

PENGARUH KONSENTRASI AGEN PENGIKAT SILANG CaCl₂ PADA BUTIRAN GEL ALGINAT-CMC TKKS SEBAGAI ADSORBEN METILEN BIRU

TIASURI PANGASTUTI



**PROGRAM STUDI ANALISIS KIMIA
SEKOLAH VOKASI
INSTITUT PERTANIAN BOGOR
BOGOR
2025**



@Hak cipta milik IPB University

IPB University



IPB University
— Bogor Indonesia —

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Perpustakaan IPB University



@Hak cipta milik IPB University

IPB University



IPB University
— Bogor Indonesia —

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Perpustakaan IPB University

PERNYATAAN MENGENAI LAPORAN PROYEK TUGAS AKHIR DAN SUMBER INFORMASI SERTA PELIMPAHAN HAK CIPTA

Dengan ini saya menyatakan bahwa laporan akhir dengan judul “Pengaruh Konsentrasi Agen Pengikat Silang CaCl_2 pada Butiran Gel Alginat-CMC TKKS Sebagai Adsorben Metilen Biru” adalah karya saya dengan arahan dari dosen pembimbing dan belum diajukan dalam bentuk apa pun kepada perguruan tinggi mana pun. Sumber informasi yang berasal atau dikutip dari karya yang diterbitkan maupun tidak diterbitkan dari penulis lain telah disebutkan dalam teks dan dicantumkan dalam Daftar Pustaka di bagian akhir laporan akhir ini.

Dengan ini saya melimpahkan hak cipta dari karya tulis saya kepada Institut Pertanian Bogor.

Bogor, Agustus 2025

Tiasuri Pangastuti
J0312201016

- Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
 2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.



@Hak cipta milik IPB University

IPB University



IPB University
— Bogor Indonesia —

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Perpustakaan IPB University



@Hak cipta milik IPB University

IPB University



IPB University
— Bogor Indonesia —

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Perpustakaan IPB University

ABSTRAK

TIASURI PANGASTUTI. Pengaruh Konsentrasi Agen Pengikat Silang CaCl_2 pada Butiran Gel Alginat-CMC TKKS Sebagai Adsorben Metilen Biru. Dibimbing oleh FARIDA LAILA dan FIRDA DIMAWARNITA.

Pencemaran air oleh limbah zat warna sintetis seperti metilen biru menjadi masalah serius bagi lingkungan karena sifatnya yang sulit terdegradasi secara alami. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh variasi konsentrasi agen pengikat silang kalsium klorida (CaCl_2) terhadap sintesis butiran gel alginat-karboksimetil selulosa (CMC) berbasis tandan kosong kelapa sawit (TKKS) sebagai adsorben limbah metilen biru. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi CaCl_2 menghasilkan struktur gel lebih rapat dengan nilai *swelling* yang lebih rendah, didukung oleh hasil SEM yang memperlihatkan permukaan lebih padat pada konsentrasi 7%. Spektrum FTIR mengonfirmasi pembentukan ikatan silang ionik antara gugus karboksilat polimer dengan ion Ca^{2+} melalui pergeseran pita serapan khas. Penelitian ini menegaskan bahwa pengendalian konsentrasi CaCl_2 penting untuk memperoleh butiran gel dengan sifat fisik dan kemampuan adsorpsi yang optimal.

Kata kunci: adsorben, alginat, CMC, TKKS, CaCl_2 , butiran gel, metilen biru.

ABSTRACT

TIASURI PANGASTUTI. Effect of *Crosslinking* Agent CaCl_2 Concentration on Alginate–CMC TKKS Gel Beads as Adsorbents for Methylene Blue. Supervised by FARIDA LAILA and FIRDA DIMAWARNITA.

Water pollution by synthetic dye waste such as methylene blue poses a serious environmental problem due to its resistance to natural degradation. This study aims to investigate the effect of varying calcium chloride (CaCl_2) *crosslinking* agent concentrations on the synthesis of alginate–carboxymethyl cellulose (CMC) gel beads derived from TKKS as adsorbents for methylene blue wastewater. Characterization results showed that increasing CaCl_2 concentration produced a denser gel structure with lower swelling values, supported by SEM images showing more compact surfaces at 7% concentration. FTIR spectra confirmed the formation of ionic *crosslinking* between the polymer carboxylate groups and Ca^{2+} ions through characteristic band shifts. The findings of this study emphasize that controlling CaCl_2 concentration is important to produce gel beads with optimal physical properties and adsorption capacity.

Keywords: adsorbent, alginate, CMC, TKKS, CaCl_2 , gel beads, methylene blue.



@Hak cipta milik IPB University

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

© Hak Cipta milik IPB, tahun 2025
Hak Cipta dilindungi Undang-Undang

Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan atau menyebutkan sumbernya. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik, atau tinjauan suatu masalah, dan pengutipan tersebut tidak merugikan kepentingan IPB

Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apa pun tanpa izin IPB.

PENGARUH KONSENTRASI AGEN PENGIKAT SILANG CaCl₂ PADA BUTIRAN GEL ALGINAT-CMC TKKS SEBAGAI ADSORBEN METILEN BIRU

TIASURI PANGASTUTI

Laporan Proyek Tugas Akhir
sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Terapan pada
Program Studi Analisis Kimia

**PROGRAM STUDI ANALISIS KIMIA
SEKOLAH VOKASI
INSTITUT PERTANIAN BOGOR
BOGOR
2025**



@Hak cipta milik IPB University

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

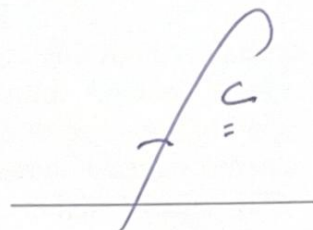
Judul : Pengaruh Konsentrasi Agen Pengikat Silang CaCl_2 pada Butiran Gel
Proposal Alginat -CMC TKKS Sebagai Adsorben Metilen Biru
Nama : Tiasuri Pangastuti
NIM : J0312201016

@Hak cipta milik IPB University

- Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
 2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

Disetujui oleh

Pembimbing :
Dr. Farida Laila, S.Si., M.Si.



Diketahui oleh

Ketua Program Studi:
Dr. Farida Laila, S.Si., M.Si.
NIP. 197611032014092002

Dekan Sekolah Vokasi:
Dr. Ir. Aceng Hidayat, M.T
NIP. 196607171992031003



Tanggal Ujian: 28 Agustus 2025

Tanggal Lulus:



@Hak cipta milik IPB University

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

PRAKATA

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT karena atas rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan karya ilmiah ini. Tema yang dipilih dalam penelitian yang dilaksanakan sejak bulan Maret 2025 sampai Juni 2025 ini berjudul “Pengaruh Konsentrasi Agen Pengikat Silang CaCl_2 pada Butiran Gel Alginat-CMC TKKS Sebagai Adsorben Metilen Biru”.

Terima kasih penulis ucapkan kepada para pembimbing yaitu Ibu Dr. Farida Laila, M.Si selaku dosen pembimbing dan Ketua Program Studi Analisis Kimia Sekolah Vokasi IPB serta kepada Ibu Firda Dimawarnita, M.T selaku pembimbing lapang yang telah membimbing dan memberikan banyak saran. Ucapan terima kasih juga disampaikan kepada dosen Analisis Kimia Sekolah Vokasi IPB University, kepada pembimbing akademik, moderator seminar, dan penguji siding akhir. Penghargaan penulis sampaikan kepada para analis di Pusat Penelitian Kelapa Sawit dan rekan kerja magang saya yang telah membantu, mengajari, meberikan saran, berbagi ilmu, serta memberikan semangat dalam pelaksanaan kerja praktik. Penulis ucapkan terima kasih kepada kedua orang tua dan adik saya serta seluruh keluarga yang telah memberikan dukungan, doa, dan kasih sayangnya selama pengerjaan proposal penelitian ini.

Penulis menyadari bahwa dalam proposal penelitian ini masih terdapat kekurangan. Oleh karena itu, penulis terbuka terhadap kritik dan saran dari pembaca untuk perbaikan di masa mendatang. Penulis memohon maaf atas segala kekurangan dan berharap proposal penelitian ini dapat bermanfaat bagi pihak yang membutuhkan dan bagi kemajuan ilmu pengetahuan.

Bogor, Agustus 2025
Tiasuri Pangastuti



@Hak cipta milik IPB University

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.



DAFTAR ISI

DAFTAR GAMBAR	ii
DAFTAR LAMPIRAN	ii
I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Tujuan	2
1.4 Manfaat	2
1.5 Hipotesis	3
II TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS)	4
2.2 Karboksimetil Selulosa (CMC)	5
2.3 Alginat	6
2.4 Butiran Gel	7
2.5 Agen Pengikat Silang CaCl_2	8
2.6 Metilen Biru	9
III METODE	11
3.1 Waktu dan Tempat	11
3.2 Alat dan Bahan	11
3.3 Prosedur Kerja	11
IV HASIL DAN PEMBAHASAN	15
4.1 Sintesis CMC TKKS	15
4.2 Sintesis Butiran Gel Alginat-CMC TKKS	18
4.3 Uji <i>Swelling</i> Butiran Gel Alginat-CMC TKKS	20
4.4 Analisis Gugus Fungsi dengan FTIR	22
4.5 Analisis Morfologi dengan SEM	26
4.6 Kapasitas Adsorpsi terhadap Metilen Biru	28
V SIMPULAN DAN SARAN	30
5.1 Simpulan	30
5.2 Saran	30
DAFTAR PUSTAKA	31
LAMPIRAN	34



DAFTAR GAMBAR

2.1	Limbah Tandan Kosong Kelapa Sawit	4
2.2	Struktur Karboksimetil Selulosa (CMC) (Triyani dan Qahar 2024)	5
2.3	Struktur Alginat (Santana <i>et al.</i> 2024)	6
2.4	Struktur <i>Egg-box</i> Gel Kalsium Alginat (Santana <i>et al.</i> 2024)	9
2.5	Struktur Metilen Biru	9
3.1	Alur Proses Penelitian	11
4.1	Alkalisasi	16
4.2	Karboksimetilasi	16
4.3	(a) Selulosa TKKS sebelum homogenisasi; (b) Selulosa TKKS setelah homogenisasi; (c) CMC TKKS	16
4.4	Metode <i>dropping</i> sintesis butiran gel	19
4.5	Spektrum FTIR Selulosa, CMC TKKS, dan CMC Komersial	23
4.6	Spektrum FTIR CMC TKKS dan Butiran Gel Alginat-CMC	24
4.7	Spektrum FTIR Pengaruh Konsentrasi CaCl_2	25
4.8	Hasil Analisis SEM a) Selulosa dan b) CMC TKKS	26
4.9	Hasil Analisis SEM Butiran Gel Alginat-CMC TKKS sebelum	27
4.10	Kapasitas Adsorpsi terhadap Metilen Biru	28

DAFTAR LAMPIRAN

1	Kadar Air CMC TKKS	35
2	Kadar Kemurnian Ion Cl^- CMC TKKS	35
3	Viskositas CMC TKKS	36
4	Uji <i>Swelling</i> butiran gel alginat-CMC TKKS	37
5	Uji <i>Swelling</i> butiran gel alginat-CMC TKKS (Lanjutan)	38
6	Uji <i>Swelling</i> butiran gel terhadap adsorpsi MB	38
7	Uji <i>Swelling</i> butiran gel terhadap Metilen Biru (Lanjutan)	39
8	Kurva larutan standar metilen biru	40
9	Uji kapasitas adsorpsi terhadap metilen biru	41

I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Industri kelapa sawit merupakan salah satu sektor strategis dalam perekonomian Indonesia. Berdasarkan data dari Badan Pengelola Dana Perkebunan Kelapa Sawit, produksi kelapa sawit Indonesia mencapai sekitar 42 juta ton dengan total luasan lahan melebihi 14 juta hektar pada tahun 2021 (BPDPKS 2021). Berdasarkan Publikasi Statistik Kelapa Sawit Indonesia 2023, produksi kelapa sawit telah mencapai 50,07 juta ton dengan luas lahan 16,38 juta hektar. Peningkatan produksi kelapa sawit yang pesat ini berdampak pada peningkatan limbah yang signifikan, salah satunya adalah Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS). Limbah TKKS dari proses pengolahan kelapa sawit dihasilkan dalam jumlah yang cukup besar yaitu sekitar 20-25% dari total berat buah segar yang dipanen (Suhartini *et al.* 2020).

Tandan kosong kelapa sawit (TKKS) mengandung sekitar 30–40% selulosa dan 20–35% lignin yang menjadikannya sumber lignoselulosa yang potensial untuk dimanfaatkan lebih lanjut (Dimawarnita *et al.* 2023). Kandungan lignin yang tinggi perlu dikurangi melalui proses delignifikasi karena dapat menghambat akses terhadap fraksi selulosa. Selulosa TKKS yang diperoleh dari hasil lignifikasi memiliki karakteristik fisik yang unggul seperti biokompatibilitas yang baik, porositas tinggi serta luas permukaan yang besar (Aziz *et al.* 2002). Salah satu kelemahan utama selulosa adalah sifatnya yang tidak larut dalam air sehingga membatasi penerapan dan pemanfaatannya. Modifikasi struktur selulosa menjadi senyawa turunan seperti karboksimetil selulosa (CMC) merupakan salah satu upaya strategis dalam meningkatkan nilai guna dari selulosa (Rodríguez *et al.* 2023).

Karboksimetil selulosa (CMC) memiliki keunggulan berupa kelarutan yang baik dalam air, sifat hidrofilik, dan stabilitas yang mendukung berbagai aplikasi. CMC dapat dihasilkan dari berbagai bahan lignoselulosa lainnya seperti jerami padi, serbuk gergaji, kulit pisang, dan batang jagung (Nguyen dan Juang 2019; Ali *et al.* 2022). CMC dapat disintesis lebih lanjut menjadi butiran gel yang dapat meningkatkan nilai fungsional dan memperluas potensinya sebagai adsorben ramah lingkungan dalam pengolahan limbah cair (Trisnawita dan Putri 2024).

Khusna (2023) telah mengeksplorasi sintesis butiran gel alginat-CMC menggunakan berbagai sumber selulosa, seperti batang jagung. Beberapa studi telah berhasil memanfaatkan bahan lignoselulosa lain, seperti jerami padi (Moe *et al.* 2020), limbah batang pisang (Ahmed *et al.* 2019), dan ampas tebu (Rahman *et al.* 2021) sebagai bahan baku alami dalam produksi CMC untuk formulasi gel alginat-CMC. Namun, pemanfaatan TKKS sebagai sumber CMC untuk sintesis butiran gel masih jarang diteliti. Butiran gel alginat-CMC TKKS memiliki potensi aplikasi luas, terutama sebagai adsorben dalam pengolahan limbah cair seperti metilen biru (MB). MB merupakan pewarna kationik yang umum digunakan dalam industri tekstil dan dapat mencemari lingkungan perairan jika tidak diolah dengan baik (Vyas dan Choudhary 2022). Studi oleh Zhou *et al.* (2022) menunjukkan bahwa butiran gel berbasis alginat-CMC mampu mempertahankan efisiensi adsorpsi lebih dari 80% meskipun telah digunakan secara berulang dan menunjukkan ketahanan regenerasi yang baik.

