

# Morfologi Mikrofibril Selulosa dari *Sludge* Primer (*Morphology of Microfibrillated Cellulose from Primary Sludge*)

Iwan Risnasari<sup>1)</sup>, Fauzi Febrianto<sup>2)</sup>, Nyoman J Wistara<sup>2)</sup>, Sucahyo Sadiyo<sup>2)</sup>, Siti Nikmatin<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Program Studi Kehutanan Fakultas Pertanian Universitas Sumatera Utara, Padang Bulan Medan

<sup>2)</sup> Departemen Hasil Hutan, Fakultas Kehutanan Institut Pertanian Bogor, Dramaga Bogor Institut Pertanian Bogor, Dramaga Bogor 16680

<sup>3)</sup> Departemen Fisika, FMIPA Institut Pertanian Bogor, Dramaga Bogor 16680

*Corresponding author:* iwanrisnasari@gmail.com (Iwan Risnasari)

## Abstract

Sewage sludge is the largest waste produced from the pulp and paper mill, consist of fibers (50-60%) and inorganic materials. The aim of this study was to obtain the microfibrillated cellulose of sludge through extraction and cellulose disintegration. The cellulose disintegration conducted by a combinations of the refining and ultrasonication treatment. The results showed that after extraction process the mass of C and O were increased. Conversely the mass of Al, Ca, Si and S were decreased. The mass of C and O was further increased after refining and ultrasonication treatment. The process of extraction on sludge could remove lignin, hemicellulose and inorganic materials to obtain more pure cellulose. Cellulose disintegration by a combination of the refining 30 times followed by ultrasonication for 120 min produced microfibrillated cellulose with diameter of 284 nm.

**Key words:** extraction, microfibrillated cellulose, morphology, sludge

## Pendahuluan

*Microfibrillated cellulose* (mikrofibril selulosa) merupakan selulosa yang mengalami perlakuan pemisahan serat menjadi mikrofibril-mikrofibril dengan kisaran diameter 10-100 nm dan panjang beberapa mikrometer (Winuprasith & Suphantharika 2013, Spence *et al.* 2011). Mikrofibril selulosa mulai dikembangkan oleh Turbak *et al.* (1983) melalui perlakuan homogenisasi. Hingga saat ini mikrofibril selulosa merupakan bahan yang diminati karena memiliki karakteristik, antara lain memiliki luas permukaan spesifik, kekuatan dan kekakuan yang tinggi, memiliki berat yang rendah, bersifat *biodegradable* dan *renewable* (Winuprasith & Suphantharika 2013). Karakteristik

tersebut membuat mikrofibril selulosa memiliki sifat mekanik yang baik, sehingga berpotensi digunakan pada industri komposit, otomotif, pulp dan kertas, elektronik, cat dan *coating*, dan lain-lain. Kelebihannya sebagai penguat pada komposit selain mengurangi penggunaan komponen berbasis minyak bumi juga mengurangi abrasi pada komponen seperti baja dan keramik (Moberg & Rigdahl 2012, Spence *et al.* 2011, Siqueira *et al.* 2010, Siro & Plackett 2010, Nakagaito & Yano 2006).

Mikrofibril selulosa dapat dihasilkan melalui beberapa metode, terutama metode mekanik seperti *homogenization*, *microfluidization*, *microgrinding*, *refining*, *ultrasonication*, *cryocrushing* dan *electrospinning* (Spence *et al.* 2011,

Lavoine *et al.* 2012, Tonoli *et al.* 2012). Metode *refining* (penggilingan) dengan *disk refiner* biasanya dilakukan pada tahap awal untuk mengurangi panjang serat/defibrilasi (Spence *et al.* 2010), terutama sebelum perlakuan homogenisasi dengan *high press homogenization*. Pada perlakuan homogenisasi seringkali serat menyumbat sistem alat (pada katup *in-line*), sehingga dilakukan penggilingan dengan *disk refiner* untuk mengurangi panjang serat (Spence *et al.* 2011). Perlakuan penggilingan saja tidak cukup untuk menghasilkan serat hingga ukuran nano, sehingga harus dikombinasikan dengan perlakuan lain (Qing *et al.* 2013, Tonoli *et al.* 2012). Metode ultrasonikasi dilakukan untuk memisahkan serat yang terdapat dalam media air melalui proses kavitasi. Proses kavitasi efektif untuk membuka struktur pada serat yang telah mengalami perlakuan penggilingan dan melepaskan mikrofibril yang membentuk dinding sel serat (Tonoli *et al.* 2012).

