

PENGARUH JENIS PELARUT TERHADAP MODIFIKASI SELULOSA BAKTERI DENGAN SILANE Si69 SEBAGAI FILLER KARET ALAM

The Effect of Solvent on the Modification of Bacterial Cellulose with Silane Si69 for Natural Rubber Compound Filler

Mili Purbaya

Pusat Penelitian Karet, Jl. Palembang – Pangkalan Balai Km.29, Banyuasin 30953, Indonesia
Email: milipurbaya3107@gmail.com

Diterima 17 Maret 2025 / Direvisi 29 April 2025 / Disetujui 5 Mei 2025

Abstrak

Karet alam banyak digunakan dalam berbagai industri, namun membutuhkan *filler* untuk meningkatkan sifat mekanik dan ketahanannya. *Filler* konvensional seperti karbon hitam dan silika memiliki kelemahan terkait dampak lingkungan dan berat jenis yang tinggi, sehingga diperlukan alternatif yang lebih ramah lingkungan. Selulosa bakteri merupakan kandidat potensial berkat kemurnian tinggi, kekuatan mekanik yang baik, dan sifat biodegradabilitasnya. Namun, perbedaan polaritas antara selulosa bakteri yang hidrofilik dan karet alam yang hidrofobik menjadi tantangan dalam aplikasinya, sehingga diperlukan modifikasi permukaan. Penelitian ini bertujuan untuk mengeksplorasi modifikasi selulosa bakteri menggunakan silane *coupling agent* Si69 dengan dua jenis pelarut, yaitu N,N-dimethylacetamide (DMAc) dan etanol, serta mengevaluasi efek variasi rasio selulosa bakteri terhadap silane (1/2, 1/4, 1/6, dan 1/8). Proses modifikasi dilakukan dengan mereaksikan selulosa bakteri dan silane dalam pelarut yang dipilih, kemudian hasilnya dikarakterisasi menggunakan Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) dan X-Ray Fluorescence (XRF). Hasil FTIR menunjukkan kemunculan puncak baru pada 1242 cm^{-1} (gugus Si–O–Si) dan 688 cm^{-1} (gugus S–S atau C–S), sedangkan analisis XRF mengkonfirmasi keberadaan unsur silikon (Si) dan sulfur (S) pada selulosa bakteri yang telah dimodifikasi. Modifikasi dengan pelarut DMAc menghasilkan

kandungan silikon dan sulfur yang lebih tinggi dibandingkan etanol, menunjukkan efektivitas modifikasi yang lebih baik. Formula optimum diperoleh pada rasio 1/8 BC/Si69 (DMAc). Studi ini memberikan dasar untuk pengembangan *filler* berbasis selulosa bakteri yang lebih kompatibel untuk aplikasi karet.

Kata kunci: *filler* ramah lingkungan, kompatibilitas selulosa-karet, *silane coupling agent* (Si69) FTIR, XRF

Abstract

Natural rubber is widely used in various industries but requires fillers to enhance its mechanical properties and durability. Conventional fillers such as carbon black and silica have drawbacks related to environmental impact and high density, creating the need for more environmentally friendly alternatives. Bacterial cellulose is a promising candidate due to its high purity, excellent mechanical strength, and biodegradability. However, the polarity difference between hydrophilic bacterial cellulose and hydrophobic natural rubber poses a challenge in its application, thus surface modification is necessary. This study aims to explore the modification of bacterial cellulose using the silane coupling agent Si69 with two types of solvents, namely N,N-dimethylacetamide (DMAc) and ethanol, and to evaluate the effect of varying bacterial cellulose-to-silane ratios (1/2, 1/4, 1/6, and 1/8). The modification process was carried out by reacting bacterial cellulose and silane in the selected solvent, and the results were characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy

(FTIR) and X-Ray Fluorescence (XRF). FTIR analysis showed the appearance of new peaks at 1242 cm^{-1} (Si–O–Si group) and 688 cm^{-1} (S–S or C–S groups), while XRF analysis confirmed the presence of silicon (Si) and sulfur (S) elements in the modified bacterial cellulose. Modification using DMAc as a solvent resulted in higher silicon and sulfur content compared to ethanol, indicating better modification effectiveness. The optimum formulation was achieved at a 1/8 BC/Si69 (DMAc) ratio. This study provides a foundation for the development of bacterial cellulose-based fillers with improved compatibility for natural rubber applications.

Keywords: environmentally friendly filler, cellulose-rubber compatibility, FTIR, XRF

Pendahuluan

Karet alam merupakan salah satu polimer yang memiliki peran penting dalam berbagai aspek kehidupan manusia, terutama dalam industri manufaktur. Berbagai produk seperti ban kendaraan, selang, tali karet, bantal, dan bola dihasilkan dari karet alam. Karet ini berasal dari pohon karet *Hevea Brasiliensis*, yang menghasilkan lateks, yaitu getah berwarna putih yang dapat diolah menjadi berbagai produk berbasis karet.

Dalam proses pengolahan lateks menjadi produk karet, diperlukan penambahan berbagai bahan aditif, termasuk bahan pengisi (*filler*), agen vulkanisasi (*crosslinking agent*), bahan pengaktif (*activator*), bahan pencepat (*accelerator*) dan bahan penunjang lainnya. *Filler* berperan penting dalam meningkatkan sifat mekanik, termal dan ketahanan abrasi dari kompon karet. Karbon hitam (*carbon black*) dan silika merupakan *filler* yang umum digunakan karena mampu meningkatkan kekuatan tarik, modulus elastis, dan ketahanan terhadap keausan (Abdallah Khalaf, 2023; Spahr & Rothon, 2017). Namun, penggunaan *filler* konvensional ini memiliki beberapa kelemahan, seperti dampak lingkungan dari proses produksinya serta berat jenis yang tinggi, yang dapat mempengaruhi sifat akhir material. Oleh karena itu, pengembangan *filler*

alternatif yang lebih ramah lingkungan, ringan, dan tetap memberikan efek penguatan yang optimal menjadi sebuah kebutuhan.

