

ANALISA STRUKTUR NANOPARTIKEL SELULOSA KULIT ROTAN SEBAGAI FILLER BIONANOKOMPOSIT DENGAN DIFRAKSI SINAR X

Siti Nikmatin¹, Setyo Purwanto², Akhirudin Maddu³, Tienieke Mandang¹, Aris Purwanto¹

¹Fakultas Teknologi Pertanian Departemen Teknik Mesin dan Biosistem Institut Pertanian Bogor. E-mail : snikmatin@ipb.ac.id

²PT. BIN-BATAN Kawasan Puspipstek Serpong Tangerang

³FMIPA Departemen Fisika Institut Pertanian Bogor.

ABSTRAK

Kulit rotan merupakan salah satu limbah pertanian yang dapat dimanfaatkan sebagai sumber serat untuk bionanokomposit. Untuk menghasilkan bionanokomposit berbasis nanopartikel selulosa kulit rotan yang ringan, kuat, ulet, ramah lingkungan dan eksplorasi sumber daya alam dalam negeri diperlukan suatu pengembangan metoda yang bisa menawarkan solusi teknik yang mengedepankan kemampuan sistem yaitu bionanokomposit.

Tujuan penelitian ini adalah analisa struktur kristal menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan menentukan ukuran partikel dengan *Partikel Size Analyzer* (PSA) nanopartikel selulosa kulit rotan (SKR) melalui metoda ultrasonik yang akan digunakan sebagai *filler* pada bionanokomposit menggunakan injection moulding. Selulosa kulit rotan dibuat dengan sistem mekanik (*pen disk milling dan elektromagnetik shaker*) dalam ukuran 75 μm kemudian dipanaskan 100°C dan stirer 300 rpm selama 2 jam, dilanjutkan ultrasonikasi pada $f = 20$ khz, dengan variasi waktu 1, 2, 3 jam. Hasil pengujian PSA dihasilkan ukuran partikel terkecil pada diameter 146,3 nm (*number distribution* 32%), waktu ultrasonikasi 3 jam. Sementara itu analisa struktur kristal menunjukkan bahwa SKR berstruktur kristal monoklinik berfasa betha selulosa pada hkl 002. *Apparent Crystal Size* (ACS) dan η (*micro strain*) nanopartikel SKR adalah ACS = 151,95 dan $\eta = 0,0001$.

Pemberian matrik PP pada nanopartikel SKR dengan menggunakan injection moulding menghasilkan bionanokomposit berstruktur kristal dengan 2 fasa yaitu monoklinik dan ortorombik serta ikatan antar muka antara matrik-filler. Sifat mekanik (impak dan hardness) bionanokomposit menunjukkan nilai yang lebih baik dari pembandingnya yaitu komposit sintetik berfiber glass.

Kata kunci : *Selulosa, Ultrasonik, bionanokomposit, Partikel size analiser, X-Ray Diffraction*

ABSTRACT

Rattan biomass is one of the agricultural waste that can be used as a source of fiber for bionanocomposites. To produce bionanocomposite reinforcement for nanocellulose rattan biomass that is low density, good mechanical properties, natural resources and renewable resources needed a new method of development nanotechnology using ultrasonic methods.

The purpose of this study is the characterization of X-Ray Diffraction (XRD) and Particle Size analyzer (PSA) cellulose nanorattan biomass were used for reinforcement of polypropylene matrix using injection moulding. Cellulose is made of rattan biomass with mechanical systems (pen disk milling and shakers) in size 75 μm was then heated stirer 100 C and 300 rpm for 2 hours, so ultrasonic at $f = 20$ kHz, with a variation of 1, 2, 3 hours. PSA test results produced a maximum particle size of 146.3 nm (number distribution 32%) at the $t_{\text{ultrasonic}} = 3$ h. Meanwhile, the Apparent Crystal Size (ACS) and η (micro strain) using XRD showed cellulose nanoparticles rattan biomass has crystal structure with ACS = 151.95 and $\eta = 0.0001$.

