

Potensi Mikrocrystallincellulose Terimobilisasi Nanopartikel Cupri Oxide/Periodat (MCC/CuO-NP/KIO₄) sebagai Adsorben Metilen Blue

Sri Rahayu Latif¹, Wiwin R. Kunusa^{1*}

¹Program Studi Kimia, Universitas Negeri Gorontalo, Jl. Prof. Dr. Ing. B.J Habiebie, Bone Bolango, Gorontalo

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengadsorpsi zat pewarna sintesis metilen blue menggunakan Mikrocrystallincellulose (MCC) terimobilisasi nanopartikel cupri oxide/periodat (MCC/CuO-NP/KIO₄) berbasis tongkol jagung dengan aktivasi NaOH 14%. Hasil karakterisasi MCC: Viscositas 86 cp, Selulosa 88.4%, Alfa-selulosa 45.2%. Adsorben (MCC/CuO-NP/KIO₄) yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan FT-IR, SEM, XRD. Karakteristik spektra FT-IR (MCC/CuO-NP/KIO₄) menunjukkan adanya puncak C=O yang sangat tajam pada 1055.70 cm⁻¹ dan 1028.37 cm⁻¹ berasal dari getaran C-O-C. Indikasi adanya puncak partikel CuO pada bilangan gelombang 894.62 cm⁻¹, 1158.19 cm⁻¹, 1314.17 cm⁻¹. Difraktometer sinar-X (XRD) menunjukkan terjadinya penurunan kristalinitas serat sebagai hasil dari oksidasi. Permukaan morfologis selama oksidasi diamati menggunakan SEM. Pengukuran kapasitas adsorpsi metilen blue menggunakan Spektrofotometer UV-VIS. Pembuatan kurva standar dengan konsentrasi larutan standar (1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm) menghasilkan nilai r = 0.9888. Kapasitas adsorpsi yang dihasilkan dengan variasi konsentrasi larutan metilen blue 1ppm, 3 ppm, 7 ppm, 9 ppm adalah 70% - 77.5%.

Kata Kunci: Mikrocrystallincellulose; Nanopartikel; Cupri Oxide/Periodat (MCC/CuONP/KIO₄).

ABSTRACT

This study aims to adsorb methylene blue synthetic dyes using Mikrocrystallincellulose (MCC) to stimulate cupri oxide / periodic nanoparticles (MCC/CuO-NP/KIO₄) based on corn cobs with 14% NaOH activation. Results of MCC characterization: Viscosity 86 cp, Cellulose 88.4%, Alpha-cellulose 45.2%. The adsorbent (MCC/CuO-NP/KIO₄) produced was characterized using FT-IR, SEM, XRD. The FT-IR (MCC/CuO-NP / KIO₄) spectra showed the presence of very sharp C = O peaks at 1055.70 cm⁻¹ and 1028.37 cm⁻¹ originating from C-O-C vibrations. Indication of the peak of CuO particles at wave number 894.62 cm⁻¹, 1158.19 cm⁻¹, 1314.17 cm⁻¹. X-ray diffractometer (XRD) shows a decrease in crystallinity of the fiber as a result of oxidation. Morphological surfaces during oxidation were observed using SEM. Measurement of methylene blue adsorption capacity using UV-VIS spectrophotometer. Making a standard curve with a concentration of standard solution (1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm) produces a value of r = 0.9888. The adsorption capacity produced by varying the concentration of 1ppm methylene blue solution, 3 ppm, 7 ppm, 9 ppm is 70% - 77.5%.

Keywords: Mikrocrystallincellulose; Nanoparticles; Cupri Oxide / Periodate (MCC / CuONP / KIO₄).

Received: 21-07-2020, Accepted: 31-08-2020, Online: 31-09-2020

PENDAHULUAN

Nanopartikel logam [NP] seperti Au, Ag, Cu, Zn, oksida dan sulfida banyak digunakan dalam berbagai bidang riset, karena memiliki selektivitas dan efisiensi tinggi sebagai katalitik. Akan tetapi, dalam aplikasi nanopartikel logam cenderung membentuk agregat dan tidak stabil oleh karena memiliki energi dan luas permukaan tinggi menyebabkan berkurangnya efisiensi katalitik

*Corresponding author:

rewinikunusa2014@gmail.com

(Terinte et al., 2011; Thiangtham et al., 2019). Konsep imobilisasi atau stabilisasi nanopartikel logam [NP] ke dalam matriks pendukung/substrat adalah salah satu metode yang efektif untuk mengatasi agregasi nanopartikel logam [NP] tersebut (Calvini & Gorassini, 2012). Imobilisasi merupakan suatu upaya untuk meningkatkan kestabilan struktur suatu senyawa dan mempertahankan sifat dari senyawa tersebut sehingga senyawa ini dapat digunakan lebih dari satu kali. Prinsipnya untuk menambah kekuatan daya adsorpsi dari gugus-gugus aktif suatu jenis substrat/matriks pendukung seperti karbon, silika, oksida logam dan polimer alam/sintetis (Zhang et al., 2019).

