



Kompatibilitas Nanokristal Selulosa Termodifikasi Setrimonium Klorida (CTAC) dalam Matriks Poliasam Laktat sebagai Material Pengemas

Nina Hartati^{a,*}, Tetty Kemala^a, Komar Sutriah^a, Obie Farobie^a

^a Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor, Jl. Tanjung kampus IPB Dramaga, Bogor 16680, Indonesia

* Corresponding author: ninahartati01@gmail.com

<https://doi.org/10.14710/jksa.22.4.157-163>

Article Info

Article history:

Received: 9 June 2019

Revised: 5 July 2019

Accepted: 20 July 2019

Online: 31 July 2019

Keywords:

CTAC; cellulose nanocrystalline; polylactic acid, mechanical properties

Abstract

Title: Compatibility of Cellulose Nanocrystal Modified Cetrimonium Chloride (CTAC) in Polylactic Acid Matrix as Packaging Material

Growth of population increases the consumption of nonbiodegradable plastic which causes waste buildup. Diversion of plastic material from nonbiodegradable material to biodegradable is an important alternatif. PLA is a plastic polymer that is easily degraded but very brittle. Palm oil waste containing oil palm empty bunches has the potential as a reinforcement material because the cellulose content is 30–40%. Minimizing size to nanoscale will increase the surface area and dispersion ability of cellulose dispersibility into the PLA polymer matrix, thus increasing compatibility in terms of and mechanical properties and surface morphology of the composite. Hydrolysis by strong acid and centrifugation at 5000 rpm succeeded in making cellulose nanocrystal with index of polidisperse 0.5 and average particle diameter of 7.967 nm. CTAC as a solubilizer and surface modifier agent successfully made interaction to cellulose nanocrystal as confirmed on absorption at wave number 2850 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} and 720 cm^{-1} . Modified At the fixed CTAC concentration of 0.2 mol, the best mechanical properties of CNC- PLA composites were obtained in the composition ratio of 90: 10 with tensile strength of 26.295 MPa, elongation break of 68.18%, and Young modulus of 0.387 Gpa. The greater the CTAC added to nanocrystal cellulose, the lower the reinforcement value and the less reduction. Based on the results of morphology surface characterization, PLA surfaces required for degradation were obtained.

Abstrak

Kata Kunci:

CTAC; nanokristal selulosa; poliasam laktat; sifat mekanik

Pertumbuhan jumlah penduduk meningkatkan konsumsi plastik nonbiodegradable yang menyebabkan penumpukan sampah. Pengalihan bahan plastik dari yang tidak dapat terurai dengan plastik yang mudah terurai penting dilakukan. PLA merupakan polimer plastik yang mudah terurai namun bersifat rapuh. Limbah industri minyak kelapa sawit yang berupa tandan kosong kelapa sawit memiliki potensi sebagai *reinforcement* material karena kandungan selulosanya sebesar 30–40%. Perkecilan ukuran menjadi skala nano akan meningkatkan luas permukaan dan kemampuan dispersi selulosa ke dalam matriks PLA, sehingga meningkatkan kompatibilitas ditinjau dari sifat mekanik dan morfologi permukaan pada kompositnya. Hidrolisis asam kuat selulosa dan sentrifugasi pada kecepatan 5000 rpm berhasil mendapatkan nanokristal selulosa dengan persen kristalin sebesar %. Ultrasonikasi nanoselulosa kristalin menghasilkan partikel dengan diameter rerata 7,967 nm. CTAC sebagai agen *solubilizer* dan pemodifikasi permukaan berhasil membentuk interaksi dengan

nanokristal selulosa yang terekam pada bilangan gelombang 2850 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} dan 720 cm^{-1} . Nanokristal selulosa yang dimodifikasi CTAC membentuk komposit CNCs-PLA dengan sifat mekanik yang lebih baik dari PLA murni. Pada jumlah CTAC tetap 0,2 mol, sifat mekanik komposit CNC-PLA terbaik diperoleh pada komposisi rasio 90 : 10 dengan kekuatan tarik 26,295 MPa, perpanjangan putus 68,18%, dan keteguhan tarik 0,387 Gpa. Semakin besar konsentrasi CTAC yang memodifikasi nanokristal selulosa, semakin rendah nilai kekuatan tarik dan perpanjangan putusnya. Hasil karakterisasi morfologi permukaan, menunjukkan adanya degradasi pada permukaan PLA yang menyebabkan penurunan sifat mekanik komposit tersebut.

