchrotron X-ray fiber diffraction study on the thermal expansion behavior of cellulose crystals in tension wood of Japanese poplar in the low-temperature region. *Holzforschung*, 64(2), 167–171.
- Hinterstoisser, B. & Salmen, L. (1999). Two dimensional steps scan FTIR: A tool to unravel to OH-valency-range of the spectrum of cellulose I. *Cellulose*, 64(2), 251–263.
- Hirai, N., Sobue, N., & Asano, I. (1972). Studies on piezoelectric effect of wood. IV. Effects of heat treatment on cellulose crystallites and piezoelectric effect of wood. *Mokuzai Gakkaishi*, 18, 535–542.
- Hollertz R. (2014). *Dielectric properties of wood fibre components relevant for electrical insulation applications*. (Tesis Licentiate, School of Chemical Science and Engineering Department of Fibre and Polymer Technology Division of Fibre Technology RTH Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden).
- Hon, D. N.-S. & Shiraishi, H. (1991). *Wood and cellulosic chemistry*. New York City: Marcel Dekker, Inc.
- Hooshmand, S., Aitomäki, Y., Skrifvars, M., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2014). All-cellulose nanocomposite fibers produced by melt spinning cellulose acetate butyrate and cellulose nanocrystals. *Cellulose*, 21(4), 2665–2678.
- Howell, C. L. (2008). *Understanding wood biodegradation through the characterization of crystalline cellulose nanostructures*. (Thesis, University of Maine, Amerika Serikat).

- Hsieh, Y.-C., Yano, H., Nogi, M., & Eichhorn, S. J. (2008). An estimation of the Young's modulus of bacterial cellulose filaments. *Cellulose*, *15*(4), 507–513.
- Hubbell, C. A. & Ragauskas, A. J. (2010). Effect of acid-chlorite delignification on cellulose degree of polymerization. *Bioresource Technology*, *101*(19), 7410–7415.
- Hult, E.-L., Iversen, T., & Sugiyama, J. (2003). Characterization of the supermolecular structure of cellulose in wood pulp fibres. *Cellulose*, *10*(2), 103–110.
- Hult, E.-L., Yamanaka, S., Ishihara, M., & Sugiyama, J. (2003). Aggregation of ribbons in bacterial cellulose induced by high pressure incubation. *Carbohydrate Polymers*, *53*(1), 9–14.
- Iguchi, M., Yamanaka, S., & Budhiono, A. (2000). Review bacterial cellulose: A materpiece of nature's arts. *Journal of Materials Science*, *35*(2), 261–270.
- Imai, T., Boisset, C., Samejima, M., Igarashi, K., & Sugiyama, J. (1998). Unidirectional processive action of cellobiohydrolase Ce17A on Valonia cellulose microcrystals. *FEBS Letters*, *432*, 113–116.
- Imai, T. & Sugiyama, J. (1998). Nanodomains of I and I cellulose in algal microfibrils. *Macromolecules*, *31*(18), 6275–6279.
- Ioelovich, M. (2008). Cellulose as nanostructured polymer: A short review. *BioResources*, *3*(4), 1403–1418.
- Ishikawa, A., Okano, T., & Sugiyama, J. (1994). Fine structure and tensile properties of ramie fibers in the crystalline form of cellulose I, II and III. *Wood Research*, *38*(2), 16–18.
- Isogai, A. (1994). Allomorphs of cellulose and other polysaccharides. Dalam R. D. Gilbert (Ed.), *Cellulosic polymers: Blends and composites*. München: Hanser Publishers.
- Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, *3*, 71–85.
- Isroi, I., Ishola, M. M., Millati, R., Syamsiah, S., Cahyanto, M. N., Niklasson, C., & Taherzadeh, M. J. (2012). Structural changes of oil palm empty fruit bunch (OPEFB) after fungal and phosphoric acid pretreatment. *Molecules*, *17*(12), 14995–15012.
- Istirokhatun, T., Rokhati, N., Rachmawaty, R., Meriyani, M., Priyanto, S., & Susanto, H. (2015). Cellulose isolation from tropical water hyacinth for membrane preparation. *Procedia Environmental Sciences*, *23*, 274–281.

- Iswanto, A.I., Simarmata, J., Fatriasari, W., Azhar, I., Sucipto, T., & Hartono, R. (2017). Physical and mechanical properties of three-layer particleboards bonded with UF and UMF adhesives. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, 45(6), 787–796.
- Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, A., & Iwata, T. (2009). Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules*, 10(9), 2571–2576.
- Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2007). Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A*, 89(2), 461–466.
- Jabbour, L., Bongiovanni, R., Chaussy, D., Gerbaldi, C., & Beneventi, D. (2013). Cellulose-based Li-ion batteries: A review. *Cellulose*, 20(4), 1523–1545.
- Jackson, J. K., Letchford, K., Wasserman, B. Z., Ye, L., Hamad, W. Y., & Burt, H. M. (2011). The use of nanocrystalline cellulose for the binding and controlled release of drugs. *International Journal of Nanomedicine*, 6, 321–30.
- Jacob, M., Joseph, S., Pothan, L. A., & Thomas, S. (2005). A study of advances in characterization of interfaces and fiber surfaces in lignocellulosic fiber-reinforced composites. *Composite Interfaces*, 12(1–2), 95–124.
- Jahan, M. S., Saeed, A., He, Z., & Ni, Y. (2011). Jute as raw material for the preparation of microcrystalline cellulose. *Cellulose*, 18(2), 451–459.
- Jamshaid, A., Hamid, A., Muhammad, N., Naseer, A., Ghauri, M., Iqbal, J., Rafiq, S., & Shah, N. S. (2017). Cellulose-based materials for the removal of heavy metals from wastewater: An overview. *Chemical BioEngineering Reviews*, 4(4), 1–18.
- Jayme, G. (1958). The arrangement of microfibrils in dried cellulose and the implication of these structural alteration pulp properties. Dalam F. M. Bolam (Ed.), *Fundamental of Papermaking Fibers: Transactions of the Symposium*, 263–270. London: Technical Section, British Paper and Board Makers Association.
- John, M. J. & Thomas, S. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71(3), 343–364.
- Jonoobi, M., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2012). Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. *Industrial Crops and Products*, 40, 232–238.

- Jonoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., Oksman, K., Dufresne, A., Hamzeh, Y., & Davoodi, R. (2015). Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: A review. *Cellulose*, 22(2), 935–969.
- Jiang, G.-P., Zhang, J., Qiao, J.-L., Jiang, Y.-M., Zarrin, H., Chen, Z., Hong, F. (2015). Bacterial nanocellulose/Nafion composite membranes for low temperature polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 273, 697–706.
- Jiang, Z.-H., Yang, Z., So, C.-L., & Hse, C.-Y. (2007). Rapid prediction of wood crystallinity in *Pinus elliotii* plantation wood by near-infrared spectroscopy. *Journal of Wood Science*, 53(5), 449–453.
- Joseph, P., Joseph, K., Thomas, S., Pillai, C., Prasad, V., Groenickx, G., & Saekissova, M. (2003). The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforces polypropylene composites. *Compos. Part A. Appl. Sci. Manuf.*, 34(3), 253–266.
- Ju, X., Bowden, M., Brown, E. E., & Zhang, X. (2015). An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. *Carbohydrate Polymers*, 123, 476–481.
- Julieta, B. B., Mariza, K. E. T., Maria, O. D. L., Fernando, F. E., Song, P. W., Maria, A.C. (2014). Office paper recyclability: first recycling. *Papel*, 75(7), 54–61.
- Kalia, S., Boufi, S., Celli, A., & Kango, S. (2014). Nanofibrillated cellulose: Surface modification and potential applications. *Colloid and Polymer Science*, 292(1), 5–31.
- Kalia, S., Kaith, B., & Kaur, I. (2011). *Cellulose fibers: Bio- and nano-polymer composites: Green chemistry and technology*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Kalita, R. D., Nath, Y., Ochubiojo, M. E., & Buragohain, A. K. (2013). Extraction and characterization of microcrystalline cellulose from fodder grass *Setaria glauca* (L) P. Beauv and its potential as a drug delivery vehicle for isoniazid, a first line antituberculosis drug. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 108, 85–89.
- Kamel, S. (2007). Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: A mini review. *eXPRESS Polymer Letters*, 1(9), 546–575.
- Karlsson, H. (2006). *Fibre guide: Fibre analysis and process applications in the pulp and paper industry*. Swedia: AB Lorentzen & Wettre.