Salah satu kandidat *filler* alternatif yang menjanjikan adalah selulosa bakteri, yaitu polisakarida alami yang disintesis oleh berbagai jenis bakteri seperti *Komagataeibacter xylinus*, *Acetobacter*, dan *Agrobacterium* (Lahiri *et al.*, 2021). Selulosa bakteri memiliki struktur nanofiber tiga dimensi dengan kristalinitas tinggi yang terbentuk melalui jalur biosintesis spesifik. Karakteristik ini menghasilkan material dengan kekuatan tarik tinggi, modulus elastisitas yang baik, dan stabilitas termal yang superior (Klemm *et al.*, 2011; Moon *et al.*, 2011). Dibandingkan dengan selulosa dari tumbuhan, selulosa bakteri memiliki keunggulan utama berupa kemurnian tinggi karena tidak mengandung lignin dan hemiselulosa, sehingga mengurangi kebutuhan akan proses pemurnian kimia (Hamimed *et al.*, 2020; Raut *et al.*, 2023). Selain itu, selulosa bakteri menunjukkan biokompatibilitas yang sangat baik, biodegradabilitas yang tinggi, dan kemampuan membentuk jaringan nano-skala yang meningkatkan interaksi antar fase dalam material komposit. Berbagai penelitian juga telah melaporkan bahwa penggunaan selulosa bakteri sebagai penguat dalam matriks polimer mampu meningkatkan kekuatan mekanik, elastisitas, dan ketahanan abrasi material (Çakar *et al.*, 2014; Mishra *et al.*, 2022; Zhong, 2020). Dengan kombinasi sifat-sifat unggul tersebut, selulosa bakteri sangat potensial untuk dikembangkan sebagai *filler* alternatif dalam aplikasi material berbasis karet.

Potensi selulosa bakteri dalam berbagai aplikasi material, termasuk *filler* dalam kompon karet, sangat menarik untuk diteliti. Struktur nanofiber selulosa bakteri memungkinkan peningkatan sifat mekanik material komposit, seperti kekuatan tarik dan elastisitas, serta meningkatkan ketahanan abrasi (Pogorelova *et al.*, 2020). Selain itu, sifat biodegradablenya menjadikan pilihan yang lebih ramah lingkungan dibandingkan *filler* konvensional. Namun, tantangan utama dalam penggunaan selulosa bakteri sebagai

filler adalah perbedaan polaritas antara selulosa yang bersifat hidrofilik dan karet alam yang bersifat hidrofobik (Thomas *et al.*, 2021). Perbedaan ini menyebabkan interaksi antar fase yang kurang optimal, sehingga diperlukan modifikasi permukaan selulosa bakteri untuk meningkatkan kompatibilitasnya dengan matriks karet.

Salah satu metode modifikasi yang efektif untuk meningkatkan kompatibilitas antara selulosa bakteri dan matriks karet alam adalah penggunaan *silane coupling agent*. Berbagai jenis silane tersedia, seperti APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) dan TESPT (bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide). Namun, dalam penelitian ini dipilih silane Si69 (bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide) karena memiliki struktur dengan empat atom sulfur (tetrasulfida) yang dapat secara aktif berpartisipasi dalam proses vulkanisasi karet, selain kemampuan gugus etoksisililnya untuk membentuk ikatan kovalen dengan gugus hidroksil pada selulosa bakteri. Dibandingkan APTES yang hanya memiliki gugus amina dan TESPT yang strukturnya mirip namun lebih berat molekulnya, Si69 lebih efektif dalam membentuk ikatan siang ganda antara filler dan matriks karet, sehingga dapat meningkatkan transfer tegangan dan memperbaiki sifat mekanik komposit secara signifikan. Penggunaan silane Si69 telah terbukti meningkatkan interaksi antara *filler* silika dan karet alam (Murakami *et al.*, 2003; Sae-oui *et al.*, 2005), serta meningkatkan sifat mekanik seperti kekerasan, ketahanan abrasi, kekuatan tarik, dan perpanjangan putus pada komposit berbasis nano-selulosa dan matriks polimer pada nano komposit karet acrylonitrile butadiene dan karet alam (NBR/NR) (Jantachum *et al.*, 2023). Selain itu, Silane Si69 juga telah digunakan dalam komposit karet alam dengan *filler* serat bambu, yang menunjukkan peningkatan kuat tarik, kuat sobek, kekerasan dan modulus (Ismail *et al.*, 2002).

Penelitian mengenai modifikasi selulosa bakteri menggunakan silane coupling agent Si69 masih sangat terbatas. Berdasarkan pencarian literatur yang telah dilakukan,

hingga saat ini belum ditemukan laporan yang secara spesifik menggunakan Si69 untuk memodifikasi selulosa bakteri. Sebagian besar studi sebelumnya menggunakan Si69 untuk meningkatkan interaksi antara filler anorganik seperti silika atau serat alami lain dengan matriks polimer. Oleh karena itu, penelitian ini dilakukan untuk pertama kalinya untuk mengeksplorasi modifikasi selulosa bakteri menggunakan silane Si69 dengan dua jenis pelarut, yaitu N,N-dimethylacetamide (DMAc) dan etanol. Efektivitas masing-masing pelarut dalam proses modifikasi dianalisis untuk mengoptimalkan keberhasilan grafting silane pada permukaan selulosa bakteri.

Penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi efek variasi rasio selulosa bakteri terhadap silane Si69 serta jenis pelarut yang digunakan terhadap keberhasilan modifikasi selulosa bakteri. Karakterisasi hasil modifikasi akan dilakukan dengan menggunakan FTIR untuk mengidentifikasi gugus fungsional yang terbentuk serta XRF untuk menganalisis keberadaan dan kandungan unsur silikon (Si) dan sulfur (S) pada selulosa bakteri yang telah dimodifikasi.