1. Pendahuluan

Tingginya penggunaan plastik *nonbiodegradable* sebagai pengemas oleh masyarakat di Indonesia, menyebabkan Indonesia berada pada posisi kedua sebagai penghasil limbah plastik terbanyak di dunia. Berdasarkan data yang di keluarkan Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan (KLKH), pada tahun 2019 diperkirakan sampah plastik yang ada di Indonesia mencapai 9,52 juta ton. Penumpukan sampah ini akan berdampak pada tingkat kesuburan tanah. Plastik yang banyak digunakan sekarang ini berasal dari turunan minyak bumi dengan waktu penguraianya yang lama. Penggunaan plastik *biodegradable* beberapa tahun terakhir menjadi solusi untuk mengatasi pencemaran tersebut. Namun, plastik *biodegradable* yang berkembang saat ini berasal dari perpaduan polimer alam dengan polimer sintesis (polipropilena, polietilena, dan polistirena). Perpaduan kedua polimer ini kurang efektif karena degradasinya hanya bersifat parsial yang artinya hanya polimer alam yang akan terdegradasi terlebih dahulu.

Polimer-polimer sintesis seperti poliasam laktat (PLA), polihidroalkanoat (PHA), polivinil alkohol (PVA), dan polibutilena suksinat (PBS) merupakan polimer sintesis yang bersifat *biodegradable*. Polimer-polimer ini bersifat *biocompatible* dan mudah diproses serta tidak berbahaya ketika terdegradasi ke alam [1, 2, 3]. Penggunaan PLA sebagai pengemas memiliki kelebihan selain sifatnya yang tidak hanya *biodegradable* tetapi juga nontoksik karena banyak digunakan dalam bidang biomedis dan nilai kekuatannya yang sebanding dengan polipropilena dan polietilena. Namun, kelemahan dari PLA ini adalah kerapuhannya yang tinggi dengan nilai elongasi 4-7% dan kekuatan impaknya hanya sekitar $2,6\text{ kJ/m}^2$ [3].

Nanokristal selulosa dapat dijadikan sebagai agen penguat (*reinforcement*) untuk meningkatkan sifat mekanis dari PLA karena memiliki aspek rasio yang tinggi [4]. Salah satu biomassa yang mengandung banyak selulosa adalah tandan kosong kelapa sawit dengan persentase selulosa 30-40%, hemiselulosa 20-25%, dan lignin 20-35% [5, 6]. Nanokristal selulosa merupakan selulosa dengan ukuran lebar 3-20 nm dan panjangnya 50-500 nm dengan persentase kristalin mencapai 65-90% [7]. Nanokristal selulosa umumnya dihidrolisis secara asam sehingga menyebabkan perubahan sebagian gugus hidroksil menjadi gugus ester sulfat [8]. Keberadaan gugus hidroksil menyebabkan nanokristal selulosa bersifat hidrofilik sehingga kompatibilitasnya

dengan matriks polimer yang bersifat hidrofobik sangat rendah.

Modifikasi permukaan selulosa dapat dilakukan dengan beberapa cara. Penggunaan surfaktan adalah cara yang paling sederhana namun efektif dan efisien [9]. Surfaktan kationik memiliki interaksi paling baik antara gugus amina dari surfaktan dengan gugus ester sulfat pada nanokristal selulosa [10]. Nanokristal selulosa yang dimodifikasi dengan surfaktan kationik membentuk suspensi yang stabil di dalam etanol serta viskositasnya lebih tinggi dari nanokristal murni tanpa mempengaruhi sifatnya sebagai penguat [8, 11].

Modifikasi permukaan nanokristal selulosa meningkatkan interaksi antara filler dan matriks karena adanya perpindahan tegangan dari nanokristal selulosa yang lebih kaku ke matriks PLA. Berbeda halnya dengan Bondenson [12], penambahan nanokristal selulosa dengan surfaktan ke dalam matriks PLA menyebabkan degradasi rantai polimer dari PLA dan surfaktan tidak membentuk *miscelle* sehingga menurunkan nilai kekuatan tariknya.

Penggunaan sebagian surfaktan kationik memberikan beberapa efek negatif karena bersifat toksik terhadap lingkungan. Namun CTAC merupakan surfaktan kationik yang biasa digunakan dalam industri kosmetik dan perlengkapan rumah tangga sehingga aman untuk digunakan dalam konsentrasi yang kecil. Lin *dkk.* [13] melaporkan bahwa CTAC dalam konsentrasi rendah sangat baik dalam memodifikasi permukaan karbon aktif, zeolit, silika, dan monmorilonit. Atas dasar inilah penelitian ini menggunakan surfaktan CTAC yang diharapkan memiliki kerja yang baik seperti halnya pada material lainnya.

2. Metode Penelitian

2.1. Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain serat tandan kosong kelapa sawit (TKKS) yang berasal dari PT Permata Subur Lestari Kalimantan Barat, H_2SO_4 (p.a. 98%), HNO_3 (p.a. 63%), H_2O_2 (37%) dibeli di Merck, NaNO_2 , NaOH , Na_2SO_3 , NaOCl (teknis), Poliasamlaktat (PLA, 3001D, BM= 72000 g/mol, Naturework USA), setiltrimetilamonium klorida (CTAC, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, 30%, PT Cognis), Dichloromethane dibeli dari Bratachem.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Fourier Transform Infra-Red* (Perkin Elmer Spectrum One), alat penguji sifat mekanik *Universal Testing Machine* (Instron 3369), *Particle Size Analyzer* (PSA, Malvern), X-

Ray Diffraction (XRD), peralatan gelas, pengaduk magnet, hotplate, Centrifuge (Hermle Labnet Z 206 A), Ultrasonikator, indikator pH universal.