- Kassim, A. S. M., Aripin, A. M., Hatta, Z., & Daud, Z. (2015). Exploring non-wood plants as alternative pulps: from the physical and chemical perspectives. Dalam M. A. Hashim (Ed.), *Proceedings of the international conference on global sustainability and chemical engineering 2014*, 19–24. Singapura: Springer.
- Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral (ESDM). (2006). *Blueprint pengelolaan energi nasional 2006–2025 sesuai Peraturan Presiden No. 5 Tahun 2006*. Diakses pada 7 Oktober 2017 dari https://www.esdm.go.id/assets/media/content/Blueprint_PEN_tgl_10_Nop_2007.pdf
- Keshwani, D. R. (2009). *Microwave pretreatment of switchgrass for bioethanol production*. (Disertasi, Biological and Agricultural Engineering, The Graduate Faculty of North Carolina State University, Raleigh, North Carolina).
- Khalil, H. S. P. A., Alwani, M. S., & Omar, A. K. M. (2006). Chemical composition, anatomy, lignin distribution, and cell wall structure of Malaysian plant waste fibers. *BioResources*, 1(2): 220–232.
- Kim, D.-Y., Nishiyama, Y., Wada, M., Kuga, S., & Okano, T. (2001). Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood. *Holzforschung*, 55(5), 521–524.
- Kim, H.-S., Kim, S., Kim, H.-J., & Yang, H.-S. (2006). Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. *Thermochimica Acta*, 451(1–2), 181–188.
- Kim, J.-H., Shim, B.-S., Kim, H.-S., Lee, Y.-J., Min, S.-K, Jang, D., Abas, Z., & Kim, J. (2015). Review of nanocellulose for sustainable future materials. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 2(2), 197–213.
- Kim, U.-J., Eom, S.-H., & Wada, M. (2010). Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. *Polymer Degradation and Stability*, 95(5), 778–781.
- Kimura, S. & Itoh, T. (1996). New cellulose synthesizing complexes (terminal complexes) involved in animal cellulose biosynthesis in the tunicate *Metandrocarpa uedai*. *Protoplasma*, 194(3–4), 151–163.
- Kimura, S., Ohshima, C., Hirose, E., Nishikawa, J., & Itoh, T. (2001). Cellulose in the house of the appendicularian *Oikopleura rufescens*. *Protoplasma*, 216(1–2), 71–74.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358–3393.

- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., & Wagenknecht, W. (1998). *Comprehensive cellulose chemistry: Fundamentals and analytical methods* (volume 1). Weinheim, Jerman: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Kondo, T., Kose, R., Naito, H., & Kasai, W. (2014). Aqueous counter collision using paired water jets as a novel means of preparing bio-nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, *112*, 284–290.
- Krässig, H. A. (1993). *Cellulose-structure: Accessibility and reactivity (polymer monographs)*. Philadelphia: Gordon and Breach Science Publisher.
- Kroon-Batenburg, L. M. J., Bouma, B., & Kroon, J. (1996). Stability of cellulose structures by MD simulations. Could mercerized cellulose II be parallel? *Macromolecules*, *29*(17), 5695–5699.
- Kubojima, Y., Okano, T., & Ohta, M. (1998). Vibration properties of Sitka spruce heat-treated in nitrogen gas. *Journal of Wood Science*, *44*(1), 73–77.
- Kuijk, A., Koppert, R., Versluis, P., van Dalen, G., Remijn, C., Hazekamp, J., Nijse, J., & Velikov, K. P. (2013). Dispersions of attractive semiflexible fiberlike colloidal particles from bacterial cellulose microfibrils. *Langmuir*, *29*(47), 14356–14360.
- Lane, J. (2014). *GranBio starts cellulosic ethanol production at 21 million gallon plant in Alagoas, Brazil*. Diakses pada 29 Mei 2018 dari <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2014/09/24/granbio-starts-cellulosic-ethanol-production-at-21-mgy-plant-in-brazil/>
- Larsson, P. A., Berglund, L. A., & Wagberg, L. (2014). Ductile all-cellulose nanocomposite films fabricated from core-shell structured cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules*, *15*(6), 2218–2223.
- Li, X., Chen, S., Hu, W., Shi, S., Shen, W., Zhang, X., & Wang, H. (2009). In situ synthesis of CdS nanoparticles on bacterial cellulose nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, *76*(4), 509–512.
- Li, Z., Yao, C., Yu, Y., Cai, Z., & Wang, X. (2014). Highly efficient capillary photoelectrochemical water splitting using cellulose nanofiber-templated TiO₂ photoanodes. *Advanced Materials*, *26*(14), 2262–2267.
- Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J., Hormi, O., & Niinimäki, J. (2013). Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment. *Cellulose*, *20*(2), 741–749.
- Lin, N. & Dufresne, A. (2014). Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. *European Polymer Journal*, *59*, 302–325.
- Liu, H., Lynne, S. T., & Edgar, K. J. (2015). The role of polymers in oral bioavailability enhancement: A review. *Polymer*, *77*, 399–415.

- Lu, P. & Hsieh, Y.-L. (2012). Cellulose isolation and core-shell nanostructures of cellulose nanocrystals from chardonnay grape skins. *Carbohydrate Polymers*, 87(4), 2546–2553.
- Lyons, W. J. (1959). Theoretical value of the dynamic stretch modulus of cellulose. *Journal of Applied Physics*, 30, 796.
- Lee, C. (1961). Crystallinity of wood cellulose fibers studies by x-ray methods. *Forest Prod. J.* 11, 108–112.
- Maftu'ah, E. & Nursyamsi, D. (2015). Potensi berbagai bahan organik rawa sebagai sumber biochar. Dalam A. D. Setyawan dkk. (Ed.), *Prosiding seminar nasional masyarakat biodiversitas Indonesia*, 1(4), 776–781. Solo: Masyarakat Biodiversitas Indonesia dan Universitas Sebelas Maret Surakarta.
- Masruchin, N. & Park, B.-D. (2015). Manipulation of surface carboxyl content on TEMPO-oxidized cellulose fibrils. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, 43(5), 613–627.
- Masruchin, N., Park, B.-D., & Causin, V. (2015). Influence of sonication treatment on supramolecular cellulose microfibril-based hydrogels induced by ionic interaction. *Journal of Industrial Engineering and Chemistry*, 29, 265–272.
- Masruchin, N., Park, B.-D., Causin, V., & Um, I. C. (2015). Characteristics of TEMPO-oxidized cellulose fibril-based hydrogels induced by cationic ions and their properties. *Cellulose*, 22(3), 1993–2010.
- Masruchin, N. & Subyakto. (2012). Investigation characteristics of pulp fibers as green potential polymer reinforcing agents. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 13(2), 9–96.
- Mathew, A. P., Oksman, K., Pierron, D., & Harmand, M.-F. (2012). Fibrous cellulose nanocomposite scaffolds prepared by partial dissolution for potential use as ligament or tendon substitutes. *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 2291–2298.
- Merserisasi. (2016). Dalam Badan Pengembangan dan Pembinaan Bahasa (Ed.), *Kamus Besar Bahasa Indonesia Dalam Jaringan*. Diakses pada 28 November 2018 dari <https://kbbi.kemdikbud.go.id/entri/merserisasi>
- Mihranyan, A. (2011). Cellulose from Cladophorales green algae: from environmental problem to high-tech composite materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4), 2449–2460.
- Mihranyan, A., Edsman, K., & Strømme, M. (2007). Rheological properties of cellulose hydrogels prepared from Cladophora cellulose powder. *Food Hydrocolloids*, 21(2), 267–272.