Karakteristik butiran gel kalsium alginat umumnya dievaluasi berdasarkan luas permukaan, ukuran pori dan sifat mekanik. Peningkatan kekuatan mekanik dan

kestabilan butiran gel dalam proses sintesis umumnya menggunakan agen pengikat silang seperti kalsium klorida (CaCl_2) (Malektaj *et al.* 2023). Penggunaan CaCl_2 sebagai agen pengikat silang dapat meningkatkan struktur tiga dimensi butiran gel, sehingga memperkuat kapasitas serapan air dan kestabilannya dalam berbagai kondisi (Sari *et al.* 2022). Pemilihan konsentrasi yang tepat akan mempengaruhi struktur pori serta menentukan keseimbangan antara fleksibilitas dan kekuatan mekanik butiran gel. Penyerapan yang efisien dapat dicapai ketika butiran gel memiliki struktur pori yang baik, luas permukaan tinggi, serta stabilitas mekanik yang memadai.

Pemanfaatan TKKS sebagai sumber CMC dalam sintesis butiran gel alginat-CMC diharapkan dapat mengurangi limbah industri kelapa sawit dan menghasilkan produk dengan nilai tambah tinggi. Penelitian ini diharapkan dapat memberikan pemahaman terkait konsentrasi agen pengikat silang yang paling optimal untuk menghasilkan butiran gel dengan karakteristik yang sesuai untuk aplikasinya sebagai adsorben dalam pengolahan limbah cair, khususnya limbah cair yang mengandung metilen biru. Hasil penelitian ini juga dapat menjadi dasar bagi pengembangan produk berbasis TKKS lainnya dimasa mendatang.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah dipaparkan, permasalahan yang akan dikaji dalam penelitian ini meliputi bagaimana tahapan sintesis butiran gel berbasis alginat-CMC dari TKKS, bagaimana pengaruh variasi konsentrasi agen pengikat silang CaCl_2 terhadap kemampuan *swelling* butiran gel alginat-CMC TKKS, bagaimana karakteristik sifat kimia berupa gugus fungsi yang dimiliki butiran gel alginat-CMC TKKS, bagaimana karakteristik morfologi permukaan butiran gel alginat-CMC TKKS pada kondisi optimum serta bagaimana variasi konsentrasi agen pengikat silang CaCl_2 memengaruhi efektivitas butiran gel alginat-CMC TKKS dalam penyerapan limbah cair metilen biru.

1.3 Tujuan

Tujuan penelitian ini bertujuan meliputi mempelajari proses sintesis butiran gel berbasis alginat-CMC dari tandan kosong kelapa sawit, menganalisis pengaruh variasi konsentrasi agen pengikat silang CaCl_2 terhadap kemampuan *swelling* butiran gel, mengidentifikasi sifat kimia berupa gugus fungsi dimiliki butiran gel alginat-CMC TKKS, mempelajari karakteristik morfologi permukaan butiran gel pada kondisi optimum serta menganalisis pengaruh variasi konsentrasi CaCl_2 terhadap efektivitas adsorpsi butiran gel dalam menyerap limbah cair metilen biru.

1.4 Manfaat

Penelitian ini diharapkan memberikan manfaat untuk mengoptimalkan pemanfaatan limbah tandan kosong kelapa sawit (TKKS) sebagai bahan dasar sintesis butiran gel yang ramah lingkungan, memberikan pemahaman tentang pengaruh variasi konsentrasi agen pengikat silang CaCl_2 terhadap kemampuan *swelling* butiran gel alginat-CMC TKKS, mempelajari sifat kimia gugus fungsi dan karakteristik morfologi butiran gel alginat-CMC TKKS, serta membuka potensi penggunaan butiran gel alginat-CMC TKKS sebagai penyerap limbah cair metilen biru sehingga mendukung upaya pengelolaan limbah cair yang lebih berkelanjutan.

1.5 Hipotesis

Penelitian ini berhipotesis bahwa penggunaan variasi konsentrasi CaCl_2 pada sintesis butiran gel alginat-CMC TKKS dapat memengaruhi daya *swelling*, karakterisasi, dan sifat-sifat yang berkaitan terhadap penyerapan limbah metilen biru.

@Hak cipta milik IPB University

IPB University





II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS)

Tandan Kosong Kelapa Sawit merupakan limbah padat yang dihasilkan dari industri pengolahan minyak kelapa sawit (Gambar 2.1). Setiap 1 ton TBS dapat menghasilkan sekitar 22–23% TKKS sebagai limbah padat (Purba *et al.* 2019). Indonesia sebagai produsen kelapa sawit terbesar di dunia menghasilkan jutaan ton TKKS setiap tahunnya. Oleh karena itu, pengelolaan limbah ini secara optimal menjadi sangat penting untuk mendukung prinsip pembangunan berkelanjutan. Komposisi kimia utama TKKS terdiri dari sekitar 33,02% selulosa, 22,05% hemiselulosa, dan 35,08% lignin (Gusmawati 2022). Kandungan selulosa yang tinggi membuka peluang besar bagi pemanfaatannya sebagai sumber selulosa terbarukan. Namun, untuk mendapatkan selulosa murni dari TKKS, perlu dilakukan proses *pretreatment* seperti delignifikasi dan *bleaching* untuk menghilangkan lignin dan senyawa pengotor lainnya (Sudiyani *et al.* 2013).



Gambar 2.1 Limbah Tandan Kosong Kelapa Sawit

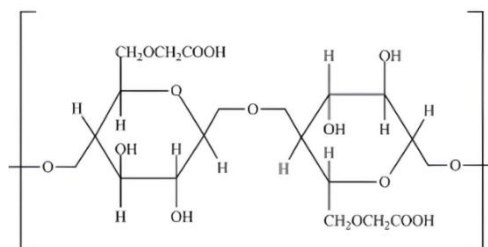
Pemanfaatan selulosa dari TKKS tidak hanya berpotensi mengurangi limbah industri kelapa sawit tetapi juga mendukung pengembangan produk ramah lingkungan. TKKS memiliki potensi besar untuk dimanfaatkan dalam berbagai aplikasi untuk menambah nilai pemanfaatannya. Sifat TKKS yang *biodegradable*, melimpah, dan kaya akan kandungan serat, memiliki potensi besar untuk dimanfaatkan dalam pengembangan material ramah lingkungan. Penelitian menunjukkan bahwa TKKS dapat digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan pulp, kertas, bioetanol, bioplastik, dan adsorben (Khalil *et al.* 2010; Suryani *et al.* 2020). Pemanfaatan TKKS juga telah dikembangkan menjadi material fungsional seperti nanofiber, karbon aktif, dan komposit polimer alami (Abdul Khalil *et al.* 2012). Penelitian oleh Santoso *et al.* (2022) menunjukkan bahwa dengan teknik ultrasonikasi dan hidrolisis asam, selulosa dari TKKS dapat diubah menjadi nanofiber yang memiliki ukuran partikel kecil dan luas permukaan tinggi. Nanofiber ini sangat cocok digunakan dalam aplikasi lanjutan seperti bahan dasar hidrogel yang digunakan di bidang biomedis dan pertanian.

Selulosa TKKS juga memiliki kemampuan untuk dimodifikasi secara kimia dan fisika yang digunakan dalam teknologi material maju, seperti produksi membran filtrasi untuk pemisahan selektif serta hidrogel berbasis selulosa yang berpotensi diaplikasikan dalam bidang biomedis dan pertanian (Nasution *et al.* 2021). Dengan berbagai metode pengolahan yang terus dikembangkan, TKKS dapat menjadi sumber daya terbarukan yang bernilai ekonomis tinggi, seperti bahan

baku pembuatan Karboksimetil Selulosa (CMC). Produk ini memiliki nilai ekonomi tinggi dan aplikasi luas dalam berbagai industri. Penelitian oleh Sari *et al.* (2023) menunjukkan bahwa TKKS dapat diolah menjadi CMC melalui proses delignifikasi, alkalisasi, dan karboksimetilasi. CMC dari TKKS selanjutnya dapat disintesis menjadi butiran gel, yang berfungsi sebagai bahan adsorben untuk limbah cair, khususnya limbah yang mengandung metilen biru, salah satu pewarna sintetik yang umum dijumpai dalam limbah industri tekstil. Dengan potensi besar dan ketersediaan yang melimpah, TKKS dapat menjadi bahan baku alternatif yang menjanjikan dalam pengembangan material fungsional, terutama untuk teknologi pemurnian air dan adsorpsi zat pencemar.

2.2 Karboksimetil Selulosa (CMC)

Karboksimetil adalah turunan selulosa yang diperoleh melalui proses karboksimetilasi sehingga menghasilkan eter polimer linier dengan gugus karboksimetil ($-\text{CH}_2\text{COO}$) yang terikat pada sebagian gugus hidroksil monomer glukopiranososa (Gambar 2.2). Struktur CMC tersusun atas rantai polimer β -(1,4)-D-glukopiranososa yang merupakan struktur khas dari selulosa. Gugus karboksimetil dapat terikat pada posisi C2, C3, atau C6 dari cincin glukopiranososa tergantung pada kondisi reaksi. Derajat substitusi menentukan jumlah gugus karboksimetil yang terikat per unit anhidroglukosa dan memengaruhi kelarutan, viskositas, serta sifat reologis CMC (Dasumiati *et al.* 2014; Malik *et al.* 2015).



Gambar 2.2 Struktur Karboksimetil Selulosa (CMC) (Triyani dan Qahar 2024)

. CMC bersifat anionik, biokompatibel, dapat terurai secara hayati, tidak berwarna maupun berbau, memiliki rentang pH sekitar 6,5–8,0, stabil pada pH 2–10 serta mudah larut dalam air (Eriningsih *et al.* 2011). Sifat hidrofilik dari gugus karboksimetil memungkinkan CMC menyerap air dengan baik dan membentuk larutan kental bahkan pada konsentrasi rendah (Hosseinzadeh *et al.* 2015). Interaksi ionik dan hidrogen antarmolekul juga mendukung pembentukan gel yang stabil sehingga memperluas potensi aplikasinya dalam berbagai bidang (Maji dan Nayak 2012). CMC memiliki kemampuan membentuk film tipis yang transparan dan fleksibel serta menunjukkan kestabilan termal yang baik dalam rentang suhu menengah. Secara kimia, keberadaan gugus karboksimetil memberikan muatan negatif yang memungkinkan CMC berinteraksi dengan ion logam dan molekul bermuatan positif lainnya (Dasumiati *et al.* 2014; Malik *et al.* 2015)

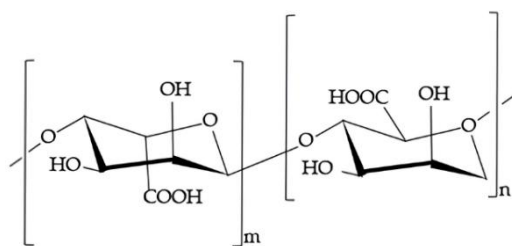
Pemanfaatan TKKS sebagai sumber selulosa untuk produksi CMC telah diteliti secara luas. CMC TKKS memiliki potensi sebagai bahan pembentuk film biodegradabel yang dapat digunakan dalam industri kemasan ramah lingkungan. Penelitian oleh Martinez *et al.* (2022) mengungkapkan bahwa film berbasis CMC dari TKKS memiliki sifat mekanik yang baik, transparansi tinggi, serta ketahanan terhadap kelembaban yang lebih baik dibandingkan film berbasis pati. Kombinasi

CMC dengan *plasticizer* seperti gliserol atau sorbitol dapat meningkatkan fleksibilitas film, sehingga cocok untuk aplikasi kemasan pangan.

CMC TKKS juga dapat dimanfaatkan sebagai membran penyerap seperti yang dikembangkan oleh Goergiva (2018) pada limbah pewarna industri tekstil. CMC dimanfaatkan sebagai bahan penyerap karena lebih mudah didegradasi dibandingkan dengan menggunakan asam akrilat (Lee 2018). Selain itu, CMC yang berasal dari limbah TKKS juga memiliki potensi besar dalam pengembangan hidrogel untuk aplikasi medis dan lingkungan. Menurut penelitian oleh Rahman *et al.* (2021), hidrogel berbasis CMC TKKS menunjukkan kemampuan penyerapan air yang tinggi dan sifat mekanik yang baik ketika dikombinasikan dengan agen pengikat silang. CMC dapat dimodifikasi lebih lanjut menjadi butiran gel yang memiliki struktur yang lebih padat dan permukaan yang lebih luas untuk interaksi dengan cairan. Butiran gel ini dapat meningkatkan daya serap dibandingkan dengan bentuk hidrogel karena dapat mengoptimalkan proses adsorpsi melalui peningkatan area permukaan dan porositas. Penelitian oleh Munawwaroh (2019) menunjukkan bahwa butiran gel alginat-CMC dari selulosa batang jagung memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih baik terhadap kontaminan, seperti metilen biru, dibandingkan dengan hidrogel konvensional.

2.3 Alginat

Alginat merupakan polimer alami yang diperoleh terutama dari dinding sel alga cokelat (*Phaeophyceae*) dan memiliki struktur kopolimer linier yang tersusun atas blok asam β -D-mannuronat (M) dan asam α -L-guluronat (G) (Gambar 2.3). Kedua unit monomer ini terhubung melalui ikatan glikosidik 1 $\rightarrow$ 4, membentuk rantai polimer dengan distribusi blok yang bervariasi tergantung pada sumber biologisnya (Zhao *et al.* 2018). Perbedaan rasio dan distribusi M/G memengaruhi sifat fisik dan kimia alginat, termasuk kemampuan membentuk gel, kelarutan, dan viskositas larutan (Madhusudhan *et al.* 2022).



Gambar 2.3 Struktur Alginat (Santana *et al.* 2024)

Secara fisik alginat berbentuk serbuk putih yang tidak berbau dan tidak larut dalam pelarut organik, tetapi mudah larut dalam air membentuk larutan kental. Sifat viskoelastik alginat tergantung pada komposisi blok guluronat dan manuronat, serta berat molekulnya. Secara kimia, struktur polimer alginat stabil dalam kisaran pH netral hingga sedikit asam dan menunjukkan ketahanan terhadap degradasi termal sedang (Wahid *et al.* 2023). Alginat kompatibel dengan berbagai aditif seperti nanopartikel atau polimer lain untuk meningkatkan fungsi spesifik (Yousefi *et al.* 2020). Gugus karboksilat (-COO^-) dan hidroksil (-OH) pada rantai polimer alginat memungkinkan interaksi ionik dan hidrogen dengan molekul air atau ion logam. Hal ini mendukung sifat hidrofilik yang tinggi serta kemampuan pembentukan jaringan tiga dimensi saat terjadi proses gelasi (Li *et al.* 2020; Sharma *et al.* 2021).

Struktur unik alginat memungkinkan terbentuknya gel melalui mekanisme gelasi ionik saat berinteraksi dengan ion divalen seperti Ca^{2+} . Ion kalsium menjembatani gugus karboksilat pada rantai polimer, membentuk ikatan silang ionik yang menghasilkan jaringan padat dan tidak larut (Wang *et al.* 2019). Model "egg-box" sering digunakan untuk menjelaskan susunan ikatan silang antara blok G yang membentuk kantong pengikat ion logam dengan konfigurasi stabil. Ikatan silang yang rapat pada blok G meningkatkan kekakuan dan kestabilan mekanik gel, sedangkan keberadaan blok M menambah fleksibilitas struktur (Liu *et al.* 2020). Karakteristik ini memungkinkan penyesuaian sifat gel untuk berbagai aplikasi sesuai kebutuhan.

