

Analisis Struktur Selulosa Kulit Rotan Sebagai Filler Bionanokomposit dengan Difraksi Sinar-X (Siti Nikmatin)

Akreditasi LIPI Nomor : 452/D/2010

Tanggal 6 Mei 2010

ANALISIS STRUKTUR SELULOSA KULIT ROTAN SEBAGAI *FILLER* BIONANOKOMPOSIT DENGAN DIFRAKSI SINAR-X

**Siti Nikmatin¹, Setyo Purwanto², Akhirudin Maddu³,
Tieneke Mandang¹ dan Aris Purwanto¹**

¹*Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, FTP-IPB
Jl. Kampus IPB Darmaga, Bogor (G Wing S) 16680*

²*Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang*

³*Departemen Fisika, FMIPA - IPB
Jl. Kampus IPB Darmaga, Bogor (G Wing S) 16680
e-mail: snikmatin@ipb.ac.id*

ABSTRAK

ANALISIS STRUKTUR SELULOSA KULIT ROTAN SEBAGAI *FILLER* BIONANOKOMPOSIT DENGAN DIFRAKSI SINAR-X. Kulit rotan merupakan salah satu limbah pertanian yang dapat dimanfaatkan sebagai sumber serat untuk bionanokomposit. Untuk menghasilkan bionanokomposit berbasis nanopartikel selulosa kulit rotan yang ringan, kuat, ulet, ramah lingkungan dan eksplorasi sumber daya alam dalam negeri diperlukan pengembangan metode baru sebagai solusi teknik yang mengedepankan kemampuan sistem yaitu nanoteknologi. Tujuan penelitian ini adalah analisis struktur kristal menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)* dan ukuran partikel dengan *Particle Size Analyzer (PSA)* nanopartikel selulosa kulit rotan (SKR) hasil ultrasonikasi yang akan digunakan sebagai *filler* pada bionanokomposit menggunakan *injection moulding*. SKR dibuat dengan sistem mekanik (*pen disk milling* dan elektromagnetik *shaker*) dalam ukuran 75 μm , dipanaskan 100 °C dan *stirrer* 200 rpm selama 2 jam, dilanjutkan ultrasonikasi pada 20 kHz, dengan variasi waktu 1 jam, 2 jam dan 3 jam. Hasil pengujian *PSA* menunjukkan ukuran partikel diameter 146,3 nm (*number distribution* 32%) untuk waktu ultrasonikasi 3 jam. Sementara itu analisis struktur kristal menunjukkan bahwa SKR berstruktur kristal monoklinik berfasa β -selulosa. *Apparent Crystal Size (ACS)* dan *micro strain* (η) nanopartikel SKR adalah $ACS = 151,95$ dan $\eta = 0,0001$. Pemberian nanopartikel SKR pada matriks polipropilen (PP) menggunakan *injection moulding* menghasilkan sifat mekanik (*impact* dan *hardness*) bionanokomposit lebih baik dari pembandingnya yaitu komposit sintetik ber*fiber glass*.

Kata kunci: Selulosa, Ultrasonik, Bionanokomposit, *Particle Size Analyzer*, *X-Ray Diffraction*

ABSTRACT

ANALYSIS OF STRUCTURE CELLULOSE RATTAN BIOMASS AS BIONANOCOMPOSITE FILLER BY USING X-RAY DIFFRACTION. Rattan biomass is one of the agricultural waste that can be used as a source of fiber for bionanocomposites. To produce bionanocomposite reinforcement for nanocellulose rattan biomass that is low density, good mechanical properties, natural resources and renewable resources needs a new method of development nanotechnology. The purpose of this study is the characterization of *X-Ray Diffraction (XRD)* and *Particle Size analyzer (PSA)* cellulose nanorattan biomass were used for reinforcement of polypropylene matrix using injection molding. Cellulose is made of rattan biomass with mechanical systems (*pen disk milling* and *shakers*) in size 75 μm was heated at 100 °C and stirred at 300 rpm for 2 hours, then ultrasonicated at $f = 20$ kHz, with time variation of 1, 2 and 3 hours. *PSA* test results particle size of 146.3 nm (*number distribution* 32%) at $t = 3$ hours. Meanwhile, the *Apparent Crystal Size (ACS)* and *micro strain* (η) using *XRD* showed cellulose nanoparticles rattan biomass has crystal structure with $ACS = 151.95$ and $\eta = 0.0001$. Nanoparticle cellulose were used as reinforcement of polypropylene (PP) matrix which show better mechanical properties (*impact* and *hardness*) than its counterpart i.e. fiber glass reinforced composite.