- Mihranyan, A., Nyholm, L., Bennet, A. E. G., & Strømme M. (2008). A novel high specific surface area conducting paper material composed of polypyrrole and Cladophora cellulose. *The Journal of Physical Chemistry B*, *112*(39), 12249–12255.
- Minor, J. L. (1994). Hornification: Its origin and meaning. *Progress in Paper Recycling*, *3*(2), 93–95.
- Mo, Z., Yang, B., & Zhang, H. (1994). The degree of crystallinity of multi component polymers by WAXD. *Chinese Journal Polymer Science*, *12*(4), 296–301.
- Mohamed, M. A., Motalib, M. A., Hir, Z. A. M., Zain, M. F. M., Mohamad, A. B., Minggu, L. J., Awang, N. A., & Salleh, M. N. W. (2017). An overview on cellulose-based material in tailoring bio-hybrid nanostructured photocatalysts for water treatment and renewable energy application. *International Journal of Biological Macromolecules*, *103*, 1232–1256.
- Moigne, N. L. (2008). *Swelling and dissolution mechanisms of cellulose fibres*. (Tesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Perancis).
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, *40*(7), 3941–3994.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elender, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M., & Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, *96*(6), 673–686.
- Nababan, Y. S. (2016). *Produksi bioetanol dari pulp soda kayu jabon (Anthocephalus cadamba miq.) melalui optimasi hidrolisis enzimatik dengan penambahan surfaktan Tween 80*. (Tesis, Sekolah Pascasarjana, Institut Pertanian Bogor).
- Nada, A. M. A., Kamel, S., & El-Sakhawy, M. (2000). Thermal behavior and infrared spectroscopy of cellulose carbamates. *Polymer Degradation and Stability*, *70*(3), 347–355.
- Nakagaito, A. N. & Yano, H. (2004). The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A*, *78*(4), 547–552.
- Nagalakshmaiah, M., El Kissi, N., Mortha, G., & Dufresne, A. (2016). Structural investigation of cellulose nanocrystals extracted from chili leftover and their reinforcement in cariflex-IR rubber latex. *Carbohydrate Polymers*, *136*, 945–954.

- Nazarpour, F., Abdullah, D. K., Abdullah, N., & Zamiri, R. (2013). Evaluation of biological pretreatment of rubberwood with white rot fungi for enzymatic hydrolysis. *Materials*, 6(5), 2059–2073.
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93, 2–25.
- Nechyporchuk, O., Pignon, F., & Belgacem, M. N. (2015). Morphological properties of nanofibrillated cellulose produced using wet grinding as an ultimate fibrillation process. *Journal of Materials Science*, 50(2), 531–541.
- Nelson, M.L. & O'Connor, T. (1964). Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type (part II): A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. *Journal of Applied Polymer Science*, 8(3), 1325-1341.
- Newman, R. H. (1999). Estimation of the lateral dimensions of cellulose crystallites using ^{13}C NMR signal strengths. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 15(1), 21–29.
- Newman, R.H. (2008). Simulation of X-ray diffractograms relevant to the purported polymorphs cellulose IV_I and IV_{II}. *Cellulose*, 15, 769–778.
- Nickerson, R. F. & Habrle, J. A. (1947). Cellulose intercrystalline structure: Study by hydrolytic methods. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 39(11), 1507–1512.
- Nishiyama, Y., Langan, P., & Chanzy, H. (2002). Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I _{β} from synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 124(31), 9074–9082.
- Nyholm, L., Nyström, G., Mihranyan, A., & Strømme, M. (2011). Toward flexible polymer and paper-based energy storage devices. *Advanced Materials*, 23(33), 3751–3769.
- Nyström, G., Razaq, A., Strømme, M., Nyholm, L., & Mihranyan, A. (2009). Ultrafast all-polymer paper based batteries. *Nano Letters*, 9(10), 3635–3639.
- O'Sullivan, A. C. (1997). Cellulose structure slowly unveils. *Cellulose*, 4(3), 173–207.
- Oh, S.Y., Yoo, D.I., Shin, Y., & Seo, G. (2005). FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydrate Research*, 340(3), 417–428.
- Oksman, K., Etang, J. A., Mathew, A. P., & Jonoobi M. (2010). Cellulose nanowhisker separated from a bio-residue from wood bioethanol production. *Biomass and Bioenergy*, 35(1), 146–152.

- Orelma, H., Filpponen, I., Johansson, L. S., Osterberg, M., Rojas, O. J., & Laine, J. (2012). Surface functionalized nanofibrillar cellulose (NFC) film as a platform for Immunoassays and diagnostics. *Biointerphases*, 7(1–4), 61.
- Osterberg, M. & Cranston, E. D. (2014). Special issue on nanocellulose: Editorial. *Nordic Pulp and Paper Research*, 29(1), 1–2.
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Oesterberg, M., Ruokolainen, J., (...), & Lindström, T. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8(6), 1934–1941.
- Park, S. (2006). *Drying Behavior of cellulose fibers characterized by thermal analysis*. (Disertasi, Wood and Paper Science, The Graduate Faculty of North Carolina State University, Raleigh, North Carolina).
- Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., & Johnson, D. K. (2010). Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels*, 3, 1–10.
- Park, S., Venditti, R. A., Jameel, H., & Pawlak, J. J. (2006a). Hard to remove water in cellulose fibers characterized by high resolution thermogravimetric analysis-methods development. *Cellulose*, 13(1), 23–30.
- Park, S., Venditti, R. A., Jameel, H., & Pawlak, J. J. (2006b). Changes in pore size distribution during the drying of cellulose fibers as measured by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, 66(1), 97–103.
- Plackett, D. V., Letchford, K., Jackson, J. K., & Burt, H. M. (2014). A review of nanocelluloses as a novel vehicle for drug delivery. *Nordic Pulp and Paper Research*, 29(1), 105–118.
- Plomion, C., Leprovost, G., & Stokes, A. (2001). Wood formation in trees. *Plant Physiology*, 127(4), 1513–1523.
- Poletto, M., Dettenborn, J., Pistor, V., Zeni, M., & Zattera, A. J. (2010). Materials produced from plant biomass (part I): Evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. *Materials Research*, 13(3), 375–379.
- Poletto, M., Ornaghi, H. L., & Zattera, A. J. (2014). Native cellulose, structure, characterization and thermal properties. *Materials*, 7(9), 6105–6119.
- Poletto, M., Pistor, V., & Zattera, A. J. (2013). Structural characteristics and thermal properties of native cellulose. Dalam T. van de Ven & L. Godbout (Ed.), *Cellulose: Fundamental aspects and current trends*, 45–68. DOI: 10.5772/50452. <https://www.intechopen.com/books/cellulose-fundamental-aspects/structural-characteristics-and-thermal-properties-of-native-cellulose>.

- Poletto, M., Pistor, V., Zeni, M., & Zattera, A. J. (2011). Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping process. *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 679–685.
- Poletto, M., Zattera, A. J., Forte, M. M. C., & Santana, R. M. C. (2012). Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite. *Bioresource Technology*, 109, 148–153.
- Ponni, R., Vuorinen, T., & Kontturi, E. (2012). Proposed nano-scale coalescence of cellulose in chemical pulp fibers during technical treatments. *BioResources*, 7(4), 6077–6108.
- Popescu. C.-M., Singurel, G., Popescu, M.-C., Vasile, C., Argyropoulos, D. S., & Willför, S. (2009). Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction methods to establish the differences between hardwood and softwood. *Carbohydrate Polymers*, 77(4), 851–857.
- Popescu, M.-C., Popescu, C.-M., Lisa, G., & Sakata, Y. (2011). Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. *Journal of Molecular Structure*, 988(1–3), 65–72.
- Porter, B. R. & Rollins, M. L. (1972). Changes in porosity of treated lint cotton fibers. I- Purification and swelling treatments. *Journal of Applied Polymer Science*, 16(1), 217–236.
- Pracella, M., Chionna, D., Anguillesi, I., Kulinski, Z., & Piorkowska E. (2006). Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with hemp fibres. *Composite Science and Technology*, 66(13), 2218–2230.
- Pramasari, D. A. (2017). *Optimasi praperlakuan alkali hidrotermal dan hidrogen peroksida pada hidrolisis enzimatis bagas sorgum manis (Sorghum bicolor L Moench)*. (Tesis, Sekolah Pascasarjana, Institut Pertanian Bogor, Bogor).
- Putro, J. N., Kurniawan, A., Ismadji, S., & Ju, Y.-H. (2017). Nanocellulose based biosorbents for wastewater treatment: Study of isotherm, kinetic, thermodynamic and reusability. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 8, 134–149.
- Qu, Z. & Wang, L. (2011). Prediction of the crystallinity of white pine using near infrared spectroscopy. *Advanced Materials Research*, 183–185, 1215–1218.
- Rambo, M. K. D., Schmidt, F. L., & Ferreira, M. M. C. (2015). Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. *Talanta*, 144, 696–703.