Berdasarkan hal tersebut maka dilakukan penelitian yang bertujuan untuk membuat produk mikrofibril selulosa dari *sludge* dengan kombinasi perlakuan penggilingan (dengan *disk refiner*) dan ultrasonikasi. *Sludge* terdiri dari serat (50-60 %) dan bahan anorganik seperti mineral dan abu (Mehmod *et al.* 2010), sehingga memiliki potensi untuk dapat dimanfaatkan sebagai salah satu alternatif sumber selulosa.

## Metode Penelitian

### Ekstraksi selulosa dari *sludge*

Dalam penelitian ini *sludge* primer yang diperoleh dari PT. Indah Kiat *Pulp and Paper*-Serang dikeringkan hingga mencapai kadar air kering udara. Selanjutnya, gumpalan *sludge* kering ini

diurai dengan *dish mill* untuk menghasilkan serat individu. Serat selulosa diperoleh melalui tahap ekstraksi yang mengacu pada penelitian Fahma *et al.* (2010), meliputi ekstraksi dengan etanol-benzena, penghilangan lignin dengan sodium klorit, penghilangan hemiselulosa melalui ekstraksi dengan natrium hidoksida 17,5% dan penghilangan bahan anorganik dengan asam klorida.

### Fibrilasi selulosa

Dalam membuat mikrofibril selulosa, sebanyak 100 gram serat hasil ekstraksi direndam di dalam 1000 ml air selama  $\pm 24$  jam. Selanjutnya *slurry* tersebut digiling dengan *disk refiner* untuk dilakukan penggilingan yang secara bertahap ditambahkan  $\pm 11000$  ml air hingga volume *slurry* mencapai 12000 ml. Dalam pembuatan mikrofibril selulosa di dalam penelitian ini, penggilingan dilakukan bervariasi pada 10, 20 dan 30 siklus. Ultrasonikasi dilakukan terhadap 100 ml *slurry* hasil penggilingan yang diencerkan dengan 100 ml air destilata. Variasi waktu ultrasonikasi adalah 60, 90 dan 120 menit pada amplitudo 50%.

### Karakterisasi mikrofibril selulosa

Morfologi serat dan mikrofibril dikarakterisasi dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) tipe JEOL-JSM-6510LV. Dalam analisis morfologi ini, sampel serat diletakkan pada *carbontape* yang ditempelkan pada pemegang sampel berdiameter 1 cm. Sampel di lapisi dengan emas pada alat *coating*, kemudian dimasukkan ke alat SEM dan dipindai pada tegangan 15 kV. Untuk mengetahui jenis dan persentase relatif kandungan unsur pada sampel digunakan *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS). *X-Ray Diffraction* (XRD)

digunakan untuk menentukan kristalinitas serat dan mikrofibril selulosa, mengetahui fasa dan bahan aditif yang terdapat dalam *sludge*. Sampel diletakkan diatas gelas pegangan sampel dan dianalisis dibawah kondisi ruang. Difraktogram XRD direkam dengan seri Shimadzu XRD-7000 MaximaX. Radiasi NI disaring dengan  $CuK\alpha$  pada bilangan gelombang 1,54060 A. X-ray dioperasikan pada voltase 40 kV dan 30 mA, sudut pindai  $2\theta$  sebesar  $10-80^\circ$  setiap  $2^\circ$  per menit.