Alginat memiliki kemampuan membentuk gel stabil di lingkungan berair sehingga banyak dimanfaatkan dalam teknologi enkapsulasi, penghantaran obat, dan pengolahan limbah cair. Dalam sistem enkapsulasi, alginat mampu melindungi bahan aktif dari degradasi lingkungan dan memungkinkan pelepasan terkontrol (Patel *et al.* 2020). Gel alginat memiliki potensi sebagai untuk menyerap logam berat, pewarna sintetis, atau kontaminan organik melalui interaksi ionik dan difusi ke dalam pori-pori jaringan (Jafari *et al.* 2021). Kombinasi alginat dengan polimer lain seperti karboksimetil selulosa (CMC) juga telah dikembangkan untuk meningkatkan sifat mekanik dan kapasitas penyerapan (Putri *et al.* 2021). Sistem komposit alginat-CMC juga mampu menahan deformasi selama proses perendaman dalam larutan sehingga cocok digunakan dalam aplikasi adsorpsi limbah cair berwarna seperti metilen biru (Liu *et al.* 2020). Pengembangan material berbasis sumber hayati seperti alginat mendukung prinsip keberlanjutan dan ramah lingkungan.

2.4 Butiran Gel

Butiran gel atau *beads* adalah bahan polimer yang memiliki kemampuan menyerap dan mempertahankan air dalam jumlah besar. Butiran gel juga memiliki sifat elastis yang memungkinkannya untuk berubah bentuk saat menyerap air (Lee *et al.* 2020). Sifat ini membuat butiran gel relevan untuk digunakan dalam sistem penghantaran zat aktif yang memerlukan stabilitas bentuk selama proses aplikasi. Selain itu, kapasitas retensi air yang tinggi menjadikannya sebagai kandidat yang ideal dalam berbagai formulasi berbasis hidrogel. Butiran gel juga digunakan sebagai media penyimpanan untuk obat-obatan dalam bidang medis (Khan *et al.* 2019; Zhang *et al.* 2021).

Butiran gel memiliki dua kategori utama yaitu alami dan sintetis yang masing-masing memiliki karakteristik dan kelebihan tertentu, bergantung pada sumber bahan yang digunakan (Mohammad *et al.* 2022). Polimer alami seperti alginat dan CMC umumnya lebih ramah lingkungan serta mudah terurai secara hayati. Di sisi lain polimer sintetis cenderung memiliki kestabilan struktur yang lebih tinggi dan dapat dimodifikasi secara kimiawi. Pemilihan jenis polimer bergantung pada kebutuhan aplikasi dan kondisi lingkungan sistem operasional. Butiran gel baik yang berbasis polimer alami maupun sintetis dapat berfungsi sebagai adsorben efektif untuk menghilangkan limbah cair metilen biru. Kemampuan ini disebabkan oleh struktur berpori yang memungkinkan kontak langsung antara permukaan gel dan molekul pewarna. Mekanisme adsorpsi melibatkan interaksi fisik dan kimia antara gugus aktif gel dengan molekul target

seperti ikatan hidrogen, gaya *van der Waals*, dan interaksi elektrostatik (Khan *et al.* 2020).

Struktur tiga dimensi butiran gel memungkinkan terbentuknya jaringan pori yang efektif dalam menangkap partikel-partikel terlarut termasuk zat pencemar seperti zat warna dan logam berat (Hosseinzadeh *et al.* 2015). Interaksi antara gugus karboksil dan hidroksil pada polimer seperti CMC dan alginat berperan penting dalam peningkatan kestabilan struktur gel. Sifat ini juga memperkuat kapasitas adsorpsi serta daya tahan terhadap deformasi selama proses perendaman. Butiran gel berbasis CMC menunjukkan efisiensi yang tinggi dalam penjerapan berbagai jenis kontaminan (Zhou *et al.* 2022). Oleh sebab itu pengembangan formulasi berbasis kombinasi polimer alami terus ditingkatkan untuk mendapatkan performa optimum.

Faktor lain seperti waktu kontak dan konsentrasi awal metilen biru juga mempengaruhi efisiensi adsorpsi. Penelitian sebelumnya telah dilakukan oleh Patel *et al.* (2020), menunjukkan bahwa variasi dalam komposisi polimer dan metode sintesis dapat mempengaruhi sifat-sifat ini, sehingga memungkinkan pengembangan butiran gel yang disesuaikan untuk aplikasi tertentu. Oleh karena itu, berbagai penelitian terus dilakukan untuk mengoptimalkan formulasi butiran gel, baik dari segi komposisi maupun kondisi operasional, guna meningkatkan kapasitas dan selektivitas adsorpsi terhadap metilen biru dan zat pencemar lainnya.

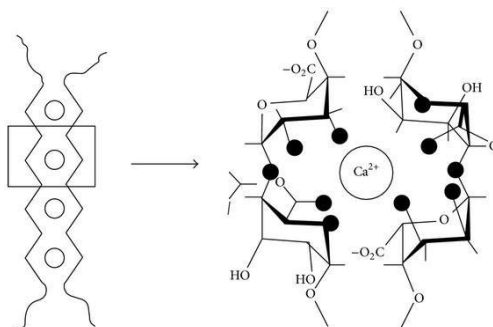
2.5 Agen Pengikat Silang CaCl_2

Agen penghubung silang merupakan senyawa kimia yang berfungsi untuk menghubungkan rantai-rantai polimer satu sama lain melalui ikatan kovalen atau non-kovalen, sehingga membentuk struktur jaringan tiga dimensi yang lebih terintegrasi, stabil, dan tahan terhadap pengaruh lingkungan. Proses pembentukan ikatan yang dikenal dengan istilah *cross-linking* memberikan dampak signifikan terhadap peningkatan berbagai karakteristik penting dari material polimer, termasuk kekuatan mekanik, ketahanan terhadap pelarut, kestabilan termal, serta ketahanan terhadap degradasi kimia (Ahmed 2018). Selain itu, proses *cross-linking* juga mampu memperpanjang umur pakai material dan mengurangi laju degradasi, menjadikannya strategi penting dalam rekayasa bahan berbasis polimer alami maupun sintetis (Sharma *et al.* 2020).

Pemilihan jenis agen penghubung silang sangat bergantung pada sifat polimer dan aplikasi yang diinginkan. Dalam sintesis butiran gel, agen penghubung silang berperan penting dalam menentukan karakteristik akhir seperti kekuatan, stabilitas, dan kemampuan adsorpsi. Jenis-jenis agen penyambung silang meliputi ion-ion logam divalen seperti Ba^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , dan Fe^{3+} (Zhang *et al.* 2022). Pemilihan agen yang tepat mempengaruhi sifat fisik dan kimia butiran gel yang dihasilkan. Misalnya, penggunaan BaCl_2 sebagai penyambung silang dapat meningkatkan ketahanan air dan biodegradabilitas bioplastik berbasis karagenan-alginat-gliserol, sedangkan penggunaan CaCl_2 lebih umum dalam sintesis butiran gel alginat untuk aplikasi farmasi, lingkungan, dan pertanian (Zanjabila *et al.* 2023).

Kalsium klorida (CaCl_2) sering dijadikan sebagai agen pengikat silang dalam sintesis butiran gel polimer terutama yang berbasis alginat. Ion Ca^{2+} pada CaCl_2 akan menggantikan ion natrium (Na^+) dalam natrium alginat, mengikat molekul-molekul alginat melalui ikatan ionik. Proses ini menghasilkan struktur tiga dimensi yang dikenal sebagai *egg-box*, dimana ion Ca^{2+} terperangkap dalam rongga yang

dibentuk oleh dua unit asam guluronat (G) dari rantai polimer. Struktur *egg-box* (Gambar 2.4) memberikan stabilitas mekanik pada butiran gel kalsium alginat, menjadikannya cocok untuk aplikasi seperti pengendalian pelepasan obat dan immobilisasi enzim (Santana *et al.* 2024).



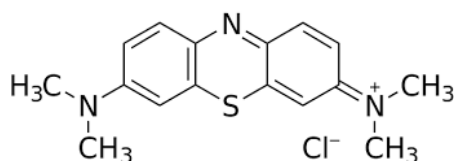
Gambar 2.4 Struktur *Egg-box* Gel Kalsium Alginat (Santana *et al.* 2024)

Pemilihan jenis dan konsentrasi agen penyambung silang, serta metode gelasi yang diterapkan, harus disesuaikan dengan aplikasi spesifik yang diinginkan, seperti dalam sistem pelepasan obat atau pupuk terkontrol. Dalam konteks penyerapan limbah cair metilen biru, pemilihan agen penyambung silang yang tepat juga sangat penting untuk mencapai efisiensi maksimum dalam proses adsorpsi. Agen penyambung silang seperti kalsium klorida memungkinkan butiran gel untuk memiliki kapasitas penyerapan yang lebih tinggi terhadap senyawa pencemar seperti metilen biru.

Penelitian sebelumnya telah menunjukkan bahwa penggunaan kalsium klorida (CaCl_2) sebagai agen penyambung silang dalam sintesis butiran gel dapat meningkatkan kapasitas penyerapan terhadap limbah cair metilen biru. Misalnya, sebuah studi oleh Amini *et al.* (2021) menunjukkan bahwa butiran gel yang dihasilkan tidak hanya mampu menyerap metilen biru dalam jumlah yang signifikan, tetapi juga menunjukkan kemampuan untuk mempertahankan stabilitas struktural selama proses adsorpsi.

2.6 Metilen Biru

Metilen biru (MB) adalah senyawa pewarna sintetik golongan tiazin yang banyak digunakan dalam industri tekstil, kertas, plastik, dan percetakan. MB termasuk pewarna kationik yang larut dalam air dan memiliki warna biru terang. Struktur kimianya mengandung cincin aromatik dan gugus amina tersubstitusi yang memberikan warna biru khas (Gambar 2.5).



Gambar 2.5 Struktur Metilen Biru

Karakteristik kelarutannya yang tinggi dalam air menjadikannya mudah terdistribusi ke lingkungan perairan melalui pembuangan limbah cair industri. MB

bersifat persisten di lingkungan karena resisten terhadap degradasi biologis konvensional, sehingga cenderung bertahan lama di badan air (Noreen *et al.* 2021). Keberadaan metilen biru dalam limbah cair industri menjadi perhatian serius karena dapat menyebabkan pencemaran air. Pewarna ini bersifat *non-biodegradable*, toksik bagi organisme akuatik, dan dapat mengganggu fotosintesis dalam ekosistem perairan karena menghalangi penetrasi cahaya matahari (Crini dan Lichtfouse 2019). Paparan metilen biru dalam jangka panjang juga dapat menyebabkan iritasi kulit, gangguan pernapasan, dan kerusakan sel darah merah pada manusia (Patel *et al.* 2019).

MB juga memiliki implikasi pada kesehatan manusia apabila terpapar dalam konsentrasi tinggi. Paparan jangka panjang dapat memicu iritasi kulit, reaksi alergi, gangguan pernapasan, serta methemoglobinemia akibat pengoksidasi hemoglobin menjadi bentuk yang tidak dapat membawa oksigen (Abbas *et al.* 2019). MB juga digunakan secara terbatas dalam bidang medis sebagai antiseptik atau agen penanda, tetapi pada konsentrasi dan aplikasi yang terkontrol ketat. MB sering muncul dalam konsentrasi signifikan yang jauh melampaui ambang batas aman, sehingga pengolahan sebelum pembuangan menjadi keharusan. Metilen Biru sering digunakan sebagai model polutan dalam studi adsorpsi karena strukturnya yang stabil, mudah dideteksi secara spektrofotometri (pada panjang gelombang maksimum sekitar 664 nm), dan mewakili kelompok pewarna kationik lainnya. Penanganan MB menjadi salah satu prioritas dalam upaya mengurangi beban polusi industri terhadap lingkungan (Katheresan *et al.* 2018). Penghilangan MB dari air limbah menuntut teknologi pengolahan yang efektif, ekonomis, dan ramah lingkungan. Berbagai metode fisikokimia telah dikembangkan untuk mengurangi limbah MB diantaranya yaitu koagulasi-flokulasi, fotodegradasi, oksidasi lanjutan, filtrasi membran, dan terutama adsorpsi (Chowdhury *et al.* 2022).

Mekanisme adsorpsi MB pada permukaan adsorben melibatkan interaksi elektrostatik antara muatan positif MB dengan gugus fungsional bermuatan negatif seperti karboksilat ($-\text{COO}^-$) atau hidroksil ($-\text{OH}$) pada material adsorben (Ali 2017). Pemilihan adsorben yang tepat dengan luas permukaan tinggi, porositas optimal, dan kestabilan kimia menjadi kunci keberhasilan proses adsorpsi. Oleh karena itu, pengembangan material adsorben berbasis biomassa terbarukan menjadi arah penelitian yang sangat relevan. Struktur pori yang terbentuk dari adsorben berbasis biomassa mendukung difusi molekul MB ke dalam jaringan gel, meningkatkan luas permukaan kontak, serta memperkuat kapasitas adsorpsi. Selain itu, penggunaan sumber hayati mendukung prinsip keberlanjutan dan pengurangan limbah agroindustry.

III METODE

3.1 Waktu dan Tempat

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Januari - Juni 2025. Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Bioteknologi dan Bioproses Pusat Penelitian Kelapa Sawit yang beralamat di Jl. Taman Kencana No.1, Babakan, Kecamatan Bogor Tengah, Kota Bogor, Jawa Barat.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

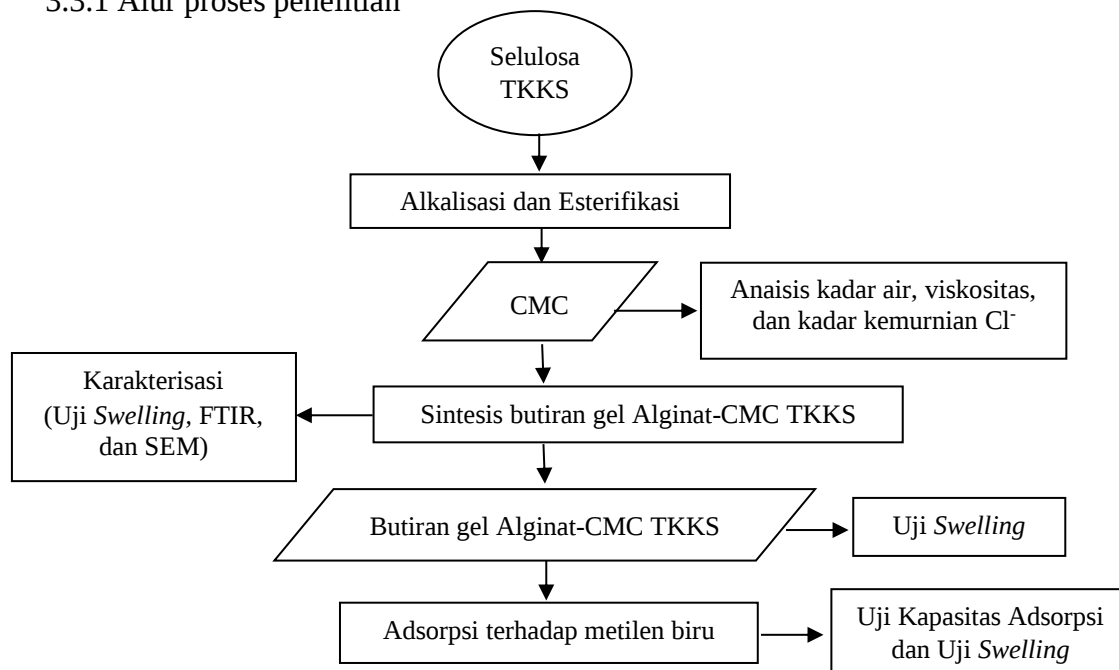
Alat yang digunakan mencakup neraca analitik *Mettler Toledo*, FE-SEM *Thermo Scientific Quattro S*, FTIR *Agilent*, XRD *Bruker D8 Advance*, spektrofotometer UV-Vis *Shimadzu UV-1800*, oven *Memmert UN 110*, vortex *Gemmy VM-300*, viskometer *OEM NDJ-8S*, *magnetic stirrer*, cawan porselen, desikator, buret, Bulb, peralatan gelas (*Iwaki*), *mesh*, sudip, *hotplate*, gegep besi, *syringe* 26G, statif, klem, kuvet, botol semprot.