- Ramos, L. A., Assaf, J. M., El Seoud, O. A., & Frollini, E. (2005). Influence of the supramolecular structure and physicochemical properties of cellulose on its dissolution in a lithium chloride/N,N-dimethylacetamide solvent system. *Biomacromolecules*, 6(5), 2638–2647.
- Ranby, B. G. (1949). Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles. *Acta Chemica Scandinavica*, 3(5), 649–650.
- Ranby, B. G. (1952). The cellulose micelles. *Tappi Journal*, 35(2), 53–58.
- Rapier, R. (2016, 26 April). A cellulosic ethanol milestone. *Forbes*. Diakses pada 8 Mei 2018 dari <https://www.forbes.com/sites/rpapier/2016/04/26/a-cellulosic-ethanol-milestone/#52d6b9aa1072>
- Revol, J. F. (1982). On the cross-sectional shape of cellulose crystallites in *Valonia ventricosa*. *Carbohydrate Polymers*, 2(2), 123–134.
- Risanto, L., Anita, S. H., Hermiati, E., & Falah, F. (2011). Microwave irradiation and enzymatic hydrolysis of sengon (*Paraserianthes falcataria*). Dalam *Proceedings of the 3rd International Symposium of IWORS (Indonesia Wood Research Society)*, 355–361.
- Risanto, L., Anita, S. H., Fatriasari, W., & Prasetyo, K. W. (2012). Biological pretreatment of oil palm empty fruit bunch fiber by mixed culture of two white rot fungi. Dalam S. Setyahadi (Ed.), *Proceedings of the 5th Indonesian biotechnology conference an international forum*, 550–558. Mataram: Indonesian Biotechnology Consortium
- Risnasari, I. (2015). *Nanokristalin selulosa dari sludge primer untuk penguat dan pengisi komposit plastik*. (Disertasi, Sekolah PascaSarjana, Institut Pertanian Bogor).
- Rojas, J., Bedoya, M., & Ciro, Y. (2015). Current trends in the production of cellulose nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications. Dalam M. Poletto (Ed.), *Cellulose-Fundamental Aspects and Current Trends*, 193–228. DOI:10.5772/61334. <https://www.intechopen.com/books/cellulose-fundamental-aspects-and-current-trends/current-trends-in-the-production-of-cellulose-nanoparticles-and-nanocomposites-for-biomedical-applic>
- Roliadi, H., & Fatriasari, W. (2002). Kemungkinan pemanfaatan tandan kosong kelapa sawit sebagai bahan baku pembuatan papan serat berkerapatan sedang (MDF). *Jurnal Penelitian Hasil Hutan*, 25(2), 101–109.
- Rosa, M. F., Chiou, B.-S., Madeiros, E. S., Wood, D. F., Mattoso, L. H., Orts, W. J., & Imam, S. H. (2009). Biodegradable composites based on starch/EVOH/Glycerol blends and coconut fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(2), 612–618.

- Rowell, R. M. (Ed.). (2005). *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Boca Raton: CRC Press.
- Rozmarin, G. H., Ungureanu, V., & Stoleru, A. (1977). Study of the supramolecular structure of cellulose carried out by means of acid hydrolysis. *Cellulose Chemistry and Technology*, 11, 52–530.
- Rusli, R. & Eichhorn, S. J. (2008). Determination of the stiffness of cellulose nanowhiskers and the fiber-matrix interface in a nanocomposite using Raman spectroscopy. *Applied Physics Letter*, 93(3), 033111–033111-3.
- Saelee, K., Yingkamhaeng, N., Nimchua, T., & Sukyai, P. (2014). Extraction and characterization of cellulose from sugarcane bagasse by using environmental friendly method. Dalam Mae Fah Luang University, *Proceeding of the 26th annual meeting of the thai society for biotechnology and international conference*, 162–168. Chiang Rai: Mae Fah Luang University
- Saito, T., Kuramae, R., Wohler, J., Berglund, L. A., & Isogai, A. (2013). An ultrastrong nanofibrillar biomaterial: The strength of single cellulose nanofibrils revealed via sonication-induced fragmentation. *Biomacromolecules*, 14(1), 248–253.
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Vignon, M., & Isogai, A. (2006) Homogenous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 7(6), 1687–1691.
- Sakurada, I., Nukushina, Y., & Ito, T. (1962). Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. *Journal of Polymer Science*, 57(165), 651–660.
- Salvador, G. P., Pugliese, D., Bella, F., Chiappone, A., Sacco, A., Bianco, A., & Quaglio, M. (2014). New insights in long-term photovoltaic performance characterization of cellulose-based gel electrolytes for stable dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 146, 44–51.
- Sari, F. P., Ghozali, M., Damayanti, R., & Fatriasari, W. (2018). Potensi serat alang-alang (*Imperata cylindrica*) sebagai penguat kertas daur ulang. *Majalah Polimer Indonesia*, 21(1), 1–19
- Sari, F. P., Solihat, N. N., Anita, S. H., Fitria, & Hermiati, E. (2016). Peningkatan produksi gula pereduksi dari tandan kosong kelapa sawit dengan praperlakuan asam organik pada reaktor bertekanan. *Reaktor*, 16(4), 199–206.
- Sassi, J.-F, Tekely, P., & Chanzy, H. (2000). Relative susceptibility of the I α and I β phases of cellulose towards acetylation. *Cellulose*, 7(2), 119–132.

- Schenzel, K., Fischer, S., & Brendler, E. (2005). New method for determining the degree of cellulose I crystallinity by means of FT Raman spectroscopy. *Cellulose*, 12(3), 223–231.
- Schill, S. R. (2014, 17 Desember). Iogen announces startup of Brazilian cellulosic ethanol plant. *Biomass Magazine*. Diakses pada 29 Mei 2018 dari <http://biomassmagazine.com/articles/11347/igen-announces-startup-of-brazilian-cellulosic-ethanol-plant>.
- Schill, S. R. & Bailey, A. (2017, 26 Juli). Inside the cellulosic industry. *Ethanol Producer Magazine*. Diakses pada 29 Mei 2018 dari <http://ethanolproducer.com/articles/14479/inside-the-cellulosic-industry>.
- Segal, L. C., Creely, J. J., Martin, A. E. J., & Conrad, C. M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10), 786–794.
- Sehaqui, H., Zhou, Q., & Berglund, L. A. (2011). High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). *Composite Science and Technology*, 71(13), 1593–1599.
- Shatkin, J. A., Wegner, T. H., Bilek, E. M., & Cowie, J. (2014). Market projections of cellulose nanomaterial-enabled products- Part 1: Applications. *TAPPI Journal*, 13(5), 9–16.
- Sheikhi, P., Asadpour, G., Zabihzadeh, S. M., & Amoei, N. (2018). An optimum mixture of virgin bagasse pulp and recycled pulp (OCC) for manufacturing fluting paper. *BioResources*, 8(4), 5871–5883.
- Shimizu, M., Saito, T., & Isogai, A. (2016). Water-resistant and high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions. *Journal of Membrane Science*, 500, 1–7.
- Shimotoyodome, A., Suzuki, J., Kumamoto, Y., Hase, T., & Isogai, A. (2011). Regulation of postprandial blood metabolic variables by TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Biomacromolecules*, 12(10), 3812–3818.
- Shukla, S. R. & Pai, R. S. (2005). Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) on modified jute fibers. *Bioresourc Technology*, 96(13), 1430–1438.
- Siagian, R. M., Darmawan, S., & Saepuloh. (1999). Komposisi kimia kayu *Acacia mangium* dari beberapa tingkat umur hasil tanam rotasi pertama. *Buletin Penelitian Hasil Hutan*, 17(1), 57–66.
- Solihat, N. N., Fajriutami, T., Adi, D. T. N., Fatriasari, W., & Hermiati, E. (2017). Reducing sugar production of sweet sorghum bagasse kraft pulp. Dalam *International Symposium on Applied Chemistry (ISAC) 2016 AIP Conference Proceeding*, 1803, 020012-1–020012-8.