Nanoparticle cellulose were used as reinforcement of polypropylene matrix and their crystal structure properties were studied. It was found relevant increments on the crystal structure and micro strain bionanocomposite despite the interfacial bonding at fiber–matrix interface.

Key words: *Cellulose, Ultrasonic, bionanokomposit, Particle size analyzer, X-Ray Diffraction*

PENDAHULUAN

Pada saat ini semakin meningkatnya penggunaan serat sintetis pada berbagai industri, dapat menimbulkan permasalahan akan limbah anorganik yang semakin bertambah. Serat sintetis sebagai bahan pengisi komposit banyak dihasilkan dari minyak bumi dan bahan baku hayati yang bernilai tinggi. Naiknya harga minyak mentah dunia dan persediaannya yang terbatas serta bahaya pemanasan global yang ditimbulkan mampu mendorong perubahan *trend* teknologi komposit menuju *natural composite* yang ramah lingkungan. Serat alam mencoba untuk menggeser serat sintetis, seperti *fiber glass*, *Kevlar-49*, *Carbon/ Graphite*, *Silicone carbide*, *Aluminium Oxide*, dan *Boron* (Sisworo 2009).

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

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

Metode ultrasonikasi merupakan salah satu metoda sintesa nanopartikel yang sudah banyak digunakan oleh peneliti dan industri untuk sintesa nanomaterial (Paul 2006). Namun proses tersebut memiliki kekurangan, dimana untuk menghasilkan ukuran < 100 nm sekaligus memecah ikatan non selulosa dalam biomassa pada material berserat membutuhkan frekuensi tinggi dan waktu yang cukup lama. Untuk itu diperlukan proses perlakuan awal yaitu penggilingan mekanik yang disertai dengan proses pemanasan berstirer.

Material yang diperoleh dari keanekaragaman hayati di alam dan memiliki fungsi lebih baik dari material sintetis tentu akan menjadi pilihan tiap orang, karena lebih aman bagi kesehatan dan dapat memberikan manfaat positif pada pelestarian lingkungan diantaranya pemanfaatan bahan baku yang tersedia berlimpah

di alam (*sustainability resources*), dapat didaur ulang dan memiliki kemudahan mekanisme pembuangan material ke alam setelah habis masa pakainya (*ultimate disposability*).

Berdasarkan uraian tersebut di atas, maka penelitian tentang bionanokomposit berbasis nanopartikel selulosa kulit rotan dengan sifat termoplastik sebagai sistem penguatan (*reinforcements*) matriks yang berasal dari sumber daya alam terbarukan merupakan kajian yang sangat menarik untuk diteliti lebih lanjut karena dapat digunakan sebagai pilihan atau pengganti dari filler sintetis dan bisa menjadi jawaban atas kebutuhan akan biokomposit disegala bidang yang lebih ringan, kuat, tahan korosi/aus, eksplorasi sumber daya alam dalam negeri, ramah lingkungan, memiliki sifat fisis dan mekanis yang lebih menguntungkan serta ekonomis.

METODOLOGI PENELITIAN

Proses perlakuan awal sebelum sintesa nanopartikel adalah bahan baku berupa kulit rotan dibersihkan, direbus (100°C selama 15 menit) dan dikeringkan terlebih dahulu. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan impuritas, melunakkan kulit rotan dan meregangkan ikatan nonselulosa. Selanjutnya kulit rotan dimilling dan diayak secara mekanik hingga mencapai ukuran $75\ \mu\text{m}$. Alat milling yang digunakan adalah *pen disk milling* dan *elektromagnetik shaker*.

Tahap berikutnya adalah kulit rotan dengan ukuran $75\ \mu\text{m}$ dilarutkan dalam aquades dan dipanaskan di dalam *hot plate* pada suhu 100°C dan kecepatan stirer 200 rpm selama 2 jam. Hal ini bertujuan untuk homogenisasi dan memudahkan terjadinya pecahnya partikel selama proses ultrasonikasi.