Mikrocrystalline cellulose (MCC) adalah material turunan selulosa dengan gugus aktif OH pada atom C2, C3, C6, memiliki kristalinitas tinggi, luas permukaan dan peningkatan kemampuan dispersi. Adanya kemampuan ini, partikel MCC berpotensi sebagai filler penguat polimer, penguat membrane, pengental dan media implant serta bersifat biodegradable. MCC berpotensi sebagai substrat/matriks pendukung dalam konsep imobilisasi untuk stabilisasi nanopartikel logam [NP] dengan adanya gugus aktif OH yang dapat dimodifikasi diantaranya melalui proses peroksidasi (Zhang et al., 2019). Kestabilan gugus-gugus aktif ini dapat dimodifikasi melalui reaksi Basa Schiff pada gugus aldehida yang sangat reaktif yakni pada atom C2, C3 selulosa membentuk 2,3-dialdehyde cellulose (DAC). Oksidasi selulosa dalam memecah ikatan C2-C3 dari rantai glukosa membentuk (DAC) dan gugus OH dapat dimodifikasi membentuk gugus fungsi yang lebih stabil dengan KIO_3 dan $NaIO_3$ sebagai pemutus ikatan C2 dan C3 dari cincin pyranose (Lindh et al., 2016). Reaksi dengan nanopartikel logam [NP] seperti CuO, TiO_2 , ZnO membentuk nanopartikel logam yang responsif, lebih efisien sebagai fotokatalis disamping itu memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih baik (Höglund, 2015).

Penelitian sebelumnya telah dilakukan yakni sintesis dan karakterisasi mikrocrystalline cellulose berbasis limbah tongkol jagung dengan variasi aktivasi 4%-17% NaOH melalui proses dewaxing, dehemiselulosa, delignifikasi dan bleaching. Produk yang dihasilkan memiliki kadar alfa-selulosa 60% (Calvini & Gorassini, 2012). Dalam penelitian ini, tim peneliti menggunakan produk MCC tersebut dengan aktivasi NaOH 14% dengan kadar selulosa 88.4%, alfa selulosa 45.2% dan adsorben yang dihasilkan diaplikasikan untuk mengadsorpsi zat pewarna sintesis methylene blue (MB). Berkembangnya sektor industri saat ini menyebabkan meningkatnya penggunaan zat warna yang dapat mencemari lingkungan, sehingga diperlukan penghilangan kontaminan organik dari limbah sebelum dibuang agar tidak merusak ekologi sekitarnya. Berdasarkan uraian tersebut, maka dalam penelitian ini akan dilakukan stabilisasi Nanopartikel Cupri Oxide (CuO-NP/ KIO_4) dengan metode imobilisasi menggunakan matriks pendukung microcrystalline cellulose (MCC) berbasis limbah tongkol jagung sebagai adsorben zat pewarna Metilen Blue (MB). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik fisikokimia adsorben hasil modifikasi gugus aktif microcrystalline cellulose (MCC) sebagai substrat/matriks pendukung dalam stabilisasi nanopartikel logam [NP] Cupri Oxide (CuO-NP/ KIO_4) dan mengetahui kapasitas adsorpsi adsorben (MCC/CuO-NP/ KIO_4) terhadap zat pewarna metilen blue (MB).

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Universitas Negeri Gorontalo, Laboratorium Geologi Bandung untuk analisis XRD, SEM dan FT-IR. Digunakan Mikrocrystalline Cellulose teraktivasi NaOH 14%, Cupri Oxide-Kalium Iodat (CuO/ KIO_4) yakni CuO (PA), KIO_3 (PA) 1%, $NaBH_4$, Aquadest, Larutan Metilen Blue (MB) konsentrasi larutan standar (1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm, 25 ppm).

Prosedur Penelitian

Tahap Sintesis MCC/CuO/ KIO_4

Tahap I : Oksidasi Mikrocrystalline Cellulose (MCC) dalam Larutan KIO_4 1% untuk memecah ikatan karbon pada atom C2 dan C3 dari cincin pyranose untuk membentuk 2,3-dialdehyde cellulose [DAC].