Keywords: Cellulose, Ultrasonic, Bionanocomposite, *Particle Size Analyzer*, *X-Ray Diffraction*

PENDAHULUAN

Meningkatnya penggunaan serat sintetis pada berbagai industri, dapat menimbulkan permasalahan akan limbah anorganik yang semakin bertambah. Serat sintetis sebagai bahan pengisi komposit banyak dihasilkan dari minyak bumi dan bahan baku hayati yang bernilai tinggi. Naiknya harga minyak mentah dunia dan persediaannya yang terbatas serta bahaya pemanasan global yang ditimbulkan mendorong perubahan *trend* teknologi komposit menuju *natural composite* yang ramah lingkungan. Serat alam menggeser penggunaan serat sintetis, seperti *fiber glass*, *Kevlar-49*, *Carbon/Graphite*, *Silicone carbide*, *Aluminium Oxide*, dan *Boron* [1].

Ketersediaan limbah kulit rotan yang berlimpah, merupakan sumber daya alam yang dapat direkayasa menjadi produk teknologi andalan nasional yaitu *nanokomposit*. Menurut hasil inventarisasi yang dilakukan Direktorat Bina Produksi Kehutanan, dari 143 juta hektar luas hutan di Indonesia diperkirakan hutan yang ditumbuhi rotan seluas 13,20 juta hektar. Nilai ekspor rotan Indonesia setiap tahun terus meningkat dan sampai saat ini belum ada pemanfaatan pengolahan limbahnya selain dibuang dan dibakar.

Serat dapat diperoleh dari bahan yang mengandung selulosa. Indonesia memiliki potensi berupa sumber daya alam terbaharukan yang melimpah baik dalam jumlah maupun jenis yaitu tanaman yang mengandung selulosa yang sangat besar beserta limbah biomassa pertanian yang tidak bersaing dengan ketersediaan kebutuhan pangan. Kulit rotan adalah limbah dari pemanenan hasil hutan nonkayu (rotan) yang dapat diekstrak menjadi selulosa. Selain berharga murah dan belum banyak dimanfaatkan, kulit rotan mengandung serat yang dapat diperkecil ukurannya menjadi nanopartikel melalui proses penggilingan mekanik, pemanasan berstirer dan ultrasonikasi.

Metode ultrasonikasi merupakan salah satu metode sintesis nanopartikel yang sudah banyak digunakan oleh peneliti dan industri untuk sintesis nanomaterial [2]. Namun proses tersebut memiliki kekurangan, dimana untuk menghasilkan ukuran < 100 nm sekaligus memecah ikatan non selulosa dalam biomassa pada material berserat membutuhkan frekuensi tinggi dan waktu yang cukup lama. Untuk itu diperlukan proses perlakuan awal yaitu penggilingan mekanik yang disertai dengan proses pemanasan berstirer.

Berdasarkan uraian tersebut di atas, maka penelitian tentang bionanokomposit berbasis nanopartikel selulosa kulit rotan dengan sifat termoplastik sebagai sistem penguatan (*reinforcements*) matriks yang berasal dari sumber daya alam terbaharui merupakan kajian yang sangat menarik untuk diteliti lebih lanjut karena dapat digunakan sebagai pilihan atau pengganti dari *filler* sintetis dan bisa menjadi jawaban