Setelah preparasi cuplikan dengan pemanasan berstirer selesai, dilanjutkan dengan pemberian gelombang ultrasonik pada media cair (aquades) dengan frekuensi 20 kHz dan daya 130 watt serta intensitas yang diskontinu. Variabel yang diubah-ubah adalah waktu ultrasonik yaitu $t = 0,1,2$ dan 3 jam. Hasil akhir nanopartikel serat kulit rotan dikeringkan dan dilakukan pengujian struktur kristal dengan XRD dan analisa ukuran partikel dengan PSA. Analisa struktur kristal ini bertujuan untuk mengetahui kristalografi cuplikan sebelum dan sesudah diultrasonikasi.

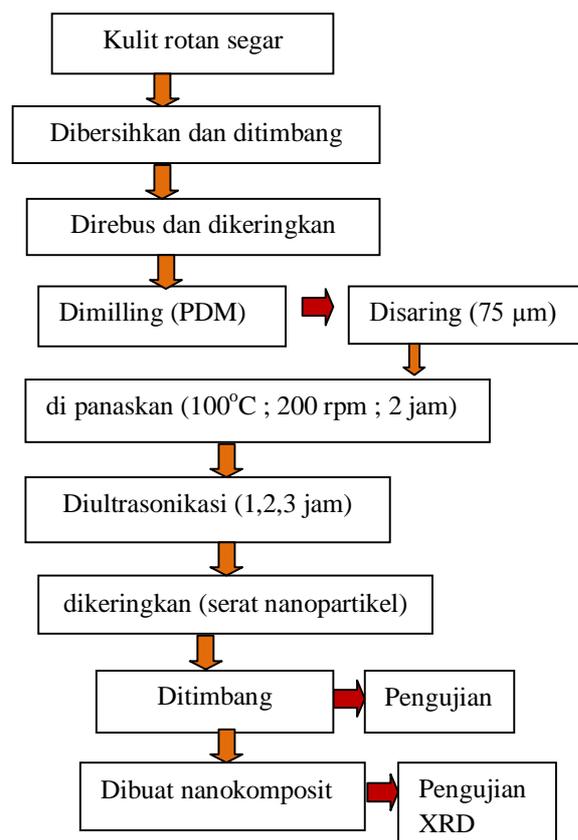
Ukuran partikel terkecil ditimbang dengan konsentrasi 2%, 5%, 10%, 15%, 20% terhadap matrik polipropillin untuk pembuatan bionanokomposit. Pembuatan bionanokomposit menggunakan metoda injection moulding Toshiba GS Series. Suhu yang digunakan selama proses pelelehan adalah konstan yang meliputi 5 zona yaitu $170-200^{\circ}\text{C}$. Sedangkan suhu pendinginan adalah 30°C selama 30 detik. Cetakan (mold) menggunakan standarisasi pengujian ASTM

(Gambar 1). Selanjutnya dilakukan pengujian mekanik yaitu izod impact dan kekerasan standarisasi ASTM.

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



Gambar 1. Filler dan Cuplikan Bionanokomposit



Gambar 2. Diagram alir penelitian

Hasil dan Pembahasan

Serat Kulit Rotan

Kulit rotan adalah bahan lignoselulosa yang tersusun atas selulosa (37,6%), hemiselulosa (41%) dan lignin (22,6%) (Jasni, 2009). Selulosa adalah

polimer dari polisakarida berantai lurus yang tersusun atas unit-unit glukosa atau unit sellobiosa dengan penghubung ikatan β -1-4-glukan. Hemiselulosa merupakan heteropolimer yang mengandung galaktosa, glukosa, arabinosa, dan sedikit turunannya. Berkebalikan dengan selulosa, hemiselulosa memiliki struktur acak dan amorph sehingga lebih mudah dihidrolisa dibandingkan selulosa yang memiliki struktur kristal. Sedangkan lignin adalah molekul kompleks yang terdiri atas unit-unit fenilpropana yang umumnya sulit didegradasi. Fenilpropana tersebut merupakan jaringan senyawa bergugus fenol (alkohol aromatik) yaitu: koniferil, sinapil, dan p-koumaril alkohol (Tellu AT 2008).