2.2. Isolasi nanokristal selulosa dari tandan kosong kelapa sawit

Isolasi selulosa dari tandan kosong kelapa sawit mengacu pada prosedur yang telah dilakukan Ohwoavworhua dan Adelakun [14]. Serbuk TKKS dengan ukuran 60 mesh dimasukkan ke dalam gelas piala, ditambahkan larutan HNO₃ 3,5% (v/v) dan NaNO₂ kemudian dipanaskan di atas hot plate pada suhu 90°C selama 2 jam. Larutan kemudian disaring dan ampas serat dicuci hingga netral. Selanjutnya ditambahkan dengan larutan yang mengandung NaOH 2% (b/v) dan Na₂SO₃ 2% (b/v) kemudian dipanaskan pada suhu 50°C selama 1 jam. Larutan kemudian disaring dan ampas dicuci hingga netral. Pemutihan menggunakan larutan NaOCl 1,75% (v/v) yang dilakukan pada suhu 70°C selama 30 menit, kemudian disaring dan ampas dicuci hingga netral. Pemutihan selanjutnya menggunakan H₂O₂ 10% (v/v) yang dipanaskan pada suhu 60°C, kemudian disaring dan selulosa yang dihasilkan dicuci. Hasil yang berupa α-selulosa dikarakterisasi menggunakan FTIR.

Isolasi nanokristal selulosa mengikuti prosedur yang telah dilakukan Dasan dkk. [15] dengan beberapa modifikasi. α selulosa dilarutkan ke dalam larutan H₂SO₄ 4,8% (v/v) dan dipanaskan pada suhu 45°C selama 25 menit sambil diaduk menggunakan pengaduk magnet. Kemudian larutan didinginkan dan ditambahkan dengan aquadest 2 kali lebih banyak dari jumlah asam, lalu didiamkan selama satu malam hingga terbentuk suspensi. Suspensi yang terbentuk disentrifugasi dengan kecepatan 5000 rpm selama 20 menit untuk menghilangkan asam yang tersisa dan diultrasonikasi selama 10 menit. Nanokristal yang terbentuk dikarakterisasi menggunakan FTIR, PSA, dan XRD.

2.3. Modifikasi permukaan nanokristal selulosa

Modifikasi mengacu pada Kaboorani dan Riedl [8], sebanyak 5% (m/v) nanokristal selulosa dimasukkan ke dalam gelas piala dan ditambahkan 0,2 mol CTAC. Larutan tersebut diaduk selama 3 jam. Setelah reaksi selesai, nanokristal selulosa yang telah dimodifikasi kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 5000 rpm selama 15 menit. Untuk proses pengeringan, nanokristal selulosa dimasukkan ke dalam oven pada suhu 35°C dan dikeringkan pada suhu kamar. Nanokristal selulosa yang telah termodifikasi dikarakterisasi menggunakan FTIR. Proses yang sama dilakukan untuk variasi konsentrasi CTAC 0,3mol dan 0,4 mol Variasi penambahan CTAC dapat dilihat pada Tabel 1 berikut ini

Tabel 1. Variasi penambahan CTAC

Nanokristal selulosa (%)	CTAC (mol)	Kode
5	0,2	CNCs(2)
5	0,3	CNCs(3)
5	0,4	CNCs(4)

2.4. Pembuatan plastik dari PLA-CNC termodifikasi CTAC

Pembuatan film komposit dilakukan secara solution casting. PLA dilarutkan ke dalam pelarut Dichloromethane sambil diaduk menggunakan pengaduk magnet pada suhu kamar selama 2 jam hingga larut sempurna. Kemudian, nanokristal selulosa yang telah dimodifikasi yang memiliki persen transmittan terbaik didispersikan ke dalam larutan PLA dan diaduk selama 1 jam hingga membentuk larutan homogen. Larutan dituang di atas cetakan yang berukuran 10x15 cm² kemudian dikeringkan pada suhu ruang dan diuji kinerjanya. Rasio antara PLA dengan nanokristal selulosa dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi komposit PLA dengan nanokristal selulosa

Komposit	PLA	Nanokristal selulosa	Nanokristal selulosa termodifikasi
A (PLA murni)	100	0	-
B (PLA: CNC)	90	10	-
C (PLA: CNC)	80	20	-
D (PLA: CNC)	70	30	-
E (PLA : CNCs (2))	90	-	10
F (PLA: CNCs (2))	80	-	20
G (PLA: CNCs (2))	70	-	30
H (PLA: CNCs (3))	90	-	10
I (PLA: CNCs (3))	80	-	20
J (PLA: CNCs (3))	70	-	30