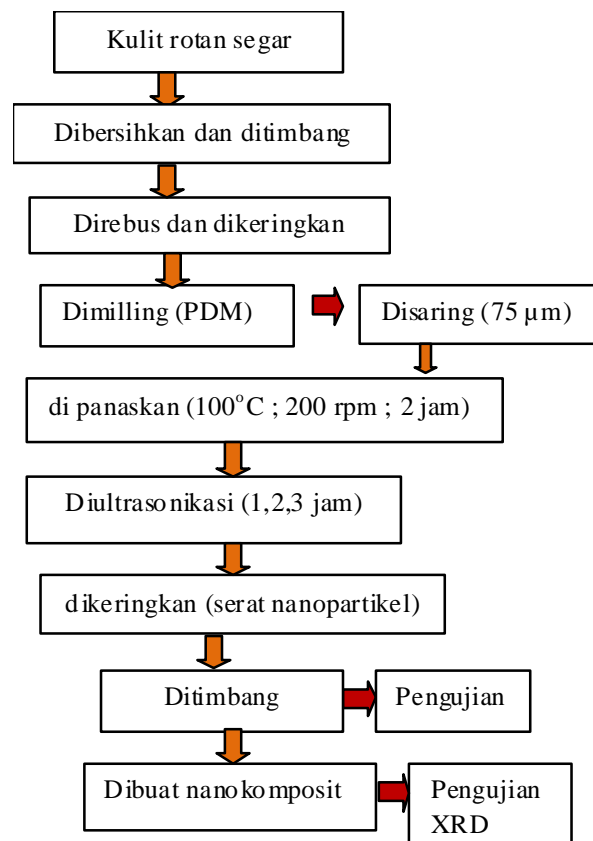
atas kebutuhan akan biokomposit disegala bidang yang lebih ringan, kuat, tahan korosi, eksplorasi sumber daya alam dalam negeri, ramah lingkungan, memiliki sifat fisis dan mekanis yang lebih menguntungkan dan ekonomis [3].

METODE PERCOBAAN

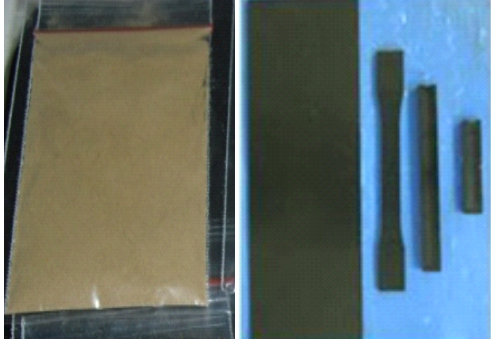
Skema percobaan ditunjukkan pada Gambar 1. Proses perlakuan awal sebelum sintesis nanopartikel adalah bahan baku berupa kulit rotan dibersihkan, direbus (100 °C selama 15 menit) dan dikeringkan. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan impuritas, melunakkan kulit rotan dan meregangkan ikatan non selulosa. Selanjutnya kulit rotan *dimilling* dan diayak secara mekanik hingga mencapai ukuran 75 µm. Alat *milling* yang digunakan adalah *pen disk milling* dan *elektromagnetic shaker*.

Kulit rotan dengan ukuran 75 µm dilarutkan dalam *aquadest* dan dipanaskan di dalam *hot plate* pada suhu 100 °C dan kecepatan *stirer* 200 rpm selama 2 jam. Hal ini bertujuan untuk homogenisasi dan memudahkan terjadi pecahnya partikel selama proses ultrasonikasi.

Setelah preparasi cuplikan dengan pemanasan berstirer selesai, dilanjutkan dengan pemberian gelombang ultrasonik pada media cair (*aquadest*) dengan frekuensi 20 kHz dan daya 130 watt serta



Gambar 1. Diagram alir percobaan.



Gambar 2. Filler dan cuplikan bionanokomposit.

intensitas yang discontinu. Variabel yang diubah adalah waktu ultrasonik yaitu $t = 0$ jam, 1 jam, 2 jam dan 3 jam. Hasil akhir nanopartikel serat kulit rotan dikeringkan dan dilakukan pengujian struktur kristal dengan *X-Ray Diffraction (XRD)* dan analisis ukuran partikel dengan *Particle Size Analyzer (PSA)*. Analisis struktur kristal ini bertujuan untuk mengetahui kristalografi cuplikan sebelum dan sesudah diultrasonikasi.