Tahap II : Pembentukan basa Schiff antara gugus 2,3-dialdehyde cellulose [DAC] dengan zat pereaksi silang yakni NaBH₄ 1%

Tahap III : Tahap Imobilisasi (CuO/KIO₄) sebagai katalitik

Tahap Karakterisasi Produk (MCC/CuO/KIO₄)

Tahap Karakterisasi produk (MCC/CuO/KIO₄) menggunakan FTIR untuk analisis gugus fungsi, analisis permukaan morfologi menggunakan SEM dan analisis sifat kristanilitas menggunakan (XRD)

Tahap Aplikasi Produk (MCC/CuO/KIO₄)

Tahap I : Pembuatan larutan standar Metilen Blue 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm dan 20 ppm. Dilakukan pengukuran larutan standar untuk pembuatan kurva baku.

Tahap II : Mekanisme adsorpsi : 0.1 gr adsorben dalam 50 mL larutan Metilen Blue 5 ppm, 7 ppm, 9 ppm pembacaan menggunakan Spektrofotometer UV-VIS.

Teknik Analisis Data

Analisis data Jumlah Metilen Blue (MB) yang teradsorpsi oleh adsorben (MCC/CuO-NP/KIO₄) dihitung menggunakan persamaan 1.

$$\% \text{ adsorpsi} = \frac{(C_0 - C_s)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

dimana: C₀ = Konsentrasi metilen blue (MB) sebelum teradsorpsi (mg/L) dan C_s = Konsentrasi metilen blue (MB) sesudah teradsorpsi (mg/L). Kapasitas adsorpsi (MCC/CuO/KIO₄) terhadap zat pewarna metilen blue (MB) dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 2.

$$Q = V(C_0 - C_a) / m \quad (2)$$

dimana: Q = Kapasitas adsorpsi per bobot adsorben (mg/g), V = Volume larutan (L), C₀ = Konsentrasi awal larutan (mg/L), C_a = Konsentrasi akhir larutan (mg/L), m = massa adsorben (gr).

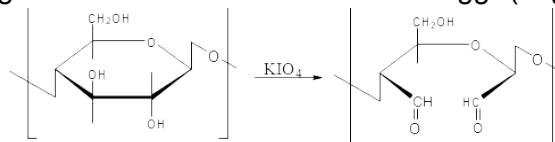
HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam penelitian ini menggunakan *mikrocrystallincellulose* teraktivasi NaOH 14% hasil sintesis dari tongkol jagung yang memiliki karakterisasi viskositas 86 cp, selulosa 88.4%, alfa-selulosa 45.2%.

Mekanisme reaksi yang terjadi dalam tahap sintesis MCC/(CuO/KIO₄)

Tahap Sintesis MCC/(CuO/KIO₄) dengan mekanisme oksidasi *Mikrocrystallin Cellulose* (MCC) dalam Larutan KIO₄. MCC dioksidasi menggunakan Kalium Periodat (KIO₄) 1% untuk memecah ikatan karbon pada atom C2 dan C3 dari cincin pyranose untuk membentuk 2,3-dialdehyde cellulose [DAC].Gugus OH ketika bereaksi dengan ion periodat (IO₄⁻) pada kondisi reaksi tertentu, ion-ion tersebut memecah ikatan C2-C3 dari unit anhydroglucose (AGU) sehingga mengubah gugus OH yang ada pada kedua posisi ini menjadi gugus fungsi aldehida (Höglund, 2015; Plappert et al., 2018). Gugus [DAC] dan gugus (OH) yang terbentuk berpotensi besar untuk membentuk gugus fungsi lebih lanjut. Kondisi reaksi selama oksidasi seperti waktu reaksi, konsentrasi oksidan dan suhu mempengaruhi kandungan aldehida, .Akibatnya, mengurangi daerah kristalinitas selulosadan daerah amorf rantai selulosa dapat ditembus dan membentuk rantai dialdehid. Selain itu, hasil oksidasi selulosa yang membentuk selulosa 2,3-dialdehida bersifat mudah larut dalam air panas sehingga lebih rentan membentuk gugus-gugus fungsi primer (R¹-CH = NH) atau aldimine sekunder (R¹-CH = N-R²) dan basis Schiff (R¹ - CR³ = N - R²).Hal ini membuat selulosa dialdehida menjadi topik riset yang menarik denganmembentuk senyawa

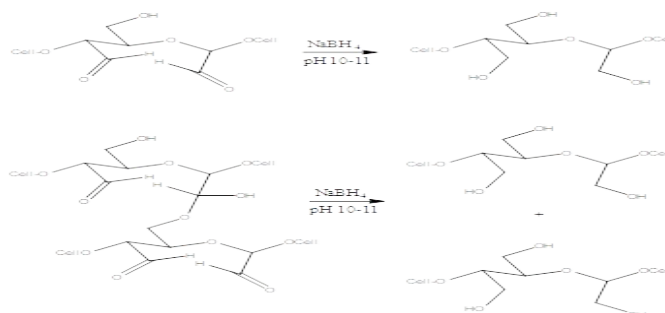
kovalen pada atom nitrogen dan memiliki berat molekul tinggi (Leguy et al., 2018). Reaksi kimia



yang terjadi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1 dibawah ini.

