

Efek Variasi Konsentrasi NaOH pada Pemurnian Selulosa *Cladophora* sp.

Sri Wahyu Suciwati^{1,2*}, Posman Manurung², Junaidi², dan Rudy Situmeang³

¹Program Studi Doktor MIPA, Fakultas MIPA, Universitas Lampung
Jl. Prof. Soemantri Brojonegoro no.1, Bandar Lampung-35145, Indonesia

²Jurusan Fisika, Fakultas MiPA, Universitas Lampung
Jl. Prof. Soemantri Brojonegoro no.1, Bandar Lampung-35145, Indonesia

³Jurusan Kimia, Fakultas MiPA, Universitas Lampung
Jl. Prof. Soemantri Brojonegoro no.1, Bandar Lampung-35145, Indonesia

*Email korespondensi: sri.wahyu@fmipa.unila.ac.id

Dikirim: dd-mm-yyyy, Diterima: dd-mm-yyyy, Diterbitkan: dd-mm-yyyy

Abstrak

Cladophora sp., jenis alga hijau yang hidup pada lingkungan perairan (air laut dan air tawar) dan permukaan tanah (bebatuan dan tanah lembab) memiliki potensi besar sebagai sumber selulosa. Selulosa yang disintesis adalah selulosa berukuran nano (nanoselulosa), telah diekstraksi menggunakan metode kimia seperti *bleaching*, hidrolisis alkali, dan hidrolisis asam. Karakteristik fisik selulosa dianalisis menggunakan spektroskopi inframerah transformasi fourier (FTIR) untuk menentukan gugus fungsi, difraksi sinar-x (XRD) untuk menentukan struktur, mikroskop elektron pemindaian (SEM) untuk mengetahui morfologi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa perlakuan *bleaching*, variasi konsentrasi alkali, dan hidrolisis asam berhasil menghilangkan lignin, hemiselulosa, dan bagian amorf pada *Cladophora* dan membentuk selulosa kristal yang dikonfirmasi oleh selulosa ukuran nano. Analisis XRD mengungkapkan indeks kristal 94,0% dengan orientasi yang disukai pada bidang kisi Ia [110] dan I β [200]. Morfologi permukaan bahan baku *Cladophora* berbentuk batang seperti yang ditunjukkan oleh SEM, dengan diameter rata-rata 21,30 μm , sedangkan selulosa *Cladophora* mengacu pada nanofibril dengan diameter rata-rata 30,63 nm.

Kata kunci : *Cladophora*, alga hijau air tawar, nanoselulosa, hidrolisis alkali

Abstract

Cladophora sp., a type of green algae that lives in aquatic environments (seawater and freshwater) and soil surfaces (rocks and wetlands) has great potential as a source of cellulose. The synthesized cellulose is nano-sized cellulose (nanocellulose), which has been extracted using chemical methods such as bleaching, alkali hydrolysis, and acid hydrolysis. The physical properties of cellulose were analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to determine functional groups, x-ray diffraction (XRD) to determine the structure, scanning electron microscopy (SEM) to determine morphology. The results showed that bleaching treatment, alkali concentration variation, and acid hydrolysis successfully removed lignin, hemicellulose, and amorphous parts of *Cladophora* and formed crystalline cellulose confirmed by nano-sized cellulose. XRD analysis showed a crystal index of 94.0% with preferred orientation in the lattice fields of Ia [110] and I β [200]. The surface morphology of *Cladophora* raw material is rod-shaped as shown by SEM, with an average diameter 21,30 μm , whereas *Cladophora* celery refers to nanofibrils with an average diameter 30,63 nm.

Keywords: *Cladophora*, freshwater green algae, nanocellulose, alkali hidrolisis

1. Pendahuluan

Perkembangan nanosains dan nanoteknologi menjadikan sintesis dan modifikasi nanomaterial dengan struktur dan fungsi yang lebih baik mengalami peningkatan pada hasil dan pengaplikasian yang potensial dibidang nanomaterial [1]. Kemajuan ini sangat menjanjikan diberbagai sektor industri, seperti obat-obatan, elektronik, biomaterial dan produksi energi [2][3]. Bidang biomaterial seperti sintesis selulosa juga mengalami perkembangan. Sifatnya yang mudah terurai secara biologis, berkelanjutan, biokompatibel, dan ketersediaanya

melimpah, menjadikan selulosa sebagai bahan yang sangat istimewa dikalangan ilmuwan untuk dikembangkan sebagai material maju. Sintesis biasanya dilakukan dengan teknik *top-down* yang memanfaatkan bahan baku mulai dari tumbuhan tingkat tinggi [4][5], alga [6][7][8], bakteri [9][10][11], hewan laut dan limbah pertanian [12][13][14][15]. Bahan baku dipreparasi membentuk *pulp*, diisolasi dan diekstraksi menjadi material selulosa berskala nano. Hasil ekstraksi secara umum dikategorikan sebagai *Cellulose Nanocrystals* (CNC) atau *Cellulose Nanofibrils* (CNF) tergantung dari metode ekstraksi yang digunakan [16]. CNC adalah partikel-partikel selulosa menyerupai batang (*rod-like*) dengan ukuran salah satu dimensinya kurang dari 100 nm dan sifat kristal alamnya tinggi [17][18][19][20]. CNF berbentuk serat-serat dengan diameter 20-60 nm dan panjang beberapa micron [21] mengandung bagian kristal dan amorph.