Ukuran partikel terkecil ditimbang dengan konsentrasi 2 %, 5 %, 10 %, 15 % dan 20 % terhadap matriks polipropilen untuk pembuatan bionanokomposit. Pembuatan bionanokomposit menggunakan metode *injection moulding* Toshiba GS Series. Suhu yang digunakan selama proses pelelehan adalah konstan yang meliputi 5 zona yaitu 170 °C hingga 200 °C. Sedangkan suhu pendinginan adalah 30 °C selama 30 detik. Cetakan (*mold*) menggunakan standarisasi pengujian *ASTM*. Filler dan cuplikan bionanokomposit untuk uji mekanik ditunjukkan pada Gambar 2.

Konsentrasi *filler* terbaik berdasarkan sifat mekanik dianalisis struktur kristal dengan alat uji *XRD* guna mengetahui struktur dan fasa pada bionanokomposit dibandingkan dengan komposit ber*filler* fiber glass. Komposit sintetis yang digunakan sebagai pembanding memiliki konsentrasi *filler* fiber glass 10% dan digunakan pada industri manufaktur komponen transportasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

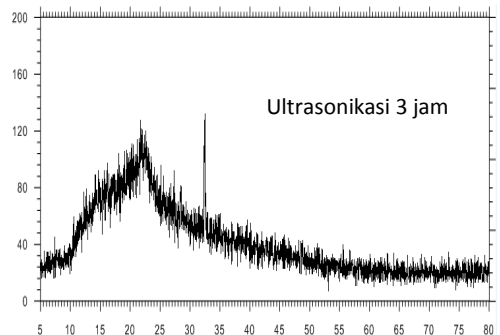
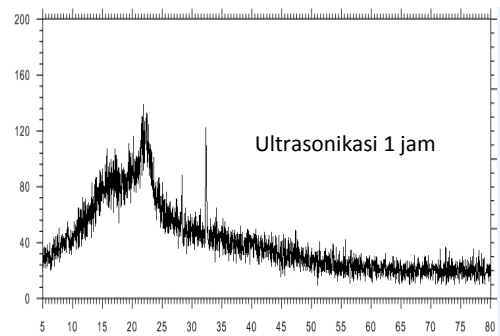
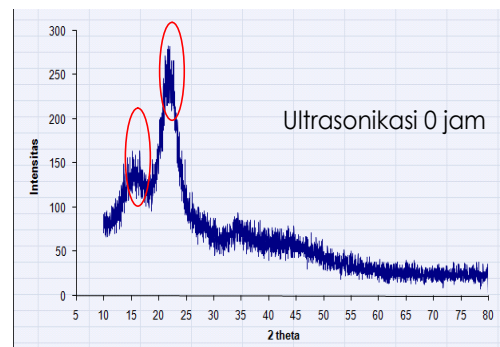
Serat Kulit Rotan

Kulit rotan adalah bahan lignoselulosa yang tersusun atas selulosa (37,6%), hemiselulosa (41%) dan lignin (22,6%) (Jasni, 2009). Selulosa adalah polimer dari polisakarida berantai lurus yang tersusun atas glukosa atau unit selobiosa dengan penghubung ikatan β -1-4-glukan. Hemiselulosa merupakan heteropolimer yang mengandung galaktosa, glukosa, arabinosa, dan sedikit turunannya. Berkebalikan dengan selulosa, hemiselulosa memiliki struktur acak dan amorf sehingga lebih mudah dihidrolisis dibandingkan selulosa yang

memiliki struktur kristal. Sedangkan lignin adalah molekul kompleks yang terdiri atas unit-unit fenilpropan yang umumnya sulit didegradasi. Fenilpropan tersebut merupakan jaringan senyawa bergugus fenol (alkohol aromatik) yaitu: koniferil, sinapil, dan p-koumaril alkohol [4].

Rantai-rantai selulosa tersusun oleh ikatan hidrogen yang disebut sebagai mikrofibril, Mikrofibril selulosa ini memiliki bentuk amorf dan kristal. Sebagian besar selulosa (sekitar 2/3 bagiannya) memiliki bentuk kristal. Karena bentuk struktur seratnya yang kristal inilah menyebabkan selulosa sulit didegradasi secara enzimatik [5].