- Solihat, N. N., Sari, F. P., Risanto, L., Anita, S. H., Fitria, Fatriasari, W., & Hermiati, E. (2017). Disruption of oil palm empty fruit bunches by microwave-assisted oxalic acid pretreatment methods. *Journal of Mathematical and Fundamental Sciences*, 49(3), 1–14.
- Stamm, A. J. (1964). *Wood and cellulose science*. New York: The Ronald Press Company.
- Štefelova, J., Slovák, V., Siqueira, G., Olsson, R. T., Tingaut, P., Zimmermann, T., & Sehaqui, H. (2017). Drying and pyrolysis of cellulose nanofibers from wood, bacteria and algae for char application in oil absorption and dye adsorption. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(3), 2679–2692.
- Stone, J. F., & Scallan, A. M. (1986). A structural model for the cell wall of water-swollen wood pulp fiber based on their accessibility to macromolecules. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2, 343–358.
- Strømme, M., Mhramyan, A., & Ek, R. (2002). What to do with all these algae? *Materials Letter*, 57(3), 569–572.
- Sturcová, A., Davies, G. R., & Eichhorn, S. J. (2005). Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules*, 6(2), 1055–1061.
- Sun, Y. & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83(1), 1–11.
- Sun, Y., Lin, L., Deng, H., Li, J., He, B., Sun, R., & Ouyang, P. (2008). Structural changes of bamboo cellulose in formic acid. *BioResources*, 3(2), 297–315.
- Sutiya, B., Istikowati, W. T., & Rahmadi, A. (2012). Kandungan kimia dan sifat serat alang-alang (*Imperata cylindrica*) sebagai gambaran bahan baku pulp dan kertas. *Bioscientiae*, 9(1), 8–19.
- Syafwina, Honda, Y., Watanabe, T., & Kuwahara, M. (2002). Pretreatment of oil palm empty fruit bunch by white-rot fungi for enzymatic saccharification. *Wood Research*, 89, 19–20.
- Syamani, F. A. (2015). *Rekayasa proses fibrilasi selulosa untuk penguat dan pengisi komposit polimer*. (Disertasi, Sekolah Pascasarjana, Institut Pertanian Bogor).
- Szcześniak, L., Rachocki, A., & Tritt-Goc, J. (2008). Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. *Cellulose*, 15(3), 445–451.
- Tan, H. T., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2011). Pretreatment of lignocellulosic palm biomass using a solvent-ionic liquid [BMIM]Cl for glucose recovery: An optimisation study using response surface methodology. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1862–1868.

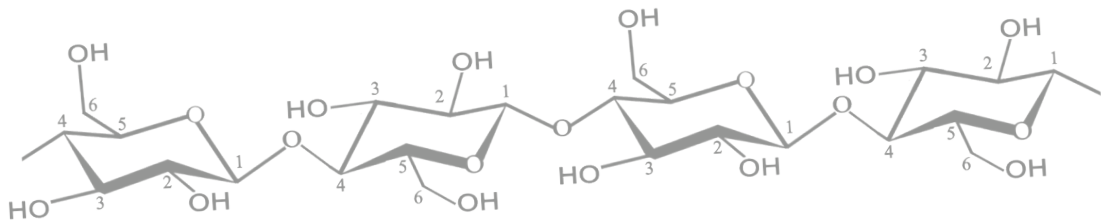
- Tashiro, K., & Kobayashi, M. (1990). Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: Role of hydrogen bonds. *Polymer*, 32(8), 1516–1526.
- Tejado, A., Alam, Md. N., Antal, M., Yang, H., & van de Ven, T. G. M. (2012). Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers. *Cellulose*, 19(3), 831–842.
- Terashima, N., Kitano, K., Kojima, M., Yoshida, M., Yamamoto, H., & Wetsmark, U. (2009). Nanostructural assembly of cellulose, hemicellulose, and lignin in the middle layer of secondary wall of ginkgo tracheid. *Journal of Wood Science*, 55(6), 409–416.
- Terinte, N., Ibbett, R., & Schuster, K. C. (2011). Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-Ray Diffraction (WAXD): Comparison between measurement techniques. *Lenzinger Berichte*, 89, 118–131.
- Thomas, L. H., Forsyth, V. T., Sturcová, A., Kennedy, C. J., May, R. P., Altaner, C. M., Apperley, D. C., ..., & Jarvis, M. C. (2013). Structure of cellulose microfibrils in primary cell walls from collenchyma. *Plant Physiology*, 161(1), 465–476.
- Thoorens, G., Krier, F., Leclercq, B., Carlin, B., & Evrard, B. (2014). Microcrystalline cellulose, a direct compression binder in a quality by design environment: A review. *International Journal of Pharmacy*, 473(1–2), 64–72.
- Tiptipakorn, S., Damrongsakkul, S., Ando, S., Hemvichian, K., & Rimdusit, S. (2007). Thermal degradation behaviors of polybenzoxazine and silicon-containing polyimide blends. *Polymer Degradation and Stability*, 92(7), 1265–1278.
- Trache, D., Donnot, A., Khimeche, K., Benelmir, R., & Brosse, N. (2014). Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from *Alfa fibres*. *Carbohydrate Polymers*, 104, 223–230.
- Trache, D., Hussin, M. H., Chuin, C. T. H., Sabar, S., Fazita, M. R. N., Taiwo, O. F., Hassan, T. M., & Haafiz, M. K. (2016). Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application-A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93(Pt A), 789–804.
- Trache, D., Khimeche, K., Donnot, A., & Benelmir, R. (2013). Thermal analysis of microcrystalline cellulose prepared from esparto grass. *MATEC Web of Conferences*, 3, 01067.

- Trache, D. A. Donnot, K. Khimeche, R. Benelmir, N. Brosse. (2014). Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres. *Carbohydrate Polymers*, 104: 223–230.
- Treloar, L. R. G. (1960). Calculations of elastic moduli of polymer crystals: III. cellulose. *Polymer*, 1, 290–303.
- Tucker, N. & Lindsey, K. (2002). *An introduction to automotive composites*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, Britania Raya: Rapra Technology Limited.
- Tuhin, Md. S. H. (2014). *Cellulose and its properties*. Diakses pada 2 Februari 2014 dari <https://www.slideshare.net/SajjadHossain11/cellulose-and-its-properties>.
- Turbak, A. F., Snyder, F. W., & Sandberg, K. R. (1983). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses and commercial potential. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 37, 815–827.
- Upton, L. (2017, 18 September). Clariant and Enviral ally to build a new full scale commercial cellulosic ethanol plant. *BioBased World News*. Diakses pada 8 Mei 2018 dari <https://www.biobasedworldnews.com/clariant-and-enviral-ally-to-build-a-new-full-scale-commercial-cellulosic-ethanol-plant>.
- U. S. Department of Agriculture. (1975). *Dielectric properties of wood and hardboard: Variation with temperature, frequency, moisture content, and grain orientation*. (Service Research Paper FPL 245, U. S. Department of Agriculture Forest Service, Forest Products Laboratory Madison, Wisconsin).
- Vincent, J. F. V. (1999). From cellulose to cell. *The Journal of Experimental Biology*, 202(Pt 23), 3263–3268.
- Wada, M. (2001). In situ observation of the crystalline transformation from cellulose. *Macromolecules*, 34(10), 3271–3275.
- Wada, M., Chanzy, H., Nishiyama, Y., & Langan, P. (2004). Cellulose III crystal structure and hydrogen bonding by synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Macromolecules*, 37(23), 8548–8555.
- Wada, M., Ike, M., & Tokuyasu, K. (2010). Enzymatic hydrolysis of cellulose I is greatly accelerated via its conversion to the cellulose II hydrate form. *Polymer Degradation and Stability*, 95(4), 543–548.
- Wada, M., Kondo, T., & Okano, T. (2003). Thermally induced crystal transformation from cellulose I α to I β . *Polymer Journal*, 35(2), 155–159.

