

REVIEW: SINTESIS NANOSELULOSA

Devi Bentia Effendi¹, Nurul Huda Rosyid¹, Asep Bayu Dani Nandiyanto^{1*}, Ahmad Mudzakir¹

¹ Program Studi Kimia, Jurusan Pendidikan Kimia, Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pendidikan Indonesia, Jl. Dr. Setiabudi no 229, Bandung 40154, Jawa Barat, Indonesia

*Email: nandiyanto@upi.edu; Tel.: +62-22-2001108.

Abstrak

Partikel nanoselulosa adalah material selulosa jenis baru yang memiliki banyak kegunaan dalam berbagai macam aplikasi, seperti bioteknologi, komposit, adsorben, emulsi dan dispersi, dan biomedis. Metode sintesis sangat berpengaruh terhadap ukuran partikel, kristalinitas, dan kemurnian nanoselulosa. Sehingga, perlu pendekatan lebih lanjut untuk mengetahui efektifitas berbagai metode yang digunakan para peneliti dalam melakukan sintesis nanoselulosa. Namun, tidak semua rangkuman jurnal yang ada menunjukkan informasi yang detail mengenai metode maupun aplikasi dari material nanoselulosa. Dalam *paper* ini, akan dikaji beberapa metode yang dapat digunakan dalam proses sintesis nanoselulosa, diantaranya: metode mekanik, metode kimia, dan metode biologis. Selanjutnya, akan dijelaskan juga mengenai aplikasi dari nanoselulosa dan prospek cairan ionik sebagai katalis dalam pembuatan nanoselulosa.

Kata kunci: Nanoselulosa, Metode Sintesis, Aplikasi, Prospek Cairan Ionik

Abstract

Nanocellulose particles are a new class of cellulose materials that can be applied in wide range of uses, such as, biotechnology, composites adsorbent, emulsions and dispersions, and biomedicine. Since type of synthesis method affects on product performances (i.e. particles size, crystallinity, and purity of nanocellulose), further approaches to determine the effectiveness of various methods used need to be optimized. However, not all existing papers show detailed and comprehensive information. In this paper, we review several methods that can be used for the synthesis of nanocellulose, including mechanical, chemical, and biological methods. In addition, this paper also gives information about application of nanocellulose and prospect of ionic liquids as a catalyst in production of nanocellulose.

Keywords: *Nanocellulose, Synthesis Method, Application, Prospect of ionic liquids*

1. PENDAHULUAN

Selulosa merupakan polimer alam dengan keberadaan melimpah yang mewakili sekitar 1.5×10^{12} ton dari total produksi biomassa tahunan. Selulosa terdiri dari ikatan glukosa-glukosa yang tersusun dalam suatu rantai linear dimana C-1 pada setiap glukosa berikatan dengan C-4 pada glukosa selanjutnya (Gambar 1). (Moon, dkk., 2011)

Partikel nanoselulosa adalah material jenis baru dari selulosa yang ditandai dengan adanya

peningkatan kristalinitas, aspek rasio, luas permukaan, dan peningkatan kemampuan dispersi serta biodegradasi. Adanya kemampuan ini, partikel nanoselulosa dapat digunakan sebagai *filler* penguat polimer, aditif untuk produk-produk *biodegradable*, penguat membran, pengental untuk dispersi, dan media pembawa obat serta implan (Ioelovich, 2012).

Dalam tulisan sebelumnya, kami telah me-review tentang pembuatan silika (Fadhulloh dkk., 2014) dan titania nanopartikel (Rahman dkk., 2014). Dalam

paper ini, akan dikaji beberapa metode yang dapat digunakan dalam proses sintesis nanoselulosa, diantaranya: metode mekanik, metode kimia, dan metode biologis. Selanjutnya, akan dijelaskan juga mengenai aplikasi dari nanoselulosa dan prospek cairan ionik sebagai katalis dalam pembuatan nanoselulosa.

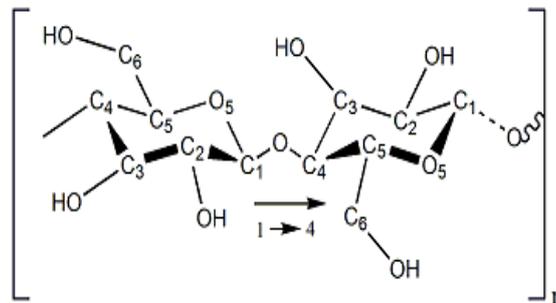
Berbeda dengan *review* oleh Chirayil dkk. (2014) yang menganalisis tentang perubahan serat lignoselulosa menjadi nanoselulosa, metode sintesis dan aplikasi dari nanoselulosa yang dibahas tidak dijelaskan secara rinci. *Paper* ini membahas tentang berbagai metode penelitian yang digunakan untuk sintesis nanoselulosa dan aplikasi dari nanoselulosa yang lebih detail serta prospek cairan ionik sebagai katalis dalam proses sintesis nanoselulosa.

2. METODE

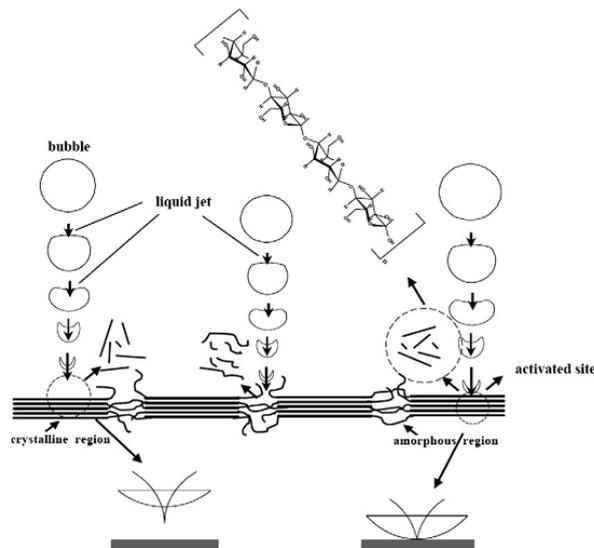
Ada beberapa metode untuk sintesis nanoselulosa, yaitu metode mekanik, kimia, dan biologis. Adapun tulisan tentang berbagai metode untuk produksi nanoselulosa dapat dilihat pada Tabel 1.

2.1 Metode Mekanik

Li dkk., (2012) menggunakan metode mekanik dengan cara ultrasonikasi untuk memperoleh nanoselulosa (Gambar 2.). Dengan daya ultrasonikasi pada saat sintesis sebesar 1500W, nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 50-250 x 10-20 nm. Li dkk., mengungkapkan bahwa adanya penambahan durasi waktu dalam ultrasonikasi menyebabkan penurunan ukuran dari nanoselulosa yang dihasilkan (Tabel 1 No.1).



Gambar 1. Rantai selulosa (Moon, dkk., 2011)



Gambar 2. Mekanisme produksi nanoselulosa dengan ultrasonikasi (Li dkk., 2012)