Selulosa merupakan biopolimer alam terbarukan yang jumlahnya melimpah di alam. Produksi selulosa makin meningkat per tahunnya karena material berbasis selulosa sangat ramah lingkungan, biodegradable dan mampu menggantikan penggunaan bahan baku minyak bumi yang semakin menipis dan tidak ramah lingkungan [22]. *Cladophora* sp. adalah bahan baku selulosa dari jenis alga yang konsen diteliti karena sifat kristalinitasnya mencapai 95 % [23][24][25][26], luas permukaannya 94,7 m²/g, dan volume porinya 0,5540 cm³/g [24], diameter lebarnya (10-30 nm) lebih besar dari kayu (5 nm) [27]. Meskipun dari spesies yang sama, tingkat kristalinitas selulosa yang dihasilkan dapat berbeda [26]. Karakteristik unik ini menjadikan selulosa *Cladophora* sp. sebagai absorber dan filter yang sangat baik untuk pemurnian air [27] dan udara [28], sebagai bahan paper komposit untuk polimer konduktif [29] dan perangkat penyimpan energy [30]. Sintesis selulosa baik CNC maupun CNF dapat dilakukan dengan salah satu metode *top-down* berikut, hidrolisis (kimia), mekanik dan hidrolisis enzimatis (biologi) [31].

Skema hidrolisis mampu menghilangkan lignin, hemiselulosa, lilin dan minyak yang menutupi permukaan luar dinding sel serat alam [32][33]. Hidrolisis (kimia) dengan kombinasi treatment mikrofluidisasi atau ultrasound adalah metode kimia yang umum dipakai untuk mengisolasi fase kristalin [8][34] dalam selulosa karena sederhana dan konsumsi energinya rendah. Proses hidrolisis kimia bekerja dengan menghancurkan dan menghilangkan komponen amorf dan menyisakan segmen kristalin [35]. Hal ini terjadi karena kontak serat dengan larutan penghidrolisis (alkalin-asam) memungkinkan daerah amorf mudah diuraikan, dan karena kinetika hidrolisis di daerah ini lebih cepat daripada di kristal, sehingga bahan yang terhidrolisis menjadi lebih permeabel [36].

Berdasarkan hal diatas, proses sintesis selulosa *Cladophora* sp. dilakukan dengan metode hidrolisis kimia, dengan pretreatment hidrolisis buffer asetat (*bleaching*) dan alkalin (lignifikasi) menggunakan sodium hidroksida (NaOH) [8]. Sodium hidroksida mampu meningkatkan kemurnian α -selulosa dan menghilangkan sebagian lignin dan hemiselulosa [37]. Pengendalian konsentrasi NaOH, temperatur dan waktu hidrolisis [38] sangat penting untuk menghindari degradasi selulosa yang tidak diinginkan sehingga isolasi selulosa mikrokristal berlangsung sempurna. Hidrolisis asam menggunakan hidroklorida (HCl) pada *Cladophora* sp. mempengaruhi sifat permukaan selulosa nanokristal [8][33]. Selain bahan baku selulosa, variabel seperti konsentrasi asam, waktu dan temperatur hidrolisis sangat berpengaruh pada ukuran dan morfologi selulosa nanokristal yang dihasilkan [34]. Dari keseluruhan variabel, pengaruh variasi sodium hidroksida dikaji dalam artikel ini melalui gugus fungsi dan morfologi selulosa *Cladophora* sp. yang dihasilkan. Pengujian karakteristik selulosa dilakukan dengan FTIR, XRD dan SEM.

2. Material dan Metode

2.1 Material

Cladophora sp. yang berasal dari rawa adalah jenis terbaik sebagai bahan baku selulosa [26]. Sampel dibersihkan dari kotoran dan hewan-hewan kecil yang menempel dengan mencucinya pada air yang mengalir, selanjutnya sampel dikeringkan. Bahan-bahan kimia yang digunakan untuk sintesis selulosa adalah NaClO₂, NaOH, HCl, asam asetat glasial yang semuanya dibeli dari Sigma Aldrich (Merck). Sebelum digunakan, *Cladophora* sp. dicuci, dikeringkan, dan diblender. Proses isolasi dan ekstraksi secara umum menggunakan prosedur [26]. *Cladophora* sp. (3 g) dibleaching dengan larutan campuran buffer sodium asetat (30 mL, pH 4-5) dengan NaClO₂ (1.2 g) selama 3 jam dalam water bath (60 °C). Bagian padat dipisahkan dan dicuci dengan *deionized water* hingga netral (pH ~7) menggunakan sentrifuge dengan kecepatan 4000 rpm selama 20 menit. Setelah itu padatan dicampur dengan NaOH (36 mL; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8M) dan dipanaskan dalam water bath (60 °C) semalaman. Padatan kemudian dicuci dengan DI water untuk menghilangkan sisa alkalin menggunakan sentrifuge, selanjutnya dikeringkan. Setelah pengeringan, sampel dicampur dengan HCl 5% (18 mL) kemudian dipanaskan (~90 °C) hingga mendidih lalu didinginkan semalaman pada temperatur ruang. Sampel ditambahkan aquabides untuk dinetralisasi (pH ~7) dari pengaruh HCl dibantu alat sentrifus untuk mendapatkan selulosa terlarut. Bagian padatan dipisahkan (selulosa), dikeringkan (*freeze drying*) dan dilakukan pengayakan dengan mesh 200 untuk memperoleh serbuk selulosa,