2.5. Analisis ukuran partikel

Pengukuran partikel nanokristal selulosa menggunakan particle size analyser dilakukan dengan metode dynamic light scattering. Nanokristal selulosa dilarutkan di dalam akuades hingga terbentuk larutan putih. Larutan ini dituang ke dalam kuvet sekali pakai dan selanjutnya kuvet yang berisi larutan diletakkan dalam wadah sampel dari alat analisa partikel Mastersize 3000 MALVERN Instrument. Hasil pengukuran berupa grafik dari distribusi partikel terhadap diameter partikel.

2.6. Analisis XRD

Analisis X-ray diffraction (XRD) dilakukan untuk mengetahui struktur kristalin dan amorf sampel. Uji dilakukan menggunakan XRD Bruker D8 dengan radiasi Kα Cu (λ=1,54060). Sampel diletakkan pada tempat sampel dan analisis dilakukan pada kondisi operasional 40 kV dan 35 mA.

2.7. Uji kekuatan tarik (ASTM D638 2005)

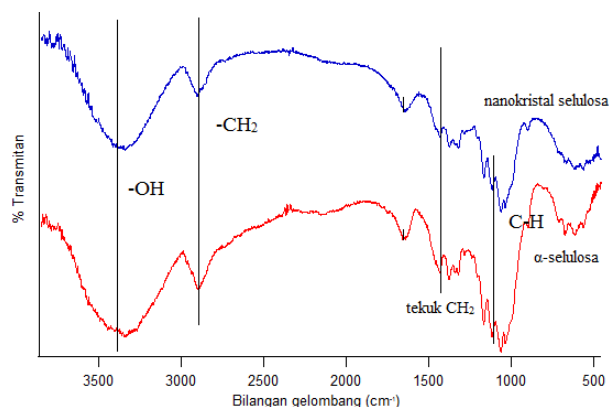
Uji kekuatan tarik menggunakan alat Instron 3369 dengan kecepatan 25,00000 mm/min. Film yang dihasilkan selanjutnya dipotong dengan ukuran 120 mm x 20 mm. Kedua ujung sampel film diletakkan pada penjepit pada mesin penguji. Selanjutnya, panjang awal dicatat dan ujung tinta pencatat diletakkan pada posisi 0 dalam grafik. Tombol start ditekan hingga alat menarik sampel sampai putus. Pengukuran perpanjangan putus

dilakukan dengan cara yang sama pada pengujian kekuatan tarik.

3. Pembahasan

3.1. Karakteristik nanokristal selulosa

Isolasi nanokristal selulosa melibatkan reaksi hidrolisis α -selulosa oleh asam kuat H_2SO_4 48%. Proses hidrolisis merupakan proses yang paling penting dalam isolasi nanokristal selulosa. Spektrum FT-IR dari α -selulosa dan nanokristal selulosa pada Gambar 1. Penambahan asam tidak mempengaruhi struktur kimia dari selulosa.

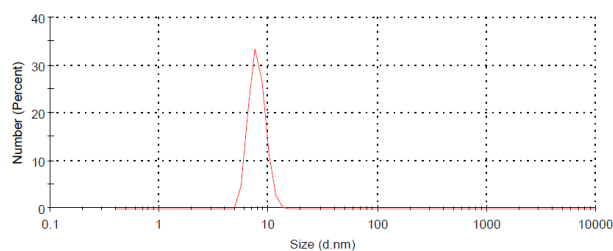


Gambar 1. Spektra FT-IR α -selulosa dan nanokristal selulosa

Terdapat serapan pada bilangan gelombang berkisar 3400 dan 3500 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus -OH ulur dan pada bilangan gelombang 2900 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus CH_2 . Bilangan gelombang 1644 cm^{-1} merepresentasikan gugus $C=O$ ulur, keberadaan puncak pada daerah bilangan gelombang tersebut diperkirakan karena adanya penyerapan air yang menghasilkan interaksi yang kuat antara selulosa dengan air. Bilangan gelombang 1430 cm^{-1} menggambarkan adanya tarikan hidrogen intermolekular yang terdapat pada gugus C_6 [16].