Tabel 1 Metode, Bahan, dan Hasil Sintesis Nanoselulosa

No.	Metode	Bahan Baku	Ukuran Nanoselulosa (Panjang x Diameter)	Referensi
1	Ultrasonikasi	Mikrokristalin selulosa, air hasil destilasi	50-250 nm x 10-20 nm	Li dkk., 2012
2	Tekanan tinggi	Ampas tebu	10-20 nm•	Li dkk., 2012
3		Mikrokristalin selulosa	4-10 x 50-90 nm	Liu dkk., 2011
4		Hidrolisis Asam	Mikrokristalin selulosa, asam sulfat	150-200 x 10-20 nm
5			35 x 115 nm	Zhou, 2012.
6		Kertas saring <i>Whattman</i> , asam bromide	100-400 x 7-8 nm	Sadegifar dkk., 2011
7		Mikrokristalin selulosa, asam sulfat, asam klorida, dan air hasil destilasi	20-90 nm•	Wang dkk., 2008
8		Serat bambu, asam sulfat	100-130 x 5-8 nm	Brito dkk., 2012
9		Limbah katun, asam sulfat	10-65 nm•	Xiong dkk., 2012
10		Limbah potongan kelapa, asam sulfat	5-6 x 58-515 nm	Rosa dkk., 2010
11		Serat selulosa, campuran asam (air <i>deionized</i> :asam klorida: asam sulfat)	60 x 570 nm*	Zhang dkk., 2007
12	Pelarut Organik	SiO ₂ , campuran air dengan pelarut organik	-	Wang dkk., 2011
13	Hidrolisis Alkali	Pelarut Natrium hidroksida, zink oksida, urea, <i>pulp</i> selulosa	-	Wawro dkk., 2009
14	Oksidasi	Kapas linter, TEMPO	3-4 x 50-200 nm	Montanari dkk. 2005
15	Hidrolisis Ionik	Cairan Mikrokristalin selulosa, 1-butyl-3-methylimidazolium hidrogen sulfat	50-300 x 14-22 nm	Man, 2011.
16		Bahan katun dan mikrokristalin selulosa, 1-butyl-3-methylimidazolium klorida	123 ± 34 x 12 ± 5 nm	Han, 2013.
17		Ampas tebu, 1-butyl-3-methylimidazolium klorida	10-20nm•	Li dkk. (2012)
18	Hidrolisis Enzimatis	Mikrokristalin selulosa, <i>Trichoderma reesei</i>	313.0 ± 49.6 dan 1209 ± 155.8 nm	Nadanathangam, dan Satyamurthy, 2011.
19		Lapisan gelatin, <i>Acetobacter xylinum</i>	50-80 nm•	Taokaew, 2013.
20		<i>Acetobacter xylinum</i> (<i>G. xylinus</i>), <i>Trichoderma reesei</i>	100-300 x 10-15 nm	George dkk., 2010
21		<i>Endoglucanase celluclast</i> , <i>pulp</i> hasil daur ulang	30-80 x 100-1800 nm	Filson dkk., 2009

Keterangan:

• = Diameter Kristal; * = Panjang Kristal; - = Ukuran nanoselulosa yang dihasilkan tidak dilampirkan oleh literatur.

Li dkk., (2012) menggunakan metode mekanik dengan tekanan tinggi 40-140 MPa yang dilakukan sebanyak 50 kali percobaan. Nanoselulosa yang dihasilkan berdiameter 10-20 nm (Tabel 1 No.2).

Liu dkk., (2011) menggunakan kombinasi metode mekanik dengan metode hidrolisis asam untuk sintesis nanoselulosa. Pada kondisi reaksi bertekanan tinggi (207 MPa), nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 4-10 x 50-90 nm. (Tabel 1 No.3)

Metode mekanik memiliki beberapa kekurangan. Pada umumnya, dibutuhkan biaya produksi yang tinggi (alat dan bahan). Selain itu, metode mekanik juga kurang efisien dan membutuhkan energi yang lebih besar dibandingkan dengan metode kimia.

2.2 Metode Kimia

Untuk saat ini, metode produksi nanoselulosa secara kimia terdiri dari: metode asam, *organosolv*, pelarut alkali, oksidasi, dan cairan ionik. Berikut uraian dari berbagai metode kimia.

2.2.1 Metode asam

Hidrolisis selulosa yang umum digunakan adalah dengan menggunakan asam kuat. Asam kuat dapat menghilangkan bagian amorf dari suatu rantai selulosa sehingga isolasi pada bagian kristalin selulosa dapat dilakukan. (Isdin, 2010) Mekanisme hidrolisis selulosa dengan asam kuat ditunjukkan pada Gambar 3 dan Gambar 4.

Ioelovich (2012) menggunakan metode hidrolisis dengan asam kuat, yaitu asam sulfat (H₂SO₄). Dari berbagai variasi suhu reaksi dan rasio asam terhadap

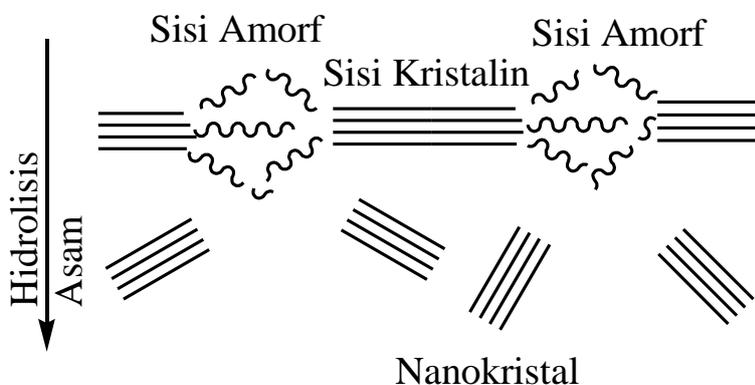
selulosa, nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 150-200 x 10-20 nm (Tabel. 1 No.4).

Zhou (2012) menggunakan metode hidrolisis dengan asam kuat, yaitu asam sulfat (H₂SO₄) 64%berat. Pada suhu reaksi 45°C dengan pengadukan 500 rpm selama 120 menit, nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 115±35 nm. (Tabel 1 No.5).

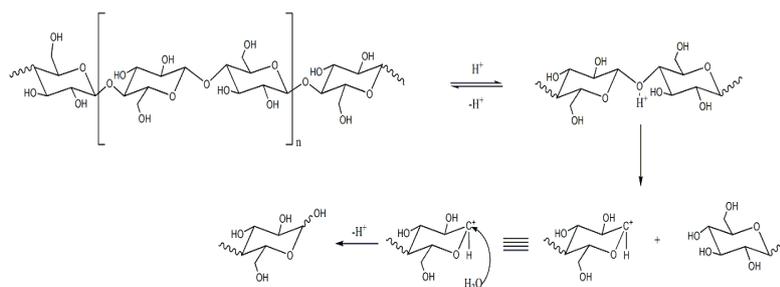
Sadegifar dkk., (2011) menggunakan metode hidrolisis dengan asam kuat, yaitu asam bromida (HBr) 2.5M. Pada suhu reaksi 80°C selama 3 jam, nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 100-400 x 7-8 nm. (Tabel 1 No.6).

Wang dkk. (2008) menggunakan metode hidrolisis dengan asam sulfat, asam klorida, dan air hasil destilasi pada perbandingan 3:1:6 (v/v). Pada kondisi reaksi dengan pengadukan 50 Hz (3000 rpm) selama 10 jam, nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 20-90 nm (Tabel 1 No.7).

Brito dkk., (2012) menggunakan metode hidrolisis asam dengan asam kuat, yaitu asam sulfat 64%berat. Nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 100-130 x 5-8 nm. Sebelum hidrolisis, tahap preparasi dilakukan dengan merendam serat bambu dalam 2% w/w larutan NaOH pada 90°C selama empat jam dan *bleaching* pada 80°C selama tiga jam menggunakan *aqueous chlorite*. Selanjutnya, *pulp* yang telah di-*bleaching* dihidrolisis menggunakan asam sulfat 64%berat dengan berbagai parameter reaksi, seperti rasio asam terhadap selulosa, suhu dan waktu hidrolisis (Tabel 1 No.8).



Gambar 3. Hidrolisis asam dapat menghilangkan bagian amorf dari selulosa (Oke, Isdin., 2010)



Gambar 4. Mekanisme Hidrolisis Asam (Yue dkk., 2007)

Xiong dkk., (2012) menggunakan metode hidrolisis asam dengan asam kuat, yaitu asam sulfat (63% berat) sebanyak 300 mL pada 44°C dengan pengadukan dan ultrasonikasi pada 50 Hz selama tiga jam. Untuk menghentikan proses hidrolisis, pada larutan ditambahkan air hasil destilasi sebanyak lima kali volume campuran. Nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 10-65 nm (Tabel 1 No.9)

Rosa dkk., (2010) menggunakan metode hidrolisis asam dengan asam sulfat pada potongan kelapa yang sebelumnya telah dilakukan tahap delignifikasi terlebih dahulu. Nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 5-6 x 58-515 nm (Tabel 1 No.10)

Zhang dkk., (2007) menggunakan metode hidrolisis asam dengan asam kuat, yaitu campuran (air *deionized* dengan asam klorida dan asam sulfat) pada bahan serat selulosa. Nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 60-570 nm. (Tabel 1 No.11)

Asam-asam kuat yang digunakan dalam hidrolisis asam memang cocok dalam sintesis nanoselulosa. Namun, asam-asam kuat juga memiliki dampak negatif, seperti beracun, berbahaya, dan korosif. Asam-asam juga sangat korosif terhadap reaktor dan dalam penanganannya pun harus ekstra hati-hati. Ini menjadikan metode asam merupakan pilihan yang mahal. Sebagai tambahan, limbah asam-asam kuat harus diproses terlebih dahulu untuk membuat proses yang ekonomis dan ramah lingkungan. Hasilnya, efek dari perbedaan jenis asam, pH, suhu reaksi, dan waktu

reaksi terhadap sumber selulosa merupakan hal yang penting untuk memaksimalkan modifikasi muatan permukaan pada selulosa yang diinginkan.