2.2 Metode Karakterisasi

Karakteristik kimia dan fisika selulosa *Cladophora* sp. diuji melalui serapan spektrum infra red pada *Fourrier Transform InfraRed* (FTIR) dan intensitas puncak difraksi X-ray. Komponen biomassa atau gugus fungsi dapat ditentukan secara non-desruktif melalui penyerapan spektrum mid-IR, pada saat bahan diuji menggunakan FTIR (penelitian ini menggunakan mesin Cary 630 merk Agilent). Data direkam dalam range 650-4000 cm^{-1} untuk 32 kali scan. Karakterisasi struktur kimia dengan FTIR mengidentifikasi gugus fungsional dan intensitas pita serapan infrared dalam sampel. Pengukuran difraksi sinar X (XRD) pada sampel dilakukan untuk mengetahui fasa krsitalin, dimana pengukuran dilaksanakan oleh tool XRD type PANanalytical: *X'Pert Pro diffraction analyzer*. Intensitas radiasi yang ditembakkan adalah Cu K-alpha ($k = 1.540598 \text{ \AA}$) pada 40 kV dan 30 mA dengan jangkauan sudut 2θ dari 5° sampai 90° . Dari data difraktogram XRD ini dapat diketahui indeks kristalinitas selulosa *Cladophora* sp. melalui metode empirik berbantuan persamaan Segal crystallinity index (CI) seperti persamaan (1) berikut,

$$CI = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{min}} \times 100\% \quad (1)$$

dengan I_{max} merupakan puncak intensitas tertinggi pada sudut 2θ disekitar 22.8° , dan I_{min} adalah intensitas minimum pada sudut 2θ disekitar 18° yang berlaku untuk selulosa. Puncak intensitas tertinggi berhubungan dengan puncak kristalin, sedangkan puncak intensitas minimum merupakan intensitas hamburan yang dianggap puncak amorph. Dari data difraktogram XRD dapat dihitung ukuran kristal menggunakan persamaan Scherrer,

$$\tau = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

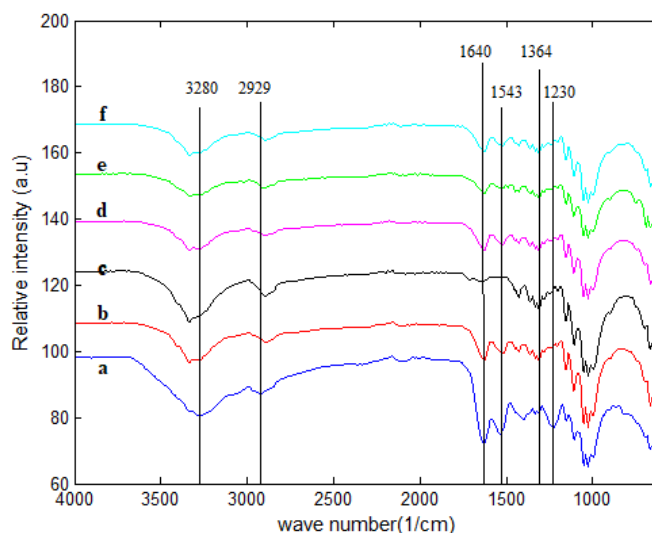
dengan τ adalah lebar/panjang dalam \AA , K adalah factor koreksi bentuk (0,9), λ adalah panjang gelombang radiasi (1.540598 \AA), B adalah FWHM dari puncak difraksi tertinggi (rad), dan θ adalah setengah dari sudut tertinggi puncak-puncak dalam jangkauan 2θ .

Morfologi permukaan sampel *Cladophora* sp. dianalisis menggunakan *Scanning Electron Microscopy*, SEM-EDX ZEISS EVO MA 10, Germany. Citra sampel dari SEM-EDX diambil pada beberapa nilai perbesaran.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Karakterisasi FTIR selulosa *Cladophora* dengan variasi NaOH

Pengukuran serapan infra merah bahan dilakukan dalam jangkauan panjang gelombang 650-4000 cm^{-1} dimana pada spektrum ini terjadi transisi antara keadaan energi vibrasi dan rotasi substrat molekul [41][42]. Karakteristik struktur kimia dan gugus fungsional selulosa dapat diidentifikasi dalam range tersebut berdasarkan puncak-puncak pita penyerapan gelombang infra merah. **Gambar 1** menunjukkan karakteristik gugus fungsional selulosa *Cladophora* sp. dari beberapa variasi konsentrasi sodium hidroksida saat proses delignifikasi dengan konsentrasi HCl tetap.