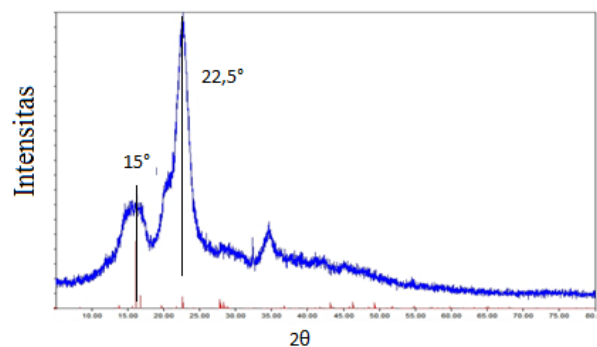
Ukuran selulosa yang semakin kecil akan mempengaruhi distribusinya dalam matriks polimer. Semakin kecil ukuran suatu atom maka reaktivitasnya akan semakin meningkat karena dipengaruhi oleh atom-atom yang berada pada permukaan yang bersentuhan langsung dengan material lain. Berdasarkan hasil pengukuran, nanokristal selulosa yang dihasilkan melalui hidrolisis dengan asam dilanjutkan dengan ultrasonikasi diperoleh ukuran partikel sebesar 7,967 nm seperti yang terlihat pada Gambar 2.

Penggunaan metode ultrasonikasi diperuntukkan memisahkan kristal hingga menjadi partikel yang lebih kecil dikarenakan kecenderungan kristal untuk mengalami agregasi. Gelombang ultrasonik dari alat ultrasonikasi menyebabkan kavitas yang dapat memecah kristal yang beraglomerasi karena keberagaman ukuran partikel juga akan mempengaruhi pendistribusian partikel ke dalam matriks. Dari data pengukuran *Particle Size Analyzer* diperoleh *polydisperse index* sebesar 0,5, hal ini menunjukkan distribusi partikel yang seragam.



Gambar 2. Distribusi ukuran partikel nanokristal selulosa

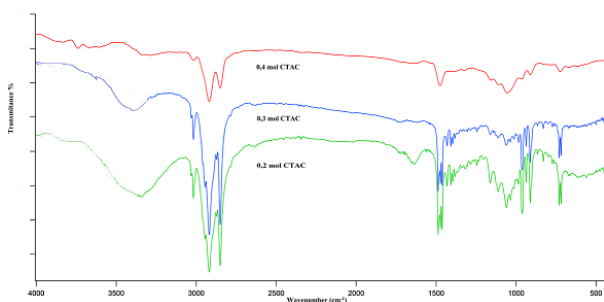
Hasil difraksi sinar X nanokristal selulosa terlihat pada Gambar 3. Hidrolisis asam menyebabkan terpecahnya bagian kristalin dan amorf sehingga meninggalkan bagian kristalin tunggal. Hidrolisis asam melibatkan reaksi esterifikasi gugus hidroksil selulosa dengan ion sulfat pada permukaan selulosa sehingga suspensi kristal stabil tanpa mengubah gugus fungsi selulosa [14]. Penggunaan asam merupakan titik kritis dalam isolasi nanokristal selulosa karena jika konsentrasi asam di atas 48% dapat menyebabkan selulosa berubah menjadi gula pereduksinya. Hidrolisis asam menyebabkan pemecahan bagian kristalin dan amorf dari selulosa sehingga meninggalkan bagian kristalin utuh [17]. Pola difraktogram untuk kristal selulosa tipe I berada pada 2θ dengan nilai 15° , 16° , $22,5^\circ$, dan 34° [18].



Gambar 3. Difraksi Sinar X dari nanokristal selulosa

3.2. Modifikasi Nanokristal selulosa

Adanya interaksi antara nanokristal selulosa dengan CTAC dapat dilihat dari hasil spektrum seperti pada Gambar 4. Dari gambar dapat dilihat bahwa dengan penambahan CTAC yang semakin banyak, serapan terhadap gugus OH semakin rendah. Interaksi antara nanokristal selulosa dengan CTAC ditandai dengan bilangan gelombang 2850 dan 2960 cm^{-1} yang dihasilkan dari CH_2 stretching dan 720 cm^{-1} menunjukkan keberadaan gugus $C-Cl$ dari CTAC di dalam nanokristal selulosa. Adanya serapan khas pada bilangan gelombang 1400 menyatakan adanya gugus $C-N$ dari struktur CTAC. Dapat disimpulkan bahwa modifikasi nanokristal selulosa oleh CTAC menyebabkan interaksi fisik antar keduanya [19].



Gambar 4. Spektrum Inframerah Nanokristal selulosa termodifikasi dalam 0,2; 0,3; dan 0,4 mol CTAC