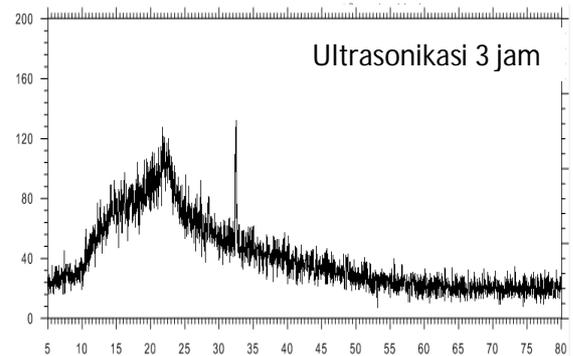
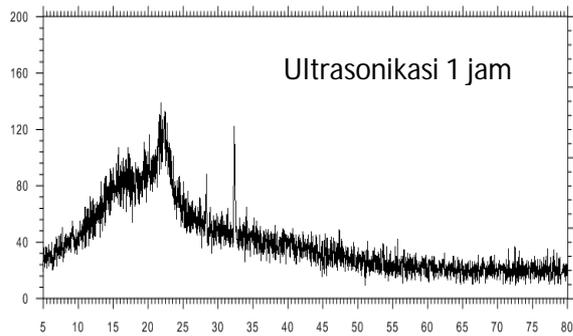
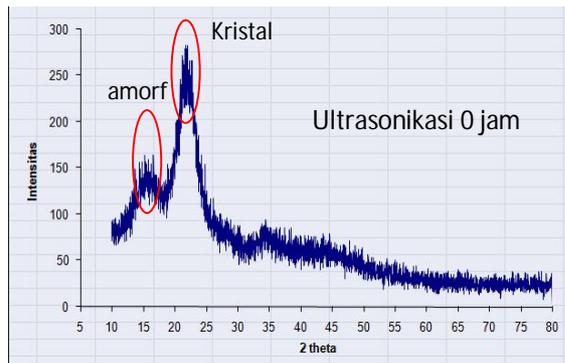
Rantai-rantai selulosa tersusun oleh ikatan hidrogen yang disebut sebagai mikrofibril, Mikrofibril selulosa ini memiliki bentuk amorph dan kristal. Sebagian besar selulosa (sekitar 2/3 bagiannya) memiliki bentuk kristal. Karena bentuk struktur seratnya yang kristal inilah menyebabkan selulosa sulit didegradasi secara enzimatik (Orcidea R 2009).

Gambar 3 menunjukkan hasil analisa XRD nanopartikel SKR pada berbagai kondisi perlakuan waktu ultrasonik. Terlihat bahwa SKR sebelum dan sesudah perlakuan ultrasonikasi masih memiliki komponen-komponen dengan bentuk amorph (hemiselulosa dan lignin) dan kristal (selulosa). Bentuk amorph ditunjukkan saat $2\theta = 15,7^\circ$ dan kristal pada $2\theta = 22,4^\circ$. Selanjutnya berdasarkan penelusuran JCPDS-ICCD dan indexing dengan powder-x, selulosa kulit rotan memiliki struktur monoklinik dengan $a = 7,87$; $b = 10,31$; $c = 10,13$ dan $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 120$. Berfasa β selulosa pada $hkl = 002$, ACS (Atomic crystal Size) = 151,95 dan regangan mikro $\eta = 0,0293$