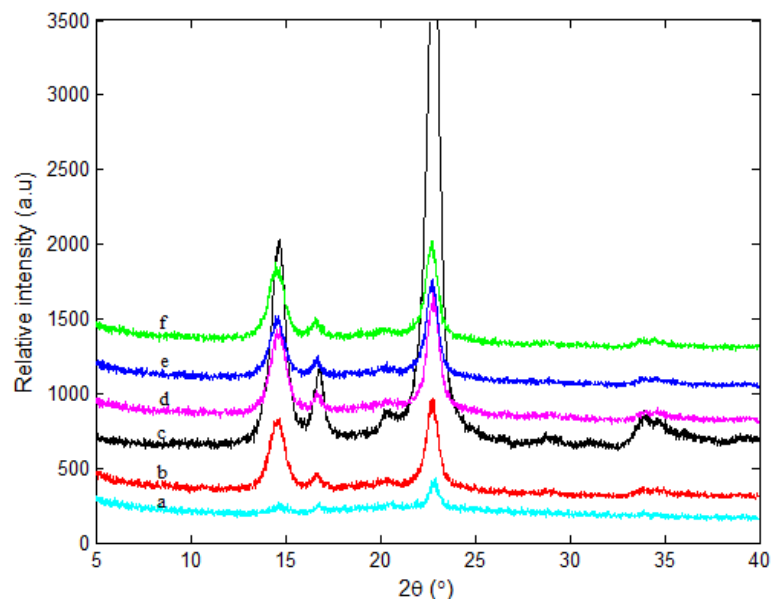
Gambar 1. Spektrum FTIR selulosa *Cladophora* dengan konsentrasi NaOH, (a) material alami; (b) 0,4 M; (c) 0,5 M; (d) 0,6 M; (e) 0,7 M; (f) 0,8 M

Keberadaan *stretching* dan *vibration* dari gugus fungsional OH suatu selulosa menjadi acuan informasi terkait perubahan kimia pada bahan. Keberadaan polimer selulosa, lignin, dan hemiselulosa terdeteksi melalui pola FTIR yang khas. Pola FTIR (Gambar 1) menunjukkan perubahan kimia akibat proses ekstraksi material alami *Cladophora* sp. menjadi selulosa *Cladophora*. Range puncak 3400-3280 cm^{-1} (3331 cm^{-1}) ditujukan pada regangan ikatan -OH, -CH dan serapan air. Puncak 3331 cm^{-1} merupakan karakteristik getaran vibrasi gugus hidroksil dalam polisakarida. Sangat sulit untuk menghilangkan air dari selulosa karena adanya interaksi selulosa dengan air akibat ikatan inter- dan intra-molekular dalam selulosa [43], sehingga pita-pita ini tetap ada setelah treatment hidrolisis alkali dan asam pada setiap konsentrasi NaOH yang diberikan. Namun pada Gambar 1.c penyerapan gelombang infra merah adalah tertinggi, yang berarti pengurangan air terjadi cukup signifikan. Puncak serapan pada pita 2929 dan 1640 cm^{-1} merupakan akibat dari peregangan gugus O-H dan gugus C-H dalam molekul air. Terlihat pada Gambar 1.c, interaksi (vibrasi) molekul air dalam selulosa *Cladophora* menyebabkan peningkatan intensitas puncak (2929 cm^{-1}), sementara pada puncak 1640 cm^{-1} terjadi destruksi intensitas puncak yang menandai adanya proses degradasi struktur polimer lignin [44]. Pengaruh hidrolisis alkali pada daerah pita ini berhasil mereduksi lignin, tetapi tidak berpengaruh untuk variasi konsentrasi lainnya (Gambar 1.a; b; d; e; f).

Puncak bilangan gelombang 1543 cm^{-1} pada semua pola FTIR diatributkan ke peregangan aromatik dari lignin [45], namun pada Gambar 1.c peregangan ini menyebabkan puncak pita hilang yang berarti terjadi penghapusan lignin, sedangkan pada konsentrasi lainnya (Gambar 1.d; e; f) degradasi lignin tidak sepenuhnya terjadi. Puncak 1230 cm^{-1} (Gambar 1.a) berhubungan dengan peregangan C-O dari gugus aryl dalam lignin. Terlihat dari Gambar 1.a, intensitas puncak tinggi, tapi setelah ditreatmen NaOH dan HCl, range intensitas puncak $1230 - 1364 \text{ cm}^{-1}$ menurun yang mengindikasikan terjadinya penghapusan hemiselulosa dan lignin setelah proses treatment ini [46]. Range pita sekitar $1420 - 1430 \text{ cm}^{-1}$ dikaitkan dengan bagian struktur kristal dalam selulosa, sedangkan pita pada 894 cm^{-1} ditujukan ke bagian amorp [43] [47]. Terlihat pada Gambar 1.c, intensitas puncak lebih tajam dari yang lainnya, menunjukkan struktur kristal yang terbentuk lebih baik dari Gambar 1.b, d, e, f. Pita-pita yang dihasilkan oleh pola-pola FTIR ini hadir untuk mengkonfirmasi identitas selulosa yang diekstraksi dari *Cladophora* sp. pada beberapa variasi konsentrasi NaOH.

3.2. Karakterisasi XRD

Gambar 2 menunjukkan difraktogram sampel *Cladophora*.sp yang diperoleh dari diffractometer X-ray. Pola spektrum dihasilkan oleh *diffraction analyzer* XRD menggunakan *step size* 0.017, dari sumber radiasi X-rays: Cu-K α dengan panjang gelombang 1.540598 \AA . Analisis terhadap data difraktogram ini dapat memberikan informasi kristalinitas sampel berdasarkan persamaan (1).