Gambar 3 menunjukkan hasil analisis *XRD* nanopartikel SKR pada berbagai kondisi perlakuan waktu ultrasonikasi. Terlihat bahwa SKR sebelum perlakuan ultrasonikasi menunjukkan keberadaan kristal yang diidentifikasi dengan kemunculan puncak pada $2\theta = 15,7^\circ$ dan kristal pada $2\theta = 22,4^\circ$. Selanjutnya berdasarkan penelusuran *JCPDS-ICCD* dan *indexing* dengan *powder-x*, selulosa kulit rotan memiliki struktur



Gambar 3. Profil *XRD* dari SKR sebagai variasi waktu ultrasonikasi.

monoklinik dengan $a = 7,87$; $b = 10,31$; $c = 10,13$ dan $\alpha = 90$, $\beta = 120$. Berfasa β -selulosa pada (002), ACS (Atomic Crystal Size) = 151,95 dan regangan mikro $\nu = 0,0293$

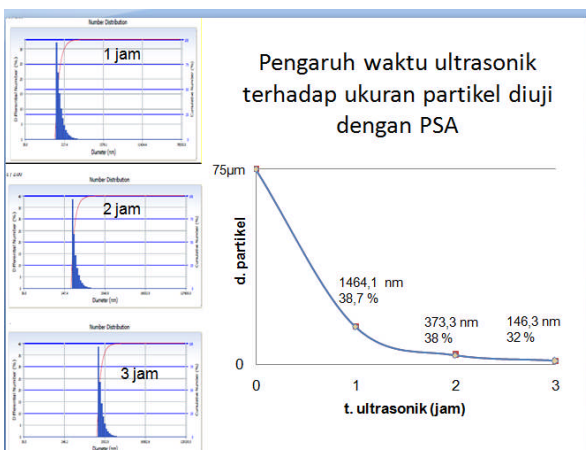
Gambar 3 juga menunjukkan intensitas difraksi semakin berkurang dan *FWHM* semakin meningkat dengan adanya peningkatan waktu ultrasonikasi. Ukuran partikel terkecil terjadi pada sampel perlakuan ultrasonikasi 3 jam. Kristal yang berukuran besar dengan satu orientasi menghasilkan puncak difraksi yang mendekati sebuah garis vertikal. Kristal yang sangat kecil menghasilkan puncak difraksi yang sangat lebar. Lebar puncak difraksi tersebut memberikan informasi tentang ukuran kristal yang dapat diprediksi dengan perumusan interferensi celah banyak melalui aproksimasi Persamaan 1 dan Persamaan (2) [6].

$$ACS = \frac{0,94\lambda}{B \cos\theta} \dots\dots\dots (1)$$

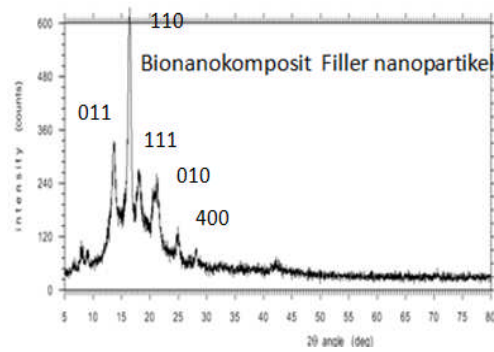
$$B \cos\theta = \frac{0,94\lambda}{ACS} + \eta \sin\theta \dots\dots\dots (2)$$

Pada analisis ukuran partikel dengan menggunakan *PSA*, partikel didispersikan ke dalam media cair sehingga partikel tidak saling beraglomerasi. Ukuran partikel yang terukur adalah ukuran dari *single particle*. Data ukuran partikel yang didapatkan berupa tiga distribusi yaitu *intensity*, *number* dan *volume distribution*, sehingga dapat diasumsikan menggambarkan keseluruhan kondisi sampel.

Gambar 4 adalah grafik yang menunjukkan pengaruh lamanya waktu ultrasonikasi terhadap ukuran partikel. Semakin meningkatnya waktu ultrasonikasi ukuran partikel (*d*) semakin kecil. Sampel SKR sebelum proses ultrasonik memiliki ukuran 75 μm (0 jam) dan pemberian frekuensi ultrasonik 20 kHz selama 1 jam dan 2 jam dapat menimbulkan



Gambar 4. Analisis ukuran partikel dengan *PSA*.



Gambar 5. Profil XRD bionanokomposit.