Bahan dan Metode

Bahan-bahan yang digunakan terdiri dari selulosa bakteri, silane Si69, etanol, DMAc, dan asam klorida (HCl). Alat yang digunakan terdiri dari gelas kimia, labu reaksi, erlenmeyer, corong, *stirrer*, kondensor, timbangan analitis, *oil bath*, alat sentrifugasi, dan *freeze dryer*.

Proses modifikasi selulosa bakteri dilakukan dengan terlebih dahulu mempersiapkan suspensi selulosa bakteri, yaitu dengan menambahkan 1 gram selulosa bakteri ke dalam 20 gram air kemudian diaduk hingga membentuk suspensi homogen. Suspensi ini dimasukkan ke dalam labu reaksi yang ditempatkan di dalam *oil bath*, kemudian ditambahkan 80 gram pelarut. Dua jenis pelarut digunakan dalam penelitian ini, yaitu etanol dan N,N-dimethylacetamide (DMAc). Etanol dipilih karena merupakan pelarut polar

protik yang umum digunakan dalam reaksi silanisasi dan mampu melarutkan silane secara efektif (Agustin & Padmawijaya, 2018). DMAc digunakan sebagai pelarut polar aprotik untuk meningkatkan kompatibilitas reaksi antara silane dan selulosa, serta memfasilitasi grafting yang lebih efisien (Nawaz *et al.*, 2019). Selanjutnya, silane Si69 ditambahkan ke dalam campuran dengan variasi konsentrasi 2, 4, 6, dan 8 gram. Derajat keasaman (pH) campuran disesuaikan menjadi 4 dengan menambahkan larutan HCl 0,1 M untuk mengoptimalkan reaksi hidrolisis

dan kondensasi silane. Campuran diaduk menggunakan *mechanical stirrer* dan dipanaskan pada suhu 60°C selama 2 jam. Setelah reaksi selesai, campuran disentrifugasi pada kecepatan 60 rpm untuk memisahkan produk, kemudian dilakukan pencucian menggunakan air untuk menghilangkan sisa reagen bebas. Produk akhir dikeringkan menggunakan metode *freeze drying* untuk mendapatkan selulosa bakteri termodifikasi yang kering. Perlakuan dan kode sampel dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Kode sampel dan perlakuan modifikasi selulosa bakteri

Kode Sampel	Perlakuan
BC	Selulosa bakteri
Si69	Agen kopling silane
1/2 BC/Si69 (DMAc)	Perbandingan BC:Si69=1:2 dengan pelarut DMAc
1/4 BC/Si69 (DMAc)	Perbandingan BC:Si69=1:4 dengan pelarut DMAc
1/6 BC/Si69 (DMAc)	Perbandingan BC:Si69=1:6 dengan pelarut DMAc
1/8 BC/Si69 (DMAc)	Perbandingan BC:Si69=1:8 dengan pelarut DMAc
1/2 BC/Si69 (EtOH)	Perbandingan BC:Si69=1:2 dengan pelarut etanol
1/4 BC/Si69 (EtOH)	Perbandingan BC:Si69=1:4 dengan pelarut etanol
1/6 BC/Si69 (EtOH)	Perbandingan BC:Si69=1:6 dengan pelarut etanol
1/8 BC/Si69 (EtOH)	Perbandingan BC:Si69=1:8 dengan pelarut etanol

Selulosa bakteri yang telah dimodifikasi dengan silane Si69 kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) and X-Ray Fluorescence (XRF) untuk mengonfirmasi keberhasilan proses modifikasi. FTIR digunakan untuk mendeteksi perubahan struktur kimia pada selulosa, khususnya untuk mengidentifikasi gugus fungsi baru seperti Si-O-Si dan S-S/C-S yang menunjukkan keberhasilan grafting silane. Spektra infra merah diukur menggunakan metode KBr pellet pada rentang bilangan gelombang 4000 - 400 cm^{-1} dengan resolusi 2 cm^{-1} dan 32 scans untuk setiap sampel (Taokaew *et al.*, 2019). Sementara itu, analisis XRF dilakukan untuk menentukan kandungan unsur kimia dalam selulosa termodifikasi, terutama untuk

mendeteksi keberadaan silikon (Si) dan sulfur (S) dari Si69. Karakterisasi XRF dilakukan menggunakan X-Ray Fluorescence Spectrometer (Rigaku ZSX Primus II, Tokyo, Jepang) dengan perangkat lunak ZSX. Spektrometer ini berisi tabung sinar-X 50 keV dan 50 mA, yang dapat mendeteksi beragam elemen/unsur sesuai pada Tabel Periodik. Sampel serbuk dikompresi menjadi pelet menggunakan tekanan 500 kgf/cm^2 sebelum pengukuran (Taokaew *et al.*, 2019).

Penggunaan kombinasi FTIR dan XRF diharapkan memberikan data komprehensif terkait perubahan struktur kimia dan komposisi unsur, sehingga dapat memperkuat analisis keberhasilan modifikasi selulosa bakteri.