3.3. Uji Kinerja Plastik

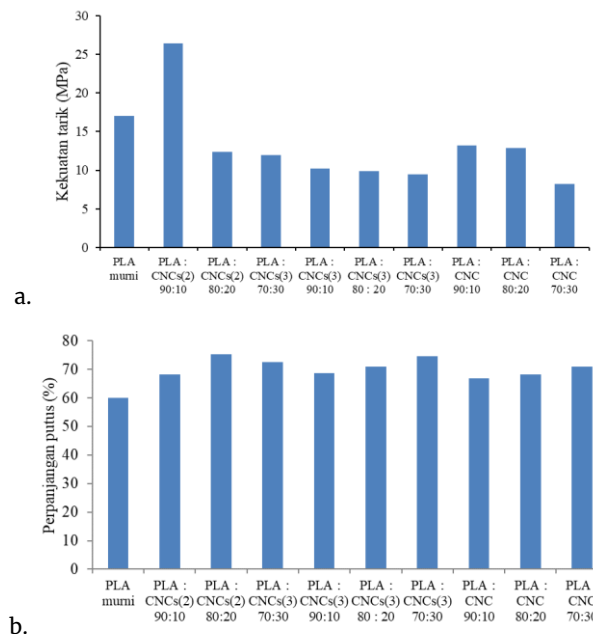
Pembuatan film komposit nanokristal selulosa dengan poliasam laktat dilakukan secara *solution casting*. Nilai pengukuran sifat mekanik dapat dilihat pada Tabel 1. Dari gambar 5 dapat disimpulkan bahwa penambahan nanokristal selulosa termodifikasi CTAC 0,2 mol : PLA dengan rasio 90 : 10 memberikan perbedaan nilai kekuatan tarik yang tinggi dibandingkan PLA murni. Sedangkan penambahan nanokristal selulosa termodifikasi CTAC dengan rasio lebih tinggi menyebabkan penurunan nilai kekuatan tarik.

Penambahan nanokristal selulosa tidak memberikan perubahan kekuatan tarik namun justru menurunkan nilainya. Semakin banyak jumlah bahan pengisi yang ditambahkan maka semakin rendah pula nilai kekuatan tarik yang dihasilkan. Wei *dkk.* [20] juga melaporkan penurunan nilai kekuatan tarik komposit PLA dengan nanokristal selulosa yang disebabkan rendahnya interaksi antarmuka antara kedua polimer tersebut, sehingga menurunkan tegangan tarik antara filler dan matriks yang menghasilkan komposit bersifat rapuh [21].

Semakin banyak jumlah surfaktan yang digunakan untuk memodifikasi nanokristal selulosa, semakin rendah pula nilai kekuatan tarik dan perpanjangan putus. Komposit PLA : CNC termodifikasi CTAC 0,2 mol memiliki nilai kekuatan tarik lebih tinggi dibandingkan PLA murni dengan nilai masing-masing yaitu 26,395 dan 17,026 MPa. Nilai kekuatan tarik merupakan salah satu indikator kompatibilitas dari suatu komposit. Dari data yang diperoleh dapat dinyatakan bahwa kompatibilitas antara PLA:CNC(2) dengan rasio 90:10 memiliki kompatibilitas yang baik. Menurut Mokhena *dkk.* [1], modifikasi permukaan nanokristal selulosa meningkatkan interaksi antara nanokristal selulosa dengan PLA dikarenakan adanya transfer tegangan dari nanokristal selulosa yang sifatnya kaku ke matriks polimer sehingga meningkatkan sifat mekaniknya. Hal ini dikarenakan adanya efek perkolasi yang terbentuk karena adanya ikatan hidrogen yang dihasilkan dari nanokristal selulosa yang saling berdekatan.

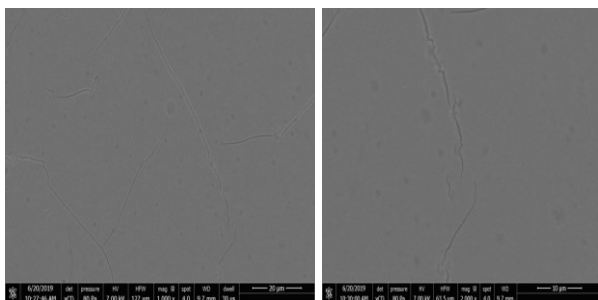
Tabel 1. Data pengukuran nilai kekuatan tarik, perpanjangan putus, dan keteguhan tarik

Komposit	Kekuatan Tarik (MPa)	Perpanjangan putus (%)	Keteguhan Tarik (GPa)
PLA murni	17,026	60,002	0,284
PLA : CNCs5 90:10	26,395	68,183	0,387
PLA : CNCs5 80:20	12,361	75,271	0,164
PLA : CNCs5 70:30	11,938	72,600	0,164
PLA : CNCs10 90:10	10,239	68,781	0,149
PLA : CNCs10 80 : 20	9,916	70,869	0,140
PLA : CNCs10 70:30	9,441	74,684	0,126
PLA : CNC 90:10	13,170	66,962	0,197
PLA : CNC 80:20	12,887	68,218	0,189
PLA : CNC 70:30	8,208	71,061	0,116



Gambar 5. a) Nilai kekuatan tarik dan b) Nilai perpanjangan putus

Penambahan 0,2 mol CTAC memberikan nilai kekuatan tarik lebih tinggi dan perpanjangan putus lebih tinggi dibandingkan penambahan 0,3 mol CTAC. Menurut Bondeson dan Oksman [12] penambahan surfaktan lebih dari 10% meningkatkan perpanjangan putus sehingga material akan bersifat keras. Penurunan nilai kekuatan tarik dengan bertambahnya rasio nanokristal selulosa termodifikasi dimungkinkan karena penurunan *miscibility* dengan polimer dan membentuk suatu *admicelles* serta degradasi pada PLA. Degradasi terhadap matriks PLA dikarenakan banyaknya surfaktan yang terlokalisasi pada permukaan selulosa sehingga menyebabkan adanya hidrolisis ikatan ester pada PLA dan menyebabkan adanya *cracking* seperti yang terlihat pada Gambar 6 hasil pengujian morfologi permukaan.