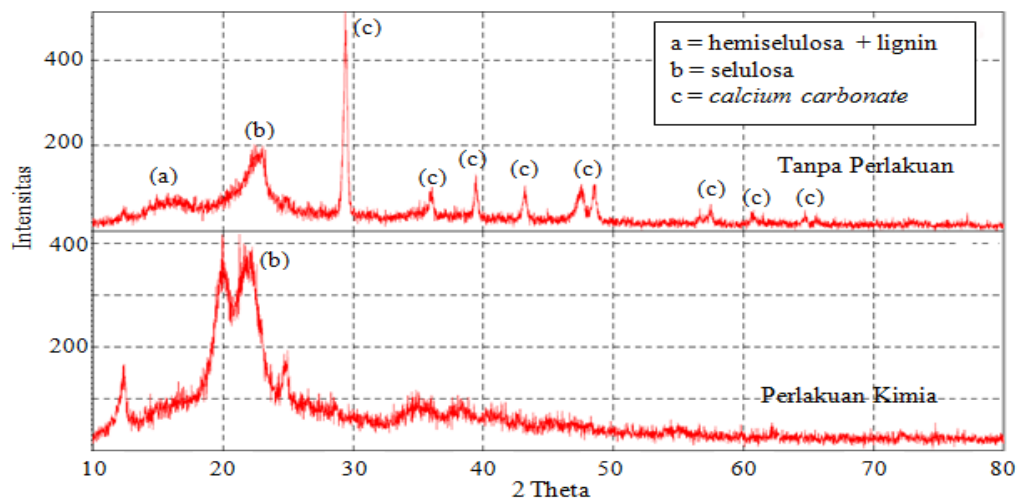
### Hasil dan Pembahasan

#### Pengaruh ekstraksi terhadap selulosa dari *sludge*

Penelusuran terhadap *Joint committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) menunjukkan bahwa serat *sludge* terdiri dari 2 fasa, yaitu fasa selulosa dan fasa kalsium karbonat masing-masing dengan puncak-puncak dominan muncul pada daerah sudut  $2\theta$  antara  $15-25^\circ$  dan  $29-65^\circ$ , sebagaimana ditunjukkan oleh difraktogram XRD pada Gambar 1. Temuan ini menguatkan pernyataan Girones *et al.* (2010), bahwa *sludge* terdiri atas dua komponen yaitu serat

selulosa halus dan bahan anorganik (seperti kaolin, tanah liat dan kalsium karbonat). Serat selulosa tersusun dari daerah kristalin dan daerah amorf yang masing-masing ditunjukkan oleh sudut  $2\theta$   $22$  dan  $15^\circ$ . Bagian amorf adalah representasi keberadaan lignin dan hemiselulosa di dalam serat. Gambar 1 menunjukkan bahwa pemurnian serat menyebabkan hilangnya puncak difraktogram pada sudut  $2\theta$   $15^\circ$ . Hal ini menunjukkan hilangnya komponen amorf (lignin dan hemiselulosa) dan meningkatnya kristalinitas serat selulosa (Wan *et al.* 2010, Jonoobi *et al.* 2009). Hilangnya fasa kalsium karbonat akibat proses kimia/ekstraksi menunjukkan bahwa perlakuan kimia tersebut dapat menghasilkan serat selulosa yang relatif murni.

Data pengujian EDS yang bertujuan untuk mengetahui komposisi unsur *sludge* sebelum dan setelah proses ekstraksi disajikan pada Tabel 1. Dari hasil pengujian EDS diperoleh komposisi persen massa dan atom yang didominasi oleh kandungan massa C dan O. Kandungan selulosa memiliki unsur makro C, O dan H.



Gambar 1 Difraktogram XRD *sludge* dan serat hasil ekstraksi.

Tabel 1 Komposisi unsur *sludge* berdasarkan uji EDS

Unsur	Massa (%)		Atom (%)	
	Kontrol	Setelah ekstraksi	Kontrol	Setelah ekstraksi
C	38,58	45,00	50,52	54,72
O	43,65	46,97	42,91	42,88
Al	1,11	1,29	0,65	0,70
Si	1,50	1,32	0,84	0,69
S	0,41	0,31	0,20	0,14
Ca	10,63	0,25	4,17	0,09

Unsur makro (C dan O) adalah persentase unsur tertinggi sebagai penyusun selulosa dengan senyawa  $(C_6H_{10}O_5)_x$ . Sementara unsur mikro yang terdeteksi pada *sludge* adalah unsur Al, Si, S dan Ca. *Sludge* yang telah mengalami ekstraksi menunjukkan adanya peningkatan massa unsur makro C dan O serta penurunan unsur mikro terutama pada unsur Ca. Hal ini mengindikasikan bahwa perlakuan ekstraksi mampu menghilangkan bahan anorganik.

Sebagaimana dinyatakan oleh Mendes *et al.* (2012) bahwa perlakuan dengan asam klorida efektif untuk menghilangkan kalsium karbonat yang terdapat pada *sludge*. Pada penelitian ini persentase Ca berkurang dari 10,63% menjadi 0,25%. Dengan berkurangnya bahan anorganik maka persentase selulosa akan meningkat, yaitu dengan adanya peningkatan kandungan massa unsur C dan O.