Contoh hasil penelitian dengan metode hidrolisis asam dapat dilihat pada Gambar 5 dan Gambar 6.

2.2.2 Metode *organosolv*

Pelarut yang biasa digunakan untuk *organosolv* adalah alkohol dengan titik didih rendah seperti metanol, etanol, aseton, etilen glikol, dan etil asetat. Ion OH⁻ dari pelarut alkohol akan menyerang ikatan asam-ester dari senyawa lignin-hemiselulosa. (Zhao dkk., 2009)

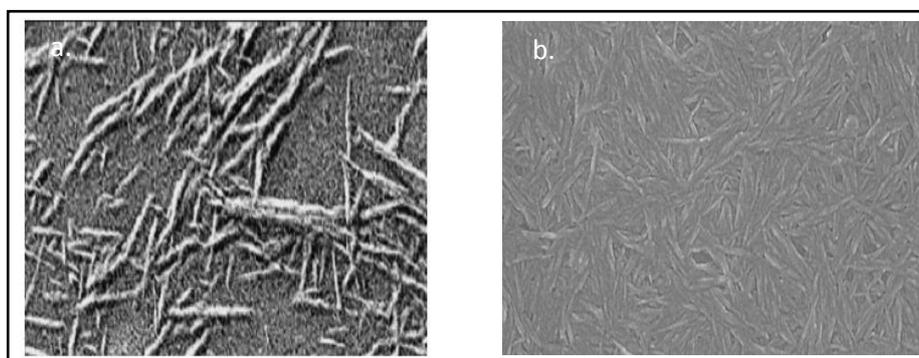
Wang dkk., (2011) mensintesis nanoselulosa dengan campuran air dan pelarut organik dalam kondisi hidrotermal. Nanoselulosa yang dihasilkan berdiameter 3-5 nm. (Tabel 1 No.12)

Metode *organosolv* untuk saat ini tidak layak untuk digunakan. Proses *treatment* metode ini terbilang rumit, dan konsumsi energi untuk seluruh proses yang cukup besar. (Zheng dkk., 2009). Metode *organosolv* juga bersifat kurang ramah lingkungan.

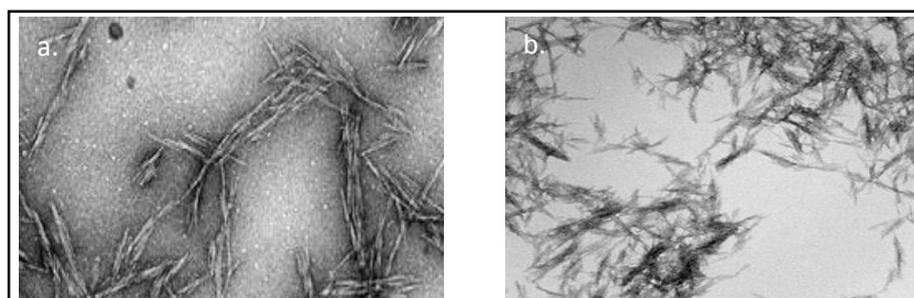
2.2.3 Metode pelarut alkali

Metode pelarut alkali biasanya diimplementasikan setelah *treatment* dengan metode hidrolisis dengan asam untuk menghilangkan hemiselulosa dari material lignoselulosa. (Sanches dkk., 2011)

Wawro dkk., (2009) membuat nanoselulosa



Gambar 5. Analisis SEM dari nanoselulosa yang dihasilkan menggunakan metode hidrolisis asam didapat dari: (a) Ioelovich (2012) dan (b) Zhou (2012)



Gambar 6. Analisis TEM dari nanoselulosa yang dihasilkan menggunakan metode hidrolisis asam didapat dari: (a) Sadegifar dkk., (2011) dan (b) Wang dkk., (2008)

dengan pelarut alkali, yaitu NaOH. Nanoselulosa yang dihasilkan memiliki rentang derajat polimerisasi (DP) sebesar 290-405. (Tabel 1 No.13)

Metode pelarut alkali memiliki beberapa kelemahan. Selain harga bahan kimianya yang mahal, pemutusan struktur lignin mengarah pada pemecahan ikatan glikosidiknya. Sehingga, lignin tidak dapat berperan sebagai lapisan pelindung terhadap selulosa pada saat proses pelarutan dan selulosa yang didapat adalah monomernya (glukosa). Ini yang menyebabkan metode pelarut alkali rentan terhadap sintesis nanoselulosa.

2.2.4 Metode oksidasi

Metode oksidasi biasanya digunakan untuk meningkatkan kinerja dari metode pelarut alkali. Pada kondisi pH >12 pelarut akan mereduksi radikal super oksida ($-O_2^*$) dimana cincin aromatik dari lignin dan sebagian dari polimer hemiselulosa akan terserang menjadi senyawa asam karboksilat. (Sanches dkk., 2011)

Montanari dkk., (2005) membuat nanoselulosa dengan agen pengoksidasi, yaitu 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi radikal (TEMPO). Nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 3-4 nm x 50-200 nm. (Tabel 1 No.14)

Metode oksidasi sudah mulai jarang digunakan karena harga bahan kimia yang dibutuhkan cukup mahal. Dan juga, metode oksidasi bisa bekerja optimum apabila digabungkan dengan metode pelarut alkali sebelum *treatment* yang menyebabkan tahapan proses menjadi panjang sehingga kurang efisien dan ekonomis.

2.2.5 Metode cairan ionik

Penggunaan cairan ionik sebagai pelarut selulosa ternyata memiliki kemampuan melarutkan yang berbeda-beda tergantung pada ukuran dan polaritas dari anion yang digunakan dan juga tergantung pada kation yang digunakan. Dengan lemahnya interaksi Coulomb kation-anion, anion akan lebih mudah memutuskan ikatan hidrogen yang terjadi antar molekul selulosa. Sehingga, proses pelarutan selulosa

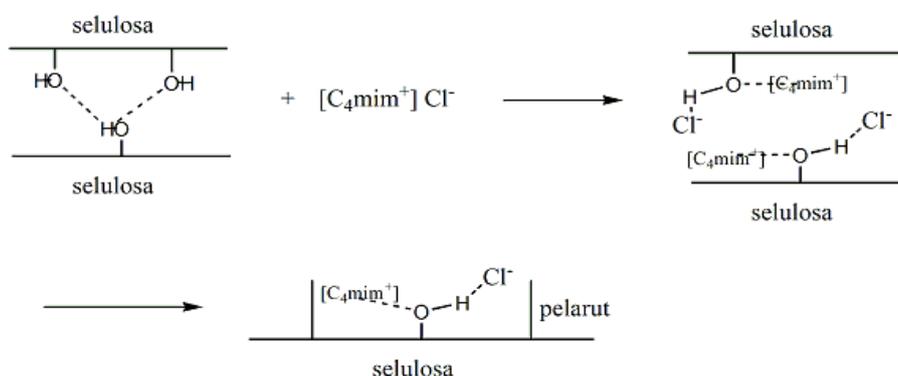
akan lebih cepat dan dapat melarutkan selulosa dengan konsentrasi yang lebih tinggi. Mekanisme yang terjadi adalah pemutusan ikatan hidrogen intramolekular. Sehingga, cairan ionik termasuk ke dalam kategori pelarut selulosa non-derivatisasi. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, anion Cl⁻ mampu melarutkan selulosa lebih banyak dibandingkan dengan anion lainnya. (Swatloski dkk., 2002)

Cairan ionik yang digunakan akan mengganggu interaksi ikatan hidrogen intermolekul selulosa. Kation akan menyerang atom O dari gugus -OH sedangkan anion akan menyerang atom hydrogen dari gugus -OH. Berikut merupakan contoh mekanisme pelarutan selulosa oleh cairan ionik Butilmetilimidazolium klorida ([BMIM]Cl), yang ditunjukkan pada Gambar 7 (Li dkk., 2012). Contoh hasil penelitian menggunakan metode cairan ionik pada Gambar 8 dan Gambar 9.