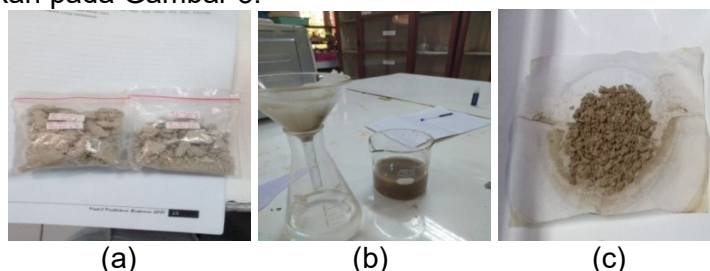
Gambar 1. Oksidasi MCC - KIO₄ membentuk gugus 2,3-dialdehyde cellulose (DAC) (Ruan et al., 2018)

Selanjutnya pada tahap II, pembentukan basa Schiff antara gugus 2,3-dialdehyde cellulose [DAC] microcrystalline cellulose dengan zat pereaksi silang yakni larutan NaBH₄1%. Reaksi kimia yang terjadi ditunjukkan pada Gambar 2 dibawah ini.



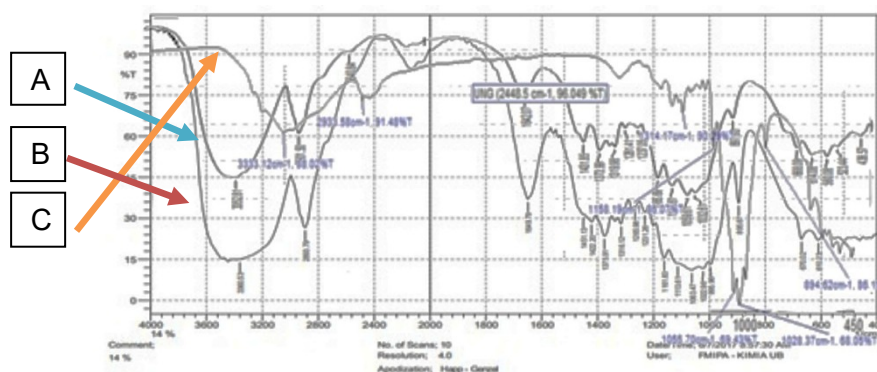
Gambar 2. Pembentukan basa Schiff antara gugus aldehida [DAC]/(MCC)-NaBH₄ (Ruan et al., 2018)

Tahap selanjutnya adalah tahap imobilisasi (CuO/KIO₄) sebagai katalitik. Pada tahap ini, produk hasil campuran biosorben dan larutan NaBH₄1% pada gambar 2 dilarutkan dalam larutan CuO 1% dan dilakukan pengadukan selama 2x24 jam secara perlahan menggunakan magnetic stirrer. NaBH₄ akan membentuk manik ketika dicampur dengan larutan CuO karena adanya kation Na²⁺ yang akan berikatan silang dengan anion karboksilat (COO⁻) dari NaBH₄ – MCC sehingga terjadi pertukaran antara dua ion Na⁺ dengan satu ion Cu²⁺. Akibat pertukaran ion ini akan terbentuk manik (butiran). Amobilisasi adalah metode penjemakan ke dalam Cu-MCC membentuk matriks yang kokoh, tidak beracun, stabil dan porositasnya tinggi. Produk yang dihasilkan ditunjukkan pada Gambar 3.