Gambar 2. Difraktogram XRD selulosa *Cladophora* dengan konsentrasi NaOH: (a) 0 M; (b) 0,4 M; (c) 0,5 M; (d) 0,6 M; (e) 0,7 M dan (f) 0,8 M

Tidak seperti hemiselulosa dan lignin, selulosa memiliki struktur kristalin di alam yang dibentuk oleh ikatan hydrogen dan gaya-gaya Van der Waals antar molekul. Difraktogram hasil karakterisasi XRD (Gambar 2.b, c, d, e, f) memberikan informasi struktur kristal selulosa dari *Cladophora* sp. dengan sebagian besar adalah selulosa I

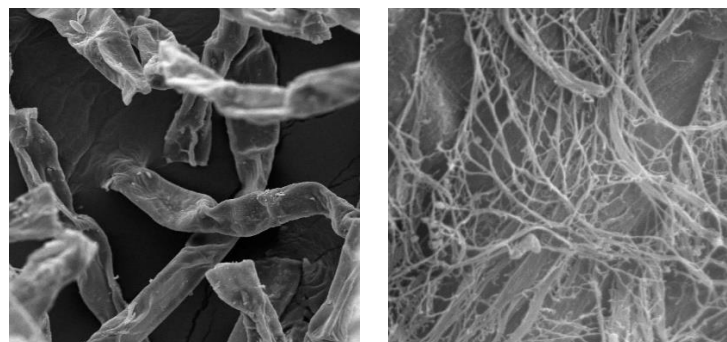
(selulosa kristal) [25], sedangkan untuk *Cladophora* alami (Gambar 2.a) struktur kristal tidak diperlihatkan oleh puncak-puncak khas kristalin. Selulosa I terdiri atas $I\alpha$ (*triclinic structure*) dan $I\beta$ (*monoclinic structure*) dimana struktur $I\alpha$ biasanya didominasi polymorph dari sumber alga. Pola XRD untuk berbagai tahap ekstraksi selulosa dari *Cladophora* sp. dalam **Gambar 2.b,c,d,e,f** menunjukkan puncak-puncak karakteristik selulosa I, ditandai dari semua pola mengarah pada karakteristik puncak difraksi $2\theta = 14.6^\circ$ (1-10), 16.7° (110), 22.8° (200), 34.2° (004), yang mengkonfirmasi bahwa kisi kristal tipe I dari selulosa alam (*native cellulose*) tetap bertahan setelah ditreatmen hidrolisis alkali-asam [48][49]. Puncak pada $2\theta = 22.8^\circ$ dihubungkan ke struktur kristalin dari selulosa I untuk semua sampel, sementara *background* amorp dikarakterisasi oleh intensitas 2θ disekitar nilai 18° [47]. Berdasarkan pola XRD yang diperoleh, semuanya menunjukkan selulosa I, namun pola dengan variasi NaOH 0,5 M menunjukkan sebagian besar terdiri dari selulosa I ditunjukkan oleh puncak-puncak intensitas yang lebih tinggi dari lainnya [8][50].

Dari persamaan (1), nilai persen indeks kristalinitas *Cladophora* alami dan *Cladophora* yang ditreatmen hidrolisis alkali-asam diperoleh sebesar 58,8, dan 94,0% (sampel a dan c dalam Gambar 2). Peningkatan index kristalinitas ini menunjukkan keberhasilan tahapan penghapusan hemiselulosa dan lignin pada variasi NaOH 0,5 M. NaOH berfungsi untuk melarutkan lignin dan merusak struktur selulosa dengan melonggarkan serat-serat selulosa sehingga mudah untuk dihidrolisis asam. Meningkatkan konsentrasi NaOH mampu meningkatkan kandungan selulosa $I\alpha$ karena makin banyak hemiselulosa dan lignin yang dipecah [38], sebaliknya untuk indeks kristalinitas tidak dipengaruhi oleh bertambahnya konsentrasi NaOH. Nilai indeks kristalinitas untuk gambar 2.c yang diperoleh sesuai dengan fraksinasi selulosa dengan indeks kristalinitas minimal 91,5%. Ciri khas dalam pola XRD dari selulosa yang sangat kristalin dinyatakan oleh puncak-puncak sempit berpusat pada nilai 2θ dari 14.6° dan 16.8° , yang menunjukkan orientasi uniplanar spesifik dari *Cladophora* selulosa [48][24][51]. Puncak-1 pada $2\theta=14.6^\circ$ berhubungan dengan bidang kisi $I\alpha$ [100] dan $I\beta$ [1-10], puncak-2 pada $2\theta=16.8^\circ$ dihubungkan ke bidang $I\alpha$ [010] dan $I\beta$ [110], dan puncak-3 pada $2\theta=22.8^\circ$ diperuntukkan pada bidang $I\alpha$ [110] dan $I\beta$ [200].

Ukuran kristal dihitung menggunakan persamaan (2) berdasarkan nilai panjang gelombang, FWHM dan θ yang diperoleh dari hasil uji XRD pada sampel. Dari hasil perhitungan diperoleh ukuran kristal 24,22, dan 31,54 nm untuk masing-masing sampel a, dan c (Gambar 2). Dari data ini terlihat bahwa treatment hidrolisis alkali-asam telah berhasil menghilangkan bagian amorp dalam selulosa terlihat dari meningkatnya indeks kristalin selulosa. Selama proses hidrolisis asam, ion hidronium menembus daerah amorf dan mempercepat pembelahan hidrolitik ikatan glikosida, dan melepaskan kristal-kristal individual. Selain itu, pertumbuhan ukuran kristal sampel di setiap tahap treatment dikaitkan dengan perakitan sendiri monokristal untuk membentuk selulosa kristal berukuran nano [47]. Penyusunan ulang selulosa *Cladophora* setelah treatment hidrolisis menghasilkan pengemasan yang sangat teratur dan makin meningkatkan interaksi hidrogen antar rantai selulosa *Cladophora* yang menciptakan struktur kristal dengan intensitas peak yang tinggi. Fenomena ini menghasilkan puncak difraksi yang lebih tajam pada pola XRD (Gambar 2).