Gambar 3 juga menunjukkan intensitas difraksi semakin berkurang dan FWHM (lebar puncak difraksi) semakin meningkat dengan adanya peningkatan waktu ultrasonikasi. Ukuran partikel terkecil terjadi pada perlakuan ultrasonikasi 3 jam. Kristal yang berukuran besar dengan satu orientasi menghasilkan puncak difraksi yang mendekati sebuah garis vertikal. Kristal yang sangat kecil menghasilkan puncak difraksi yang sangat lebar. Lebar puncak difraksi tersebut memberikan informasi tentang ukuran kristal yang dapat diprediksi dengan perumusan interferensi celah banyak melalui aproksimasi persamaan Schererer (Zhang T 2010).

$$ACS = \frac{0,94\lambda}{B\cos\theta} \quad [1]$$

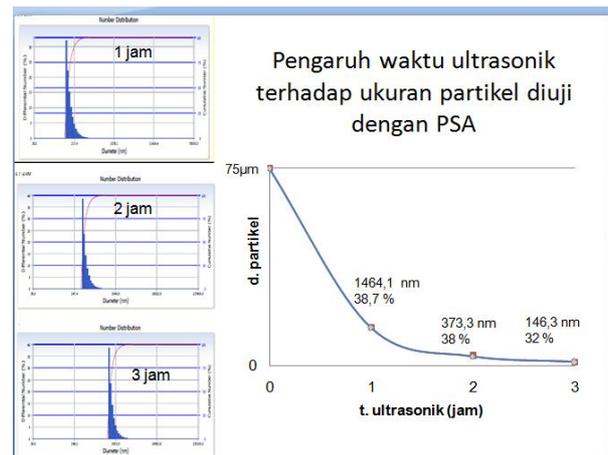
$$B\cos\theta = \frac{0,94\lambda}{ACS} + \eta \sin\theta \quad [2]$$



Gambar 3. Profil XRD SKR variasi waktu ultrasonik

Terjadinya proses kavitasi dan terpisahnya komponen-komponen amorph (lignin dan hemiselulosa) pada SKR, menghasilkan intensitas kristal keseluruhan meningkat. Namun derajat kekristalan ini tidak dapat dijadikan satu-satunya faktor pengukur aksesibilitas nanopartikel SKR sehingga perlu didukung oleh data-data lainnya. Data-data pendukung tersebut berupa hasil analisa PSA terhadap ukuran partikel SKR pada berbagai pengukuran.

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



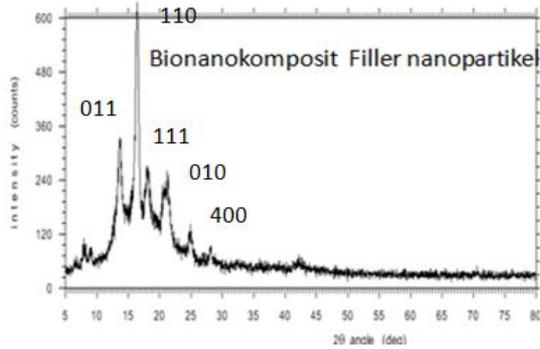
Gambar 4. Analisa Ukuran partikel dengan PSA

Gambar 4 adalah grafik yang menunjukkan pengaruh lamanya waktu ultrasonik terhadap ukuran partikel. Semakin meningkatnya waktu ultrasonik ukuran partikel (d) semakin kecil. Sampel SKR sebelum proses ultrasonik memiliki ukuran $75\mu\text{m}$ (0 jam) dan pemberian frekuensi ultrasonik 20 kHz selama 1 dan 2 jam dapat menimbulkan terjadinya kavitasi hingga ukuran partikel mencapai 146,3 nm didapatkan pada $t = 3$ jam, 32% *number distribution*