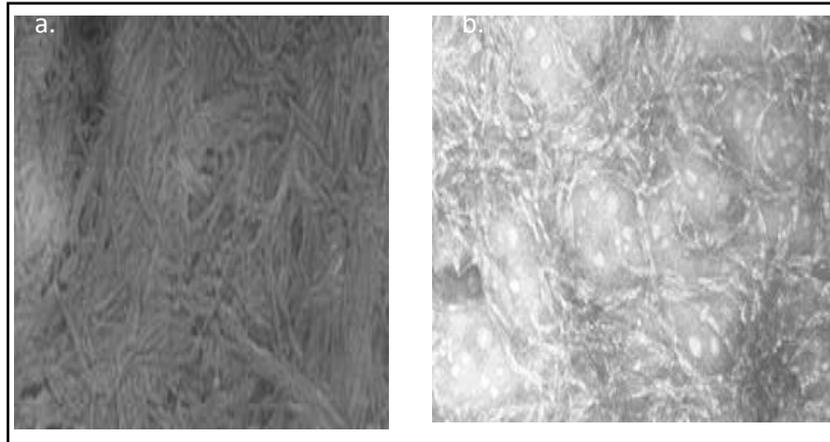
Man (2011) menggunakan metode hidrolisis dengan cairan ionik BMIMHSO₄ sebagai pelarut dan mikrokristalin selulosa (MCC) sebagai sumber selulosa awal yang digunakan. Nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 50-300 x 14-22 nm. Dilihat dari hasil karakterisasi menggunakan XRD terdapat peningkatan kristalinitas pada hasil, dan pada FTIR menunjukkan adanya pembentukan struktur selulosa II (Tabel 1 No.15).

Han (2013) menggunakan metode hidrolisis dengan cairan ionik bmimCl sebagai pelarut dan bahan katun dengan mikrokristalin selulosa (MCC) sebagai sumber selulosa. Nanopartikel selulosa berhasil diproduksi dari mikrokristalin selulosa dan katun dengan mengkombinasikan pelarutan dengan cairan ionik dan *treatment* pada tekanan tinggi. Nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 123 ± 34 x 12 ± 5 nm (Tabel 1 No.16).

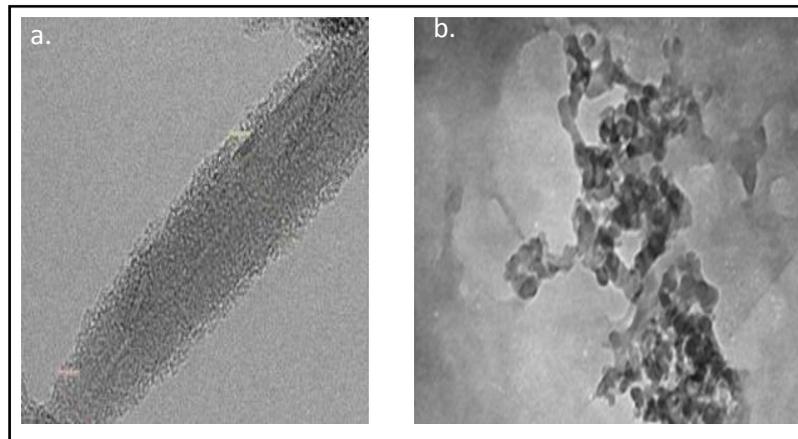
Li J. dkk., (2012) menggunakan metode hidrolisis dengan cairan ionik bmimCl sebagai pelarut dan ampas tebu sebagai sumber selulosa. Nanoselulosa yang dihasilkan berdiameter 10-20 nm. (Tabel 1 No.17)



Gambar 7. Pelarutan selulosa menggunakan cairan ionik (Li dkk., 2012)



Gambar 8. Analisis SEM menggunakan metode cairan ionik didapat dari a. Man (2011) dan b. Han (2013)



Gambar 9. Analisis TEM menggunakan metode cairan ionik didapat dari a. Han (2013) dan b. Li (2012)

2.3 Metode Biologis (Enzimatis)

Melalui metode enzimatis, nanoselulosa dapat diperoleh melalui pemotongan yang spesifik pada bagian amorf suatu rantai selulosa. Melalui proses *top-down*, metode enzimatis dapat menghasilkan nanoselulosa yang berguna sebagai komponen penguat dalam preparasi dari polimer nanokomposit untuk aplikasi performa tinggi (George, 2010). Berikut gambar yang menampilkan mekanisme reaksi enzimatis pada Gambar 10. dan hasil penelitian menggunakan metode enzimatis pada Gambar 11.

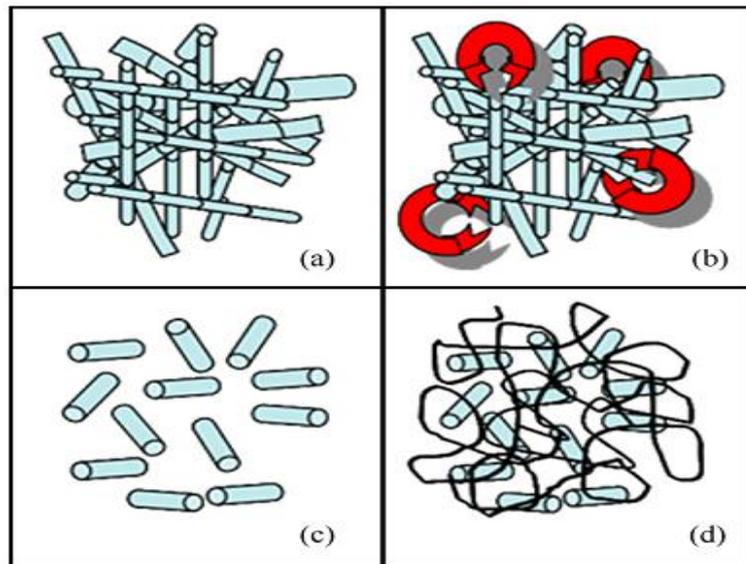
Nadanathangam dan Satyamurthy (2011) menggunakan metode enzimatis dengan enzim *Trichoderma reesei* yang digunakan untuk mengurangi ukuran dari mikrokristalin selulosa (MCC). Nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 313.0 ± 49.6 nm dan 1209 ± 155.8 nm (Tabel 1 No.18)

Taokaew dkk., (2013) menggunakan metode enzimatis dengan bakteri *Acetobacter xylinum*, AGR60 dengan lapisan gelatin sebagai sumber selulosa. Nanoselulosa yang dihasilkan berdiameter 50-80 nm (Tabel 1 No.19).

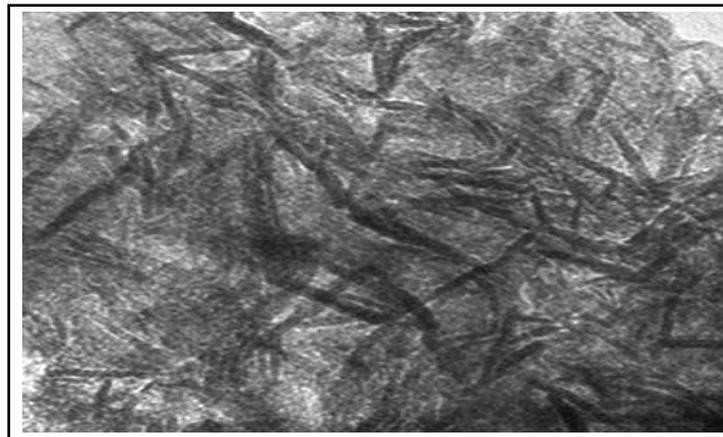
George dkk., (2010) menggunakan metode enzimatis dengan *Trichoderma reesei* pada selulosa bakterial. Nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 100-300 nm x 10-15 nm. (Tabel 1 No.20)

Felison dkk., (2009) menggunakan metode hidrolisis enzimatis untuk menghasilkan nanoselulosa dari bahan *pulp* yang telah didaur ulang. Enzim yang digunakan adalah *endoglucanase celluclast*. Felison dkk., menyatakan ada tiga faktor utama dalam sintesis ini, yaitu (1) suhu hidrolisis (2) waktu hidrolisis dan (3) rasio konsentrasi enzim terhadap selulosa. Nanoselulosa yang dihasilkan berukuran 30-80 x 100-1800 nm. (Tabel 1 No.21).