Hasil dan Pembahasan

Analisis FTIR

Spektrum FTIR pada selulosa bakteri dan modifikasi selulosa bakteri dengan silane Si69 dengan pelarut DMAc dan etanol dapat dilihat pada Gambar 1 dan 2. Analisis FTIR pada selulosa bakteri biasanya menunjukkan adanya gugus fungsional khas yang mengindikasikan struktur selulosa. Gugus-gugus fungsional yang dapat diamati adalah gugus hidroksil (-OH) ditandai dengan puncak serapan lebar di sekitar $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ (Fuller *et al.*, 2018; Rahmayetty *et al.*, 2022; Umamaheswari *et al.*, 2017). Pada penelitian ini gugus fungsional hidroksil muncul dengan puncak serapan 3354 cm^{-1} . Gugus hidroksil ini mengindikasikan adanya ikatan hidrogen antar rantai selulosa. Gugus fungsional yang kedua adalah gugus C-H yang ditandai dengan munculnya puncak serapan di sekitar $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (Fuller *et al.*, 2018; Rahmayetty *et al.*, 2022; Umamaheswari *et al.*, 2017), pada penelitian ini, puncak serapan muncul pada 2896 cm^{-1} . Gugus fungsional ketiga adalah regangan C=O (karbonil) yang ditandainya dengan munculnya puncak disekitar $1730\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ (Fuller *et al.*, 2018; Rahmayetty *et al.*, 2022; Umamaheswari *et al.*, 2017). Gugus fungsional ini biasanya muncul dari pengotor atau modifikasi kimia. Pada penelitian ini gugus fungsional ini tidak ditemukan, ini menunjukkan bahwa selulosa bakteri yang digunakan murni tanpa pengotor. Gugus fungsional ke empat adalah ikatan C-O-C (eter) dengan puncak serapan di sekitar $1050\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$ (Fuller *et al.*, 2018; Rahmayetty *et al.*, 2022; Umamaheswari *et al.*, 2017), yang mengindikasikan ikatan glikosidik dalam struktur selulosa. Pada penelitian ini, puncak serapan muncul pada 1061 cm^{-1} . Gugus fungsional kelima adalah ikatan C-H (sekunder dan primer) dengan puncak serapan pada $1000\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ (Fuller *et al.*, 2018; Rahmayetty *et al.*, 2022; Umamaheswari *et al.*, 2017), yang berhubungan dengan regangan gugus hidroksil pada rantai selulosa. Pada penelitian ini, puncak serapan muncul pada 1020 cm^{-1} . Gugus terakhir adalah vibrasi

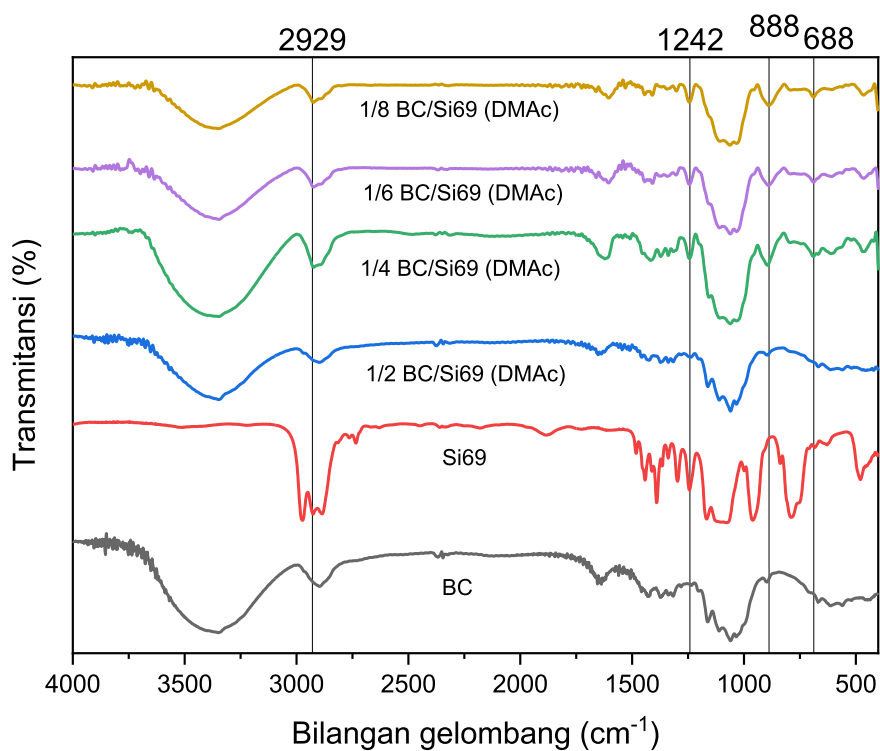
deformasi O-H (*in-plane*) dengan puncak serapan sekitar $1330\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan deformasi gugus hidroksil (Fuller *et al.*, 2018; Rahmayetty *et al.*, 2022; Umamaheswari *et al.*, 2017). Pada penelitian ini gugus fungsional ini muncul pada puncak serapan 1368 cm^{-1} .

Selulosa bakteri yang dimodifikasi dengan silane Si69 akan mengalami beberapa perubahan pada gugus fungsional dikarenakan reaksi kimia antara gugus hidroksil (-OH) pada selulosa dengan gugus alkoksilana (-Si(Oet)_3) dari Si69 (Abdelmouleh *et al.*, 2002). Terjadi penurunan intensitas puncak gugus hidroksil yang dapat dilihat pada modifikasi dengan pelarut DMAc dan etanol. Semakin banyak konsentrasi silane Si69 yang ditambahkan, maka semakin berkurang intensitas puncaknya. Gugus hidroksil pada selulosa bereaksi dengan gugus alkoksilana melalui kondensasi, menghasilkan ikatan Si-O-C . Hal ini menyebabkan penurunan intensitas puncak regangan -OH .