3.2.2 Bahan

Bahan yang digunakan meliputi selulosa TKKS, kertas saring, aluminium foil, tisu, akuades, propanol, etanol 96% dan 70%, larutan NaOH 12% dan 17,5%, padatan natrium kloroasetat, asam asetat glasial, metanol 65%, *strip* pH universal, indikator kalium kromat 5%, indikator ferroin, larutan perak nitrat 0,1 N standar, larutan NaCl 0,1 M, H₂SO₄ 96%, padatan metilen biru, natrium alginat, dan CaCl₂ semua diperoleh dari Sigma, Merck, dan Supelco.

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Alur proses penelitian



Gambar 3.1 Alur Proses Penelitian

3.3.2 Sintesis Karboksimetil Selulosa (CMC) (Dimawarnita *et al.* 2019)

Sebanyak 5 gram selulosa ditimbang lalu dimasukkan ke rangkaian alat dan ditambahkan dengan larutan campuran 20 mL propanol dan 80 mL etanol. Campuran larutan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 15 menit. Setelah itu, sebanyak 20 mL larutan NaOH 12% ditambahkan secara perlahan dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Campuran larutan didiamkan selama 1 jam pada suhu ruang. Setelah 1 jam, sebanyak 7 gram natrium kloroasetat yang telah dilarutkan dalam etanol ditambahkan ke dalam campuran. Proses homogenisasi dilanjutkan selama 3 jam pada suhu 55°C. Setelah proses selesai, campuran dinetralkan menggunakan asam asetat pekat. Produk disaring dan dicuci dengan 100 mL etanol sebanyak 3 kali lalu dikeringkan dengan oven pada suhu 60°C.

3.3.2.1 Penentuan Kadar Air CMC (SNI 01-3182-1992)

Cawan porselen terlebih dahulu dimasukkan ke dalam oven pada suhu 105°C selama 1 jam untuk memastikan cawan dalam kondisi bebas air. Setelah proses pengeringan, cawan didinginkan dalam desikator selama 30 menit kemudian ditimbang dan dicatat bobotnya. Sebanyak 1 gram sampel CMC TKKS ditimbang dan dimasukkan ke dalam cawan porselen. Sampel dikeringkan pada suhu 105°C selama 3 jam. Setelah pengeringan, cawan berisi sampel dimasukkan ke desikator selama 30 menit dan ditimbang bobotnya. Proses ini diulangi hingga diperoleh bobot yang konstan untuk memastikan kadar air telah dihitung dengan akurasi tinggi.

3.3.2.2 Penentuan Nilai Viskositas CMC (SNI 06-6989.11-2004)

Sebanyak 4 gram CMC TKKS ditimbang dan dilarutkan dalam 200 mL akuades. Larutan diaduk menggunakan *stirrer* selama 30 menit. Setelah proses pengadukan selesai, viskositas larutan diukur menggunakan viskometer tipe NDJ-8S.

3.3.2.3 Penentuan Kadar Kemurnian Natrium Klorida (SNI 06-6989.19-2004)

Sebanyak $\pm 0,2$ gram sampel CMC TKKS ditimbang dan ditambahkan dengan 25 mL metanol 65%. Larutan tersebut didiamkan selama 5 jam untuk memungkinkan proses reaksi berlangsung. Setelah itu, larutan diambil sebanyak 10 mL menggunakan pipet dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Larutan kemudian ditambahkan 1 mL indikator kalium kromat 5%. Selanjutnya, larutan dititrasi menggunakan larutan perak nitrat 0,1 M yang telah di standarisasi hingga mencapai titik akhir titrasi. Volume larutan yang digunakan dicatat,

3.3.3 Sintesis Butiran Gel Alginat-CMC TKKS (Munawwaroh 2019)

Sebanyak ± 1 gram natrium alginat dilarutkan dalam 25 mL akuades. Selanjutnya, CMC TKKS ditambahkan dengan perbandingan alginat terhadap CMC sebesar 1:2. Larutan yang telah tercampur kemudian diteteskan menggunakan *syringe* 26G ke dalam larutan CaCl_2 dengan variasi konsentrasi 3, % 4%, 5%, 6%, dan 7% sebanyak 100 mL. Jarak antara *syringe* dan larutan

yaitu sejauh 3 cm, lalu larutan didiamkan selama 24 jam. Butiran gel yang terbentuk kemudian disaring dan dibilas dengan menggunakan akuades kemudian dikeringkan menggunakan oven pada suhu 37°C selama 24 jam.

3.3.4 Uji *Swelling* Butiran Gel Alginat-CMC (Munawwaroh 2019)

Sebanyak ± 30 mg *beads* alginat:CMC direndam dalam 10 mL akuades. *Beads* Alginat-CMC lalu ditimbang setelah direndam selama 8 hari dan ditimbang setiap 24 jam. Uji *swelling* dilakukan secara gravimetri dan ditentukan berdasarkan persamaan

$$\text{Swelling (\%)} = \frac{\text{Massa akhir sampel} - \text{Massa awal sampel}}{\text{Massa awal sampel}} \times 100\%$$

3.3.5 Analisis Morfologi dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM)

Sampel ditempatkan dan dipasang padaudukan spesimen SEM menggunakan perekat karbon dua sisi, dengan penampang menghadap vertikal ke atas atau mengarah ke lensa objektif. SEM dioperasikan dengan parameter standar, yaitu tegangan sebesar 20 kV, ukuran titik 50, dan jarak kerja 10 mm. Jarak 10 mm dipilih sebagai kompromi dalam pengaturan akuisisi sinyal agar deteksi serta enumerasi sinar-X dapat optimal.

3.3.6 Analisis Gugus Fungsi dengan FTIR

Karakterisasi gugus fungsi dilakukan menggunakan spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dengan instrumen Bruker Alpha II. Analisis dilakukan terhadap sampel butiran gel CMC–alginat dengan rentang bilangan gelombang 4000–500 cm^{-1} . Sampel dikeringkan terlebih dahulu kemudian digerus halus bersama kalium bromida (KBr) dan dipres menjadi pelet transparan menggunakan tekanan sebesar 80 kN sebelum dianalisis. Hasil spektrum digunakan untuk mengidentifikasi perubahan struktur kimia serta interaksi ionik akibat variasi konsentrasi kalsium klorida sebagai agen pengikat silang.

3.3.7 Adsorpsi Butiran Gel Alginat-CMC TKKS terhadap Metilen Biru

Pengujian aktivitas butiran gel terhadap zat warna metilen biru (MB) dilakukan menggunakan larutan MB dengan konsentrasi awal 50 ppm. Sebanyak 10 mL larutan tersebut dipipet dan ditempatkan dalam tabung reaksi sesuai dengan variasi konsentrasi CaCl_2 . Selanjutnya, tiga butiran gel dari setiap variasi konsentrasi CaCl_2 dimasukkan ke dalam larutan MB dan absorbansinya diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664 nm. Pengujian aktivitas butiran gel berlangsung selama 7 hari dengan pemantauan penurunan absorbansi pada setiap variasi konsentrasi CaCl_2 .

$$\text{Kapasitas Adsorpsi (mg/g)} = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V$$

Keterangan:

C_0 = Konsentrasi awal (mg/L)

C_e = Konsentrasi akhir (mg/L)

m = Massa butiran gel (g)

V = Volume metilen biru (L)

Setelah pengujian adsorpsi selesai, dilakukan kembali uji *swelling* untuk mengevaluasi perubahan sifat fisik butiran gel setelah menyerap larutan metilen biru. Hasil pengukuran *swelling* ini akan dibandingkan dengan hasil pengujian *swelling* sebelum proses adsorpsi untuk menilai efek dari adsorpsi terhadap kemampuan *swelling* butiran gel.

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber :
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis dan Karakterisasi CMC TKKS

Pengolahan tandan kosong kelapa sawit (TKKS) diawali dengan tahap pencacahan untuk memperkecil ukuran partikel sehingga memudahkan proses pemisahan fraksi penyusunnya. TKKS yang telah dicacah selanjutnya diisolasi selulosanya untuk memurnikan komponen serat dengan menghilangkan lignin dan ekstraktif lain. Proses isolasi ini penting karena TKKS merupakan biomassa lignoselulosa dengan kandungan utama berupa selulosa, hemiselulosa, dan lignin (Dimawarnita *et al.* 2023).

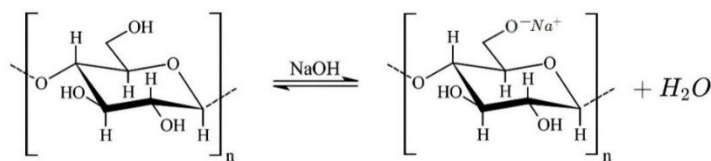
Selulosa yang terdapat dalam biomassa umumnya terdiri atas beberapa bentuk, yaitu α -selulosa, β -selulosa, dan hemiselulosa. Fraksi hemiselulosa menjadi komponen yang lebih dibutuhkan dalam penelitian ini karena memiliki sifat kimia lebih reaktif dan mudah dimodifikasi menjadi produk turunan bernilai tambah. Proses *bleaching* menggunakan larutan hidrogen peroksida (H_2O_2) berperan penting dalam mengurangi kandungan lignin sekaligus memperkaya fraksi hemiselulosa. Hidrogen peroksida memiliki kemampuan untuk memutus ikatan glikosidik pada hemiselulosa. Namun, semakin tinggi konsentrasi H_2O_2 yang digunakan, kadar hemiselulosa yang tersisa akan semakin menurun akibat degradasi berlebih (Zuidar *et al.* 2014).

Hasil konversi selulosa dari TKKS pada penelitian ini, diperoleh sebanyak 2,5 kg selulosa kering dari 30 kg bahan baku TKKS basah atau setara dengan 8,33% rendemen. Rendemen ini menunjukkan efisiensi konversi yang sejalan dengan karakteristik biomassa lignoselulosa. Sebagian besar massa awal hilang akibat pelepasan lignin, ekstraktif, dan komponen non-struktural lainnya. Nilai rendemen tersebut masih dalam kisaran wajar untuk biomassa kelapa sawit yang telah melalui proses delignifikasi dan *bleaching* (Mulyati *et al.* 2020). Hasil ini menegaskan bahwa TKKS berpotensi besar sebagai sumber alternatif selulosa untuk dikembangkan menjadi produk turunan bernilai ekonomis seperti karboksimetil selulosa (CMC).

Selulosa TKKS sebagai bahan baku yang memiliki serat kasar, memerlukan perlakuan khusus seperti homogenisasi untuk memastikan ukuran partikelnya seragam sebelum dimodifikasi menjadi karboksimetil selulosa. Langkah homogenisasi ini dilakukan dengan menggiling atau memecah serat selulosa TKKS hingga mencapai ukuran partikel yang lebih kecil dan merata. Proses ini dapat meningkatkan luas permukaan selulosa sehingga memaksimalkan kontak antara reagen serat selulosa. Homogenisasi yang kurang efektif dapat menyebabkan partikel selulosa tidak cukup bereaksi yang menyebabkan CMC memiliki kelarutan rendah dan viskositas yang tidak optimal.

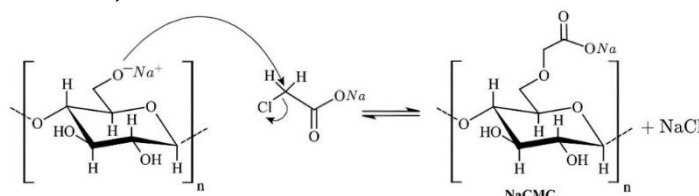
Proses sintesis CMC secara umum melibatkan dua tahapan utama, yaitu alkalisasi dan karboksimetilasi (Eriningsih *et al.* 2011). Tahap pertama yaitu proses alkalisasi (Gambar 4.1) yang bertujuan untuk mengaktifkan gugus hidroksil (OH) pada molekul selulosa (Pitaloka *et al.* 2015). Penggunaan larutan NaOH dengan konsentrasi 10% serta tambahan pelarut isopropanol dan etanol merupakan peran penting dalam membuka struktur kristalin selulosa dengan merusak ikatan hidrogen antar rantai selulosa. Struktur selulosa akan mengalami pengembangan sehingga mempermudah difusi dari natrium kloroasetat pada tahap karboksimetilasi ke dalam

matriks selulosa (Dimawarnita 2018). Tahap ini sangat esensial dalam memastikan keberhasilan langkah berikutnya karena struktur yang lebih terbuka akan meningkatkan efisiensi reaksi.



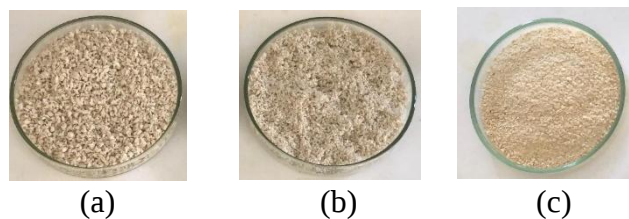
Gambar 4.1 Alkalisasi

Tahap kedua dalam sintesis CMC adalah proses karboksimetilasi (Gambar 4.2). Pada tahap ini, natrium kloroasetat berperan sebagai agen utama yang bereaksi dengan gugus hidroksil (-OH) pada rantai selulosa. Reaksi ini tergolong dalam reaksi eterifikasi, yaitu proses kimia dimana atom hidrogen dari gugus hidroksil digantikan oleh gugus eter, dalam hal ini yaitu gugus karboksimetil (-CH₂COONa). Proses ini sangat bergantung pada beberapa parameter, seperti rasio molar reagen, waktu reaksi, suhu, dan kondisi alkali yang dapat memengaruhi efisiensi ikatan antara gugus karboksimetil dengan rantai selulosa. Akibat dari reaksi ini, terbentuklah gugus karboksilat pada rantai selulosa, sehingga menghasilkan struktur CMC yang lebih larut dan memiliki sifat-sifat reologi yang khas (Melisa *et al.* 2014). Kondisi reaksi yang kurang optimal dapat menyebabkan terbentuknya produk samping, seperti asam glikolat atau natrium glikolat, yang dapat menurunkan kemurnian CMC (Pushpamalar *et al.* 2006). Pengendalian pH dan suhu selama proses karboksimetilasi menjadi faktor penting untuk meminimalkan reaksi samping tersebut dan memastikan hasil akhir yang berkualitas baik (Wulandari *et al.* 2016).



Gambar 4.2 Karboksimetilasi

Reaksi karboksimetilasi (Gambar 4.2) yang berlangsung secara optimal akan meningkatkan tingkat substitusi gugus karboksimetil pada struktur selulosanya dan akan menghasilkan produk dengan karakteristik yang lebih stabil. Hal ini akan berdampak pada beberapa sifat fisikokimia dari CMC, salah satunya adalah viskositas. Produk CMC dengan struktur yang baik dan ikatan yang merata cenderung menunjukkan viskositas yang lebih tinggi, yang mengindikasikan kemampuan molekul tersebut dalam membentuk larutan kental dan stabil.