- Wada, M., Nishiyama, Y., & Langan, P. (2006). X-ray structure of ammonia-cellulose I: New insights into the conversion of cellulose I to cellulose III. *Macromolecules*, 39(8), 2947–2952.
- Wada, M. & Okano, T. (2001). Localization of I α and I β phases in algal cellulose revealed by acid treatments. *Cellulose*, 8(3), 183–188.
- Wada, M., Okano, T., & Sugiyama, J. (2001). Allomorphs of native crystalline cellulose I evaluated by two equatorial d-spacings. *Journal of Wood Science*, 47(2), 124–128.
- Wada, M., Sugiyama, J., & Okano, T. (1993). Native celluloses on the basis of two crystalline phase (I α /I β) system. *Journal of Applied Polymer Science*, 49(8), 1491–1496.
- Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindstrom, T., Ankerfors, M., & Axnas, K. (2008). The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir*, 24(3), 784–795.
- Wang, B. & Sain, M. (2007). Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composite Science and Technology*, 67(11–12), 2521–2527.
- Wang, L., Zhang, Y., Gao, P., Shi, D., Liu, H., & Gao, H. (2006). Changes in the structural properties and rate of hydrolysis of cotton fibers during extended enzymatic hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*, 93(3), 443–456.
- Wanrosli, W. D., Zainuddin, Z., Law, K. N., & Asro R. (2007). Pulp from oil palm fronds by chemical processes. *Industrial Crops and Products*, 25(1), 89–94.
- Wardani, T. P. K. (2016). *Produksi bioetanol dari batang kecombrang melalui proses sakarifikasi dan fermentasi bertahap (SHF)*. (Skripsi, Departemen Hasil Hutan, Fakultas Kehutanan, Institut Pertanian Bogor).
- Weimer, P., French, A. D., & Calamari, T. A. (1991). Differential fermentation of cellulose allomorphs by ruminal cellulolytic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 57(11), 3101–3106.
- Weimer, P. J., Hackney, J. M., & French, A. D. (1995). Effects of chemical treatments and heating on the crystallinity of celluloses and their implications for evaluating the effect of crystallinity on cellulose biodegradation. *Biotechnology and Bioengineering*, 48(2), 169–178.
- Weise, U. (1998). Hornification: Mechanisms and terminology. *Paperi Ja Puu*, 90(2), 110.
- Welf, E. S., Venditti, R. A., Hubbe, M. A., & Pawlak, J. J. (2005). The effect of heating without water removal and drying on the swelling as measured by

- water retention value and degradation as measured by intrinsic viscosity of cellulose papermaking fibers. *Progress in Paper Recycling*, 14(3), 5.
- Wistara, N. (2000). Sifat penyerapan air oleh pulp akibat perbedaan konsistensi penggilingan dan pendaauran. *Jurnal Teknologi Hasil Hutan*, 12(1), 36–43.
- Wistara, N. J., Palawi, R., & Fatriasari, W. (2016). The effect of lignin content and freeness of pulp on bioethanol productivity of jabon wood. *Waste and Biomass Valorization*, 7(5), 1141–1146.
- Yachi, T., Hayashi, J., Takai, M., & Shimizu, Y. J. (1983). Supermolecular structure of cellulose: Stepwise decrease in LODP and particle size of cellulose hydrolyzed after chemical treatment. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 37, 325–343.
- Yan, H., Chen, X., Song, H., Li, J., Feng, Y., Shi, Z., Wang, X., & Lin Q. (2017). Synthesis of bacterial cellulose and bacterial cellulose nanocrystals for their applications in the stabilization of olive oil pickering emulsion. *Food Hydrocolloids*, 72, 127–135.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D. H., & Liang, D. T. (2006). In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy Fuels*, 20(1), 388–393.
- Yildiz, S. & Gümüşkaya, E. (2007). The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. *Building and Environment*, 42(1), 62–67.
- Yu, Y., Lou, X., & Wu, H. (2008). Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods. *Energy Fuels*, 22(1), 46–60.
- Yue, Y. (2011). *A comparative study of cellulose I and II fibers and nanocrystals*. (Tesis, Louisiana State University, Louisiana, Amerika Serikat).
- Yachi, T, Hayashi J, Takai, M., & Shimizu, Y. (1983). Supermolecular structure of cellulose: stepwise decrease in LODP and particle size of cellulose hydrolyzed after chemical treatment. *J Appl Polym Sci Appl Polym Symp* 37, 325–343
- Zhan, H. Y. (2005). *Fiber chemistry and physics*. Beijing: Science Press.
- Zhang, S., Wang, W.-C., Li, F.-X., & Yu, J.-Y. (2013). Swelling and dissolution of cellulose in NaOH aqueous solvent systems. *Cellulose Chemistry and Technology*, 47(9–10), 671–679.
- Zhang, T., Mahgoudy-Louyeh, S., Tittmann, B., & Cosgrove, D. J. (2013). Visualization of the nanoscale pattern of recently-deposited cellulose microfibrils and matrix materials in never-dried primary walls of the onion epidermis. *Cellulose*, 21(2), 853–862.

- Zhang, Y.-H. P. & Lynd, L. R. (2005). Determination of the number-average degree of polymerization of cellodextrins and cellulose with application to enzymatic hydrolysis. *Biomacromolecules*, 6(2), 1510–1515.
- Zhao, H., Kwak, J. H., Wang, Y., Franz, J. A., White, J. M., & Holladay, J. E. (2006). Effects of crystallinity on dilute acid hydrolysis of cellulose by cellulose ball-milling study. *Energy Fuels*, 20(2), 807–811.
- Zhao, H. K., Zhang, J. H., Zhang, Z. C., Brown, H. M., Arey, B. W., & Holladay, J. E. (2007). Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, 68(2), 235–241.
- Zhao, Y. & Li, J. (2014). Excellent chemical and material cellulose from tunicates: Diversity in cellulose production yield and chemical and morphological structures from different tunicate species. *Cellulose*, 21(5), 3427–3441.
- Zheng, L., Zhu, C., Dang, Z., Zhang, H., Yi, X., & Liu, C. (2012). Preparation of cellulose derived from corn stalk and its application for cadmium ion adsorption from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 1008–1015.
- Zhou, S., & Ingram, L. O. (2000). Synergistic hydrolysis of carboxymethyl cellulose and acid-swollen cellulose by two endoglucanases (CelZ and CelY) from *Erwinia chrysanthemi*. *Journal of Bacteriology*, 182(20), 5676–5682.
- Zickler, G. A., Wagermaier, W., Funari, S. S., Burghammer, M., & Paris, O. (2007). In situ x-ray diffraction investigation of thermal decomposition of wood cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(1), 134–140.
- Zimmermann, T., Pöhler, E., & Geiger, T. (2004). Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Advanced Engineering Material*, 6(9), 754–761.
- Zu, G., Shen, J., Zou, L., Wang, F., Wang, X., Zhang, Y., & Yao, X. (2016). Nanocellulose-derived highly porous carbon aerogels for supercapacitors. *Carbon*, 99, 203–211.
- Zugenmaier, P. (2001). Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. *Prog. Polym. Sci.*, 26 (9), 1341–1417.
- Zugenmaier, P. (2008). *Crystalline cellulose and cellulose derivatives: Characterization and structures*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Zuluaga, R., Putaux, J. L., Cruz, J., Vélez, J., Mondragon, I., & Gañán P. (2009). Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, 76(1), 51–59.