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

Binanokomposit

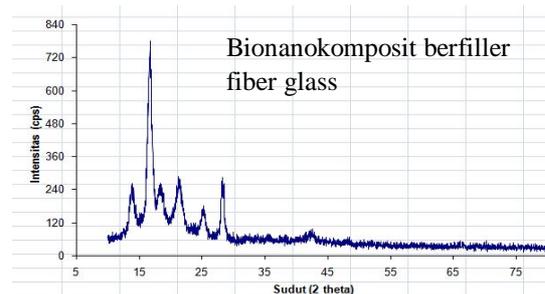
Gambar 5 menunjukkan hasil pengujian XRD bionanokomposit dengan filler nanopartikel SKR wt 10% dengan metode injection moulding. Berdasarkan pendekatan JCPDS-ICDD dan indexing bionanokomposit tersusun atas dua fasa yaitu struktur monoklinik dan ortorombik. Struktur monoklinik merupakan struktur yang dimiliki oleh SKR sementara struktur ortorombik dimiliki oleh matrik PP. Hal ini sekaligus membuktikan bahwa komposit merupakan gabungan antara dua fasa atau lebih yang tidak saling melarutkan dan terdiri dari filler dan matrik yang terhubung dengan ikatan interface. Puncak kristal tertinggi pada $2\theta = 17^\circ$ dengan intensitas 600 counts yaitu pada unsur carbon (C) dengan $hkl = 110$



Gambar 5. Profil XRD Bionanokomposit

Gambar 6 menunjukkan hasil analisa XRD komposit berfiller fiber glass yang didapatkan dari industri manufaktur komponen transportasi dan digunakan sebagai pembandingan terhadap kualitas bionanokomposit yang dihasilkan. Komposit sintetis ini memiliki derajat kristalinitas yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan bionanokomposit yang ditunjukkan melalui intensitas difraksi. Puncak kristal tertinggi pada $2\theta = 17^\circ$ dengan intensitas 840 counts yaitu pada unsur carbon (C) dengan hkl = 110. Dari pendekatan Atomic Crystal Size menggunakan metoda Schererer dihasilkan komposit sintetis menggunakan fiber glass dengan ukuran short fiber.

Serat sintetis dibuat dari bahan anorganik dengan komposisi kimia tertentu yang dapat diatur sesuai dengan kebutuhan aplikasinya, sehingga sifat dan ukurannya relatif seragam dan kekuatan serat dapat diupayakan sama sepanjang serat. Sementara itu panjang monomer dan ukuran serat alam yang tidak seragam serta kekuatannya sangat dipengaruhi oleh faktor usia dan lingkungan sehingga mengakibatkan derajat kristalinitas serat alam ini tergolong rendah.

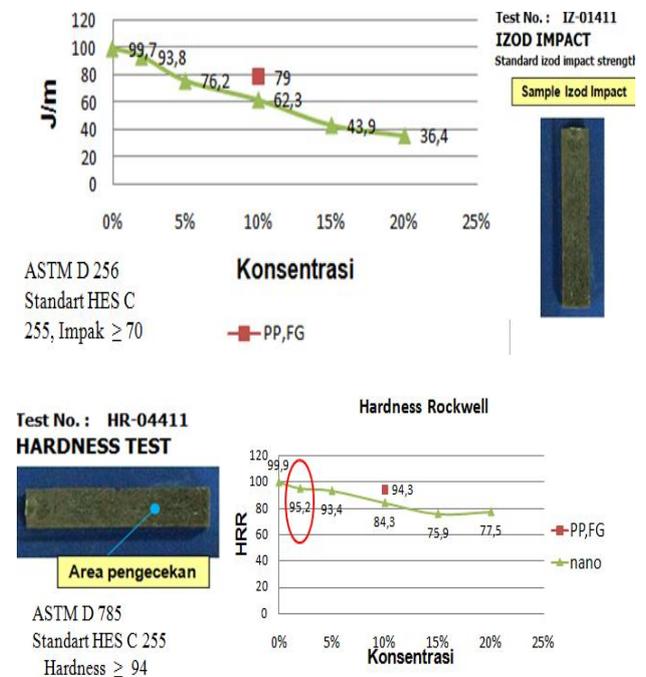


Gambar 6. Profil XRD Komposit Fiber Glass

Pengujian impak merupakan suatu pengujian yang mengukur ketahanan komposit terhadap beban kejut. Pengujian impak merupakan suatu upaya untuk mensimulasikan kondisi operasi komposit yang sering ditemui dalam aplikasi komponen transportasi atau konstruksi dimana beban tidak selamanya terjadi secara perlahan-lahan melainkan datang secara tiba-tiba. Dasar