Metode biologis dengan menggunakan enzim untuk menghasilkan nanoselulosa memiliki kekurangan terutama pada biaya bahan kimia yang diperlukan. Isolasi untuk memperoleh enzim tertentu dalam keadaan murninya cukup sulit, sehingga harganya pun cenderung mahal. Selain itu, waktu yang dibutuhkan untuk *treatment* dengan metode menggunakan enzim ini terbilang cukup lama apabila dibandingkan dengan metode kimia.



Gambar 10. Skema metode enzimatik: (a) serat selulosa bakteri (b)hidrolisis enzimatik dari serat selulosa (c) pembentukan nanokristal setelah hidrolisis enzimatik (d) nanokristal terikat dalam rantai polimer untuk membentuk polimer nanokomposit (Georgedkk, 2010)



Gambar 11. Analisis TEM menggunakan metode enzimatik didapat dari George dkk., (2010)

3. PROSPEK CAIRAN IONIK SEBAGAI KATALIS DALAM PELARUTAN SELULOSA

Pada bagian sebelumnya terdapat beberapa macam metode untuk membuat nanoselulosa dengan cara hidrolisis. Sehingga, katalis yang digunakan pun ada beberapa macam. Tetapi, pada *paper* ini, tidak dibahas jenis-jenis katalis yang digunakan dan hanya membahas cairan ionik sebagai katalis untuk penghidrolisis selulosa.

Cairan ionik adalah senyawa berwujud cair yang terdiri atas ion (kation dan anion). Berbeda dengan garam cair yang biasanya mempunyai titik leleh dan viskositas tinggi juga sangat korosif, cairan ionik umumnya berwujud cair pada suhu kamar, mempunyai viskositas relatif lebih rendah dan relatif tidak mempunyai sifat korosif (Uerdingen, 2006).

Pada umumnya kation cairan ionik merupakan kation organik yang ruah seperti diperlihatkan pada Gambar 12. Sedangkan, anion yang paling utama digunakan berupa spesi poliatomik anorganik, biasanya PF_6^- , sebuah anion yang dipasangkan pada cairan ionik yang akan stabil terhadap air, hidrofobik. Anion PF_6^- dan BF_4^- mungkin merupakan anion yang selalu digunakan pada penelitian cairan ionik. Anion lain yang sering digunakan diantaranya adalah trifluoroasetat ($[CF_3CO_2]^-$), heksafluoro antimonat ($[SbF_6]^-$), nitrat ($[NO_3]^-$), tosilat ($[OTs]^-$), triflat ($[OTf]^-$), bromide (Br^-), kloride (Cl^-), iodide (I^-), perklorat ($[ClO_4]^-$), germanium klorida ($[GeCl_3]^-$), bis(trifluorometil-sulfonil) imida ($[NTf_2]^-$), dialuminium heptaklorida ($[Al_2Cl_7]^-$), aluminium tetraklorida ($[AlCl_4]^-$), asetat ($[CH_3CO_2]^-$), benzoat ($[C_6H_5CO_2]^-$), dan sebagainya.

3.1 Cairan Ionik Berbahan Baku Lokal dan Ramah Lingkungan

Garam *Fatty* imidazolinium merupakan cairan ionik yang memiliki struktur kation yang sangat mirip dengan imidazolium (Gambar 13). *Fatty* imidazolinium ini dapat disintesis dari asam lemak. Sehingga, cairan ionik yang disintesis lebih ekonomis dan ramah lingkungan. Jenis asam lemak yang digunakan adalah asam palmitat, asam stearat, dan asam oleat (Hardian, *et al.*, 2010).

Di Indonesia, kaya akan hasil perkebunan (seperti perkebunan sawit). Sehingga, sumber-sumber asam lemak tumbuhan yang dibutuhkan untuk mensintesis cairan ionik *fatty* imidazolinium pun didapat dengan mudah dengan harga yang ekonomis.

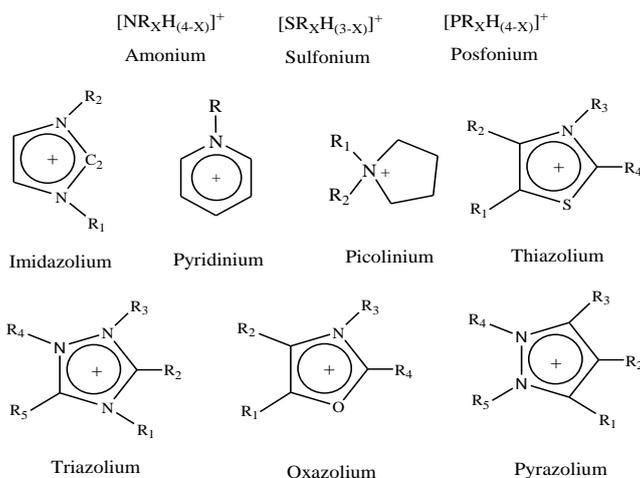
Fatty imidazolinium yang memiliki struktur sangat mirip dengan imidazolium digunakan sebagai agen pelarut dan penghidrolisis alternatif. Perbedaan *fatty* imidazolinium dengan imidazolium adalah tidak adanya ikatan rangkap dan gugus substituen pada N₃ (N no.3) merupakan gugus asam lemak. Keberadaan gugus asam lemak ini akan menyebabkan *fatty* imidazolinium menjadi lebih ruah dibandingkan dengan imidazolium dan tidak adanya ikatan rangkap diduga akan menyebabkan lebih terlokasinya muatan positif kation. Kedua faktor ini diduga akan menyebabkan kemampuan *fatty* imidazolinium

melarutkan selulosa akan sebanding dengan imidazolium. Walaupun jika kemampuannya memecah selulosa menjadi monomer glukosa diduga tidak sekuat imidazolium, masih cukup kuat untuk memecah ukuran partikel menjadi lebih kecil.

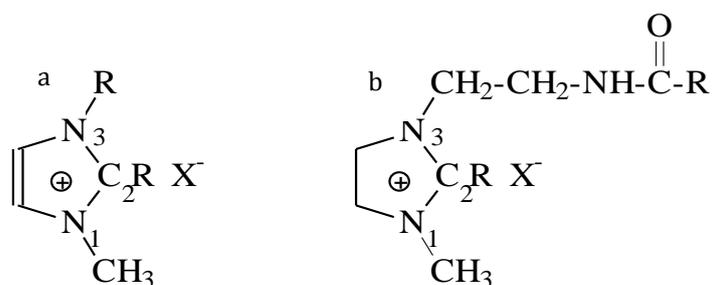
Fatty imidazolinium dapat disintesis dari asam lemak, dengan menggunakan asam lemak maka cairan ionik yang disintesis dapat didaur ulang oleh lingkungan. Sehingga, *fatty* imidazolinium termasuk pada pelarut hijau (*green solvent*) yang benar-benar memberikan dampak negatif seminimal mungkin terhadap makhluk hidup dan lingkungan. Tentu saja, pelarut yang paling memenuhi syarat tersebut adalah air sebagai pelarut universal. Sayangnya sifat kimia dari air membatasi penggunaannya sebagai pelarut dalam proses produksi. Sehingga, cairan ionik merupakan pilihan pengganti yang tepat.

3.2 Metode Sintesis Cairan Ionik

Tahapan sintesis dari cairan ionik dapat dibagi menjadi dua tahap, yaitu pembentukan kation yang diinginkan dan pergantian anion untuk membentuk produk yang diinginkan. Reaksi yang digunakan untuk mensintesis cairan ionik meliputi reaksi kuarterenisasi dan reaksi pergantian anion (Gordon, 2003).



Gambar 12. Beberapa Jenis Kation Cairan Ionik (Gordon, 2003)



Gambar 13. Kation (a) Imidazolium (b) *Fatty* Imidazolinium

3.2.1 Reaksi kuartenerisasi

Pembentukan kation dapat dihasilkan melalui protonasi dengan adanya asam bebas atau kuartenerisasi dari amina atau fosfin, biasanya dengan haloalkana. Reaksi protonasi, yang biasa digunakan pada pembentukan garam seperti etilammonium nitrat, melibatkan penambahan asam nitrat 3M yang kemudian didinginkan ke dalam larutan etilamin. Kelemahan proses ini, yaitu dihasilkannya residu amina yang tidak diharapkan (Gordon, 2003).