Gambar 4.3 (a) Selulosa TKKS sebelum homogenisasi; (b) Selulosa TKKS setelah homogenisasi; (c) CMC TKKS

Berdasarkan hasil sintesis yang telah dilakukan, warna produk akhir CMC yang dihasilkan seringkali menunjukkan rona kekuningan hingga kecokelatan (Gambar 4.3). Perubahan warna ini diduga terkait dengan efek pemanasan selama proses sintesis (Wijayani *et al.* 2005). Visualisasi warna ini menjadi salah satu aspek penting terutama dalam aplikasi bahan makanan, karena memberikan kesan awal bagi konsumen terhadap kualitas produk (Utami *et al.* 2016). Selain aspek visual, parameter lain seperti kadar air juga perlu dianalisis untuk menilai kualitas dan kestabilan produk CMC secara menyeluruh.

Kadar air adalah jumlah kandungan air yang terdapat dalam suatu bahan, baik dalam bentuk bebas (*free water*), terikat lemah (*adsorbed water*), maupun terikat kuat (*bound water*) yang dinyatakan sebagai persen (%) (Afrilia dan Suhartini 2018). Parameter ini sangat penting karena memengaruhi kualitas, daya simpan, dan stabilitas bahan, terutama produk berbasis selulosa seperti CMC. Penentuan kadar air dilakukan melalui pengeringan hingga berat konstan. Kadar air yang tinggi dapat menurunkan kualitas CMC karena memicu degradasi mikroba atau reaksi kimia. Hasil analisis kadar air CMC TKKS rata-rata diperoleh sebesar 11,60% (Lampiran 1), yang masih berada dalam kisaran yang wajar. Rachmania *et al.* (2016) melaporkan kadar air CMC dari limbah pertanian sebesar 10–13%. Hasil serupa juga ditemukan dalam penelitian yang telah dilakukan oleh Suryani *et al.* (2020) yang melaporkan kadar air CMC dari serat alami sebesar 11,45%.

Kadar air yang relatif tinggi dapat dipengaruhi oleh proses pengeringan, kelembaban lingkungan, serta sifat higroskopis CMC yang mudah menyerap air dari udara (Nurfatimah *et al.* 2017; Utami dan Fatimah 2018). Kadar air yang terlalu tinggi dapat menyebabkan penurunan viskositas dan mempercepat degradasi produk selama penyimpanan (Marbun *et al.* 2019). Kadar air yang terkendali juga akan meminimalkan risiko kontaminasi mikroba yang cenderung berkembang dalam kondisi lembap (Permatasari *et al.* 2021). Dengan demikian, kadar air rata-rata 11,60% yang diperoleh dalam penelitian ini dapat dikategorikan masih dalam batas aman dan sesuai standar mutu CMC secara umum.

Selain kadar air, viskositas juga menjadi parameter penting yang mencerminkan kualitas struktural dan performa fungsional CMC. Hasil analisis viskositas CMC TKKS menunjukkan nilai rata-rata sebesar 25,20 mPas (Lampiran 3). Nilai ini tergolong sedang dan masih sesuai dengan karakteristik umum CMC dari biomassa lignoselulosa yang berkisar antara 20–40 mPas tergantung pada derajat substitusi dan kemurnian (Sari *et al.* 2018). Viskositas juga dipengaruhi oleh ukuran molekul serta interaksi antarmolekul dalam larutan (Hidayat *et al.* 2020). Perbedaan nilai viskositas dalam sampel dapat disebabkan oleh perbedaan konsentrasi NaOH, suhu, dan waktu reaksi selama proses karboksimetilasi (Widiyastuti *et al.* 2019). Proses pemurnian yang efektif juga berkontribusi terhadap nilai viskositas karena mampu menghilangkan lignin dan hemiselulosa (Ningsih *et al.* 2017).

Parameter penting lainnya dalam penilaian mutu CMC adalah kadar kemurnian CMC terhadap ion klorida yang terbentuk selama proses sintesis. Penentuan kadar natrium klorida (Cl^-) dalam CMC TKKS bertujuan untuk mengetahui sejauh mana reagen klor seperti natrium kloroasetat bereaksi sempurna dalam proses karboksimetilasi. Kandungan klorida yang tinggi dapat menunjukkan adanya residu reagen yang tidak bereaksi atau terbentuknya produk samping yang tidak diinginkan (Rofii *et al.* 2022). Dalam penelitian ini, kadar kemurnian CMC

terhadap natrium klorida diperoleh dengan rata-rata sebesar 93,19% (Lampiran 2). Hasil ini menunjukkan bahwa sebagian besar ion klorida dari reaktan berhasil tereliminasi selama proses pencucian dan pemurnian. Menurut Kusumawati *et al.* (2019), kadar kemurnian CMC yang baik umumnya memiliki kandungan natrium klorida di bawah 0,5% dari total massa, sedangkan persentase kemurnian CMC secara keseluruhan berada di atas 60%. Hasil serupa juga dilaporkan oleh Fitriani *et al.* (2020), yang menyatakan bahwa CMC dengan kemurnian di atas 65% sudah memenuhi standar kualitas untuk aplikasi industri non-pangan.

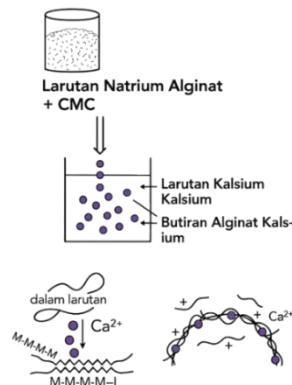
Tingkat kemurnian ini menunjukkan bahwa reaksi karboksimetilasi berlangsung efisien dengan sedikit produk samping dan pencucian menggunakan alkohol cukup efektif dalam menghilangkan garam anorganik, termasuk ion klorida (Rizal *et al.* 2017). Untuk meningkatkan kualitas lebih lanjut, metode pemurnian lanjutan seperti dialisis atau penggunaan resin penukar ion dapat dipertimbangkan karena lebih selektif dan tidak merusak struktur CMC (Hidayat *et al.* 2021). Meskipun sudah cukup untuk aplikasi teknis seperti industri tekstil dan kosmetik, kemurnian ini masih perlu ditingkatkan jika CMC akan digunakan dalam produk pangan atau farmasi (Ramdhanian *et al.* 2020).

4.2 Sintesis Butiran Gel Alginat-CMC TKKS

Sintesis butiran gel Alginat-CMC TKKS dengan menggunakan CaCl_2 sebagai agen pengikat silang merupakan proses pembentukan gel ionik melalui interaksi antara gugus karboksilat pada polimer dan ion kalsium divalen (Ca^{2+}). Natrium alginat yang larut dalam air akan berikatan dengan Ca^{2+} membentuk struktur tiga dimensi yang stabil (Sari *et al.* 2017). Sintesis butiran gel ini menggunakan variasi konsentrasi agen pengikat silang CaCl_2 yaitu 3%, 4%, 5%, 6% dan 7%. Komposisi bahan pada sintesis butiran gel mengikuti rasio dalam penelitian oleh Munawaroh (2019), yaitu dengan proporsi alginat dan CMC sebesar 1:2. Penambahan CMC dari TKKS ke dalam sistem turut menyumbang gugus karboksimetil yang mampu berinteraksi dengan ion kalsium. Semakin banyak gugus karboksimetil maka akan memperkuat matriks polimer dan meningkatkan stabilitas struktur butiran gel (Mulyani *et al.* 2020). Interaksi ini menghasilkan jaringan polimer yang lebih rapat, yang mampu menahan deformasi dan mempertahankan bentuk dalam kondisi lingkungan yang bervariasi (Putri *et al.* 2022). CMC juga berperan sebagai agen penstabil viskositas, yang meningkatkan ketahanan struktural selama proses pengeringan atau pemakaian berulang (Syafitri *et al.* 2022).

Menurut Ramadhani *et al.* (2019), kombinasi dua jenis polimer dapat menghasilkan struktur gel dengan sifat mekanik dan kapasitas serap air yang lebih baik dibandingkan penggunaan alginat saja. Kombinasi ini tidak hanya meningkatkan performa fungsional, tetapi juga memperluas spektrum aplikasi dalam berbagai bidang teknologi. Penggunaan dua polimer memungkinkan terciptanya struktur mikro yang lebih kompleks, yang mendukung peningkatan porositas dan kapasitas retensi air (Zhu *et al.* 2018). Hal ini sangat penting dalam aplikasi yang menuntut efisiensi penyerapan atau pelepasan zat aktif secara terkendali (Anisa *et al.* 2021). Selain itu, variasi konsentrasi CaCl_2 sebagai agen pengikat silang memberikan fleksibilitas dalam mengatur tingkat kekerasan dan elastisitas butiran gel yang dapat disesuaikan dengan kebutuhan aplikasi spesifik (Mulyani *et al.* 2020). Sistem polimer campuran ini memiliki potensi tinggi dalam

pengembangan material berbasis biopolimer yang multifungsi dan dapat disesuaikan (Putri *et al.* 2022).



Gambar 4.4 Metode *dropping* sintesis butiran gel

Proses sintesis butiran gel dilakukan dengan metode *dropping*, yaitu meneteskan larutan polimer ke dalam larutan CaCl_2 untuk menghasilkan butiran gel berbentuk sferis yang padat (Gambar 4.4). Teknik ini mudah diaplikasikan dan tidak memerlukan peralatan kompleks, menjadikannya metode yang banyak digunakan dalam skala laboratorium maupun semi-industri (Anisa *et al.* 2021). Selain menghasilkan bentuk butiran gel yang relatif seragam, metode ini juga memungkinkan kontrol terhadap ukuran butiran dengan mengatur viskositas larutan dan kecepatan peneteskan (Lestari *et al.* 2020). Hal ini penting dalam memastikan konsistensi karakteristik fisik dan kinerja butiran dalam aplikasi selanjutnya. Penggabungan Alginat dan CMC dari TKKS dengan agen pengikat silang CaCl_2 memberikan keunggulan tersendiri dalam aplikasi seperti enkapsulasi, pelepasan terkontrol, atau penyerapan zat aktif.

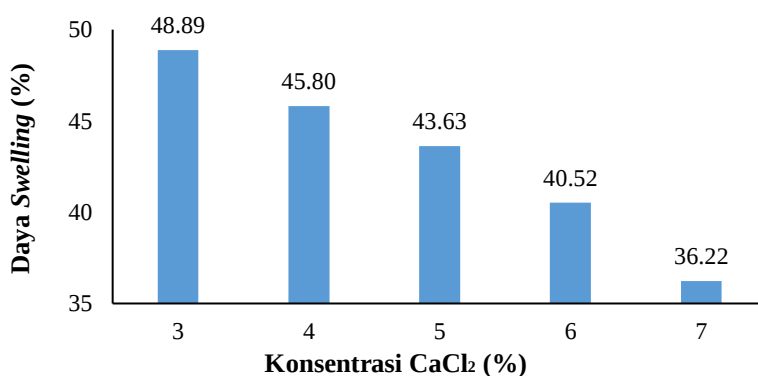
CaCl_2 dipilih sebagai agen pengikat silang karena larut dalam air, tidak toksik, dan mampu membentuk ikatan silang kuat dengan gugus karboksilat sehingga ideal untuk aplikasi bahan aktif dalam bidang pangan, lingkungan, dan farmasi. Pemilihan CaCl_2 juga didasarkan pada kemampuannya membentuk ikatan ionik yang *reversible*, yang memungkinkan pengendalian sifat pelepasan zat aktif dari matriks gel (Prasetya *et al.* 2018). Selain itu, penggunaan CaCl_2 dalam sistem polimer alami seperti alginat dan CMC telah terbukti meningkatkan kestabilan termal dan ketahanan mekanik butiran gel sehingga tahan terhadap perubahan lingkungan (Rafika *et al.* 2022). Kandungan kalsium yang tinggi juga mempermudah terbentuknya jaringan tiga dimensi yang rapat dan stabil, yang sangat penting dalam sistem pelepasan terkontrol maupun aplikasi adsorpsi (Wijaya *et al.* 2020).

Larutan gel yang telah diteteskan ke dalam larutan CaCl_2 kemudian didiamkan selama 24 jam untuk memastikan proses pembentukan ikatan silang antara ion kalsium dan matriks polimer berlangsung secara optimal. Selanjutnya, butiran gel yang terbentuk disaring dan dikeringkan pada suhu 37°C selama 24 jam guna menghilangkan kelembapan dan memperoleh bentuk akhir yang stabil.

4.3 Uji Swelling Butiran Gel Alginat-CMC TKKS

Uji *swelling* merupakan salah satu parameter penting dalam karakterisasi butiran gel berbasis polimer. Pengujian ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan butiran gel dalam menyerap air atau pelarut lain yang berkaitan langsung dengan struktur jaringan gel, porositas, serta kapasitas retensi cairan. Tingkat *swelling* berpengaruh terhadap efektivitas butiran gel dalam aplikasi seperti enkapsulasi, pelepasan zat aktif, dan adsorpsi limbah cair (Zhang *et al.* 2017). Uji *swelling* dilakukan dengan merendam sejumlah butiran gel kering dalam pelarut (umumnya air atau *buffer*) selama waktu tertentu, kemudian ditimbang kembali untuk mengetahui peningkatan massa. Butiran gel yang memiliki kapasitas *swelling* tinggi umumnya memiliki struktur jaringan yang longgar dan pori-pori yang cukup besar, yang memungkinkan masuknya pelarut ke dalam matriks polimer. Pada sistem alginat-CMC, gugus hidrofilik seperti karboksilat ($-\text{COO}^-$) dan hidroksil ($-\text{OH}$) berperan penting dalam menarik molekul air melalui interaksi hidrogen dan ionik. Penambahan CMC dari TKKS juga meningkatkan sifat hidrofilik sistem, karena CMC memiliki afinitas tinggi terhadap air sehingga dapat meningkatkan daya *swelling* (Putri *et al.* 2021).

Daya *swelling* juga sangat dipengaruhi oleh konsentrasi agen pengikat silang. Peran CaCl_2 sebagai agen pengikat silang akan menentukan kerapatan jaringan gel. Semakin tinggi konsentrasi Ca^{2+} , maka ikatan silang antar rantai polimer akan semakin rapat, sehingga ruang antar jaringan menyempit dan kapasitas *swelling* menurun (Li *et al.* 2018). Hal tersebut sesuai dengan hasil yang diperoleh pada uji *swelling* butiran gel alginat-CMC TKKS terhadap air (Lampiran 4).

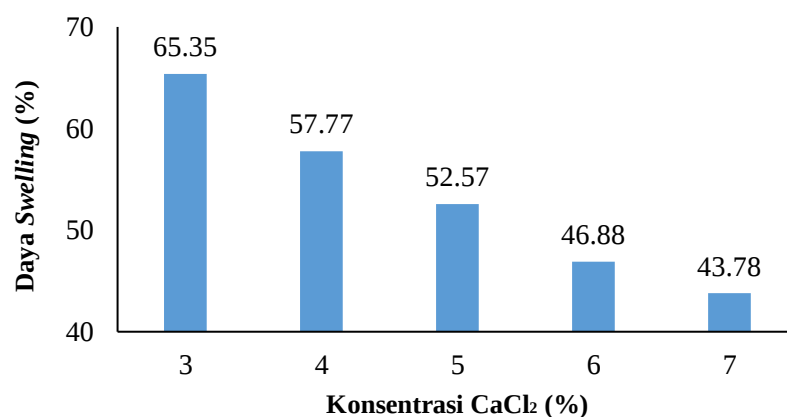


Gambar 4.5 Grafik Penurunan Daya Swelling Butiran Gel Terhadap Air

Uji *swelling* butiran gel alginat-CMC berbahan TKKS pada berbagai konsentrasi CaCl_2 (3–7%) selama 8 hari menunjukkan adanya tren penurunan kemampuan penyerapan air seiring waktu. Pada konsentrasi CaCl_2 3%, nilai *swelling* awal mencapai 167,06% pada hari pertama, kemudian menurun tajam hingga sekitar 9,01% pada hari ke-8, dengan rata-rata 48,89% (Lampiran 4). Peningkatan konsentrasi CaCl_2 terlihat menurunkan daya *swelling* rata-rata, pada 4% CaCl_2 rata-rata *swelling* tercatat 45,80%, pada 5% sebesar 43,63%, pada 6% sebesar 40,52%, dan terendah pada 7% sebesar 36,22%. Pola ini memperlihatkan bahwa konsentrasi kalsium yang lebih tinggi memperkuat ikatan silang antar rantai polimer, membuat struktur gel lebih rapat dan menghambat penyerapan air. Penurunan *swelling* secara konsisten dari hari pertama hingga hari kedelapan pada semua perlakuan juga menunjukkan bahwa kapasitas serapan air gel berkurang

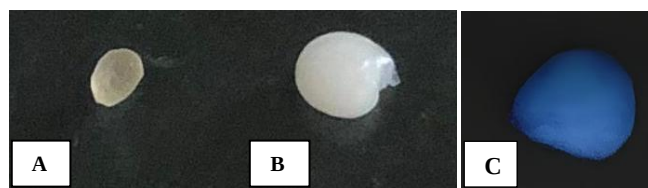
seiring waktu, hal ini diakibatkan keluarnya ion kalsium atau terjadinya relaksasi struktur polimer selama proses perendaman.