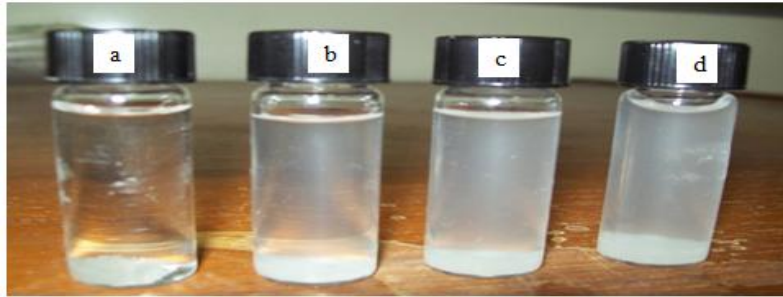
### Morfologi mikrofibril selulosa

Untuk memperoleh mikrofibril selulosa, serat hasil ekstraksi diberi perlakuan penggilingan dan ultrasonikasi. Gambar 2 menunjukkan serat hasil perlakuan tersebut. Serat berwarna putih menunjukkan serat tanpa lignin. Peningkatan ultrasonikasi meningkatkan dispersi mikrofibril selulosa di dalam *slurry*. Hanya saja masih terdapat serat yang mengendap didalam *slurry* tersebut

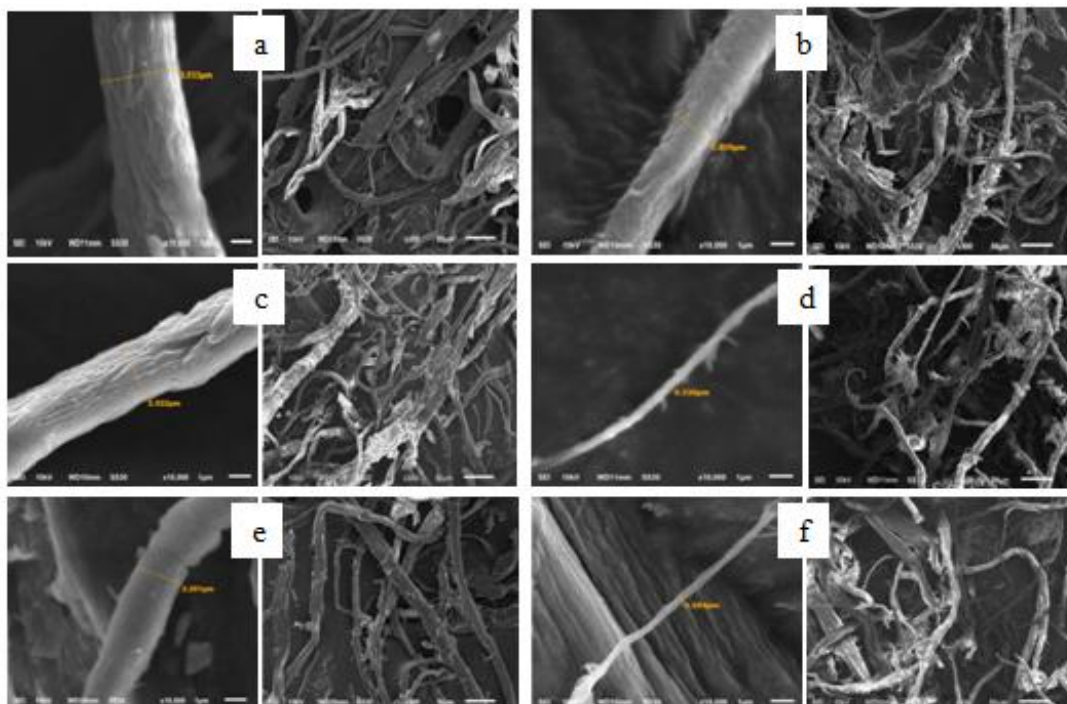
yang mengindikasikan bahwa ukuran serat masih dalam skala mikron.