DAFTAR SINGKATAN DAN SIMBOL

Singkatan

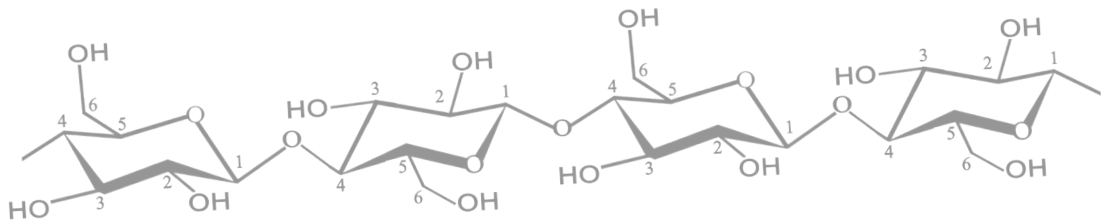
AFM	<i>Atomic force microscopy</i>
AGU	<i>Anhydroglucosea unit</i>
A-LD	<i>Amphipilic Lignin Derivatives</i>
BG2	Bioetanol generasi kedua
BSA	<i>Bovine serum albumin</i>
CEG	Bleached cellulose of <i>Eucalyptus grandis</i> (Selulosa kraft terputihkan <i>Eucalyptus grandis</i>)
CNC	<i>Cellulose nanocrystal</i>
CNT	<i>Carbon nanotubes</i>
CNF	<i>Cellulose nanofibrils</i>
CPT	Bleached cellulose of <i>Pinus taeda</i> (Selulosa sulfit terputihkan <i>Pinus taeda</i>)
DIP	<i>Diptery odorata</i>
DMA	<i>Dimethylacetamide</i>
DMF	N,N-dimethylformamide
DMSO	Dimethylsulfoxide
DOX	Doxorubicin hydrochloride
DP	Degree of polymerization (Derajat polimerisasi)
DSC	Differential scanning calorimetry
DSSC	Dye sensitised solar cells

DTG	Derivative thermal analysis gravimetry
EDC	1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride
E_H	Energy of the hydrogen bond
FTIR	Fourier transformation infra red
FWHM	Full width half maximum
FPU	Filter paper unit
GPC	Gel permeation chromatography
H_2O_2	Hidrogen peroksida
HBI	Hydrogen bond intensity
HMF	Hydroxyl methyl furfural
HMPA	Hexamethyl-phospharamide
HPH	High pressure homogenizer
IgG	Polyclonal antihuman
ITA	<i>Mezilaurus itauba</i>
LCA	Life cycle assesement
LDPE	Low density polyethylene
LHW	Liquid hot water
LiB	Lithium battery
LOI	Lateral order index
MCC	Mikrokristalin selulosa
MFA	Microfibril angle
MFC	Microfibrillated cellulose
NaOH	Natrium hidrokksida
NHS	N-hydroxysuccimide
NMP	N-methyl-2-Pyrrolidone
NMR	Nuclear magnetic resonance
NVP	N-vinyl-2-phrrolidone
OPF	Oil palm fiber frond (Pelepah kelapa sawit)
PEC	Polyelectrolyte capillary
PEG	Poli etilen glikol
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cell
Ppy	Polypyrrole
RGP	Rendemen gula pereduksi
RH	Relative humidity (Kelembapan relatif)
RMP	Refiner mechanical pulping
SEM	Scanning electron microscopy

SGW	Stone groundwood
TCI	Total crystallinity index (Indeks kristalinitas total)
TEM	Transmission electron microscopy
TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical
TGA	Thermogravimetry analysis
TJS	Titik jenuh serat
THF	Tetrahydrofuran
TJS	Titik jenuh serat
TKKS	Tandan kosong kelapa sawit
TRL	Technology readiness level
WPC	Wood plastic composites
WRV	Water retention value
XRD	X-ray diffraction

Simbol

I_{α}	Triklinik
I_{β}	Monoklinik
Θ	Theta
H	Hardness
Σ	Kuat Tarik
λ	Panjang gelombang
D	d-spacing
Z	Z-discriminant
d_1	d-spacing dari puncak I_{β} (110)
d_2	d-spacing dari puncak I_{β} (1 $\bar{1}$ 0)
$\beta_{(hkl)}$	FWHM
K	Konstanta Scherrer
L	Ukuran kristalin rata-rata
V_s	Volume molar pelarut
$\delta_{\text{hildebrand}}$	Parameter kelarutan Hildebrand
π_s	dipolaritas/polarisitas



INDEKS

- Acacia mangium, 8
- alang-alang, 11, 104
- alkali, 35, 103, 109, 110
- alkohol, 21, 92
- amorf, 3, 25, 36
- anorganik, 80

- bakteri, 5, 33, 87
- bidang kisi, 40, 78
- biokompatibel, 4
- biologis, 27, 28, 33, 56, 101, 111
- biomassa, 5, 6, 27, 36, 109, 110, 164
- biopolimer, 161
- bobot molekul, 22
- deformasi, 71

- delignifikasi, 103
- densitas, 86
- derajat kristalinitas, 25, 26, 36, 61
- derajat polimerisasi, 5, 61
- difraksi, 29, 78
- dimensi serat, 70
- dinding sel, 70
- drug delivery, 140

- elementary fibril, 61
- endoglukanase, 60
- energi, 56, 57, 59, 60, 61, 140, 163, 164
- enzim, 37, 60, 106, 109, 110
- esterifikasi, 92
- eterifikasi, 92

- fibrilasi, 57–61
- FTIR, viii, 26, 127, 128
- fuel cell, ix, 116

- gelombang mikro, 108-111
- glikosida, 5, 106
- glukopiranos, 5
- glukosa, 25, 60, 91, 106, 110
- glukosidase, 60
- grinder, 59, 60
- gugus anionik, 61
- gugus fungsi, 59, 61
- gula, ix, 108, 111

- hardness, 84
- Hardness, x
- hemiasetal, 21
- hemiselulosa, 81, 104
- hidrofobik, 51
- hidrogen, 5, 25, 27, 35, 57, 60, 110

hidroksil, 21, 56, 59, 92
hidrolisis, 15, 22, 36, 56, 61, 106,
109, 110, 111
Hidrolisis, 110, 111
hidrotermal, 35, 110
high pressure homogenizer, 57
homopolimer, 5
Hornifikasi, 52

isolasi, 22, 59, 60, 61, 110

jamur pelapuk putih, 9

karboksil, 59
karboksimetil selulosa, 92
karbonat, 94
kationik, 61
kayu cepat tumbuh, 128
kayu daun jarum, 6
kayu daun lebar, 6
kertas, 48, 103, 104
Kevlar, 3, 87
kimia, 19, 23, 32, 36, 48, 56, 59, 60,
61, 164
komersialisasi, 60
konformasi, 42
konversi, 46, 108, 164
kraft, vii, 10, 27, 33, 77, 101, 102,
103, 104, 109, 110, 111, 130
kristal, 3, 40, 60, 106
kristalin, x, 106
kristalinitas, ix, 25, 27, 32, 37, 51, 61

lignin, 103, 104, 106, 110, 152, 163
lignoselulosa, 3, 8
London dispersion force, 20
lumen, 71

material maju, 83, 163

mekanis, 57
merserasi, 45
modifikasi, 28, 61
modulus, 137, 149
monomer, 92, 106

nanoselulosa, 58, 60, 61, 163
non kayu, 5
nucleus pulposus, 126

oksidasi, 60, 92

pemutihan, 60, 103
pereduksi, ix, 108
peroksida, viii, 35, 110
polimorfi, 46
pra perlakuan, 9, 34, 35, 58, 60, 101,
102, 106, 109, 111
praperlakuan, 9, 25, 27, 28, 31, 33,
34, 35, 38, 39, 41, 43, 44, 59,
60, 65, 66, 100–102, 106–111,
122
pulp, 7, 33, 48, 57, 59, 60, 101, 102,
103, 104, 109, 130, 150, 151
pulping, ix, 101, 104

refiner, 58
rendemen, 101, 102, 103, 108

selulase, 60
selulosa, viii, 3, 5, 6, 7, 22, 23, 25, 26,
27, 32, 33, 39, 41, 50, 56, 58,
59, 60, 61, 77, 101, 104, 106,
108
selulosa asetat, 92
silikon karbida, 59
soda, 9, 32, 37, 101, 102, 104, 109
stabilitas, 106
sulfat, 23, 32, 108, 110, 111

sulfit, vii, 23, 27, 32, 33, 77

swelling, 91, 93, 129

TEMPO, ix, 56, 60

terbaharukan, 163

tissue engineering, 129

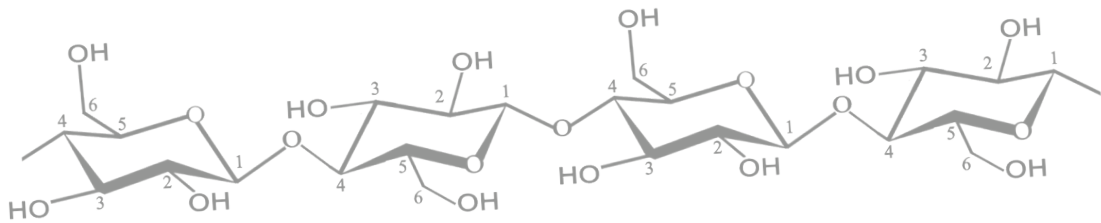
tunicin, 86

ultrasound, 59

Valley beater, 58

viskositas, 58

X-ray diffraction, ix, 127, 147



BIOGRAFI PENULIS



WIDYA FATRIASARI, lahir di Trenggalek, 8 Desember 1977. Menyelesaikan pendidikan dasar, pertama dan menengah di Trenggalek, Jawa Timur. Pendidikan sarjana ditempuh pada jurusan Teknologi Hasil Hutan, Fakultas Kehutanan IPB, lulus pada tahun 2001. Pada tahun 2002 penulis melanjutkan studi program S2 Magister Manajemen Agribisnis (MMA)

IPB, lulus pada tahun 2004. Gelar doktor ditempuh pada program studi Teknologi Serat dan Komposit Sekolah Pascasarjana IPB diselesaikan pada tahun 2014.