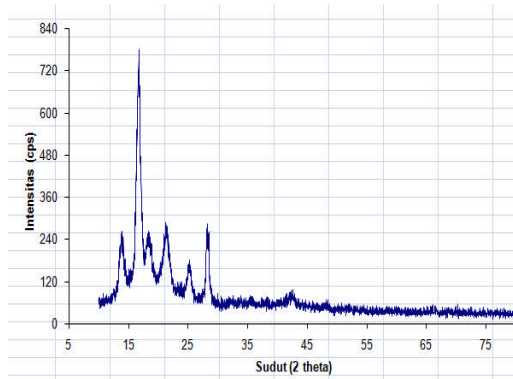
terjadinya kavitasasi hingga ukuran partikel mencapai 146,3 nm didapatkan pada $t = 3$ jam dengan 32 % *number distribution*

Ukuran partikel yang dihasilkan *PSA* hampir mendekati dengan ukuran kristal pada pengujian XRD. Ukuran kristal ditentukan berdasarkan pelebaran puncak difraksi sinar-X yang muncul (metode *Scherrer*). Metode ini sebenarnya memprediksi ukuran kristal dalam material, bukan ukuran partikel. Jika satu partikel mengandung sejumlah kristal yang lebih besar dari ukuran nanometer, maka informasi yang diberikan adalah ukuran kristal tersebut, bukan ukuran partikel. Untuk partikel berukuran nanometer, satu partikel hanya mengandung satu kristalinitas, sehingga ukuran kristalinitas yang diprediksi dengan metode *Scherer* juga merupakan ukuran partikel (*d*).

Bionanokomposit

Gambar 5 menunjukkan hasil pengujian XRD bionanokomposit dengan *filler* nanopartikel SKR 10 % berat dengan metode *injection moulding*. Berdasarkan pendekatan *JCPDS-ICDD* dan *indexing* bionanokomposit tersusun atas dua fasa yaitu struktur monoklinik dan ortorombik. Struktur monoklinik merupakan struktur yang dimiliki oleh SKR sementara struktur ortorombik dimiliki oleh matriks PP. Hal ini sekaligus membuktikan bahwa komposit merupakan gabungan antara dua fasa atau lebih yang tidak saling melarutkan dan terdiri dari *filler* dan matriks yang terhubung dengan ikatan *interface*. Puncak kristal tertinggi pada $2\theta = 17^\circ$.

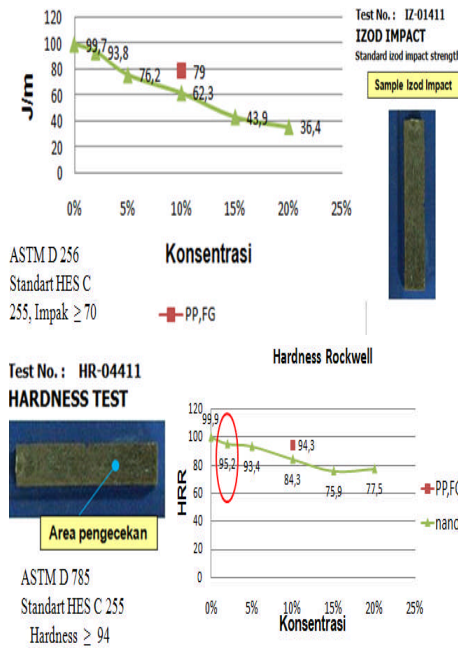
Gambar 6 menunjukkan hasil analisis XRD komposit ber*filler* fiber glass yang didapatkan dari industri manufaktur komponen transportasi dan digunakan sebagai pembanding terhadap kualitas bionanokomposit yang dihasilkan. Komposit sintetis ini memiliki derajat kristalinitas yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan bionanokomposit yang ditunjukkan melalui intensitas difraksi. Puncak kristal tertinggi pada



Gambar 6. Profil XRD komposit fiber glass

$2\theta = 17^\circ$. Dari pendekatan *Atomic Crystal Size* menggunakan metode *Schererer* dihasilkan komposit sintesis menggunakan *fiber glass* dengan ukuran *short fiber*.