Morfologi selulosa setelah perlakuan penggilingan dan ultrasonikasi disajikan pada Gambar 3. Semakin lama perlakuan penggilingan dan waktu ultrasonikasi, maka semakin kecil ukuran diameter selulosa yang dihasilkan. Setelah penggilingan 10 putaran diperoleh ukuran diameter serat sekitar 3,533  $\mu\text{m}$  dengan ultrasonikasi selama 60 menit, dan 1,809  $\mu\text{m}$  dengan ultrasonikasi 120 menit. Sementara pada penggilingan 30 putaran dihasilkan diameter serat sekitar 2,201  $\mu\text{m}$  dengan ultrasonikasi 60 menit dan 0,284  $\mu\text{m}$  dengan ultrasonikasi 120 menit.

Perlakuan penggilingan adalah untuk melakukan fibrilasi selulosa melalui gaya gesek. Sementara itu, metode ultrasonikasi adalah metode dengan menggunakan gelombang ultrasonik untuk menghasilkan tegangan mekanik yang kuat yang dapat menyebabkan kavitasi. Kavitasi adalah peristiwa pembentukan, pertumbuhan dan meledaknya gelembung di dalam cairan yang melibatkan sejumlah energi yang sangat besar, sehingga menghasilkan efek panas yang menyebar ke dalam suspensi. Fenomena tersebut yang dimanfaatkan untuk memisahkan serat selulosa kedalam bentuk yang lebih kecil (Chen *et al.* 2011).



Gambar 2 Selulosa setelah penggilingan 30 putaran (a); penggilingan 30 putaran, ultrasonikasi 60 menit (b); penggilingan 30 putaran, ultrasonikasi 90 menit (c); penggilingan 30 putaran, ultrasonikasi 120 menit (d).



Gambar 3 mikrograf SEM selulosa dari *sludge* dengan penggilingan 10 putaran, ultrasonikasi 60 menit (a); penggilingan 10 putaran, ultrasonikasi 120 menit (b); penggilingan 20 putaran, ultrasonikasi 60 menit (c); penggilingan 20 putaran, ultrasonikasi 120 menit (d); penggilingan 30 putaran, ultrasonikasi 60 menit (e); dan penggilingan 30 putaran, ultrasonikasi 120 menit (f) pada perbesaran 10.000 dan 300.

Hasil pengujian EDS yang disajikan pada Tabel 2 menunjukkan bahwa terjadi peningkatan massa unsur makro pembentuk selulosa (unsur C dan O) dengan meningkatnya waktu ultrasonikasi pada perlakuan penggilingan 10 dan 20 putaran. Sementara pada perlakuan penggilingan

30 putaran unsur C dan O mengalami penurunan massa.

Hal ini diduga dengan meningkatnya waktu ultrasonikasi unsur mikro dan unsur makro dari selulosa larut karena faktor panas yang terjadi ketika proses kavitasi ultrasonikasi berlangsung (Nikmatin 2012).

Tabel 2 Komposisi unsur selulose setelah perlakuan penggilingan dan ultrasonikasi berdasarkan uji EDS

Unsur	Massa (%)						Atom (%)					
	10x		20x		30x		10x		20x		30x	
	60'	120'	60'	120'	60'	120'	60'	120'	60'	120'	60'	120'
C	51,76	72,60	77,36	78,67	67,13	65,55	63,06	79,22	82,81	84,30	73,71	73,86
O	37,88	24,66	21,12	19,10	31,57	28,10	34,65	20,21	16,97	15,36	26,02	23,77
Al	0,73	0,11	-	0,11	0,07	2,08	0,40	0,06	-	0,05	0,03	1,04
Si	0,95	0,14	0,06	0,12	0,20	1,92	0,49	0,07	0,03	0,06	0,09	0,92
S	2,03	0,78	0,30	0,32	0,18	0,67	0,92	0,32	0,12	0,13	0,08	0,28
Ca	-	0,10	-	-	0,02	0,07	-	0,03	-	-	0,01	0,03

### Kesimpulan

Proses kimia/ekstraksi pada *sludge* mampu menghilangkan fasa kalsium karbonat sehingga diperoleh selulosa yang relatif murni. Fibrilasi selulosa yang dilakukan belum mampu mencapai ukuran diameter serat <100 nm (baru tercapai 284 nm), yaitu pada penggilingan 30 putaran dan waktu ultrasonikasi 120 menit. Perlakuan Penggilingan dan ultrasonikasi menyebabkan peningkatan massa unsur pembentuk selulosa (unsur C dan O). Dengan demikian serat yang berasal dari *sludge* memiliki potensi untuk diproses lebih lanjut menjadi mikrofibril selulosa. Namun demikian, penelitian lanjutan terkait metode pembuatan mikrofibril selulosa perlu dilakukan (seperti kombinasi perlakuan kimia-mekanik) sehingga dapat menghasilkan serat dalam ukuran nano dengan lebih mudah dan efisien.