3.3. Karakterisasi SEM

Secara umum morfologi struktur permukaan dari sampel *Cladophora* (Gambar 3) menunjukkan perbedaan pada ukuran dan bentuk fisik. Distribusi diameter *Cladophora* alami adalah $21,34 \mu\text{m}$ (Gambar 3a), sedangkan selulosa *Cladophora* berskala nano dengan distribusi diameter rata-rata $30,63 \text{ nm}$ dan panjang rata-rata $333,78 \text{ nm}$. Perbedaan ini terjadi karena penghilangan sebagian komponen *Cladophora* alami setelah treatment bleaching-alkali-asam untuk membentuk karakteristik serat yang mulai membentuk benang-benang yang terjalin satu sama lain seperti struktur sarang/jaringan (Gambar 3b). Treatment hidrolisis HCl memperjelas struktur nanofibril, seperti yang diperlihatkan citra SEM dengan perbesaran lebih tinggi. Morfologi yang terbentuk bersesuaian dengan penelitian tentang struktur selulosa *Cladophora* [8][24].



Gambar 3. Morfologi selulosa *Cladophora* menggunakan SEM, (a) *Cladophora* alami, (b) Selulosa *Cladophora*

Ukuran dominan selulosa *Cladophora* secara umum kurang dari 500 nm dalam panjang, dan sekitar 10 hingga 30 nm dalam lebar/diameter sehingga dapat dikategorikan sebagai selulosa nanokristal. Mengkombinasikan hasil dari pattern XRD dan citra SEM membuktikan keberhasilan proses hidrolisis asam (HCl) pada selulosa mikro. Proton asam telah menginvasi dan menghilangkan daerah amorf dalam struktur selulosa dan mempertahankan struktur kristalnya. Hal ini menyebabkan indeks kristalin selulosa *Cladophora* menjadi lebih tinggi, dan panjang selulosa *Cladophora* menjadi lebih pendek.

4. Kesimpulan

Cladophora.sp telah disintesis menggunakan hidrolisis alkali-asam dan menghasilkan struktur nanoselulosa dari ganggang hijau air tawar. Perubahan komposisi kimia di setiap langkah hidrolisis alkali pada *Cladophora* alami diamati menggunakan FTIR, dan menunjukkan konsentrasi NaOH 0,5M adalah yang terbaik untuk memperoleh selulosa murni dengan terhapusnya kandungan lignin dan hemiselulosa. Selulosa *Cladophora* sangat kristal (94,0% indeks kristalinitas) berdasarkan perhitungan empirik berdasarkan data pola XRD. Citra SEM telah menunjukkan jaringan nanofibrils seperti sarang (web) yang diameternya adalah 30,63 nm.

Ucapan Terima Kasih

Terimakasih atas dukungan dari hibah penelitian Program Doktor, diselenggarakan oleh Kementerian Pendidikan, Kebudayaan, Riset dan Teknologi Republik Indonesia yang bekerjasama dengan Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat, Universitas Lampung.

Daftar Pustaka:

- [1] I. Linkov, M. E. Bates, L. J. Canis, T. P. Seager, and J. M. Keisler, "A decision-directed approach for prioritizing research into the impact of nanomaterials on the environment and human health," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 12, pp. 784–787, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.163.
- [2] H. Zhu *et al.*, "Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices, and Energy Applications," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 16, pp. 9305–9374, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00225.
- [3] G. Lu *et al.*, "Imparting functionality to a metal-organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation," *Nat. Chem.*, vol. 4, no. 4, pp. 310–316, 2012, doi: 10.1038/nchem.1272.
- [4] F. I. Ditzel, E. Prestes, B. M. Carvalho, I. M. Demiate, and L. A. Pinheiro, "Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob," *Carbohydr. Polym.*, vol. 157, pp. 1577–1585, 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.11.036.
- [5] K. H. Lin, T. Enomae, and F. C. Chang, "Cellulose Nanocrystal Isolation from Hardwood Pulp using Various Hydrolysis Conditions," *Molecules*, vol. 24, no. 20, pp. 3–5, 2019, doi: 10.3390/molecules24203724.
- [6] I. Cardoso, J. Cotas, N. Osório, and L. Pereira, "Antimicrobial activity of phycocolloids extracted from the red algae *Grateloupia turuturu* MATERIAL AND," no. June, pp. 1–2, 2019, doi: 10.13140/RG.2.2.15436.05769.
- [7] A. F. Tarchoun, D. Trache, and T. M. Klapötke, "Microcrystalline cellulose from *Posidonia oceanica* brown algae: Extraction and characterization," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 138, pp. 837–845, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.07.176.
- [8] Z. Xiang, W. Gao, L. Chen, W. Lan, and J. Y. Z. Troy, "A comparison of cellulose nanofibrils produced from *Cladophora glomerata* algae and bleached eucalyptus pulp," *Cellulose*, vol. 23, no. 1, pp. 493–503, 2016, doi: 10.1007/s10570-015-0840-7.
- [9] N. Lin and A. Dufresne, "Nanocellulose in biomedicine : Current status and future prospect," *Eur. Polym. J.*, vol. 59, pp. 302–325, 2014, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025.
- [10] H. G. de Oliveira Barud *et al.*, "A multipurpose natural and renewable polymer in medical applications: Bacterial cellulose," *Carbohydr. Polym.*, vol. 153, pp. 406–420, 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.07.059.
- [11] I. F. Almeida *et al.*, "Bacterial cellulose membranes as drug delivery systems: An in vivo skin compatibility study," *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 86, no. 3, pp. 332–336, 2014, doi: 10.1016/j.ejpb.2013.08.008.
- [12] X. Feng *et al.*, "Extraction and preparation of cellulose nanocrystals from dealginated kelp residue: structures and morphological characterization," *Cellulose*, no. April, 2015, doi: 10.1007/s10570-015-0617-z.
- [13] D. Swantomo, Giyatmi, S. H. Adiguno, and D. Wongsawaeng, "Preparation of microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics using gamma irradiation," *Eng. J.*, vol. 21, no. 2, pp. 173–182, 2017, doi: 10.4186/ej.2017.21.2.173.