Penurunan bertahap ini (Gambar 4.5) menunjukkan peningkatan konsentrasi ikatan silang menyebabkan berkurangnya kapasitas jaringan untuk menyerap air. Hasil *swelling* menunjukkan bahwa kontrol konsentrasi CaCl_2 sangat penting untuk menyeimbangkan sifat mekanik dan kapasitas penyerapan butiran gel. Konsentrasi yang terlalu tinggi justru membuat gel terlalu kaku sehingga membatasi difusi molekul. Hasil serupa juga dilaporkan oleh Wang *et al.* (2019) yang menyatakan bahwa penggunaan konsentrasi agen pengikat silang yang berlebihan menghambat ekspansi jaringan hidrogel karena terbatasnya ruang antar rantai polimer. Nilai *swelling* yang tinggi di awal menunjukkan bahwa butiran gel menyerap air secara cepat. Namun, setelah mencapai titik jenuh atau ketika jaringan gel mulai melunak, terjadi pelemahan struktur yang menyebabkan penurunan nilai *swelling* (Zhang *et al.* 2017).



Gambar 4.6 Penurunan Daya Swelling Butiran Gel Terhadap Metilen Biru

Hasil uji *swelling* pada butiran gel alginat-CMC TKKS dapat digunakan untuk memprediksi stabilitas dan kemampuan transfer massa dalam aplikasi seperti adsorpsi metilen biru (Lampiran 5). *Swelling* yang optimal memungkinkan molekul pewarna berdifusi lebih mudah ke dalam pori-pori butiran gel sehingga meningkatkan efisiensi adsorpsi (Liu *et al.* 2020). Uji *swelling* pada limbah cair metilen biru juga memberikan gambaran sejauh mana matriks gel dapat mempertahankan integritasnya di lingkungan pewarna yang bersifat basa, yang sangat relevan untuk aplikasi pengolahan limbah tekstil (Aly *et al.* 2018). Hasil uji *swelling* butiran gel alginat-CMC TKKS terhadap metilen biru juga menunjukkan penurunan yakni semakin tinggi konsentrasi CaCl_2 akan mengurangi daya *swelling* pada butiran gel (Gambar 4.6).



Gambar 4.7 Butiran Gel Alginat-CMC TKKS a) Kering, b) Basah, dan c) setelah menyerap metilen biru.

Hasil uji *swelling* menunjukkan perubahan morfologi butiran gel dari kondisi kering (Gambar 4.7). Butiran gel kering memiliki ukuran kecil dan permukaan yang relatif keras akibat tidak adanya molekul pelarut di dalam jaringan polimernya. Proses *swelling* terhadap air menyebabkan peningkatan ukuran signifikan akibat masuknya molekul air ke dalam matriks gel yang membentuk ikatan hidrogen dengan gugus hidrofilik. *Swelling* terhadap larutan metilen biru menghasilkan ukuran yang lebih besar dibanding *swelling* air sekaligus perubahan warna menjadi biru pekat sebagai indikasi adanya adsorpsi zat warna. Hal tersebut membuktikan bahwa struktur pori dan gugus aktif dalam gel berperan penting terhadap kapasitas penyerapan dan perubahan sifat visual material.

Swelling yang terlalu tinggi dapat menyebabkan struktur gel menjadi rapuh dan mudah hancur, sementara *swelling* yang terlalu rendah dapat membatasi difusi zat aktif ke dalam matriks gel (Kaur *et al.* 2018). Oleh karena itu, pengendalian parameter sintesis seperti konsentrasi agen pengikat silang menjadi kunci dalam mendapatkan sifat *swelling* yang sesuai dengan aplikasi target. Dalam konteks adsorpsi limbah cair, keseimbangan antara kapasitas *swelling* dan stabilitas mekanik sangat penting untuk memastikan umur pakai yang lebih panjang serta efektivitas penyerapan kontaminan (Wang *et al.* 2019). Penyesuaian komposisi polimer dan kondisi proses juga dapat digunakan untuk memodifikasi sifat *swelling* agar sesuai dengan karakteristik limbah yang ditargetkan (Liu *et al.* 2020). Hal ini menunjukkan pentingnya pendekatan desain berbasis sifat material untuk menghasilkan butiran gel dengan performa optimal.

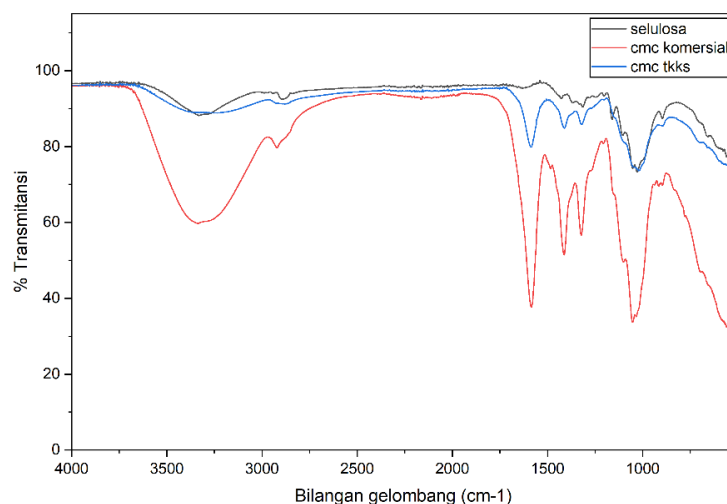
Selain itu, karakterisasi *swelling* juga dapat membantu memahami mekanisme interaksi molekul air atau pelarut dengan matriks polimer. Gugus fungsional hidrofilik pada CMC dan alginat berkontribusi pada kemampuan butiran gel dalam membentuk ikatan hidrogen dengan air, meningkatkan laju imbibisi dan distribusi pelarut dalam jaringan gel (Putri *et al.* 2021). Mekanisme ini penting untuk pengembangan sistem penghantaran obat atau enkapsulasi zat aktif yang memerlukan pelepasan terkontrol. Pada aplikasi adsorpsi pewarna, porositas yang terbuka akibat *swelling* juga memfasilitasi difusi molekul target ke dalam situs adsorpsi internal (Liu *et al.* 2020). Oleh karena itu, pengujian *swelling* bukan hanya parameter fisik, tetapi juga indikator penting dalam desain dan optimasi fungsi material.

Pemahaman mendalam terhadap sifat *swelling* juga membuka peluang pengembangan butiran gel berbahan dasar sumber hayati seperti TKKS yang berkelanjutan dan ramah lingkungan. Penggunaan limbah pertanian seperti TKKS sebagai sumber CMC mendukung prinsip ekonomi sirkular dengan memanfaatkan biomassa yang melimpah dan bernilai rendah (Putri *et al.* 2021). Penelitian lebih lanjut dapat difokuskan pada optimalisasi proses karboksimetilasi, formulasi polimer, dan kondisi ikatan silang untuk menghasilkan material dengan sifat *swelling* yang sesuai kebutuhan industri.

4.4 Analisis Gugus Fungsi dengan FTIR

FTIR merupakan teknik analisis yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi senyawa berdasarkan pola serapan radiasi inframerah pada berbagai bilangan gelombang. Teknik ini bekerja dengan mengukur energi serapan molekul akibat getaran ikatan kimia tertentu sehingga menghasilkan spektrum yang spesifik pada suatu bahan (Li *et al.* 2021). FTIR sangat penting untuk memverifikasi

keberadaan gugus fungsional, mendeteksi modifikasi kimia, dan menganalisis interaksi antar rantai polimer. FTIR juga dikenal sebagai metode yang efisien karena dapat digunakan secara cepat dan non-destruktif dalam menganalisis sampel. Teknik ini tidak hanya mampu mengidentifikasi keberadaan gugus fungsi, tetapi juga memberikan informasi mengenai perubahan struktur kimia akibat reaksi atau proses modifikasi. FTIR dapat digunakan untuk membandingkan kemurnian atau komposisi suatu bahan melalui analisis spektrum secara langsung. Oleh karena itu, FTIR sering dijadikan alat utama dalam penelitian dan pengembangan material berbasis polimer, biopolimer, serta komposit.



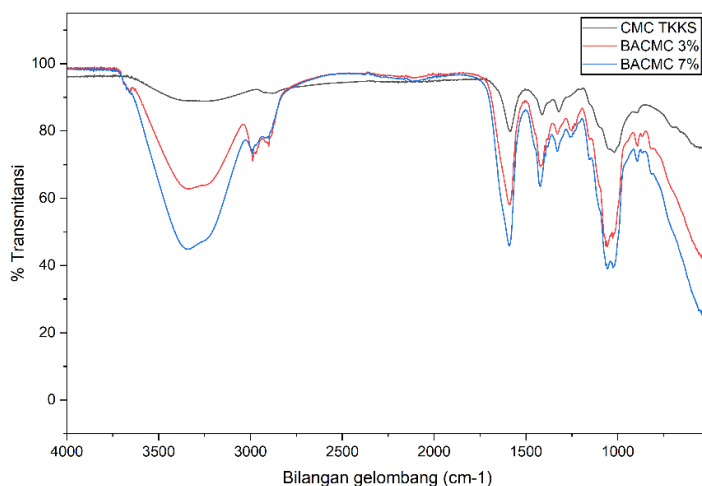
Gambar 4.5 Spektrum FTIR Selulosa, CMC TKKS, dan CMC Komersial

Berdasarkan hasil analisis spektrum FTIR dari tiga sampel yakni selulosa, CMC TKKS, dan CMC A (komersial) telah diketahui perbedaan karakteristik struktur kimianya melalui pita serapan khas masing-masing senyawa (Gambar 4.6). Spektrum FTIR dari sampel selulosa, CMC TKKS, dan CMC komersial menunjukkan perbedaan karakteristik kimia yang mencerminkan keberadaan gugus fungsional tertentu sebagai hasil modifikasi struktur. Sampel selulosa memperlihatkan pita serapan kuat di bilangan gelombang $3332,13\text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan regangan gugus hidroksil (--OH), sedangkan pita di $2887,58\text{ cm}^{-1}$ berkaitan dengan regangan C--H alifatik.

Spektrum FTIR dari CMC komersial dan CMC yang disintesis dari TKKS menunjukkan beberapa pita serapan khas yang dapat dibandingkan untuk menilai keberhasilan proses karboksimetilasi (Gambar 4.6). Sampel CMC komersial memperlihatkan spektrum serapan dengan pola intensitas pita lebih tajam $3334,87\text{ cm}^{-1}$ yang menandakan adanya regangan --OH dan terdapat regangan C--H yang muncul pada $2921,14\text{ cm}^{-1}$. Keberadaan gugus karboksimetil terkonfirmasi oleh pita di $1585,30\text{ cm}^{-1}$. Puncak sinyal lain terdapat pada $1413,03\text{ cm}^{-1}$ dan $1323,16\text{ cm}^{-1}$ menandakan adanya keberadaan gugus C--O serta ikatan eter hasil substitusi. Peningkatan intensitas pita-pita ini mengindikasikan bahwa CMC komersial memiliki derajat substitusi yang lebih tinggi dibandingkan CMC TKKS.

Spektrum CMC TKKS menunjukkan pergeseran posisi pita --OH ke bilangan gelombang $3234,92\text{ cm}^{-1}$ serta kemunculan pita C--H di $2879,68\text{ cm}^{-1}$. Kemunculan pita baru di $1586,26\text{ cm}^{-1}$ menandakan terbentuknya gugus karbonil (--COO^-) hasil modifikasi kimia melalui proses karboksimetilasi. Pola ini menunjukkan

keberhasilan reaksi substitusi terhadap gugus hidroksil selulosa oleh gugus karboksimetil yang menghasilkan senyawa CMC. Hasil FTIR juga menunjukkan bahwa CMC TKKS memiliki beberapa pergeseran puncak yang halus dibandingkan CMC komersial yang dapat dikaitkan dengan kemurnian bahan baku. Pita regangan O–H pada CMC TKKS tampak sedikit bergeser ke frekuensi lebih rendah, mengindikasikan interaksi hidrogen lebih kuat antar rantai polimer. Hal ini mungkin disebabkan sisa lignin atau hemiselulosa yang tidak sepenuhnya tereliminasi pada proses isolasi selulosa TKKS (Fauziyah *et al.* 2019).



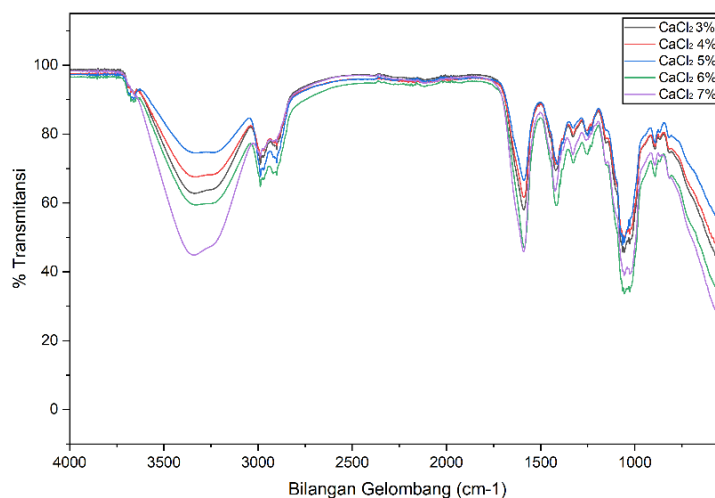
Gambar 4.6 Spektrum FTIR CMC TKKS dan Butiran Gel Alginat-CMC

Analisis FTIR juga digunakan untuk mempelajari perubahan struktur akibat proses ikatan silang atau interaksi dengan ion tertentu seperti Ca^{2+} (Sun *et al.* 2022). Perubahan intensitas dan posisi pita FTIR setelah proses pengikatan silang (Gambar 4.7) menunjukkan bahwa ion Ca^{2+} berinteraksi dengan gugus fungsional dalam matriks polimer terutama gugus $-\text{COO}^-$. Ikatan silang ini menyebabkan pergeseran pita serapan dan perubahan intensitas pada spektrum FTIR yang mencerminkan reorganisasi struktur molekul akibat pengaruh kation divalen tersebut. Pita kuat di daerah $3330\text{--}3340\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan regangan O–H, sedangkan regangan C–H terlihat di sekitar $2988\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$.