Pengujian impak merupakan suatu pengujian yang mengukur ketahanan komposit terhadap beban kejut. Pengujian impak merupakan suatu upaya untuk mensimulasikan kondisi operasi komposit yang sering ditemui dalam aplikasi komponen transportasi atau konstruksi dimana beban tidak selamanya terjadi secara perlahan-lahan melainkan datang secara tiba-tiba. Dasar pengujian impak ini adalah penyerapan energi potensial dari pendulum beban yang berayun dari suatu ketinggian tertentu dan menumbuk benda uji sehingga benda uji mengalami deformasi [7]. Sementara itu kekerasan suatu material dapat didefinisikan sebagai ketahanan material tersebut terhadap gaya penekanan dari material lain yang lebih keras.



Gambar 7. Uji impak dan kekerasan bionanokomposit variasi konsentrasi filler dan Komposit sintetik (PP+FG)

Gambar 7 menunjukkan sifat mekanik bionanokomposit terhadap ketahanan impak dan kekerasan yang dibandingkan dengan komposit *fiber glass*. Ketahanan impak dan kekerasan terbaik pada konsentrasi filler 2% yaitu 99,7 J/m dan 95,2 HRR. Semakin besar konsentrasi filler kekuatan impak dan kekerasan semakin kecil dan berada dibawah pembanding. Komposit berfiller *fiber glass* (pembanding) memiliki nilai impak dan kekerasan adalah 79 J/m dan 94 HRR.

KESIMPULAN

Pemberian gelombang ultrasonik pada serat kulit rotan dapat menimbulkan proses kavitasi sehingga memperkecil ukuran partikel. Ukuran partikel terkecil diperoleh pada $t = 3$ jam sebesar 146,3 nm.

Ekstraksi serat kulit rotan dengan metode *milling* dan *shaker* dapat menghasilkan serat dengan struktur kristal monoklinik berfasa β -selulosa. Semakin kecil ukuran serat, maka puncak difraksi semakin melebar dengan ukuran kristal mencapai maksimum pada $ACS = 151,95$, dan $\eta = 0,0001$. Pemberian nanopartikel SKR pada matriks PP dengan menggunakan *injection moulding* dapat meningkatkan sifat mekanik yaitu kekuatan impak dan kekerasan. Kekuatan mekanik yang dihasilkan memiliki nilai lebih baik dari komposit sintetik berfiller *fiber glass*.

DAFTAR ACUAN

- ANDI TANRA TELLU, *Biodiversivitas*, **9** (2) (2008) 108-111
- JASNI, D. MARTONO DAN NANA SUPRIANA, *Sari Hasil Penelitian Rotan*, (2009)
- MATHEW and DUFRESNE, *Biomacromolecules*, **3** (2002) 609-617
- MAULIDA, *Jurnal Teknologi Proses Teknik Kimia*, (2006) 142-147
- NURUL TAUFU R, *Ultrasonic-Milling: A Potential Method in Nanoparticles Production*. *Paten No. S00200700086*, 24 April 2007
- KRISTANTO, *Analisis Teknis dan Ekonmis Penggunaan Serat Ijuk Sebagai Alternatif Komposit Pembuatan Kulit Kapal*, *Skripsi FT-UI*, (2007)
- O. RACHMANIAH, L. FEBRIYANTI S. dan K. Lazuardi, *Pengaruh Liquid Hot Water terhadap Perubahan Struktur Sel Bagas*. *Prosiding Seminar Nasional XIV - FTI-ITS*, Surabaya, (2009)
- O. RACHMANIAH, W. ANDI KRISHNANTA, dan DEDY RICARDO, *Hidrolisa Asam Bahan Ligosellulosa: Bagasse untuk Produksi Bioetanol*, *Prosiding Seminar Nasional*, Jurusan Teknik
- J. TAHERZADEH, MOHAMMAD and KARIMI, KEIKHOSRO, *International Journal of Molecular Sciences*, **9** (2008) 1621-1651

- [10]. PAUL.A.FOWLER, J. MARK HUGHES and ROBERT M, *Journal of the Science of Food and Agriculture J. Sci. Food Agric.*, **86** (2006) 1781-1789
- [11]. SARJITO JOKOSISWORO, *TEKNIK*, **30** (3) (2009)