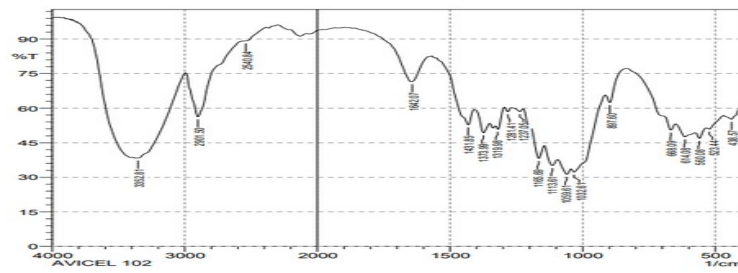


Gambar 3. (a) Selulosa hasil sintesis (b) Produk (MCC/CuO-NP/KIO₄)

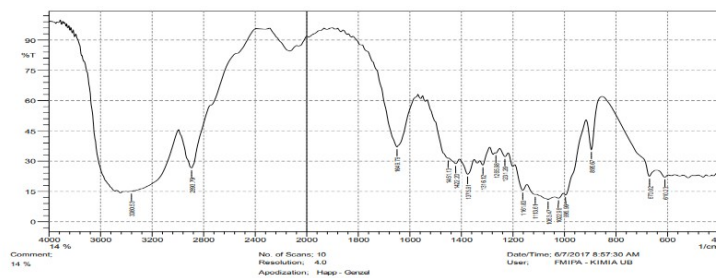
Tahap Karakterisasi Adsorben (MCC/CuO-NP/KIO₄)



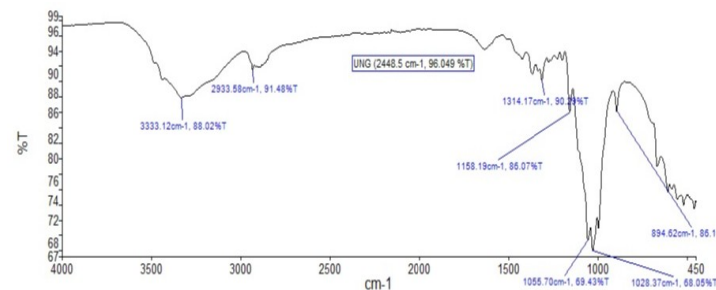
Gambar 4. Spektra FT-IR (a) Avicel 101 (b) MCC-NaOH 14% (c) (MCC/CuO-NP/KIO₄)



(a)



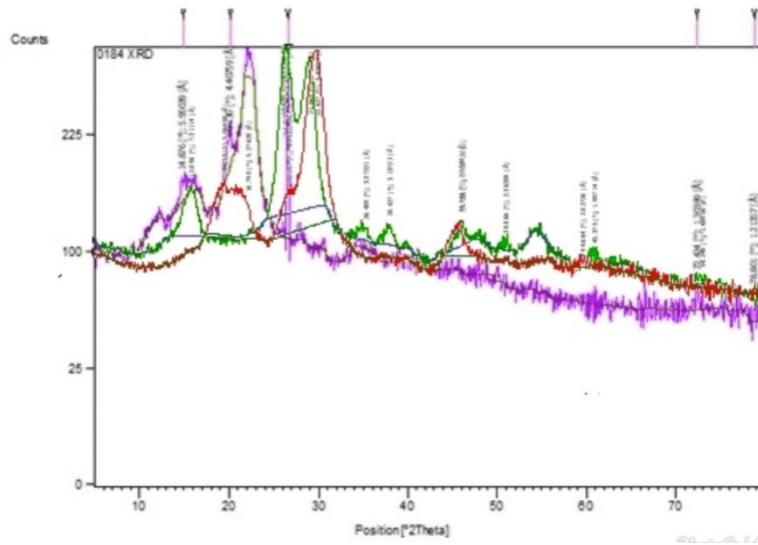
(b)



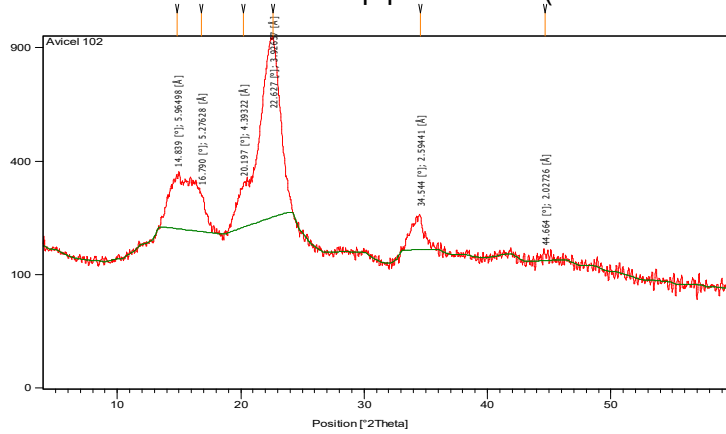
(c)

Gambar 5. Spektra FT-IR (a) Avicel 101 (b) MCC-NaOH 14% (c) (MCC/CuO-NP/KIO₄)