- [14] R. A. Ilyas, S. M. Sapuan, and M. R. Ishak, "Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (*Arenga Pinnata*)," *Carbohydr. Polym.*, vol. 181, pp. 1038–1051, 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.11.045.
- [15] H. Ren *et al.*, "Characteristic microcrystalline cellulose extracted by combined acid and enzyme hydrolysis of sweet sorghum," *Cellulose*, vol. 26, no. 15, pp. 8367–8381, 2019, doi: 10.1007/s10570-019-02712-6.
- [16] H. P. S. A. Khalil *et al.*, "Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review," *Carbohydr. Polym.*, vol. 99, pp. 649–665, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.08.069.
- [17] A. Dufresne, "Nanocellulose : a new ageless bionanomaterial," *Mater. Today*, vol. 16, no. 6, pp. 220–227, 2013, doi: 10.1016/j.mattod.2013.06.004.
- [18] T. Abitbol *et al.*, "ScienceDirect Nanocellulose , a tiny fiber with huge applications," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 39, no. I, pp. 76–88, 2016, doi: 10.1016/j.copbio.2016.01.002.
- [19] D. Trache *et al.*, "Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application— A review," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 93, no. June 2018, pp. 789–804, 2016, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056.
- [20] H. Kargarzadeh, M. Ioelovich, and I. Ahmad, *Methods for Extraction of Nanocellulose from Various*, 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
- [21] I. Siró and D. Plackett, "Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review," *Cellulose*, vol. 17, no. 3, pp. 459–494, 2010, doi: 10.1007/s10570-010-9405-y.
- [22] L. Bacakova *et al.*, "Applications of nanocellulose/nanocarbon composites: Focus on biotechnology and medicine," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 2, pp. 1–32, 2020, doi: 10.3390/nano10020196.
- [23] A. Mihranyan, A. Piñas, R. Karmhag, M. Strømme, and R. Ek, "Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity," *Int. J. Pharm.*, vol. 269, pp. 433–442, 2004, doi: 10.1016/j.ijpharm.2003.09.030.
- [24] A. Mihranyan, "Cellulose from Cladophorales Green Algae : From Environmental Problem to High-Tech Composite Materials," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, pp. 2449–2460, 2011, doi: 10.1002/app.
- [25] D. H. Camacho, S. R. A. E. C. Gerongay, and J. P. C. Macalinao, "Cladophora Cellulose – Polyaniline Composite For Remediation Of Toxic Chromium (VI)," *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 47, no. 1–2, pp. 125–132, 2013.
- [26] S. W. Suciayati, P. Manurung, S. Sembiring, and R. Situmeang, "Comparative study of Cladophora sp. cellulose by using FTIR and XRD," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1751, no. 1, 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1751/1/012075.
- [27] S. Zhou, L. Nyholm, M. Strømme, and Z. Wang, "Cladophora Cellulose : Unique Biopolymer Nanofibrils for Emerging Energy , Cladophora Cellulose : Unique Biopolymer Nano fi brils for Emerging Energy , Environmental , and Life Science Applications," *Acc. Chem. Res.* 2019, 52, 8, 2232–2243, vol. 52, no. July, pp. 2232–2243, 2019, doi: 10.1021/acs.accounts.9b00215.
- [28] O. Gustafsson, L. Manukyan, and A. Mihranyan, "High-Performance Virus Removal Filter Paper for Drinking Water Purification," *Glob. Challenges*, vol. 2, no. 7, p. 1800031, 2018, doi: 10.1002/gch2.201800031.
- [29] A. Mihranyan, L. Nyholm, A. E. Garcia Bennett, and M. Strømme, "A novel high specific surface area conducting paper material composed of polypyrrole and Cladophora cellulose," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 39, pp. 12249–12255, 2008, doi: 10.1021/jp805123w.
- [30] G. Nystrom, A. Razaq, M. Strømme, L. Nyholm, and A. Mihranyan, "Ultrafast All-Polymer Paper-Based Batteries," *nano Lett.*, vol. 9, no. 10, pp. 3635–3639, 2009.
- [31] P. Phanthong, P. Reubroycharoen, X. Hao, and G. Xu, "Nanocellulose : Extraction and application," *Carbon Resour. Convers.*, vol. 1, no. 1, pp. 32–43, 2018, doi: 10.1016/j.crcon.2018.05.004.
- [32] E. Abraham *et al.*, "Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach," *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 4, pp. 1468–1475, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.06.034.
- [33] G. Moreno, K. Ramirez, M. Esquivel, and G. Jimenez, "Isolation and Characterization of Nanocellulose Obtained from Industrial Crop Waste Resources by Using Mild Acid Hydrolysis," *J. Renew. MAaer.*, vol. 6, no. 4, pp. 362–369, 2018, doi: 10.7569/JRM.2017.634.
- [34] M. Z. Karim, Z. Z. Chowdhury, S. B. A. Hamid, and M. E. Ali, "Statistical optimization for acid hydrolysis of microcrystalline cellulose and its physiochemical characterization by using metal ion catalyst," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 10, pp. 6982–6999, 2014, doi: 10.3390/ma7106982.
- [35] T. Moberg *et al.*, "Rheological properties of nanocellulose suspensions: effects of fibril/particle dimensions and surface characteristics," *Cellulose*, vol. 24, no. 6, pp. 2499–2510, 2017, doi: 10.1007/s10570-017-1283-0.
- [36] F. Kallel, F. Bettaieb, R. Khiari, A. García, J. Bras, and S. E. Chaabouni, "Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues," *Ind. Crops Prod.*, vol. 87, pp. 287–296, 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.04.060.