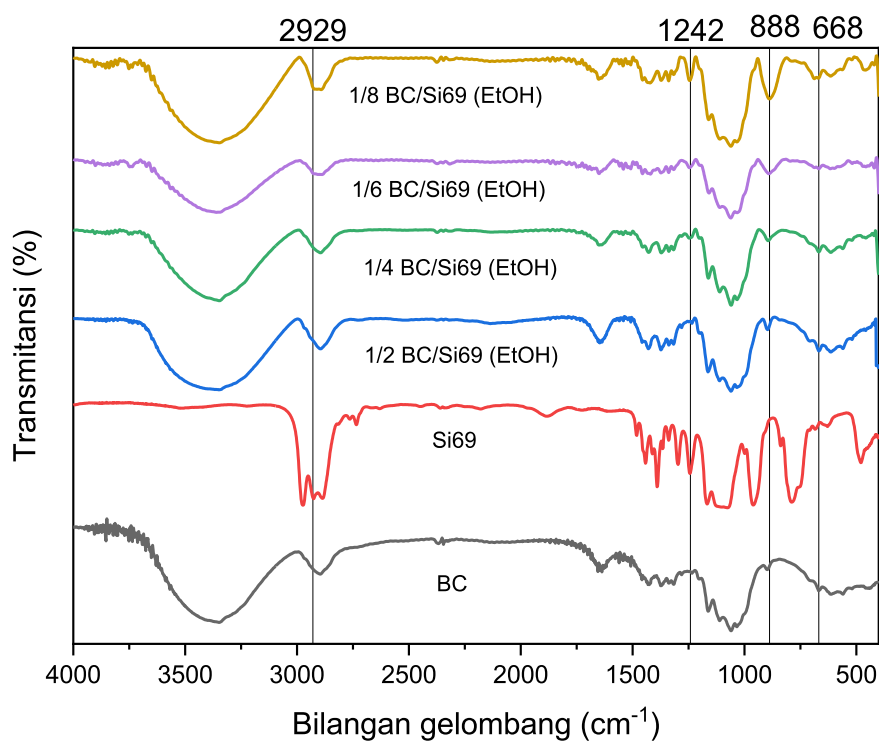
Selain itu, munculnya puncak baru untuk gugus Si-O-Si , yaitu pada puncak serapan 1242 cm^{-1} . Setelah reaksi kondensasi, gugus alkoksilana membentuk jaringan siloksan (Si-O-Si), yang menghasilkan puncak baru di daerah sekitar $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ (Wu & Chen, 2020).

Gugus organik dari silane Si69 seperti -CH_2 dan -CH_3 akan mempengaruhi puncak C-H dari gugus fungsional selulosa bakteri. Puncak serapan C-H ini muncul pada kisaran $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Pada penelitian puncak tersebut muncul pada 2929 cm^{-1} .

Reaksi selulosa bakteri dan silane Si69 juga menyebabkan munculnya puncak baru pada kisaran $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan gugus fungsional S-S atau C-S (Kahawita *et al.*, 2020). Pada penelitian ini puncak baru muncul pada 688 cm^{-1} . Gugus tetrasulfida ($\text{-S}_4\text{-}$) dalam struktur silane Si69 dapat memberikan puncak khas di wilayah ini, tergantung pada keberadaan dan kondisi reaksi. Selain itu muncul puncak baru yaitu pada 888 cm^{-1} , puncak ini merupakan gugus fungsional Si-C yaitu gugus silane dengan ikatan karbon. Gugus fungsional Si-C biasanya muncul pada



Gambar 1. Spektra FTIR transmittansi selulosa bakteri yang telah dimodifikasi dengan silane Si69 dengan pelarut DMAc.



Gambar 2. Spektra FTIR transmittansi selulosa bakteri yang telah dimodifikasi dengan silane Si69 dengan pelarut etanol.

bilangan gelombang 800–850 cm^{-1} (Kahawita *et al.*, 2020), tetapi pada penelitian ini gugus tersebut muncul pada 888 cm^{-1} . Pergeseran kebilangan gelombang yang lebih tinggi mungkin karena ikatan Si–C mengalami kopling dengan vibrasi gugus Si–O atau C–H, yang dapat menyebabkan pergeseran ke bilangan gelombang yang sedikit lebih tinggi.

Mekanisme reaksi pada modifikasi selulosa bakteri dengan silane Si69 melibatkan reaksi hidrolisis gugus etoksi (–Oet) pada Si69 menjadi gugus silanol (–SiOH) dengan adanya air, diikuti oleh kondensasi antara gugus silanol dan gugus hidroksil selulosa, membentuk ikatan kovalen Si–O–C (Abdelmouleh *et al.*, 2002).

Jika membandingkan diantara kedua solvent atau pelarut yang digunakan, kedua hasil analisis spektra FTIR menunjukkan hasil yang sama yaitu kemunculan puncak-puncak baru pada sampel hasil modifikasi selulosa bakteri dengan silane Si69. Jenis *solvent* (pelarut) yang digunakan dalam modifikasi selulosa bakteri dengan silane Si69 dapat mempengaruhi modifikasi, meskipun hasil analisis FTIR terlihat serupa. Pengaruh pelarut pada modifikasi selulosa bakteri dengan silane Si69 adalah:

- Solubilitas reagen

Pelarut DMAc dan etanol memiliki kemampuan melarutkan silane Si60 yang berbeda. DMAc adalah pelarut aprotik polar yang sangat baik untuk melarutkan senyawa polar dan meningkatkan interaksi dengan gugus hidroksil pada selulosa bakteri (Li *et al.*, 2015). Sedangkan etanol adalah pelarut protik polar (Jiang *et al.*, 2006), dapat memfasilitasi reaksi hidrolisis gugus alkoksi (–Oet) pada Si69 menjadi gugus silanol (–SiOH), yang penting untuk pembentukan ikatan Si–O–C dengan selulosa bakteri.

- Reaktivitas silane

Dalam pelarut protik seperti etanol, hidrolisis silane berlangsung lebih cepat karena adanya interaksi dengan gugus hidroksil pelarut. Sedangkan dalam pelarut aprotik seperti DMAc, hidrolisis mungkin lebih lambat, tetapi interaksi langsung dengan permukaan selulosa bakteri dapat lebih efektif (Bindu Sharmila *et al.*, 2024).

- Interaksi dengan selulosa bakteri

Pelarut dapat mempengaruhi pembukaan struktur fibril selulosa bakteri, sehingga mempengaruhi aksesibilitas gugus hidroksil (–OH) pada permukaan selulosa bakteri untuk berinteraksi dengan silane (Kono *et al.*, 2020).

- Efek difusi

Pelarut dengan viskositas rendah seperti etanol memungkinkan difusi silane yang lebih cepat ke dalam stuktur selulosa bakteri, sedangkan pelarut dengan viskositas lebih tinggi seperti DMAc mungkin memperlambat difusi.