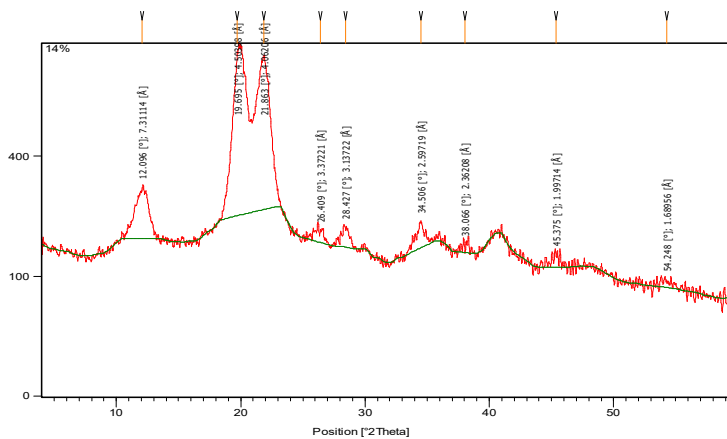
Karakterisasi FTIR (a) Avicel 101 (b) MCC-NaOH 14% (c) (MCC/CuO-NP/KIO₄) menunjukkan adanya perbedaan luas puncak yang signifikan setelah proses oksidasi dengan ion IO₄⁻. Hal ini menggambarkan hidrasi aldehida dan selektifitas oksidasi ion IO₄⁻ terhadap atom karbon C2 dan C3. GugusOH streaching 3333.12 cm⁻¹, CH₂ Streaching 2933.58 cm⁻¹, C = O dan C-O-C pada bilangan gelombang 1158.19 cm⁻¹ dan 1314.17 cm⁻¹. Peak yang sangat tajam pada 1055.70 cm⁻¹ dan 1028.37 cm⁻¹ berasal dari getaran C-O-C 894.62 cm⁻¹ selulosa teroksidasi. Indikasi adanya puncak partikel CuO pada 894.62 cm⁻¹, 1158.19 cm⁻¹, 1314.17 cm⁻¹, 2933.58 cm⁻¹, 3333,12 cm⁻¹. Oksidasi selulosa oleh ion periodik selektif terhadap atom C2 dan C3 saja diamati dalam spektrum IR sementara atom C6 dalam selulosa dialdehida tidak teroksidasi secara berkala sehingga meninggalkan ruang untuk pembentukan gugus fungsi lebih lanjut dari selulosa dialdehida (Lindh et al., 2016).



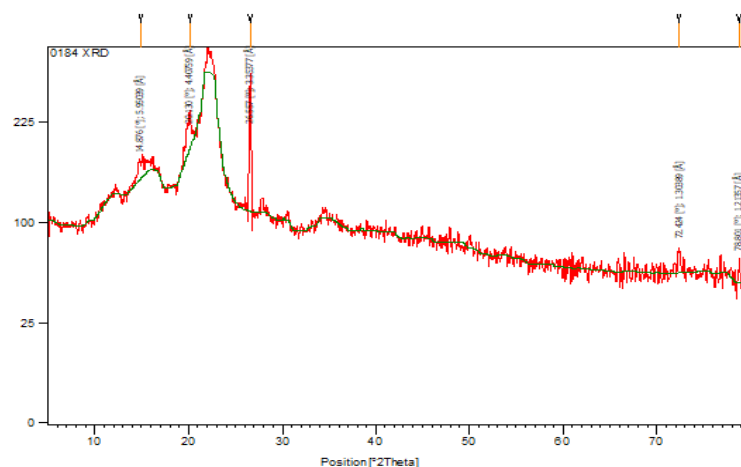
Gambar 6. Standar Selulosa (merah), *microcrystalline cellulose* dalam NaOH 14% (hijau), dan *microcrystalline cellulose* setelah tahap peroksidasi (MCC/CuO- NP/KIO₄) (ungu)



Gambar 7. Difraktogram XRD Avicel 101 (standar selulosa)

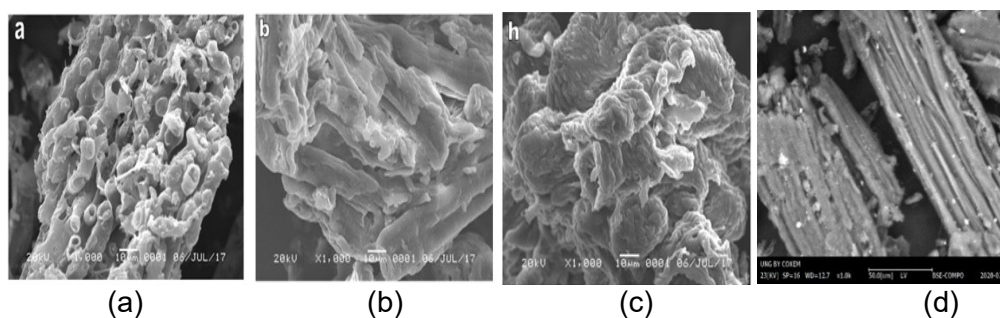


Gambar 8. Difraktogram XRD *microcrystalline cellulose* dalam NaOH 14%



Gambar 9. Difraktogram XRD *microcrystallinecellulose* setelah tahap peroksidasi (MCC/CuO-NP/KIO₄)