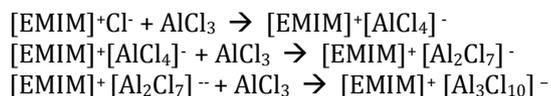
Pada prinsipnya, reaksi kuartenerisasi sangatlah sederhana, amina atau fosfin dicampurkan dengan haloalkana yang diinginkan kemudian diaduk dan dipanaskan. Garam halida yang dihasilkan pun dapat dengan mudah dirubah menjadi garam-garam lain dengan anion yang berbeda (Gordon, 2003).

3.2.2 Reaksi pergantian anion

Reaksi pergantian anion dapat dibagi dalam dua kategori, yaitu perlakuan langsung dari garam halida dengan asam lewis dan pembentukan cairan ionik melalui reaksi metatesis anion (Gordon, 2003).

3.2.3 Reaksi asam basa lewis

Pembentukan cairan ionik dengan proses ini dilakukan dengan perlakuan dari garam halida dengan asam Lewis (biasanya $AlCl_3$). Proses yang umum dilakukan, yaitu perlakuan dari kuartener garam halida Q^+X^- dengan asam Lewis MX_n menghasilkan pembentukan lebih dari satu spesi anion yang bergantung dari perbandingan relatif dari Q^+X^- dan MX_n . Pembentukan dari proses ini dapat dicontohkan dengan etilmetilimidazolium (EMIM) klorida dan $AlCl_3$ seperti reaksi berikut ini:



Metode yang sering digunakan untuk pembentukan cairan ionik dilakukan dengan pencampuran sederhana dari asam Lewis dengan garam halida. Reaksi umumnya eksoterm, ketika menambahkan satu zat ke dalam zat lain haruslah dengan sangat hati-hati. Walaupun garam relatif stabil akan suhu, panas yang terbentuk dari lingkungan reaksi dapat menyebabkan dekomposisi cairan ionik yang disintesis. Hal ini dapat dicegah dengan pendinginan selama proses pencampuran walaupun hal itu dirasakan sangat sulit, atau bisa juga dengan menambahkan suatu zat ke dalam zat lain dengan jumlah yang sedikit demi sedikit. Dekomposisi atau pengurangan jumlah terjadi akibat adanya hidrolisis yang terjadi dalam cairan. Tetapi, hal yang biasa jika produk yang dihasilkan tidak murni 100% atau terkontaminasi dengan pengotor. Hal itu pun pasti terjadi pada sintesis cairan ionik, dan pengotor yang biasa mengkontaminasi produk adalah pelarut organik (Gordon, 2003).

3.2.3 Reaksi metatesis anion

Reaksi metatesis anion (Gambar 14.) biasanya terjadi pada garam-garam yang ditambahkan dengan garam perak ($AgNO_3$, $AgNO_2$, $AgBF_4$, $Ag[CO_2CH_3]$ dan Ag_2SO_4) dalam metanol atau larutan metanol. Pada beberapa aplikasi, produk akan berupa cairan pada suhu ruangan. Kombinasi dari anion dapat menghasilkan perbedaan sifat termal yang berbeda-beda (Gordon, 2003).

4. APLIKASI NANOSELULOSA

Pada bagian sebelumnya telah dijelaskan berbagai metode sintesis nanoselulosa, untuk aplikasi dari nanoselulosa yang telah dihasilkan akan dijelaskan sebagai berikut:

Roohani dkk., (2008) membuat nanokomposit dari bahan gabungan antara nanoselulosa hasil sintesis dari serat katun menggunakan metode hidrolisis dengan asam kuat digabungkan dengan kopolimer jenis *polyvinyl alcohol* dan *polyvinyl acetate*. Ukuran nanoselulosa yang dihasilkan berkisar 172 x 15 nm (Gambar 15). Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa semakin banyaknya *filler* atau bahan pengisi (nanoselulosa) dalam lembaran polimer maka dapat meningkatkan sifat termal dan derajat kristalinitas dari polimer dalam keadaan kering (Gambar 16). (Tabel 2 No.1)

Feese dkk., (2011) membuat modifikasi pada permukaan nanoselulosa dengan menambahkan kation *porphyrin* melalui katalis-Cu(I) *Huisgen-Meldal-Sharpless* 1,3-dipolar sikloadisi. Komposit yang dihasilkan digunakan untuk *photobactericidal* atau senyawa yang dapat me-non-aktifkan aktifitas bakteri. Komposit nanokristalin selulosa-*porphyrin* yang dihasilkan menunjukkan efektifitas yang baik terhadap *photodynamic inactivation* (PDI) dari *Mycobacterium smegmatis*, *Staphylococcus aureus*, dan *Echerichia coli*. (Gambar 17) (Tabel 2 No.2)

Salajková dkk., (2012) melakukan modifikasi pada permukaan hidrofobik dari nanoselulosa. Metode yang digunakan untuk memodifikasi permukaan nanoselulosa ini adalah penggabungan adsorpsi dari garam ammonium dengan kation: rantai alkil panjang, *phenyl*, *glycidyl*, dan kelompok *diallyl* melalui proses pertukaran ion dalam larutan yang mengandung air. (Tabel 2 No.3)

Shopsowitz dkk., (2011) membuat karbon *mesoporous* kiral nematik yang diderivatisasi dari nanoselulosa yang dikompositkan dengan lembaran SiO_2 yang kemudian dipanaskan hingga suhu 900°C untuk membentuk karbon *mesoporous* kiral nematik. Karbon *mesoporous* ini dapat memiliki peran penting dalam perangkat elektronik misalnya saja perangkat sensor gas. (Tabel 2 No.4)

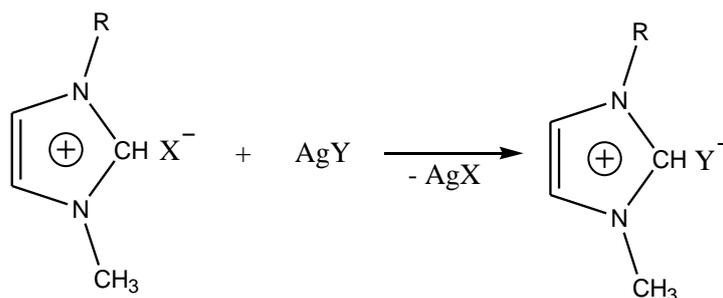
Menezes dkk., (2009) membuat nanokomposit dari gabungan antara nanoselulosa dengan polietilen. Adanya peningkatan kekuatan, pengurangan massa dan peningkatan biodegradabilitas pada komposit yang dihasilkan menjadikan jenis komposit ini menjanjikan sebagai bionanokomposit. (Tabel 2 No.5)

Khan dkk., (2012) membuat lembaran nanokomposit dari gabungan antara nanoselulosa dengan kitosan. Nanoselulosa berperan sangat baik dalam kitosan dan hanya dengan 3-5% dari nanoselulosa yang ditambahkan dapat memberikan nilai kekuatan tarik (*tensile strength*) yang lebih baik. Adanya peningkatan sifat mekanik pada komposit ini kedepannya sangat berguna dalam bidang pemaketan/pengepakan makanan yang menjanjikan untuk beberapa tahun kedepan. (Tabel 2 No.6)

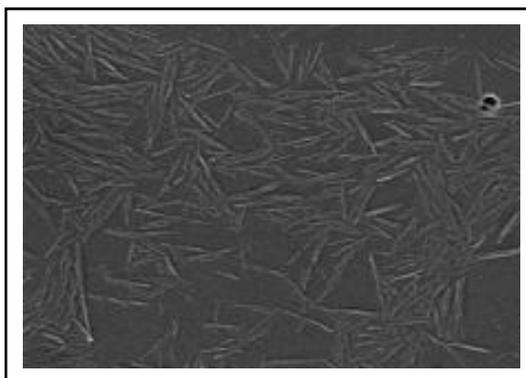
Oksman dkk., (2006) membuat nanokomposit dari gabungan antara nanoselulosa dengan asam polilaktik

(PLA). Namun, pada penelitian kali ini tidak adanya perbaikan sifat mekanik apabila dibandingkan dengan PLA murni dikarenakan penambahan aditif yang tidak cocok (DMAc/LiCl). (Tabel 2 No.7)