Hasil analisa FTIR menunjukkan hasil yang sama karena kesamaan gugus fungsional yang terbentuk, yaitu menghasilkan ikatan Si–O–C, Si–O–Si, dan kemungkinan sisa gugus alkoksi (–Oet), oleh karena itu, puncak yang terdeteksi dalam spektrum FTIR tetap serupa.

Analisis XRF

Analisis modifikasi selulosa bakteri dengan silane Si69 menggunakan X-Ray Fluorescence (XRF) bertujuan untuk mendeteksi keberadaan unsur-unsur tertentu yang terkait dengan senyawa silane. Silane Si69 mengandung atom silikon (Si) dan sulfur (S), yang merupakan target utama dalam analisis XRF. XRF mendeteksi unsur-unsur kimia berdasarkan emisi sinar X karakteristik yang dilepaskan oleh atom setelah tereksitasi oleh sinar X. Hasil analisa XRF untuk modifikasi selulosa bakteri dengan silane Si69 dan pelarut DMAc dapat dilihat pada Tabel 1, sedangkan untuk modifikasi dengan pelarut etanol dapat dilihat pada Tabel 2. Selulosa bakteri sebelum modifikasi dengan silane Si69 tidak menunjukkan keberadaan unsur silikon (Si) dan sulfur (S). Setelah modifikasi, muncul unsur silikon dan sulfur baik yang menggunakan pelarut DMAc maupun etanol. Semakin tinggi silane Si69 yang ditambahkan maka semakin tinggi presentasi silikon dan sulfur. Modifikasi dengan pelarut DMAc menghasilkan lebih banyak unsur silane dan sulfur dibandingkan dengan modifikasi menggunakan pelarut etanol.

Berdasarkan hasil penelitian, kandungan Si dan S meningkat seiring dengan semakin kecilnya rasio BC/Si69 (artinya semakin

Tabel 1. Hasil analisa XRF komposisi unsur selulosa bakteri yang dimodifikasi dengan silane Si69 dengan menggunakan pelarut DMAc.

Kode Sampel	C (% wt.)	O (% wt.)	Si (% wt.)	S (% wt.)
BC	40.5	56.7	-	-
1/2 BC/Si69 (DMAc)	37.2	52.7	2.73	7.02
1/4 BC/Si69 (DMAc)	32.4	45.1	6.79	15.2
1/6 BC/Si69 (DMAc)	30.2	41.9	8.60	19.0
1/8 BC/Si69 (DMAc)	30.2	42.0	8.87	18.7

Tabel 2. Hasil analisa XRF komposisi unsur selulosa bakteri yang dimodifikasi dengan silane Si69 dengan menggunakan pelarut etanol.

Kode Sampel	C (% wt.)	O (% wt.)	Si (% wt.)	S (% wt.)
BC	40.5	56.7	-	-
1/2 BC/Si69 (EtOH)	41.7	57.0	0.590	0.468
1/4 BC/Si69 (EtOH)	36.4	52.7	3.30	7.40
1/6 BC/Si69 (EtOH)	32.6	50.0	5.34	11.6
1/8 BC/Si69 (EtOH)	32.1	47.1	6.69	13.8

banyak Si69 yang digunakan). Ini menunjukkan bahwa semakin tinggi proporsi Si69, semakin besar modifikasi yang terjadi. Pada pelarut DMAc, kandungan Si dan S meningkat secara signifikan seiring dengan penurunan rasio BC/Si69. Si meningkat dari 2,73% pada rasio 1/2 menjadi 8,87% pada rasio 1/8. Hal ini menunjukkan bahwa semakin kecil rasio BC/Si69 (lebih banyak Si69), semakin tinggi keberhasilan modifikasi. Pada pelarut etanol, kandungan Si dan S juga meningkat, tetapi nilai maksimumnya lebih rendah dibandingkan DMAc. Si meningkat dari 0,590% pada rasio 1/2 menjadi 6,69% pada rasio 1/8. Sedangkan S meningkat dari 0,468% pada rasio 1/2 menjadi 13,8% pada rasio 1/8. Hal ini menunjukkan bahwa modifikasi tetap terjadi, efektivitasnya lebih rendah dibandingkan DMAc. Sehingga variasi optimum BC/Si69 yang menunjukkan keberhasilan modifikasi adalah 1/8 dengan pelarut DMAc.

Perbedaan pelarut DMAc dan etanol dalam menghasilkan kadar silikon dan sulfur pada modifikasi selulosa bakteri dengan silane dapat disebabkan karena sifat kimia dan fisika kedua pelarut yang berbeda, serta interaksi kedua pelarut tersebut dengan silane Si69 dan

selulosa bakteri. DMAc adalah pelarut aprotik polar dengan kemampuan melarutkan molekul polar dan non polar secara efektif (Li *et al.*, 2015; Oksman *et al.*, 2006). Hal ini memungkinkan silane Si69 terlarut dengan baik dan tetap dalam keadaan aktif lebih lama. DMAc juga dapat membuka struktur fibril dari selulosa bakteri, memberikan aksesibilitas yang lebih besar untuk reaksi antara gugus silanol ($-\text{SiOH}$) hasil hidrolisis Si69 dengan gugus hidroksil ($-\text{OH}$) pada selulosa bakteri. DMAc sebagai pelarut aprotik, memperlambat hidrolisis Si69, sehingga lebih banyak molekul silane tetap dalam keadaan aktif untuk bereaksi langsung dengan gugus hidroksil pada selulosa bakteri. Hal ini meningkatkan efisiensi grafting silikon dan sulfur pada selulosa bakteri.