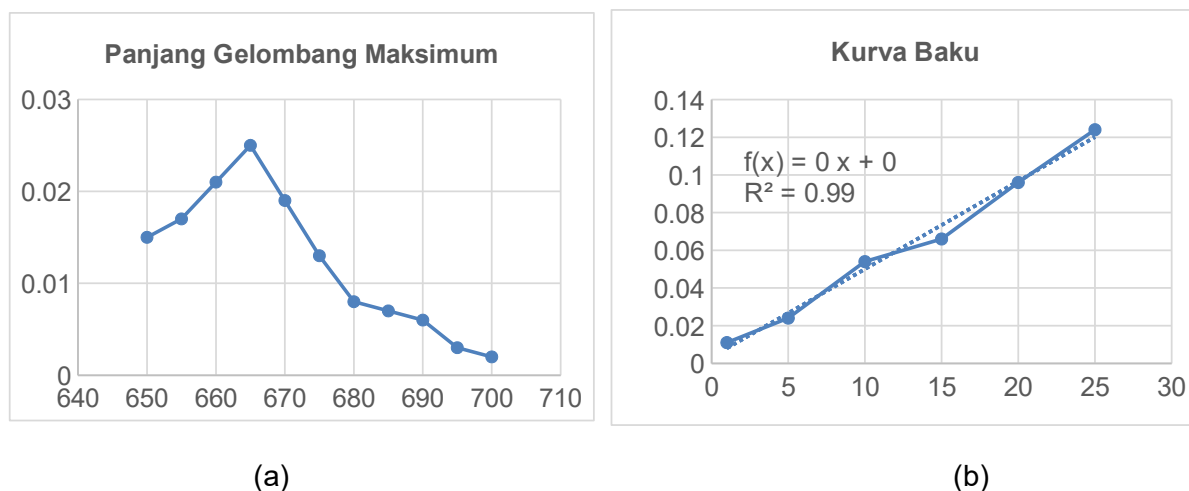
Berdasarkan pola difraksi XRD, pada sudut [$^{\circ}$ 2Th.] 26.5567 memiliki intensitas 100%. pada sudut [$^{\circ}$ 2Th.] 20.1302; 72.4236; 78.80 11 masing-masing memiliki intensitas 38.05%, 14.00% dan 12.08%. Pola Difraksi XRD menunjukkan karakteristik pembelahan berturut-turut cincin piranosa dalam struktur selulosa, diamati dari penurunan sifat kristalinitas selulosa setelah oksidasi sehingga material MCC menjadi amorf dan hilangnya puncak kristal seperti diamati pada difraktogram XRD *microcrystallinecellulose* dalam NaOH 14% sebelum proses oksidasi.



Gambar 10. Photo SEM (a) serbuk tongkol jagung 80 mesh (b) Standar Avixel 102 (c) MCC-NaOH 14% (d) (MCC/CuO-NP/KIO₄)

Berdasarkan data Photo SEM menunjukkan bahwa formasi partikel CuO yang dihasilkan memiliki bentuk bulat (spherical) ditunjukkan pada Gambar 10. Dari mikrograf SEM, perubahan morfologis yang disebabkan oleh oksidasi diamati, tekstur selulosa menjadi lebih padat. Sampel MCC awal (gambar C) sebagian besar terdiri dari bundel mikrofibril dengan lebar berkisar antara 100 nm hingga beberapa mikrometer (Thiangtham et al., 2019). Produk 2,3-dialdehida selulosa (gambar C) terdiri dari permukaan halus dan tegak dan tidak berserat. Biasanya, selulosa mikrokristalin umumnya memiliki permukaan kasar yang merupakan indikasi penghapusan lignin dan hemiselulosa saat pretreatment (Plappert et al., 2018). Proses oksidasi, distribusi panjang serat secara drastis berkurang menjadi 20-160 nm mengindikasikan bahwa oksidasi serat menyebabkan penurunan panjang serat antara 100 dan 500 nm. Pembentukan bahan padat dengan permukaan halus dan tidak berserat pada sampel *Cladophora cellulose* teroksidasi menghasilkan struktur yang lebih halus dan lebih kompak (Plappert et al., 2018), cenderung bengkok dan lebih fleksibel dari sampel aslinya (Terinte et al., 2011).