### Daftar Pustaka

Chen W, Yu H, Liu Y, Chen P, Zhang M, Hai Y. 2011. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers* 83:1804–181.

Fahma F, Iwamoto S, Hori N, Iwata T, Takemura A. 2010. Isolation, preparation, and characterization of

nanofibers from oil palm empty-fruit-bunch (OPEFB). *Cellulose* 17:977–985

Girones J, Pardini G, Vilaseca F, Pelach MA, Mutje P. 2010. Recycling of paper mill sludge as filler/reinforcement in polypropylene composites. *J Polym. Env.* 18(3):407–412.

Jonoobi M, Harun J, Shakeri A, Misra M, Oksman K. 2009. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*). *Bio Resources* 4(2): 626–639.

Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, Bras J. 2012. Microfibrillated cellulose-Its barrier properties and applications in cellulosic materials : A review. *Carbohydrate Polymers* 90(2):735–764.

Mehmood S, Khaliq A, Ranjha SA. 2010. The Use of Post Consumer Wood Waste For The Production of Wood Plastic Composites : A Review. Di dalam: Bilitewski B, Clarke WP, Cossu R, Matsuto T, Nelles M, Stegmann R (editors). *Proceedings of The Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, Venice-Italy. CISA Publisher.

- Mendes CVT, Rocha JMS, Carvalho MGVS. 2012. Primary sludge from pulp and paper mills as a potential raw-material to produce value-added products. Di dalam: D'Almeida MLO, Foekel CEB, Park SW, Marques CLC, Yasumura PK, Manfredi V, editors. *Proceedings of the 45th ABTCP International Pulp and Paper Congress and VII Ibero American Congress on Pulp and Paper Research*. Sao Paulo, Brazil: Ibero-American Association for Pulp and Paper Research and Education.
- Moberg T, Rigdahl M. 2012. On the viscoelastic properties of microfibrillated cellulose (mfc) suspensions. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society 20*: 123–130.
- Nakagaito AN, Yano H. 2004. The effect of morphological changes from pulp fiber towards mikro-scale fibrillated. *App. Physics A 78*: 547-552.
- Nikmatin S. 2012. Bionanokomposit filler nanopartikel serat kulit rotan sebagai material pengganti komposit sintesis *fiber glass* pada komponen kendaraan bermotor [Disertasi]. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- Qing Y, Sabo R, Zhu JY, Agarwal U, Cai Z, Wu Y. 2013. A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. *Carbohydrate polymers 97*(1):226–34.
- Siqueira G, Bras J, Dufresne A. 2010. *Cellulosic Bionanocomposites: a Review of Preparation, Properties and Applications*. 5(2):728–765.
- Siró I, Plackett D. 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose 17*(3):459–494.
- Spence KL, Venditti RA, Habibi Y, Rojas OJ, Pawlak JJ. 2010. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: mechanical processing and physical properties. *Biores. Technol.* 101:5961–5968.
- Spence KL, Venditti Ra, Rojas OJ, Habibi Y, Pawlak JJ. 2011. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose 18*(4):1097–1111.
- Tonoli GHD, Teixeira EM, Corrêa aC, Marconcini JM, Caixeta La, Pereirada-Silva Ma, Mattoso LHC. 2012. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. *Carbohydrate Polymers 89*(1): 80–88.
- Turbak A, Snyder F, Sandberg K, 1983. Microfibrillated cellulose: a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *J App. Polym. Sci.* 37:815–827.
- Wan JQ, Wang Y, Xiao Q. 2010. Effects of hemicellulose removal on cellulose fiber structure and recycling characteristics of eucalyptus pulp. *Biores. Technol.* 101:4577–4583.
- Winuprasith T, Suphantharika M. 2013. Food hydrocolloids microfibrillated cellulose from mangosteen ( *Garcinia mangostana* l.) rind: preparation, characterization , and evaluation as an emulsion stabilizer. *Food Hydrocolloid 32*(2):383–394.

Riwayat naskah (*article history*)

Naskah masuk (*received*): 27 April 2013

Diterima (*accepted*): 21 Juni 2013