Sedangkan etanol adalah pelarut protik polar (Jiang *et al.*, 2006; Setiawan *et al.*, 2021) yang mendukung hidrolisis silane menjadi gugus silanol. Namun, solubilitas Si69 dalam etanol lebih rendah dibandingkan DMAc, yang dapat mengurangi jumlah silane yang tersedia untuk bereaksi dengan selulosa bakteri. Selain itu etanol dapat menguap lebih cepat, sehingga konsentrasi silane aktif yang berinteraksi dengan selulosa bakteri menjadi

lebih rendah selama proses modifikasi. Etanol sebagai pelarut protik dapat mempercepat hidrolisis gugus alkoksi ($-\text{OEt}$) pada Si69 menjadi gugus silanol ($-\text{SiOH}$). Meskipun ini mendukung pembentukan ikatan dengan selulosa bakteri, hidrolisis yang terlalu cepat dapat menyebabkan gugus silanol berpolimerisasi membentuk struktur $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ sebelum bereaksi dengan selulosa bakteri, mengurangi efisiensi modifikasi.

Gugus sulfur pada Si60 berasal dari struktur tetrasulfida ($-\text{S}_4$). Jika silane lebih banyak yang berhasil terikat pada selulosa bakteri, maka jumlah sulfur yang terdeteksi oleh XRF juga akan meningkat. Karena DMAc memungkinkan lebih banyak silane untuk berinteraksi dengan selulosa bakteri, jumlah sulfur yang terdeteksi juga lebih tinggi dibandingkan dengan etanol. Meskipun etanol dapat mempercepat hidrolisis silane, reaksi yang terlalu cepat dapat menyebabkan pembentukan struktur $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ yang mengurangi efisiensi modifikasi. Oleh karena itu, DMAc lebih efektif dalam menghasilkan modifikasi selulosa bakteri dengan kandungan silikon dan sulfur yang lebih tinggi.

Kesimpulan

Penelitian ini berhasil memodifikasi selulosa bakteri dengan silane Si69 menggunakan dua jenis pelarut, yaitu DMAc dan etanol. Karakterisasi menggunakan FTIR mengkonfirmasi keberhasilan modifikasi, ditunjukkan oleh kemunculan puncak baru pada 1242 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) dan 688 cm^{-1} ($\text{S}-\text{S}$ atau $\text{C}-\text{S}$). Sementara itu, analisis XRF membuktikan keberadaan unsur silikon (Si) dan sulfur (S) dalam selulosa bakteri yang telah dimodifikasi. Hasil analisis menunjukkan bahwa modifikasi menggunakan DMAc menghasilkan kandungan silikon dan sulfur yang lebih tinggi dibandingkan etanol, menandakan bahwa DMAc lebih efektif dalam meningkatkan efisiensi proses modifikasi. Variasi rasio BC/Si69 yang paling optimal adalah 1/8, karena menghasilkan kandungan Si dan S tertinggi, yang

mengindikasikan keberhasilan modifikasi yang lebih maksimal. Hasil penelitian ini menjadi dasar yang kuat untuk pengembangan filler dari selulosa bakteri yang telah dimodifikasi, dengan tujuan meningkatkan kompatibilitasnya dalam penggunaan pada kompon karet. Penelitian lebih lanjut perlu dilakukan untuk menguji performa mekanik kompon karet hasil modifikasi untuk mengevaluasi pengaruh nyata dari proses silanisasi terhadap sifat fungsional material.

Daftar Pustaka

- Abdallah Khalaf, E. S. (2023). A comparative study for the main properties of silica and carbon black Filled bagasse-styrene butadiene rubber composites. *Polymers and Polymer Composites*, 31, 09673911231171035. doi:10.1177/09673911231171035
- Abdelmouleh, M., Boufi, S., ben Salah, A., Belgacem, M. N., & Gandini, A. (2002). Interaction of Silane Coupling Agents with Cellulose. *Langmuir*, 18(8), 3203-3208. doi:10.1021/la011657g
- Agustin, Y. E., & Padmawijaya, K. S. (2018). Effect of Acetic Acid and Ethanol as Additives on Bacterial Cellulose Production by *Acetobacter xylinum*. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 209(1), 012045. doi:10.1088/1755-1315/209/1/012045
- Bindu Sharmila, T. K., Julie Chandra, C. S., Sasi, S., & Arundhati, C. K. (2024). Modification of Cellulose. In S. Thomas, M. Hosur, D. Pasquini, & C. Jose Chirayil (Eds.), *Handbook of Biomass* (pp. 535-571). Singapore: Springer Nature Singapore.
- Çakar, F., Özer, I., Aytekin, A. Ö., & ahin, F. (2014). Improvement production of bacterial cellulose by semi-continuous process in molasses medium. *Carbohydrate Polymers*, 106, 7-13. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.103

