

**SELULOSA TERLARUT DARIPADA KAYU KERAS DI
SABAH, MALAYSIA SEBAGAI ELEKTROLIT
POLIMER PEPEJAL**

JAHIMIN BIN ASIK @ ABD. RASHID



PERPUSTAKAAN
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH
UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

**THESIS INI DISERAHKAN UNTUK MEMENUHI
KEPERLUAN IJAZAH DOKTOR FALSAFAH**

**SEKOLAH SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH
2011**

UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

BORANG PENGESAHAN STATUS TESIS

JUDUL: SELULOSA TERLARUT DARIPADA KAYU KERAS
DLSABAH, MALAYSIA SEBAGAI ELEKTROLIT
POLIMER PEPEJAL

IJAZAH: Ph.D

SAYA: JAHIMIN BIN ASIK @ ABD RASHID SESI PENGAJIAN: 2008
 (HURUF BESAR)

Mengaku membenarkan tesis *~~(LPSM)~~ / Doktor Falsafah ini disimpan di Perpustakaan Universiti Malaysia Sabah dengan syarat-syarat kegunaan seperti berikut:-

1. Tesis adalah hakmilik Universiti Malaysia Sabah.
2. Perpustakaan Universiti Malaysia Sabah dibenarkan membuat salinan untuk tujuan pengajian sahaja.
3. Perpustakaan dibenarkan membuat salinan tesis ini sebagai bahan pertukaran antara institusi pengajian tinggi.
4. Sila tandakan (/)

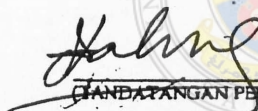
SULIT


(Mengandungi maklumat yang berdarjah keselamatan atau kepentingan Malaysia seperti yang termaktub di AKTA RAHSIA RASMI 1972)

TERHAD

(Mengandungi maklumat TERHAD yang telah ditentukan oleh organisasi/badan di mana Penyelidikan dijalankan)

TIDAK TERHAD


 (TANDATANGAN PENULIS)

Disahkan oleh:

 (TANDATANGAN PUSTAKAWAN)

 NAMA PENYELIA

Tarikh: 25/08/2011

Tarikh: 14/12/2012

Catatan :-
 * Potong yang tidak berkenaan.
 * Jika tesis ini SULIT atau TERHAD, sila lampirkan surat daripada pihak berkuasa/organisasi berkenaan dengan menyatakan sekali sebab dan tempoh tesis ini perlu dikelaskan sebagai SULIT dan TERHAD.
 * Tesis dimaklumkan sebagai tesis bagi Ijazah Doktor Falsafah dan Sarjana Secara penyelidikan atau disertai bagi pengajian secara kerja kursus dan Laporan Projek Sarjana Muda (LPSM)

PENGAKUAN

"Saya akui karya ini adalah hasil kerja saya sendiri kecuali nukilan dan ringkasan yang tiap-tiap satunya saya telah jelaskan sumbernya".

1 Ogos 2011



Jahimin Bin Asik @ Abd. Rashid

PS2008-8062



UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

PENGESAHAN

NAMA : JAHIMIN BIN ASIK @ ABD. RASHID

NO. MATRIK : PS2008-8062

TAJUK : SELULOSA TERLARUT DARIPADA KAYU KERAS DI
SABAH, MALAYSIA SEBAGAI ELEKTROLIT POLIMER
PEPEJAL.

IJAZAH : DOKTOR FALSAFAH (KIMIA INDUSTRI)

TARIKH VIVA : 1 OGOS 2011

DISAHKAN OLEH

1. PENYELIA UTAMA

Prof. Dr. Fauziah Hj. Abdul Aziz



Tandatangan

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Fauziah'.

PROF. DR. FAUZIAH HJ. ABDUL AZIZ
Jabatan Fizik
Pusat Asasi Pertahanan
Universiti Pertahanan Nasional Malaysia

2. PENYELIA KEDUA

Dr. Razali Idris

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Razali'.