Pita di kisaran $1416\text{--}1424\text{ cm}^{-1}$ serta $1326\text{--}1329\text{ cm}^{-1}$ mengarah pada regangan C–O dari gugus karboksimetil. Perbandingan spektrum butiran gel terhadap spektrum CMC menunjukkan perbedaan signifikan pada intensitas dan posisi pita gugus karbonil dan hidroksil. Pita karbonil pada CMC TKKS dan CMC komersial berada di kisaran $1585\text{--}1586\text{ cm}^{-1}$, namun intensitasnya meningkat dalam spektrum butiran gel karena kontribusi tambahan dari alginat serta keterlibatan ion Ca^{2+} dalam ikatan silang. Keberadaan puncak-puncak khas pada daerah $1030\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ yang berhubungan dengan vibrasi peregangan gugus C–O–C dari rantai glikosidik yang menunjukkan bahwa struktur dasar dari alginat dan CMC tetap terjaga setelah pembentukan gel. Namun, perubahan intensitas pita pada daerah tersebut juga mengindikasikan adanya penataan ulang struktur jaringan polimer akibat interaksi silang ionik.

Perubahan lain yang diamati adalah pergeseran pita serapan pada wilayah $1420\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ yang berkaitan dengan gugus karboksilat, menunjukkan adanya ikatan yang lebih kuat setelah penambahan Ca^{2+} . Hal ini mengindikasikan bahwa

ion Ca^{2+} tidak hanya berperan sebagai pengikat silang, tetapi juga mempengaruhi konfigurasi ruang dari rantai polimer. Proses ikatan silang tersebut terbukti meningkatkan stabilitas struktural dan ketahanan termal jaringan gel, sebagaimana ditunjukkan oleh kenaikan *glass transition temperature* pada film alginat yang terikat silang (Vidal Urquiza *et al.* 2011).



Gambar 4.7 Spektrum FTIR Pengaruh Konsentrasi CaCl_2

Perubahan konsentrasi CaCl_2 memengaruhi bentuk dan intensitas pita, terutama pada pita COO^- sekitar 1614 cm^{-1} dan 1425 cm^{-1} . Pada konsentrasi lebih tinggi seperti 6% dan 7%, pita karboksilat cenderung lebih intens dan lebih terdefinisi, menunjukkan peningkatan interaksi ionik antara gugus COO^- dengan ion Ca^{2+} . Pada konsentrasi 3% hingga 6% terlihat bahwa pita regangan O-H masih relatif lebar dan intens, sedangkan pada konsentrasi 7% pita tersebut menunjukkan penurunan intensitas. Hal ini mengindikasikan peningkatan keterikatan gugus hidroksil oleh ion Ca^{2+} yang menyebabkan terbentuknya struktur jaringan yang lebih kaku dan terorganisasi. Intensitas pita pada 1250 dan 1320- cm^{-1} juga semakin tajam, menandakan peningkatan keteraturan jaringan polimer akibat pengaruh konsentrasi CaCl_2 yang lebih tinggi (Wang *et al.* 2018; Anirudhan dan Nair 2019).

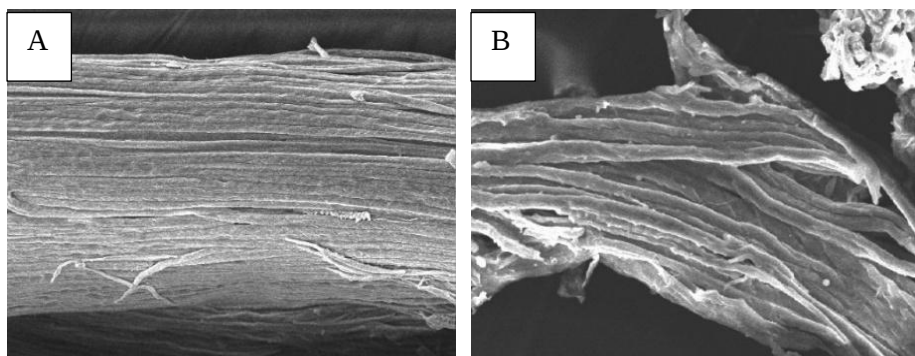
Perbedaan kecil antar konsentrasi juga terlihat dari pita di sekitar 1056–1057 cm^{-1} dan 892 cm^{-1} yang menunjukkan kontribusi dari C-O-C dan getaran cincin glikosidik. Semakin tingginya konsentrasi CaCl_2 , perubahan pada pita ini mencerminkan tingkat kerapatan struktur jaringan polimer dan homogenitas distribusi gugus aktif. Penyesuaian struktur seperti ini penting untuk optimasi sifat fisik butiran gel, seperti kekuatan mekanik dan laju pelepasan zat aktif dalam aplikasi pembawa obat atau enkapsulasi senyawa bioaktif (Li *et al.* 2017; Shukla *et al.* 2020).

Secara keseluruhan, spektrum IR membuktikan pengaruh penting konsentrasi CaCl_2 terhadap struktur kimia dan tingkat ikatan silang pada butiran alginat-CMC. Peningkatan intensitas pita karboksilat pada konsentrasi CaCl_2 lebih tinggi menunjukkan jembatan ionik Ca^{2+} yang lebih banyak terbentuk antar rantai polimer. Hal ini mendukung terbentuknya struktur gel yang lebih kaku, meningkatkan kekuatan mekanik dan kestabilan dalam aplikasi adsorpsi. Karakterisasi ini menjadi bukti penting untuk optimasi formulasi butiran gel, karena tingkat ikatan silang yang sesuai memengaruhi sifat fungsional seperti daya *swelling* dan daya tahan.

Dengan demikian, variasi CaCl_2 menjadi faktor kunci dalam pengendalian sifat akhir beads berbasis polimer alami (Li *et al.* 2016; Ma *et al.* 2022).

4.5 Analisis Morfologi dengan SEM

Analisis morfologi permukaan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) merupakan teknik karakterisasi penting untuk memahami struktur mikro dan kualitas fisik butiran gel berbasis polimer alami seperti alginat-CMC. Analisis SEM menunjukkan adanya perbedaan struktur yang signifikan antara sampel CMC dan selulosa.



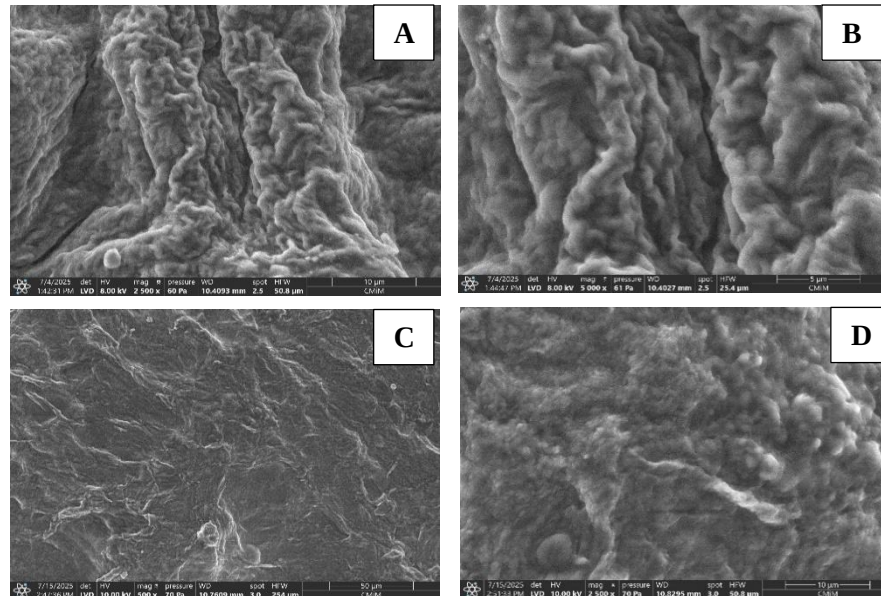
Gambar 4.8 Hasil Analisis SEM a) Selulosa dan b) CMC TKKS

Hasil analisis SEM pada CMC TKKS (Gambar 4.8) terlihat bahwa morfologi permukaan tampak tidak teratur dengan struktur berlapis dan keberadaan celah-celah yang menandakan sifat material yang lebih amorf dan terbuka. Keberadaan lapisan-lapisan ini mengindikasikan telah terjadinya disrupsi terhadap struktur kristalin selulosa akibat proses karboksimetilasi. Modifikasi ini menghasilkan permukaan yang lebih poros dan meningkatkan afinitas CMC terhadap air, yang selanjutnya berimplikasi pada kapasitas *swelling* dan kemampuan adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan dengan selulosa murni (Hosseinzadeh dan Zoroufi, 2019; Klunklin *et al.* 2021). Karakteristik morfologi semacam ini mendukung potensi CMC untuk diaplikasikan dalam bidang adsorpsi zat warna, pembentukan gel, maupun sebagai matriks dalam sistem pelepasan zat aktif.

Hasil SEM terhadap selulosa memperlihatkan morfologi yang tersusun lebih teratur dengan orientasi fibril sejajar dan permukaan yang padat serta halus. Ciri morfologi tersebut menunjukkan bahwa selulosa memiliki derajat kristalinitas yang tinggi serta struktur yang kompak dan kekuatan mekanik yang baik, namun memiliki kapasitas penyerapan air yang lebih rendah. Tidak terdapat retakan atau kerusakan struktur yang mencolok pada permukaan selulosa sehingga mengindikasikan kestabilan struktural yang tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa proses karboksimetilasi tidak hanya berperan dalam modifikasi struktur kimia, tetapi juga memberikan pengaruh signifikan terhadap karakteristik fisik dan morfologi material (Suripto *et al.* 2020). Perbedaan karakteristik morfologi antara CMC dan selulosa menjadi dasar dalam menentukan aplikasi lanjutan dari masing-masing material sesuai dengan sifat fungsional yang dimilikinya.

Melalui analisis SEM, bentuk geometris, distribusi ukuran, kekasaran, retakan, dan kerapatan jaringan polimer yang terbentuk akibat proses ikatan silang dengan ion Ca^{2+} dapat diamati. Karakteristik morfologi ini berpengaruh langsung terhadap sifat mekanik, kestabilan struktural, serta kemampuan difusi adsorbat pada

aplikasi pemisahan dan penyerapan limbah. Variasi konsentrasi agen pengikat silang seperti CaCl_2 memengaruhi ikatan silang yang terbentuk, sehingga menyebabkan perubahan signifikan pada topografi permukaan butiran gel (Fu *et al.* 2020; Ma *et al.* 2022)



Gambar 4.9 Hasil Analisis SEM Butiran Gel Alginat-CMC TKKS sebelum menyerap MB perbesaran a) 2500x, b) 5000x dan setelah menyerap MB perbesaran c) 100x, d) 2500x.

Hasil pengamatan SEM terhadap butiran gel alginat–CMC TKKS sebelum proses adsorpsi metilen biru (MB) menunjukkan morfologi permukaan yang cenderung padat dengan struktur pori yang relatif kecil (Gambar 4.9). Tekstur permukaan terlihat tidak rata yang ditandai dengan adanya lekukan-lekukan dangkal menunjukkan keberadaan jaringan polimer yang saling berikatan kuat. Struktur ini mencerminkan bahwa proses pembentukan gel menghasilkan matriks polimer yang rapat sehingga kemampuan difusi molekul ke dalam pori dapat terbatas. Menurut Ibrahim *et al.* (2014), interaksi ionik antara gugus karboksil dari CMC dan kation dari alginat berperan penting dalam membentuk kerangka tiga dimensi yang kompak. Selain itu, rendahnya porositas pada tahap awal ini dapat memengaruhi kapasitas adsorpsi karena luas permukaan efektif relatif kecil. Studi serupa oleh Fadhli *et al.* (2020) menyatakan bahwa material berbasis alginat dengan rasio CMC rendah cenderung membentuk permukaan yang kurang terbuka. Kondisi morfologi sebelum adsorpsi MB ini dapat dijadikan acuan untuk mengevaluasi efektivitas modifikasi struktur dalam meningkatkan sifat adsorptif. Karakteristik tersebut menegaskan pentingnya pengaturan komposisi polimer dan kondisi gelasi untuk memperoleh morfologi yang optimal.

Morfologi butiran gel alginat–CMC setelah adsorpsi MB menunjukkan perubahan signifikan pada permukaan. Hasil analisis SEM memperlihatkan munculnya retakan mikro dan hilangnya keteraturan pada struktur permukaan menunjukkan adanya interaksi kuat antara molekul MB dengan matriks polimer. Kondisi ini sejalan dengan hasil penelitian Yulianti *et al.* (2019) yang menyebutkan bahwa molekul pewarna dapat menempel pada dinding pori sekaligus mengisi

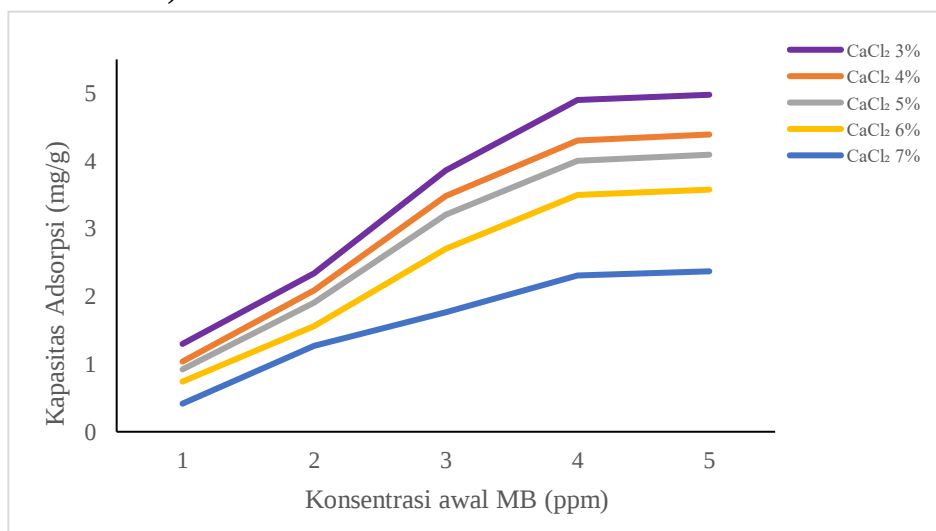
rongga internal sehingga mengurangi porositas efektif. Hal seperti ini juga disampaikan oleh Fadhli *et al.* (2020) pada film berbasis alginat–CMC bahwa adsorpsi zat warna memodifikasi tekstur permukaan.

Terbentuknya retakan mikro dan lapisan nodular juga menunjukkan deposisi molekul MB di permukaan maupun dalam pori-pori menunjukkan bahwa interaksi adsorbat–adsorben tidak hanya bersifat fisik, tetapi juga melibatkan interaksi kimia, terutama ikatan elektrostatik antara gugus bermuatan negatif (gugus karboksilat) dengan kation MB (Zhang *et al.* 2016). Perubahan ini menunjukkan proses adsorpsi dapat memperlebar celah struktural dan sebagian area aktif justru tertutupi oleh molekul yang terikat sehingga kemampuan adsorpsi lanjutan mungkin menurun pada siklus berikutnya (Zhou *et al.* 2021).

4.6 Kapasitas Adsorpsi terhadap Metilen Biru

Kapasitas adsorpsi merupakan parameter penting dalam menentukan kinerja suatu material dalam proses pemisahan zat terlarut khususnya dalam pengolahan limbah cair yang mengandung senyawa organik berwarna seperti metilen biru. Nilai kapasitas adsorpsi mencerminkan jumlah zat yang dapat ditahan oleh unit massa adsorben sehingga secara langsung berkaitan dengan efisiensi dan efektivitas pemanfaatan material tersebut. Evaluasi terhadap kapasitas ini umumnya dilakukan melalui pengukuran konsentrasi sisa zat terlarut setelah proses kontak berlangsung yang kemudian dihitung berdasarkan massa adsorben yang digunakan.