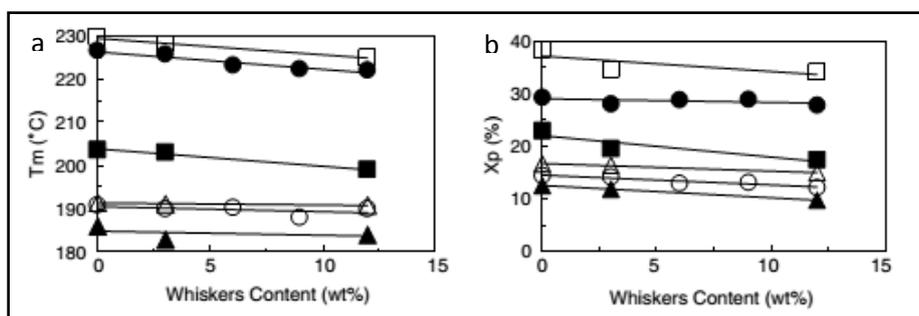
Fortunati dkk., (2012) membuat nanokomposit asam polilaktik (PLA) dengan adanya penambahan nanoselulosa. Adanya penambahan nanoselulosa dapat memperkuat sifat penghalang (*barrier*) pada hasil polimer komposit. Kedepannya komposit ini dapat menjadi bahan aktif anti racun. (Tabel 2 No.7)



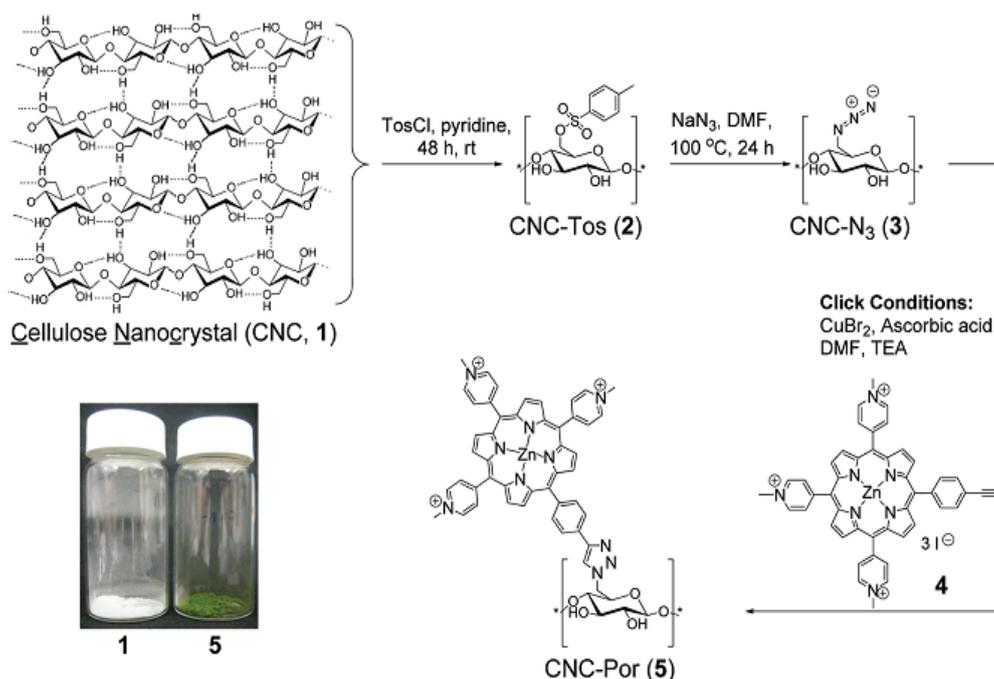
Gambar 14. Sistematika Reaksi Metatesis dari Cairan Ionik Berbasis Garam Imidazolium. X = Br⁻, I⁻, atau anion lainnya, R = Rantai alkil, Y = SCN⁻, CH₃COO⁻, atau anion lainnya (Gordon, 2003)



Gambar 15. Hasil analisis SEM setelah pelarutan dari nanoselulosa serat katun



Gambar 16. (a) suhu pelelehan (b) derajat kristalinitas dari nanokomposit PVA/serat katun (Roohani dkk., 2008)



Gambar 17, Sintesis dari nanokristalin selulosa-porphyrin konjugasi/CNC-por (5) (Feese dkk., 2011)

Tabel 2. Aplikasi Nanoselulosa

No.	Aplikasi	Referensi
1	Nanokomposit selulosa dengan <i>polyvinyl alcohol</i> dan <i>polyvinyl acetate</i>	Roohani dkk., 2008
2	Nanokomposit selulosa dengan <i>porphyrin</i>	Feese dkk., 2011
3	Modifikasi permukaan hidrofobik nanoselulosa dengan garam amonium	Salajková dkk., 2012
4	Nanokomposit selulosa dengan SiO ₂	Shopsowitz dkk., 2011
5	Nanokomposit selulosa dengan polietilen (PE)	Menezes dkk., 2009
6	Nanokomposit selulosa dengan kitosan	Khan dkk., 2012
7	Nanokomposit selulosa dengan asam polilaktik (PLA)	Oksman dkk., 2006; Fortunati dkk., 2012
8	Nanokomposit selulosa yang ramah lingkungan	Ma dkk., 2011
9	Nanokomposit selulosa dengan poliuretan	Cao dkk., 2007
10	Templat nanokomposit selulosa untuk poros titania	Shin dan Exarhos, 2007
11	Nanokomposit polioksietilen	Samir dkk., 2004
12	Nanokomposit polielektrolit (<i>spin coating</i>)	Cranston dan Gray, 2006
13	Nanokomposit polidialildimetilamonium klorida	Podsiadlo dkk., 2005

Ma dkk., (2011) membuat lembaran komposit ramah lingkungan dari nanoselulosa dengan matriks selulosa. Nanoselulosa ditambahkan kedalam larutan 1-(2-hidroksietil)-3-metilimidazolinium klorida ([HeMIM]Cl) yang mengandung matriks selulosa yang kemudian akan membentuk lembaran komposit. Lembaran komposit yang dihasilkan diketahui mengalami peningkatan sifat mekanik seperti kekuatan tarik (*tensile strength*) dan *modulus young*. Lembaran komposit ini juga diketahui mengalami peningkatan dalam stabilitas termalnya. Hal yang terpenting lainnya adalah lembaran komposit ini bersifat ramah lingkungan, sehingga dapat digunakan

sebagai biomaterial dalam bidang pangan. (Tabel 2 No.8)

Pei dkk., (2011) membuat nanokomposit dari poliuretan dengan fraksi volume rendah dari nanoselulosa. Pei dkk., menyatakan bahwa dengan penambahan *filler* nanoselulosa sebanyak 1% berat dapat meningkatkan *modulus young*, kekuatan tarik, dan keuletan dari polimer komposit yang dihasilkan. (Tabel 2 No.9)

Shin dan Exarhos (2007) membuat *template* komposit dari nanoselulosa untuk titania berpori. Material titania ini memiliki luas permukaan yang tinggi (170-200m²/g) yang dapat digunakan sebagai

katalis, pendukung katalis, dan *photovoltaics*. (Tabel 2 No.10)

Samir dkk., (2004) membuat nanokomposit dari polioksietilen (POE) dengan nanoselulosa. Samir dkk., menyatakan bahwa pembentukan jaringan selulosa antar ikatan hidrogennya berperan penting dalam peningkatan sifat mekanik dari komposit. (Tabel 2 No.11)

Cranston dan Gray (2006) membuat nanokomposit *polyelectrolyte multilayer* (PEM) dari *poly(allylamine hydrochloride)* dengan nanoselulosa. Cranston dan Gray melaporkan bahwa lembaran yang dibuat dengan cara *coatings* lebih tebal dibandingkan dengan cara merendam dalam larutan. Lembaran yang dihasilkan memiliki sifat mekanik dan optik yang baik. Kedepannya komposit ini dapat berguna sebagai material biokompatibel. (Tabel 2 No.12)

Podsiadlo dkk., (2005) membuat nanokomposit lapis demi lapis (*Layer-By-Layer*) dengan polidialildimetilamonium klorida (PDDA). Podsiadlo dkk., menyatakan bahwa komposit yang dihasilkan merupakan jenis baru dalam sintesis material komposit yang berlapis. Untuk selanjutnya, aplikasi nanoselulosa juga mampu berperan penting dalam *biomedical* dan sejenisnya. (Tabel 2 No.13)

5. KESIMPULAN

Sintesis nanoselulosa dapat dilakukan dengan berbagai metode, diantaranya: metode mekanik (ultrasonikasi dan tekanan tinggi), metode kimia (hidrolisis asam kuat, *organosolv*, pelarut alkali, oksidasi, dan cairan ionik), metode biologis (menggunakan enzim). Pada *paper* ini dibahas secara lebih menyeluruh tentang aplikasi nanoselulosa dalam bidang nanokomposit.