- [37] H. Yu, Z. Qin, B. Liang, N. Liu, Z. Zhou, and L. Chen, "Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 12, pp. 3938–3944, 2013, doi: 10.1039/c3ta01150j.
- [38] I. G. N. J. A. Prasetia, S. Deviana, T. Damayanti, A. Cahyadi, and I. M. A. G. Wirasuta, "THE EFFECT OF NaOH CONCENTRATION IN DELIGNIFICATION PROCESS ON MICROCRYSTALLINE CELLULOSE FROM GREEN ALGAE (*Cladophora* SP.) AS THE RENEWABLE MARINE PRODUCT," *J. Pharm. Sci. Community*, vol. 15, no. 2, pp. 68–71, 2018, doi: 10.24071/jpsc.1521026.
- [39] D. Klemm *et al.*, "Nanocelluloses: A new family of nature-based materials," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 24, pp. 5438–5466, 2011, doi: 10.1002/anie.201001273.
- [40] D. Klemm *et al.*, "Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state," *Mater. Today*, vol. 21, no. 7, pp. 720–748, 2018, doi: 10.1016/j.mattod.2018.02.001.
- [41] D. Trache, K. Khimeche, A. Mezroua, and M. Benziane, "Physicochemical properties of microcrystalline nitrocellulose from Alfa grass fibres and its thermal stability," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 124, no. 3, pp. 1485–1496, 2016, doi: 10.1007/s10973-016-5293-1.
- [42] M. E. Fuller, C. Andaya, and K. Mcclay, "Evaluation of ATR-FTIR for analysis of bacterial cellulose impurities," *J. Microbiol. Methods*, vol. 144, no. October 2017, pp. 145–151, 2018, doi: 10.1016/j.mimet.2017.10.017.
- [43] V. Hospodarova, E. Singovszka, and N. Stevulova, "Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials," *Am. J. Anal. Chem.*, vol. 9, pp. 303–310, 2018, doi: 10.4236/ajac.2018.96023.
- [44] M. Camacho *et al.*, "Synthesis and characterization of nanocrystalline cellulose derived from Pineapple peel residues," *J. Renew. Mater.*, vol. 5, no. 3–4, pp. 271–279, 2017, doi: 10.7569/JRM.2017.634117.
- [45] F. Xu, J. Yu, T. Tesso, F. Dowell, and D. Wang, "Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review," *Appl. Energy*, vol. 104, pp. 801–809, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.12.019.
- [46] H. Kargarzadeh, I. Ahmad, I. Abdullah, A. Dufresne, S. Y. Zainudin, and R. M. Sheltami, "Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers," *Cellulose*, vol. 19, no. 3, pp. 855–866, 2012, doi: 10.1007/s10570-012-9684-6.
- [47] M. R. Sucaldito and D. H. Camacho, "Characteristics of unique HBr-hydrolyzed cellulose nanocrystals from freshwater green algae (*Cladophora rupestris*) and its reinforcement in starch-based film," *Carbohydr. Polym.*, vol. 169, no. February 2018, pp. 315–323, 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.04.031.
- [48] A. D. French, "Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs," *Cellulose*, vol. 21, no. 2, pp. 885–896, 2014, doi: 10.1007/s10570-013-0030-4.
- [49] A. W. Pratama, B. Piluharto, D. Indarti, T. Haryati, and H. S. Addy, "Pengaruh Konsentrasi Asam Terhadap Sifat Fisik dan Muatan Permukaan Selulosa Termodifikasi," *ALCHEMY J. Penelit. Kim.*, vol. 15, no. 2, p. 315, 2019, doi: 10.20961/alchemy.15.2.33756.315-328.
- [50] A. Mihranyan, K. Edsman, and M. Strømme, "Rheological properties of cellulose hydrogels prepared from *Cladophora* cellulose powder," *Food Hydrocoll.*, vol. 21, no. 2, pp. 267–272, 2007, doi: 10.1016/j.foodhyd.2006.04.003.
- [51] M. Wada, T. Kondo, and T. Okano, "Thermally induced crystal transformation from cellulose Ia to Ib," *Polym. J.*, vol. 35, no. 2, pp. 155–159, 2003, doi: 10.1295/polymj.35.155.