Memulai karier sebagai asisten peneliti di Puslit Biomaterial LIPI, Cibinong Bogor pada bulan April tahun 2004, hingga saat ini merupakan peneliti madya IV/a dalam kelompok penelitian Teknologi Proses Biomassa dan Bioremediasi (TPBB) dengan bidang minat terkait dengan bioenergi dan biopolimer. Terbagung

sebagai anggota masyarakat peneliti sawit Indonesia (MAKSI), masyarakat peneliti kayu Indonesia (MAPEKI), dan Himpenindo, serta menjadi salah satu editor *Journal of Lignocellulose Technology* dan mitra bestari prosiding serta jurnal nasional dan internasional.

Hasil penelitian telah dipublikasikan dalam bentuk prosiding nasional dan internasional, jurnal nasional (23 buah), jurnal internasional (19 buah), dan buku (2 buah). Juga telah menghasilkan 1 buah modul pelatihan teknologi kertas daur ulang dan empat buah paten yang telah didaftarkan di Dirjen Kemenhunkam RI. Informasi lebih lanjut: Pusat Penelitian Biomaterial LIPI, Jln. Raya Bogor, KM 46, Cibinong Bogor 1691, Telp. (0121) 87914511; Rumah: Perum Visar I Blok VA 05 No. 6 Cibinong Bogor 16911. HP. 082260508501. *e-mail*: widya.fatriasari@biomaterial.lipi.go.id.



NANANG MASRUCHIN, lahir di Madiun, 02 Juli 1981, menamatkan pendidikan S1 di jurusan Teknik Kimia, Universitas Diponegoro, Semarang dan mengenal dunia riset untuk pertama kalinya sejak bergabung dengan grup riset bernama CeSTR (Chemical Engineering Science and Technology Research) di bawah Himpunan Mahasiswa Teknik Kimia UNDIP. Tahun 2012, gelar Magister Teknik diraih penulis dari Teknik Metalurgi dan Material,

Universitas Indonesia, Depok. Tahun 2017 meraih gelar Ph.D. dalam bidang ilmu dan teknologi kayu dari Kyungpook National University, Daegu, Korea Selatan.

Saat ini menjadi peneliti di Pusat Penelitian Biomaterial, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) sejak 1 Januari 2008. Fokus riset yang diminati penulis adalah pengembangan ilmu

material, dengan kepakaran nanoselulosa untuk aplikasi material maju dan cerdas dalam bidang nanokomposit, biomedis dan energi terbarukan. Menjadi anggota dewan editor dan mitra bestari pada beberapa jurnal nasional serta tergabung dalam asosiasi profesi nasional dan internasional serta memiliki hobi koleksi jurnal internasional.

Bersama rekan-rekan LIPI, tiga buah paten sudah terdaftar di Dirjen Kemenkumham RI satu di antaranya sudah disahkan dan akan di alih-teknologikan. Informasi lebih lanjut: Pusat penelitian Biomaterial, LIPI, Jln. Raya Bogor KM 46, Cibinong 16911, Telepon di 021-87914511 atau dapat ditelusur *online* lewat beberapa jejaring sosial media, google scholar, SCOPUS atau melalui kontak *e-mail* di masruchin@biomaterial.lipi.go.id.



EUIS HERMIATI, lahir di Jakarta, 23 September 1960. Menyelesaikan S1 pada Agustus 1983 jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian IPB. Pendidikan S2 ditempuh di Rutgers University, New Brunswick, New Jersey, Amerika Serikat tahun 1986–1988, bidang studi Food Science. Pendidikan S3 ditempuh tahun 2008–2012 pada program

studi Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB.

Saat ini menjabat sebagai Peneliti Utama IV/e dengan bidang kepakaran Teknologi Bioproses-Teknologi Konversi Biomassa pada Pusat Penelitian (P2) Biomaterial LIPI. Fokus penelitiannya saat ini adalah pengembangan perekat kayu dari sumber daya hayati, khususnya lateks karet alam dan lignin, serta pengembangan

teknologi konversi biomassa menjadi energi, khususnya bioetanol, dan bahan kimia. Hingga sekarang aktif menjadi mitra bestari pada beberapa jurnal ilmiah nasional dan menjadi anggota organisasi profesi Masyarakat Peneliti Kayu Indonesia (1998–sekarang), Perhimpunan Polimer Indonesia (2011–sekarang), dan Himpunan Peneliti Indonesia/Himpenindo (2015–sekarang).

Selain menulis untuk publikasi pada jurnal ilmiah dan prosiding, juga beberapa kali menulis untuk surat kabar, majalah semi populer dan majalah populer. Bersama kolega di P2 Biomaterial-LIPI telah mendapatkan satu sertifikat paten dan mendaftarkan dua paten ke Kementerian Hukum dan HAM. Kontak lebih lanjut dapat menghubungi Pusat Penelitian Biomaterial LIPI, Jl. Raya Bogor Km 46, Cibinong, Bogor 16911. Telepon 021-87914511, *e-mail*: euis.hermiati@lipi.go.id.

SELULOSA

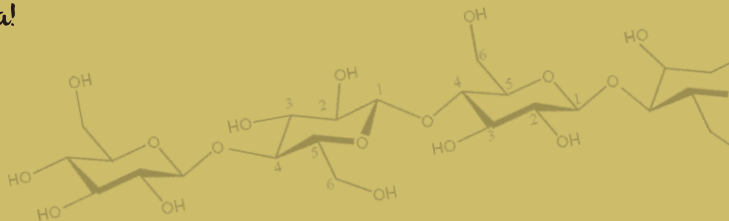
Karakteristik dan Pemanfaatannya

Selulosa merupakan salah satu bahan alam yang jumlahnya melimpah di muka bumi. Selulosa memiliki potensi pemanfaatan yang dapat memenuhi hampir seluruh aspek kebutuhan manusia, seperti industri kayu dan kertas, sumber penyedia energi, komposit, aplikasi biomedis, hingga penghantar obat.

Buku ini akan mengupas tuntas selulosa dari segi karakteristik dan pemanfaatannya, mulai dari sudut keberadaan, sumber perolehan, struktur, metode isolasi, sifat fisik, kimia, termal, dielektrik, dan juga karakteristik morfologinya. Selain itu, metode konversi lignoselulosa menjadi selulosa ukuran nano juga menjadi pokok perhatian pembahasan buku ini. Hal ini mengingat nanoselulosa memiliki prospek yang sangat menjanjikan untuk meningkatkan kualitas hidup manusia.

Melalui buku ini diharapkan dapat terwujud penelitian lebih lanjut terkait selulosa guna memperluas kemungkinan aplikasi selulosa di berbagai bidang.

Selamat membaca!



Diterbitkan oleh:

LIPI Press, anggota Ikapi
Jln. R.P. Soeroso No. 39, Menteng, Jakarta 10350
Telp. (021) 314 0228, 314 6942. Faks.: (021) 314 4591
E-mail: press@mail.lipi.go.id
Website: lipipress.lipi.go.id

ISBN 978-602-496-046-9



9 786024 960469