DR. RAZALI IDRIS
Penyidik Kanan
Electrochemical Materials Programme
AMREC, SIRIM Berhad

PENGHARGAAN

Penghargaan dan setinggi-tinggi jutaan terima kasih diucapkan kepada Prof. Dr. Fauziah Hj. Abdul Aziz dan Dr. Razali Idris selaku penyelia dan penyelia bersama kerana banyak menyumbang idea, tunjuk ajar dan pandangan sepanjang tempoh penyelidikan ini dijalankan.

Tidak lupa juga ucapan terima kasih ditujukan kepada semua pembantu makmal yang terlibat terutamanya En. Rahim Ahmad di atas segala bantuan dan kerjasama yang diberikan kepada saya ketika melakukan kerja-kerja makmal.

Penghargaan juga ditujukan kepada rakan-rakan seperjuangan dan semua yang terlibat secara langsung atau tidak langsung ketika menyiapkan projek penyelidikan ini.

Akhir sekali ucapan terima kasih tak terhingga kepada isteri tersayang Puan Nor Azahyati Drus dan anak-anak, Mohd. Hanif, Farahain Amira, Qistina Maisarah dan Eryna Battrysa di atas segala pengorbanan dan sokongan yang telah diberikan.

Jahimin Asik @ Abd. Rashid

1 Ogos 2011



UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

ABSTRAK

SELULOSA TERLURUT DARIPADA KAYU KERAS DI SABAH, MALAYSIA SEBAGAI ELEKTROLIT POLIMER PEPEJAL

Pengekstrakan selulosa dari tiga sampel kayu berbeza (habuk kayu kilang papan, *Acacia mangium* dan belian (*Euxideroxilon zwagery*) telah dilakukan pada tekanan atmosfera menggunakan penyahligninan asid peroksiasetik satu-peringkat dan kaedah pelunturan bebas-klorin. Sampel kayu kering telah dinyahlignin dalam media asid asetik glasial/hidrogen peroksida dengan kehadiran asid sulfurik (H_2SO_4). Selulosa ternyahlignin seterusnya dibahagikan kepada dua bahagian lalu dilunturkan masing-masing dalam media asid dan alkali. Seterusnya selulosa terluntur dirawat dengan 17.5% natrium hidroksida (NaOH). Polimer elektrolit pepejal (SPE), adalah terdiri daripada 10 % selulosa dan 5% litium perklorat ($LiClO_4$) dalam 1-butyl-3-metilimidazolium. Hasil pencirian spektroskopik menunjukkan bahawa struktur selulosa terluntur dari semua sampel kayu, adalah selulosa natif atau selulosa struktur I yang didominasi oleh fasa monoklinik ($I\beta$) dengan nilai $z < 1$. Rawatan selulosa dengan larutan 17.5% NaOH pula telah menukarkan selulosa struktur I kepada selulosa struktur II. Saiz fiber yang dianggarkan untuk selulosa daripada *Acacia mangium* dan belian ialah $5.64 \mu m$ dan $13.61 \mu m$ masing-masing, tetapi tidak seragam dalam habuk kayu kilang papan. Indeks kehabluran pula adalah tinggi dalam selulosa terluntur asid (AM1=77.2 %, BL1=74.4 % dan SD1=71.1 %) diikuti selulosa terluntur alkali (AM2=68.3 %, BL2=71.4 % dan SD2=66.4 %) dan terawat alkali kuat (AM3=66.5 %, BL3=67.3 % dan SD3=65.7 %) sedangkan saiz hablur selulosa terluntur alkali pula adalah tertinggi (AM2=5.32 nm, BL2=4.58 nm dan SD2=5.18 nm) diikuti terawat alkali kuat (AM3=4.22 nm, BL3=4.13 nm dan SD3=4.41 nm) dan terluntur asid (AM1=3.98 nm, BL1=3.90 nm dan SD1=3.94 nm). Kepekatan logam natrium sampel selulosa terawat alkali kuat (AM3=922.1 $\mu g/g$, BL3=915.3 $\mu g/g$ dan SD3=982.4 $\mu g/g$) dan terluntur alkali (AM2=899.0 $\mu g/g$, BL2=871.7 $\mu g/g$ dan SD2=931.6 $\mu g/g$) adalah sangat tinggi berbanding selulosa terluntur asid (AM1=59.6 $\mu g/g$, BL1=58.3 $\mu g/g$ dan SD1=63.0 $\mu g/g$). Kepekatan logam-logam lain iaitu Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Ag dan Zn adalah di bawah 130.7 $\mu g/g$ dalam semua sampel. Sementara itu analisis XRD ke atas SPE menunjukkan bahawa keseluruhan struktur selulosa musnah sepenuhnya. Data FTIR pula menunjukkan bahawa [bmim]Cl dan $LiClO_4$ telah berinteraksi dengan selulosa kerana ada peningkatan puncak pada jalur $1465 cm^{-1}$ (deformasi simetri $C-H_2$ dalam C-6), $1429 cm^{-1}$ (pembengkokkan simetri $-CH_2$ dalam C-6), $1574 cm^{-1}$ (getaran pembengkokkan C-C dan C-N) dan $1648 cm^{-1}$ (getaran regangan C=N dan regangan C=C). Analisis impedans elektrokimia terhadap semua SPE, mengandungi 10% selulosa dan 4% $LiClO_4$ pula menunjukkan SPE tersebut bersifat elemen fasa malar (CPE) dengan kapasitan anggaran $\times 10^{-9}$ F. Ia juga menunjukkan kekonduksian yang baik iaitu di antara 3.7×10^{-6} hingga $5.7 \times 10^{-5} Scm^{-1}$, pada suhu bilik berbanding SPE standard. Hasil kajian juga mendapati bahawa kekonduksian selulosa terluntur asid adalah lebih tinggi berbanding selulosa terluntur alkali dan terawat asid kuat, bagi semua sampel kayu. Amnya, purata kekonduksian SPE dari selulosa belian adalah lebih rendah berbanding habuk kayu kilang papan dan *Acacia mangium*.