Gambar 6. Hasil pengujian morfologi PLA:CNCs(3) 90:10

Cracking pada permukaan tersebut disebabkan penambahan surfaktan CTAC yang memiliki sifat *softening*, sehingga komposit cenderung menjadi rapuh. Terjadinya agregasi pada nanokristal selulosa yang dimodifikasi dengan surfaktan juga dapat menjadi penyebab penurunan sifat mekanik dari komposit plastik. Seperti yang dilaporkan Góis *dkk.* [22], nanokristal selulosa yang dimodifikasi oleh surfaktan nonionik yang memiliki unit polietilena glikol dan pluronik. Surfaktan yang digunakan tidak mampu mencegah terjadinya agregasi ditinjau dari ukuran partikel dan stabilitas termal dari nanokristal selulosa. Agregat inilah yang menyebabkan sifat mekanik matriks PLA rendah. Penurunan nilai ini juga

4. Kesimpulan

Isolasi nanokristal selulosa telah berhasil dilakukan dengan metode hidrolisis menggunakan asam sulfat dan diikuti dengan ultrasonikasi menghasilkan partikel dengan ukuran 7,967 nm. Untuk meningkatkan kompatibilitas nanokristal selulosa dengan PLA, perlu dilakukan modifikasi terhadap permukaan nanokristal selulosa sehingga mengurangi sifat hidrofilitasnya. Interaksi antara nanokristal selulosa dengan CTAC yang ditunjukkan dengan adanya serapan pada bilangan gelombang tertentu. Penambahan nanokristal selulosa termodifikasi 0,2 mol CTAC ke dalam matriks PLA dengan rasio 90:10 memiliki nilai yang lebih tinggi dibandingkan PLA murni namun mengalami penurunan dengan rasio nanokristal selulosa termodifikasi lebih banyak, begitu juga dengan penambahan nanokristal selulosa termodifikasi 0,3 mol CTAC. Penurunan terhadap kekuatan tarik dan perpanjangan putus dari tiap komposit dapat disebabkan adanya agregasi nanokristal selulosa sehingga dispersinya terhadap matriks PLA menurun.

Daftar Pustaka

- [1] T. C. Mokhena, J. S. Sefadi, E. R. Sadiku, M. J. John, M. J. Mochane, A. Mtibe, Thermoplastic Processing of PLA/Cellulose Nanomaterials Composites, *Polymers*, 10, 12, (2018) 1363
<https://doi.org/10.3390/polym10121363>
- [2] Astrid J. R. Lasprilla, Guillermo A. R. Martinez, Betânia H. Lunelli, André L. Jardini, Rubens Maciel Filho, Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review, *Biotechnology Advances*, 30, 1, (2012) 321–328
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.06.019>
- [3] Joseph K. Muiruri, Songlin Liu, Wern Sze Teo, Junhua Kong, Chaobin He, Highly Biodegradable and Tough Poly(lactic Acid)-Cellulose Nanocrystal Composite, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 5, (2017) 3929–3937
<http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b03123>
- [4] Zhen Hu, Richard M. Berry, Robert Pelton, Emily D. Cranston, One-Pot Water-Based Hydrophobic Surface Modification of Cellulose Nanocrystals Using Plant Polyphenols, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 6, (2017) 5018–5026
<http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00415>
- [5] Jesus David Coral Medina, Adenise Lorenci Woiciechowski, Arion Zandona Filho, Lucas Bissoqui, Miguel D. Nosedá, Luciana Porto de Souza Vandenberghe, Sônia Faria Zawadzki, Carlos Ricardo Soccol, Biological activities and thermal behavior of lignin from oil palm empty fruit bunches as potential source of chemicals of added value, *Industrial Crops and Products*, 94, (2016) 630–637
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.046>
- [6] Farah Fahma, Sugiarto, Titi Candra Sunarti, Sabrina Manora Indriyani, Nurmalisa Lisdaryana, Thermoplastic Cassava Starch-PVA Composite Films with Cellulose Nanofibers from Oil Palm Empty Fruit Bunches as Reinforcement Agent, *International Journal of Polymer Science*, 2017, (2017) 5
<https://doi.org/10.1155/2017/2745721>
- [7] Erin M. Sullivan, Robert J. Moon, Kyriaki Kalaitzidou, Processing and Characterization of Cellulose Nanocrystals/Poly(lactic Acid) Nanocomposite Films, *Materials*, 8, 12, (2015) 8106–8116
<https://doi.org/10.3390/ma8125447>
- [8] Alireza Kaboorani, Bernard Riedl, Surface modification of cellulose nanocrystals (CNC) by a cationic surfactant, *Industrial Crops and Products*, 65, (2015) 45–55
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.027>
- [9] Farhan Ansari, Michaela Salajková, Qi Zhou, Lars A. Berglund, Strong Surface Treatment Effects on Reinforcement Efficiency in Biocomposites Based on Cellulose Nanocrystals in Poly(vinyl acetate) Matrix, *Biomacromolecules*, 16, 12, (2015) 3916–3924
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01245>
- [10] Blaise L. Tardy, Shingo Yokota, Mariko Ago, Wenchao Xiang, Tetsuo Kondo, Romain Bordes, Orlando J. Rojas, Nanocellulose-surfactant interactions, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 29, (2017) 57–67
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.02.004>
- [11] Tiffany Abitbol, Heera Marway, D. Cranston Emily, Surface modification of cellulose nanocrystals with cetyltrimethylammonium bromide, in: *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2014, pp. 46.
- [12] Daniel Bondeson, Kristiina Oksman, Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites, *Composite Interfaces*, 14, 7–9, (2007) 617–630
<https://doi.org/10.1163/156855407782106510>
- [13] Shu-Ying Lin, Wei-fang Chen, Ming-Tao Cheng, Qian Li, Investigation of factors that affect cationic surfactant loading on activated carbon and perchlorate adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 434, (2013) 236–242
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.048>