- Fuller, M. E., Andaya, C., & McClay, K. (2018). Evaluation of ATR-FTIR for analysis of bacterial cellulose impurities. *Journal of Microbiological Methods*, 144, 1 - 4 5 - 1 5 1 . doi:https://doi.org/10.1016/j.mimet.2017.10.017
- Hamimed, S., Abdeljelil, N., Landoulsi, A., Chatti, A., Aljabali, A. A. A., & Barhoum, A. (2020). Bacterial Cellulose Nanofibers. In A. Barhoum (Ed.), *Handbook of Nanocelluloses: Classification, Properties, Fabrication, and Emerging Applications* (pp. 1-38). Cham: Springer International Publishing.
- Ismail, H., Shuhelmy, S., & Edyham, M. R. (2002). The effects of a silane coupling agent on curing characteristics and mechanical properties of bamboo fibre filled natural rubber composites. *European Polymer Journal*, 38(1), 39-47. doi:https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00113-6
- Jantachum, P., Khumpaitool, B., & Utara, S. (2023). Effect of silane coupling agent and cellulose nanocrystals loading on the properties of acrylonitrile butadiene rubber/natural rubber nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, 195, 1 1 6 4 0 7 . doi:https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116407
- Jiang, H., Zheng, Z., Li, Z., & Wang, X. (2006). Effects of Temperature and Solvent on the Hydrolysis of Alkoxysilane under Alkaline Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(25), 8617-8622. doi:10.1021/ie0607550
- Kahawita, H., Samarasekara, A., Amarasinghe, D. A. S., & Karunanayake, L. (2020). Nanofibrillated Cellulose Reinforced Polypropylene Composites: Influence Of Silane (Si-69) Surface Modification. *Cellulose Chemistry and Technology*, 54, 789 - 797 . doi:10.35812/CelluloseChemTechnol.2020.54.78
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angew Chem Int Ed Engl*, 50(24), 5438-5466 . doi:10.1002/anie.201001273
- Kono, H., Uno, T., Tsujisaki, H., Matsushima, T., & Tajima, K. (2020). Nanofibrillated Bacterial Cellulose Modified with (3-Aminopropyl)trimethoxysilane under Aqueous Conditions: Applications to Poly(methyl methacrylate) Fiber-Reinforced Nanocomposites. *ACS Omega*, 5 (4 5) , 2 9 5 6 1 - 2 9 5 6 9 . doi:10.1021/acsomega.0c04533
- Lahiri, D., Nag, M., Dutta, B., Dey, A., Sarkar, T., Pati, S., . . . Ray, R. R. (2021). Bacterial Cellulose: Production, Characterization, and Application as Antimicrobial Agent. *I n t J M o l S c i* , 2 2 (2 3) . doi:10.3390/ijms222312984
- Li, X. D., Lan, A., Tang, J. W., Zhang, Y., Gibril, M. E., & Yu, M. H. (2015). Effects of Polar Aprotic Solvents on Dissolving Cellulose in Ionic Liquid. *Advanced Materials Research*, 1073-1076, 282-285. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1073-1076.282
- Mishra, S., Singh, P. K., Pattnaik, R., Kumar, S., Ojha, S. K., Srichandan, H., . . . Sarangi, P. K. (2022). Biochemistry, Synthesis, and Applications of Bacterial Cellulose: A Review. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, Volume 10 - 2022. doi:10.3389/fbioe.2022.780409
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews* , 40 (7) , 3 9 4 1 - 3 9 9 4 . doi:10.1039/C0CS00108B
- Murakami, K., Iio, S., Ikeda, Y., Ito, H., Tosaka, M., & Kohjiya, S. (2003). Effect of silane-coupling agent on natural rubber filled with silica generated in situ. *Journal of Materials Science*, 38(7), 1447-1455. doi:10.1023/A:1022908211748

- Nawaz, H., Zhang, J., Tian, W., Wu, J., & Zhang, J. (2019). Chemical Modification of Cellulose in Solvents for Functional Materials. In B. Han & T. Wu (Eds.), *Green Chemistry and Chemical Engineering* (pp. 427-460). New York, NY: Springer New York.
- Oksman, K., Mathew, A. P., Bondeson, D., & Kvien, I. (2006). Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66(15), 2776-2784. doi:<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.03.002>
- Pogorelova, N., Rogachev, E., Digel, I., Chernigova, S., & Nardin, D. (2020). Bacterial Cellulose Nanocomposites: Morphology and Mechanical Properties. *Materials (Basel)*, 13(12). doi:10.3390/ma13122849
- Rahmayetty, Meri, y., Muhamad, T., & Nufus, K. (2022, 2022/12/24). The Effect of *Acetobacter xylinum* Concentration to Bacterial Cellulose Production Using Waste Water of Palm Flour Industry as Fermentation Medium. Paper presented at the Proceedings of the 2nd International Conference for Smart Agriculture, Food, and Environment (ICSAFE 2021).
- Raut, M. P., Asare, E., Syed Mohamed, S. M. D., Amadi, E. N., & Roy, I. (2023). Bacterial Cellulose-Based Blends and Composites: Versatile Biomaterials for Tissue Engineering Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(2), 986. Retrieved from <https://www.mdpi.com/1422-0067/24/2/986>
- Sae-oui, P., Sirisinha, C., Hatthapanit, K., & Thepsuwan, U. (2005). Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system. *Polymer Testing*, 24(4), 439-446. doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.01.008>
- Setiawan, A., Anggraini, F. D. M., Ramadani, T. A., Cahyono, L., & Rizal, M. C. (2021). Pemanfaatan Jerami Padi Sebagai Bioplastik Dengan Menggunakan Metode Perlakuan Pelarut Organik. *Metana: Media Komunikasi Rekayasa Proses dan Teknologi Tepat Guna* 17(2), 69-80. doi:10.14710/metana.v17i2.42254
- Spahr, M. E., & Rothon, R. (2017). Carbon Black as a Polymer Filler. In R. Rothon (Ed.), *Fillers for Polymer Applications* (pp. 261-291). Cham: Springer International Publishing.
- Taokaew, S., Ofuchi, M., & Kobayashi, T. (2019). Size Distribution and Characteristics of Chitin Microgels Prepared via Emulsified Reverse-Micelles. *Materials*, 12(7), 1160. Retrieved from <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/7/1160>
- Thomas, S. K., Parameswaranpillai, J., Krishnasamy, S., Begum, P. M. S., Nandi, D., Siengchin, S., . . . Sienkiewicz, N. (2021). A comprehensive review on cellulose, chitin, and starch as fillers in natural rubber biocomposites. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2, 100095. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100095>
- Umamaheswari, S., S. Malkar Oli, & Naveena., K. (2017). FTIR Spectral and Microarchitectural Analysis of Cellulose Produced by *Lactococcus lactis* Under Agitated Condition. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 11(4), 1965-1971. doi:doi:10.22207/JPAM.11.4.38
- Wu, W., & Chen, F. (2020). Interfacial Modification of Corn Stalk Cellulose Reinforced Used Rubber Powder Composites Treated with Coupling Agent. *Journal of Renewable Materials*, 8(8), 905--913. Retrieved from <http://www.techscience.com/jrm/v8n8/39497>
- Zhong, C. (2020). Industrial-Scale Production and Applications of Bacterial Cellulose. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, Volume 8 - 2020. doi:10.3389/fbioe.2020.605374



PUSAT PENELITIAN KARET