pengujian impak ini adalah penyerapan energi potensial dari pendulum beban yang berayun dari suatu ketinggian tertentu dan menumbuk benda uji sehingga benda uji mengalami deformasi (Maulida, 2006). Sementara itu kekerasan suatu material dapat didefinisikan sebagai ketahanan material tersebut terhadap gaya penekanan dari material lain yang lebih keras. Gambar 8 menunjukkan nilai kekerasan berdasarkan variasi konsentrasi filler.

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



Gambar 7. Uji Impak dan Kekerasan bionanokomposit variasi konsentrasi filler dan Komposit sintetis (PP+FG)

KESIMPULAN

Pemberian gelombang ultrasonik pada serat kulit rotan dapat menimbulkan proses kavitasi sehingga memperkecil ukuran partikel. Ukuran partikel maksimum pada $t_{ultrasonik} = 3$ jam sebesar 146,3 nm.

Ekstraksi serat kulit rotan dengan metoda milling dan shaker dapat menghasilkan serat dengan struktur kristal monoklinik berfasa β -selulosa. Semakin kecil ukuran serat, maka puncak

difraksi semakin melebar dengan ukuran kristal mencapai maksimum pada $ACS = 151,95$, dan $\eta = 0,0001$.

Pemberian matrik PP pada nanopartikel SKR dengan menggunakan injection moulding menghasilkan ikatan antar muka antara matrik dan filler dengan dua fasa yaitu ortorombik dan monoklinik. sehingga dapat meningkatkan sifat mekanik yaitu kekuatan dampak dan kekerasan. Kekuatan mekanik yang dihasilkan memiliki nilai lebih baik dari komposit sintetik berfiller fiber glass.

DAFTAR PUSTAKA

- Tellu AT.2008. Sifat Kimia Jenis-jenis Rotan yang Diperdagangkan di Propinsi Sulawesi Tengah. *Biodiversivitas* 9:108-111.
- Mathew D. 2002. Morphological investigation of Nanocomposites from Sorbitol Plasticized Starch and Tunicin Whiskers, *Biomacromolecule*, 3: 609-617.
- Maulida.2006.Perbandingan Kekuatan Tarik Komposit PP dengan Pengisi Serat Pandan dan Serat Batang Pisang. *J teknologi proses teknik kimia* 142:1412-7814.
- Orchidea R.2009. Pengaruh *Liquid Hot Water* terhadap Perubahan Struktur Sel Bagas. *Prosiding Seminar Nasional XIV - FTI-ITS Surabaya*, 22 - 23 Juli 2009
- Taherzadeh, Keikhosro K. 2008. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas production: A Review. *International Journal of Molecular Sciences* 9:1621-1651.
- Paul.A, Robert M.2006. Review Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. *J the Science of Food and Agriculture J Sci Food Agric* 86:1781–1789
- Sisworo SJ, 2009. Pengaruh Serat Kulit Rotan Sebagai Penguat Pada Komposit Polimer Polyester Yucalac 157 Terhadap Kekuatan Tarik Dan Tekuk. *J TEKNIK* 30:3.
- Stamatin L, Stamatin I, 2006. Bionanocomposites based on nano-carbon materials for culture cells media. *J Materials Science and Engineering* 384:301–310.
- Wang Y, Chang C, Zhang L. 2010. Effects of freezing/thawing cycles and cellulose nanowhiskers on structure and properties of biocompatible starch/PVA sponges. *J Macromolecular Materials and Engineering* 295:137–145.
- Zhang T, Wang W, Zhang D, Zhang X, Yurong M. 2010. Biotemplated synthesis of gold nanoparticle–bacteria cellulose nanofiber nanocomposites and their application in biosensing. *J Advanced Functional Materials* 20: 1152-1160.