Tahap Aplikasi Adsorben (MCC/CuO-NP/KIO₄) terhadap Metlen Blue



Gambar 11. (a) Grafik Panjang Gelombang Maksimum (b) Kurva Baku

Tabel 1. Konsentrasi Sebelum Adsorpsi

No	Kode Sampel	Abs (A)	% T	ppm
1	A	0.062	86,69%	12,48
2	B	0.073	84,53%	14,83
3	C	0.098	79,8%	20,15

Tabel 2. Konsentrasi Sesudah Adsorpsi

No	Kode Sampel	Abs (A)	% T	ppm
1	A	0.018	104,23%	3,12
2	B	0.019	95,71%	3,34
3	C	0.022	95,06%	3,98

Tabel 3. Kapasitas Adsorpsi

No	Kode Sampel	A (sebelum)	A (sesudah)	%adsorpsi
1	A	0.062	0.018	70,97%
2	B	0.073	0.019	73,97%
3	C	0.098	0.022	77,55%

Berdasarkan hasil pengukuran analisis spektrofotometri UV-VIS menunjukkan bahwa adsorben (MCC/CuO-NP/KIO₄) sangat efektif terhadap metilen blue. Hal ini dapat dilihat dari kapasitas adsorpsi yang dihasilkan mencapai 70% - 77.55%.

SIMPULAN

Berdasarkan penelitian karakteristik yang dilakukan pada FTIR dan XRD dapat disimpulkan bahwa sintesis MCC menunjukkan perbedaan yang signifikan setelah proses oksidasi dengan ion IO₄⁻. Oksidasi selulosa oleh ion selektif terhadap atom C2 dan C3. Kapasitas adsorpsi adsorben (MCC/CuO-NP/KIO₄) terhadap zat pewarna metilen blue (MB) yakni A 70,97%, B 73,97%, C 77,55%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih kepada pembimbing Ibu Wiwin R. Kunusa S.Pd, M.Si yang telah membimbing dari awal hingga akhir penelitian ini dan kepada senior saya Siti Hadijah Lamato Bempa yang telah membantu selama penelitian.

DAFTAR RUJUKAN

- Calvini, P., & Gorassini, A. (2012). Surface and bulk reactions of cellulose oxidation by periodate. A simple kinetic model. *Cellulose*, 19(4), 1107–1114.
- Höglund, E. (2015). *Production of dialdehyde cellulose and periodate regeneration: Towards feasible oxidation processes*.
- Leguy, J., Diallo, A., Putaux, J.-L., Nishiyama, Y., Heux, L., & Jean, B. (2018). Periodate oxidation followed by NaBH₄ reduction converts microfibrillated cellulose into sterically stabilized neutral cellulose nanocrystal suspensions. *Langmuir*, 34(37), 11066–11075.
- Lindh, J., Ruan, C., Strømme, M., & Mihranyan, A. (2016). Preparation of porous cellulose beads via introduction of diamine spacers. *Langmuir*, 32(22), 5600–5607.
- Plappert, S. F., Quraishi, S., Pircher, N., Mikkonen, K. S., Veigel, S., Klinger, K. M., Potthast, A., Rosenau, T., & Liebner, F. W. (2018). Transparent, flexible, and strong 2, 3-dialdehyde cellulose films with high oxygen barrier properties. *Biomacromolecules*, 19(7), 2969–2978.
- Ruan, C.-Q., Strømme, M., & Lindh, J. (2018). Preparation of porous 2, 3-dialdehyde cellulose beads crosslinked with chitosan and their application in adsorption of Congo red dye. *Carbohydrate Polymers*, 181, 200–207.
- Terinte, N., Ibbett, R., & Schuster, K. C. (2011). Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-ray diffraction (WAXD): Comparison between measurement techniques. *Lenzinger Berichte*, 89(1), 118–131.
- Thiangtham, S., Runt, J., & Manuspiya, H. (2019). Sulfonation of dialdehyde cellulose extracted from sugarcane bagasse for synergistically enhanced water solubility. *Carbohydrate Polymers*, 208, 314–322.
- Zhang, H., Liu, P., Peng, X., Chen, S., & Zhang, K. (2019). Interfacial Synthesis of Cellulose-Derived Solvent-Responsive Nanoparticles via Schiff Base Reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(19), 16595–16603.