6. DAFTAR PUSTAKA

Menezes, A. J.; Siqueira, G.; Antonio, A. S. C.; Alain D., Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer*, 2009, 50, 4552-4563.

Bernardo, S. L. B.; Fabiano V. P.; Jean, L. P.; Bruno J., Preparation morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers. *Cellulose*, 2012, 19, 1527-1536.

Cao, X.; Chen, Y.; Chang, P. R.; Muir, A. D.; Falk, G., Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. *EXPRESS Poly mer Letters* 2008, 2(7), 502-510

Cintil, J. C.; Lovely, M.; Sabu, T., Review of Recent Research in Nano Cellulose Preparation from different Lignocellulosic Fibers. *Reviews on Advanced Material Science*, 2014, 37, 20-28.

Cranston, E. D.; Derek G., Morphological and Optical Characterization of Polyelectrolyte Multilayers Incorporating Nanocrystalline Cellulose. *Biomacromolecules*, 2006, 7, 2522-2530

Fadhulloh, M. A.; Rahman, T.; Nandiyanto, A. B. D.; Mudzakir, A., Review tentang sintesis SiO₂ Nanopartikel. *Jurnal Integrasi Proses*, 2014 , 5(1), 30-45

Feese, E.; Hasan, S.; Hanna, S. G.; Dimitris S. A.; Reza A. G., Photobactericidal Porphyrin-Cellulose Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Properties. *Biomacromolecules*, 2011, 12, 3528-3539.

Filson, P. B.; Benjamin, E.; Dawson A.; Diane S. B., Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. *Green Chemistry*, 2009, 11, 1808-1814

Fortunati, E.; Peltzer, M.; Armentano, I.; Torre, L.; Jiménez, A.; Kenny, J. M., Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90, 948-956

George, J.; Ramana, K. V.; Bawa, A.S.; Siddaramaiah., Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, 48, 50-57

Gordon, C. M., Synthesis and Purification of Ionic Liquid. at Ionik Liquid in Synthesis. P. Wasserscheid dan T. Welton (Eds.), Wiley Verlag, Frankfurt, 2003

Han, J.; Chengjun, Z.; Alfred, D. F.; Guangping, H.; Qinglin, W., Characterization of cellulose II nanoparticles regenerated from 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94, 773-781

Hardian, A.; Mudzakir, A.; Sumarna, O., Sintesis dan karakterisasi kristal cair ionik berbasis garam fatty imidazolinium sebagai elektrolit redoks pada sel surya tersensitisasi zat warna. *Jurnal Sains dan Teknologi Kimia*, 2010, 1, 7-16

Ioelovich, M., Optimal Conditions for Isolation of Nanocrystalline Cellulose Particles. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, 2(2), 9-13

Isdin O., Nanoscience in nature: cellulose nanocrystals. *Surg*, 2010, 3(2)

Khan, A.; Ruhul, A. K.; Stephane, S.; Canh, L. T.; Bernard, R.; Jean, B.; Gregory, C.; Victor, T.; Musa R. K.; Monique L., Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90, 1601-1608.

Li, J.; Wei, X.; Wang, Q., Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenization. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(4), 1609-1613

Li, W.; Yue, J.; Liu, S., Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly(vinyl alcohol) composites. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, 19, 479-485

Liu, D.; Xiaoyu, C.; Yiyang, Y.; Mindong, C.; Qinglin W., Structure and rheology of nanocrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 84, 2011, 316-322.

Ma, H.; Zhou, B.; Li, H. S.; Li, Y. Q.; Ou, S. Y., Green composite films composed of nanocrystalline cellulose and a cellulose matrix regenerated from functionalized ionic liquid solution. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84, 383-389

Man, Z.; Nawshad, M.; Ariyanti, S.; Mohamad, A. B.; Vignesh, K. M.; Sikander, R., Preparation of

- Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. *Journal of Polymer and the Environment*, 2011, 19, 726-731
- Montanari, S.; Mohamad, R.; Laurent, H.; Michel, R. V., Topochemistry of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Resulting from TEMPO-Mediated Oxidation. *Macromolecules*, 2005, 38, 1665-1671
- Moon, R.J., Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites. *Chemical Society*, 2011, 40, 3941-3994
- Nadanathangam, V.; Satyamurthy, P., Preparation of Spherical Nanocellulose by Anaerobic Microbial Consortium. *Biotechnology and Food Science IPCBEE*, 2011, 7, 181-183
- Oksman, K.; Mathew, A. P.; Bondeson, D.; Kvien, I., Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2006, 66, 2776-2784
- Podsiadlo, P.; Seok, Y. C.; Bongsup, S.; Jungwoo, L.; Meghan, C.; Nicholas, A. K., Molecularly Engineered Nanocomposites: Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules*, 2005, 6, 2914-2918
- Quiévy, N.; Jacquet, N.; Sclavons, M.; Deroanne, C.; Paquot, M.; Devaux, J., Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(3), 306-314
- Rahman, T.; Fadhlulloh, M. A.; Nandiyanto, A. B. D.; Mudzakir, A., Review: Sintesis Titanium Dioksida Nanopartikel. *Jurnal Integrasi Proses*, 2014, 5(1), 15-29
- Roohani, M.; Youssef, H.; Naceur, M. B.; Ghanbar E.; Ali, N. K.; Alain D., Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers Nanocomposites. *European Polymer Journal*, 2008, 44, 2489-2498
- Rosa, M. F.; Medeiros, E. S.; Malmonge, J. A.; Gregorski K. S.; Wood, D. F.; Mattoso, L. H. C.; Glenn, G.; Orts, W. J.; Imam, S. H., Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81, 83-92
- Sadeghifar, H.; Ilari, F.; Sarah, P. C.; Dermot F. B.; Dimitris S. A., Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface. *Springer. Journal Material Science*, 2011
- Salajková, M.; Lars, A. B.; Qi Z., Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22, 19798
- Samira, M. A. S. A.; Fannie A.; Jean, Y. S.; Alain, D., Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). *ELSEVIER Polymer*, 2004, 45, 4149-4157
- Sanchez, O.; Sierra, R.; Almeciga-Díaz, C. J., Delignification Process of Agro-Industrial Wastes an Alternative to Obtain Fermentable Carbohydrates for Producing Fuel, 2011
- Shin, Y.; Exarhos, G. J., Template synthesis of porous titania using cellulose nanocrystals. *Materials Letters*, 2007, 61, 2594-2597
- Shopsowitz, K. E.; Wadood, Y. H.; Mark J. M., Chiral Nematic Mesoporous Carbon Derived From Nanocrystalline Cellulose. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50, 10991-10995
- Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. Dissolution of cellulose with ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(18), 4974-4975
- Taokaew, S.; Sutasinee, S.; Pongpun Si.; Muenduen Phisalaphong., Biosynthesis and Characterization of Nanocellulose-Gelatin Films. *Materials*, 2013, 6, 782-794
- Wang, H.; Changbin, Z.; Hong, H.; Lian W., Glucose production from hydrolysis of cellulose over a novel silica catalyst under hydrothermal conditions. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(3), 473-478
- Wang, N.; Enyong, D.; Rongshi, C., Preparation and Liquid Crystalline Properties of Spherical Cellulose Nanocrystals. *Langmuir*, 2008, 24, 5-8
- Wawro, D.; Włodzimierz, S.; Andrzej, B., Manufacture of Cellulose Fibres from Alkaline Solutions of Hydrothermally Treated Cellulose Pulp. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 2009, 17(74), 18-22.
- Xiong, R.; Xinxing, Z.; Dong, T.; Zehang, Z.; Canhui, L., Comparing microcrystalline with spherical nanocrystalline cellulose from waste cotton fabrics. *Cellulose*, 2012, 19, 1189-1198.
- Yue, Y., A Comparative Study of Cellulose I and II Fibers and Nanocrystals. Louisiana: Heilongjiang Institute of Science and Technology, 2007
- Zhang, J.; Thomas, J. E.; Yunqiao, P.; Arthur J. R., Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 69, 607-611
- Zhao, X.; Cheng, K.; Liu, D., Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2009, 82(5), 815-827
- Zheng, Y.; Pan, Z.; Zhang, R., Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2009, 2(3), 51-68