- [14] F. O. Ohwoavworhwa, T. A. Adelokun, Phosphoric Acid-Mediated Depolymerization and Decrystallization of α -Cellulose Obtained from Corn Cob: Preparation of Low Crystallinity Cellulose and Some Physicochemical Properties, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 4, 2, (2005) 509-512 <http://dx.doi.org/10.4314/tjpr.v4i2.14627>
- [15] Y. K. Dasan, A. H. Bhat, Faiz Ahmad, Polymer blend of PLA/PHBV based bionanocomposites reinforced with nanocrystalline cellulose for potential application as packaging material, *Carbohydrate Polymers*, 157, (2017) 1323-1332 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.012>
- [16] M. K. Mohamad Haafiz, Azman Hassan, Zainoha Zakaria, I. M. Inuwa, Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose, *Carbohydrate Polymers*, 103, (2014) 119-125 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.055>
- [17] Eduardo Robles, Iñaki Urruzola, Jalel Labidi, Luis Serrano, Surface-modified nano-cellulose as reinforcement in poly(lactic acid) to conform new composites, *Industrial Crops and Products*, 71, (2015) 44-53 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.075>
- [18] Nasrullah Razali, Md. Sohrab Hossain, Owolabi Abdulwahab Taiwo, Mazlan Ibrahim, Nur Wahidah Mohd Nadzri, Nadilah Razak, Nurul Fazita Mohammad Rawi, Marlina Mohd Mahadar, Mohamad Haafiz Mohamad Kassim, Influence of Acid Hydrolysis Reaction Time on the Isolation of Cellulose Nanowhiskers from Oil Palm Empty Fruit Bunch Microcrystalline Cellulose, *BioResources*, 12, 3, (2017) 6773-6788
- [19] E. Fortunati, I. Armentano, Q. Zhou, A. Iannoni, E. Saino, L. Visai, L. A. Berglund, J. M. Kenny, Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, 87, 2, (2012) 1596-1605 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.066>
- [20] Liqing Wei, Nicole M. Stark, Ronald C. Sabo, Laurent Matuana, Modification of cellulose nanocrystals (CNCs) for use in poly(lactic acid) (PLA)-CNC composite packaging products, *Forest Products Society International Convention*, Portland, Oregon, (2016)
- [21] Hayati Samsudin, Rafael Auras, Dharmendra Mishra, Kirk Dolan, Gary Burgess, Maria Rubino, Susan Selke, Herlinda Soto-Valdez, Migration of antioxidants from polylactic acid films: A parameter estimation approach and an overview of the current mass transfer models, *Food Research International*, 103, (2018) 515-528 <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.09.021>
- [22] Gelsoneide S. Góis, Neymara C. Nepomuceno, Carlos H.A. França, Yeda M.B. Almeida, Eduardo P. Hernández, Juliano E. Oliveira, Mauricio P. Oliveira, Eliton S. Medeiros, Amélia S.F. Santos, Influence of morphology and dispersion stability of CNC modified with ethylene oxide derivatives on mechanical properties of PLA-based nanocomposites, *Polymer Composites*, 40, S1, (2019) E399-E408 <https://doi.org/10.1002/pc.24704>