Hasil uji kapasitas adsorpsi metilen biru menunjukkan adanya peningkatan kapasitas adsorpsi seiring kenaikan konsentrasi awal MB untuk seluruh variasi konsentrasi CaCl_2 (Lampiran 9). Hasil ini menunjukkan semakin tinggi konsentrasi CaCl_2 menyebabkan penurunan nilai kapasitas adsorpsi. Kondisi optimum diperoleh pada konsentrasi CaCl_2 3% (>3 mg/g), sementara pada konsentrasi 6–7% hanya mencapai 0,5–1,1 mg/g. Hal ini menunjukkan adanya pengaruh kekuatan ionik, yaitu ion Ca^{2+} bersaing dengan molekul MB untuk berikatan pada permukaan adsorben, sehingga jumlah situs aktif yang tersedia bagi MB menjadi terbatas (Gupta *et al.* 2016).



Gambar 4.10 Kapasitas Adsorpsi terhadap Metilen Biru

Perbedaan kapasitas adsorpsi antarperlakuan terlihat jelas pada konsentrasi awal MB yang lebih tinggi. Perlakuan dengan CaCl_2 3% menunjukkan peningkatan

paling besar dibandingkan perlakuan lainnya, sehingga bisa dianggap sebagai kondisi yang paling efektif. Hasil grafik ini mendukung pemahaman bahwa semakin luas permukaan dan semakin banyak gugus aktif yang tersedia, maka kemampuan adsorpsi akan semakin baik. Kondisi ini menegaskan bahwa keberadaan ion Ca^{2+} dalam jumlah rendah tidak menutup akses situs aktif secara berlebihan. Dengan demikian, kinerja adsorpsi lebih optimal ketika modifikasi dilakukan pada tingkat yang moderat.

Pada konsentrasi CaCl_2 yang lebih tinggi, struktur gel menjadi lebih rapat karena terbentuk ikatan silang yang kuat. Kondisi ini membuat butiran gel lebih kokoh, tetapi sekaligus mengurangi porositas serta jumlah situs aktif yang bisa ditempati molekul MB (Hernández *et al.* 2019). Sebaliknya, CaCl_2 yang lebih rendah menghasilkan struktur gel yang lebih longgar dengan pori-pori terbuka, sehingga memudahkan molekul MB masuk ke dalam adsorben meskipun kekuatan mekaniknya berkurang (Liu *et al.* 2018). Hasil ini memperlihatkan adanya keseimbangan antara sifat mekanik dan efisiensi penyerapan. Jika ikatan silang terlalu rapat, daya serap berkurang; sebaliknya jika terlalu longgar, struktur mudah rusak tetapi penyerapan lebih baik.

Selain pengaruh CaCl_2 , sifat permukaan adsorben seperti luas permukaan, ukuran pori, dan gugus fungsional juga sangat menentukan kapasitas adsorpsi. Penelitian terbaru menunjukkan bahwa perubahan kimia atau fisika pada permukaan adsorben dapat memperkuat ikatan dengan molekul zat warna, sehingga kapasitas adsorpsi meningkat secara signifikan (Wang *et al.* 2021). Upaya ini dapat dilakukan melalui aktivasi kimia, penambahan bahan penguat, atau perlakuan termal untuk memperbaiki struktur pori. Dengan strategi modifikasi yang tepat, adsorben dapat memiliki kombinasi yang seimbang antara kekuatan mekanik dan efisiensi adsorpsi. Hal ini sangat penting agar material tidak hanya bekerja optimal di laboratorium, tetapi juga mampu diaplikasikan pada skala industri pengolahan limbah cair.



V SIMPULAN DAN SARAN

5.1 Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian, variasi konsentrasi CaCl_2 memengaruhi sifat fisikokimia dan morfologi butiran gel yang dihasilkan. Sintesis butiran gel alginat-CMC dari TKKS dilakukan melalui pembuatan CMC, pencampuran dengan natrium alginat, lalu pembentukan butiran menggunakan larutan CaCl_2 (3–7%) dengan metode dropping. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi CaCl_2 , struktur gel menjadi lebih rapat sehingga daya swelling menurun dan morfologi permukaan tampak lebih padat. Analisis FTIR mengonfirmasi adanya ikatan silang ionik antara gugus karboksilat dan ion Ca^{2+} , sementara SEM memperlihatkan perubahan struktur pori yang memengaruhi difusi. Kapasitas adsorpsi metilen biru optimum tercapai pada konsentrasi CaCl_2 3% (>3 mg/g), sedangkan konsentrasi lebih tinggi mengurangi efektivitas adsorpsi karena pori-pori gel semakin tertutup.

5.2 Saran

Optimalisasi formulasi butiran gel alginat-CMC TKKS diperlukan untuk mencapai keseimbangan antara daya swelling, kekuatan mekanik, dan kapasitas adsorpsi, khususnya pada perbandingan atau variasi alginat dan CMC yang digunakan. Pengujian lebih lanjut pada kondisi air limbah nyata yang kompleks diharapkan dapat memberikan gambaran lebih akurat mengenai efektivitas aplikasinya di lingkungan industri. Penelitian lanjutan juga dapat difokuskan pada penggunaan agen pengikat silang alternatif atau modifikasi kimia tambahan untuk meningkatkan stabilitas struktur serta kemampuan regenerasi setelah penggunaan berulang. Selain itu, analisis biaya produksi dan potensi penerapan pada skala industri menjadi hal penting untuk mendukung pemanfaatan TKKS sebagai bahan baku berkelanjutan dan ramah lingkungan dalam pengolahan limbah cair.

DAFTAR PUSTAKA

- Abbas M, Adil M, Ehtisham-ul-Haque S, Munir B, Yameen M, Ghaffar A, Shar G, Chaudhry MN. 2019. *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review. *Sci Total Environ.* 626:1295–1309.
- Abdul Khalil HPS, Bhat AH, Jawaaid M. 2012. Cell wall ultrastructure, anatomy, lignin distribution, and chemical composition of Malaysian oil palm biomass. *BioResources.* 7(1):1542–1563. doi:10.15376/biores.7.1.1542-1563.
- Ahmed, E.M. 2018. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research:* 6(2): 105–121.
- Ahmed, M. J., & Hameed, B. H. 2019. Removal of methylene blue using CMC derived from banana pseudo-stem and modified with alginate: Characterization and adsorption studies. *Journal of Molecular Liquids.* 284: 735–743.
- Ali I. 2017. New generation adsorbents for water treatment. *Chem Rev.* 112(10):5073–5091. doi:10.1021/cr300133d.
- Amini M, Younesi H, Bahramifar N. 2021. Adsorptive removal of methylene blue by calcium alginate–CMC composite hydrogel beads. *J Environ Chem Eng.* 9(5):106127. doi:10.1016/j.jece.2021.106127.
- Aulia WD, Permana AT, Dimawarnita F, Faramitha Y. 2024. Delignifikasi Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) dengan NaOH terhadap Kualitas Pupuk Organik Cair. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian.* 34(1): 47-54.
- Aziz T, Farid A, Haq F. 2022. A Review on the Modification of Cellulose and Its Applications. *Polymers.* 14(15): 3206.
- Chan LW, Lee HY, Heng PW. 2009. Mechanisms of external and internal gelation and their impact on drug delivery in alginate matrix systems. *Journal of Controlled Release.* 134(2): 103-112.
- Chowdhury S, Mishra R, Saha A, Kushwaha P. 2022. Recent trends in remediation of dyes from wastewater: Current status and future perspectives. *Chemosphere.* 289:133252. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.133252.
- Crini G, Lichtfouse E. 2019. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ Chem Lett.* 17(1):145–155. doi:10.1007/s10311-018-0785-9
- Dimawarnita F, Faramitha Y, Panji T. 2019. Peningkatan kemurnian selulosa dan karboksimetil selulosa (CMC) hasil konversi limbah TKKS melalui perlakuan NaOH 12%. *Menara Perkebunan.* 87(2): 95-103
- Dimawarnita F, Faramitha Y, Prakoso HT. 2023. The Utilization of Oil Palm Empty Fruit Bunches for Growth of Oyster Mushroom (*Pleurotus ostreatus*) and Bidelignification Process During Planting Cycle. *Menara Perkebunan.* 91(2): 96-105
- Fauziyah N, Prasetya AT, Rachmania N. 2019. Karakterisasi karboksimetil selulosa dari limbah tandan kosong kelapa sawit dengan variasi pelarut etanol. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia.* 18(1):25–32. doi:10.22146/jtki.46506.
- Goergiva M. 2018. Utilization of CMC from Oil Palm Empty Fruit Bunch as an Absorbent for Textile Industry Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Science.* 45(2): 123-135.
- Gusmawartati. 2022. Dosis kompos tandan kosong kelapa sawit (TKKS) berbakteri selulolitik terhadap pertumbuhan jagung (*Zea mays* L.) di tanah ultisol Sungai

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan sumber :

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

- Pinang Kabupaten Kampar. *Jurnal Ilmu dan Teknologi Lingkungan*. 24(2):74-78.
- Hosseinazadeh, H. dan Zoroufi, M.J. 2019. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by sodium alginate/carboxymethyl cellulose composite hydrogel beads. *International Journal of Biological Macromolecules*. 135: 698–709. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.207>
- Jafari S, Pashazadeh A, Moghadam Z. 2021. Hydrogel-based drug delivery systems: An overview of the advances and challenges. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 61(1): 22-27.
- Khalil HPSA., Bhat AH, Yusra AFI. 2010. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*. 87(2): 963–979.
- Khusna, L. 2023. Sintesis dan Karakterisasi Beads Alginat-Karboksimetil Selulosa dari Batang Jagung Menggunakan Variasi CaCl₂. [Skripsi]. Malang (ID): Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
- Klunklin, W., Sothornvit, R. dan Prodpran, T. 2021. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from asparagus stalk end. *Polymers*. 13(1): 81. <https://doi.org/10.3390/polym13010081>
- Lee KY, Mooney DJ. 2012. Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*. 37(1): 106-126.
- Lee T. 2018. Comparison of CMC and Acrylic Acid-Based Absorbents in Biodegradability and Water Absorption Capacity. *Polymer Research Journal*. 12(3): 221-230.
- Lee JS, Lee JS, Lee JY. 2020. Smart hydrogels: From concept to application in tissue engineering. *Polymers*. 12(6): 1412.
- Liu Y, Chen Z, Liu C, Xu J, Xie J, Li J. 2022. Effect of hydrogen peroxide bleaching on the structure and properties of hemicellulose extracted from wheat straw. *Int J Biol Macromol*. 222:1276–1285. doi:10.1016/j.ijbiomac.2022.09.141.
- Maji PK, Nayak AK. 2012. Carboxymethyl cellulose: Synthesis, properties and applications. *Cellulose Chem Technol*. 46(5-6):277–290.
- Malektaj H, Drozdov AD, deClaville CJ. 2023. Mechanical properties of alginate hydrogels cross-linked with multivalent cations. *Polymers*. 15(14): 3012.
- Malik A, Sheilla S, Firdausi W, Handayani T, Saepudin E. 2015. Sucrase activity and exopolysaccharide partial characterization from three *Weissella confusa* strains. *Hayati J Biosci*. 22(3):130–136. doi:10.4308/hjb.22.3.130.
- Martinez R, Nugroho A., Dewi S. 2022. Development of Biodegradable Films from Carboxymethyl Cellulose Derived from Oil Palm Empty Fruit Bunch. *Journal of Sustainable Packaging*. 18(3): 210-225.
- Mohammad J, Sharma S, Kumar S. 2022. Recent trends in the development of natural polymer-based hydrogels for biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 188: 1164-1182.
- Mulyati S, Sriwahyuni E, Wulandari P, Rahmawati R. 2020. Extraction and characterization of cellulose from oil palm empty fruit bunches. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*. 482:012006. doi:10.1088/1755-1315/482/1/012006.
- Nasution MAF, Siregar LAM, Silitonga AS. 2021. Utilization of oil palm empty fruit bunches (EFB) for cellulose-based adsorbents: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9(6): 106742.
- Pawar SN, Edgar KJ. 2012. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials*. 33(11): 3279–3305.

- Putri WA, Suryadi Y, Fitriani E. 2020. Sintesis dan karakterisasi karboksimetil selulosa dari limbah pertanian. *Indonesian Journal of Chemical Research*. 8(2):45–52. doi:10.20885/ijcr.vol8.iss2.art2.
- Rodríguez JA, Arca H, Martínez M. 2023. *Carboxymethyl cellulose: Synthesis, properties, and applications*. Ankara (TR): Platanus Press.
- Rowbotham JS, Greenwell HC, Dyer PW. 2021. NMR spectroscopic analysis of the interactions between s-block cations and kelp monosaccharides. *Dalton Transactions*. 50(39): 13705–13713.
- Sharma S, Sinha S, Gupta B. 2020. *Crosslinking of polymer blends: A sustainable approach for developing functional materials*. *Environmental Chemistry Letters*. 18: 103–117.
- Sosnik A. 2014. Alginate particles as platform for drug delivery by the oral route: State-of-the-art. *International Journal of Pharmaceutics*. 459(1-2): 22-34.
- Srivastava S, Mishra S. 2017. Alginate beads in environmental applications: A comprehensive review. *Environmental Technology & Innovation*. 8: 126-147.
- Sulistyo J, Fatmawati S, Rizki N. 2021. Comparative study of carboxymethyl cellulose from agricultural residues and commercial products using FTIR and thermal analysis. *Cellulose Chemistry and Technology*. 55(5–6):589–598. doi:10.35812/ccandt20215556.
- Sun J dan Tan H. 2013. Alginate-based biomaterials for regenerative medicine applications. *Materials*. 6(4): 1285-1309.
- Suripto, A., Prabowo, R.E. dan Hadiyanto. 2020. Characterization of carboxymethyl cellulose (CMC) synthesized from sugarcane bagasse. *Revue Roumaine de Chimie*. 65(4): 350–356.
- Takene K, Hidayat T, Wijaya A. 2019. Isolation and Carboxymethylation of Cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunch for Industrial Applications. *Chemical Engineering Journal*. 150(1): 89-97.
- Trisnawita Y, Putri E. 2024. Sintesis dan Karakterisasi Karboksimetil Selulosa (CMC) dari Limbah Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) sebagai Pengganti CMC Industri. *Jurnal Kimia Saintek dan Pendidikan*. 8(1): 41-48.
- Vyas C, Choudhary M. 2023. Degradation of methylene blue dye as wastewater pollutant by atmospheric pressure plasma: A comparative study. *Plasma Physics*. 1-11
- Zhang X, Wang X, Fan W, Liu Y. 2022. Fabrication, property and application of calcium alginate fiber: A review. *Polymers*. 14: 3227
- Zhong, T., Peng, X. dan Sun, R. 2013. Isolation of cellulose from sugarcane bagasse and its conversion into carboxymethyl cellulose. *Cellulose Chemistry and Technology*. 47(2): 145–154
- Zhou Y, Yang S, Guo S, Li J. 2022. Response Surface Methodology for Optimization of Methylene Blue Adsorption onto Carboxymethyl Cellulose-Based Hydrogel Beads. *Polymers*. 14(5): 1023
- Zuidar A, Sugiharto Y, Rosyidah AN. 2014. Pengaruh konsentrasi H₂O₂ terhadap kandungan hemiselulosa TKKS hasil bleaching. *J Teknol Industri Pertanian*. 25(2):