ABSTRACT

Extractions of cellulosic materials from three different local wood samples (sawmill woods sawdust (SD), *Acacia mangium*(AM) and belian (*Euxideroxylon zwageri*)(BL) were done at atmospheric pressure using single-stage peroxyacetic acid delignification and Totally Chlorine-Free (TCF) bleaching methods. Dried wood samples were delignified in glacial acetic acid/hydrogen peroxide media with addition of 5% sulfuric acid (H_2SO_4). The delignified cellulose was divided into two parts. It was then bleached separately in alkali and acid media. Finally, bleached cellulose was treated with 17.5% of sodium hydroxide (NaOH). For solid polymer electrolyte (SPE) casting, about 10% of cellulose and 5% of lithium perchlorate ($LiClO_4$) were dissolved in 1-butyl-3-methylimidazolium. The spectroscopic characterizations of cellulose shows that bleached cellulose from all wood samples have native cellulose or cellulose structure I dominated by monoclinic ($I\beta$) phase with $z < 1$. However treatment with 17.5% of NaOH has totally changed the cellulose structure I to cellulose structure II. The respective cellulose fiber size of *Acacia mangium* and belian were 5.64 μm and 13.61 μm while inconsistent in sawmill sawdust. In XRD studies, it was found that crystallinity index was higher in acid bleached cellulose (AM1=77.2 %, BL1=74.4 % and SD1=71.1 %) followed by alkali bleached (AM2=68.3 %, BL2=71.4 % and SD2=66.4 %) and then treated with 17.5 % NaOH (AM3=66.5 %, BL3=67.3 % and SD3=65.7 %).The crystal size however was higher in alkali bleached (AM2=5.32 nm, BL2=4.58 nm and SD2=5.18 nm) than in strong alkali treated (AM3=4.22 nm, BL3=4.13 nm and SD3=4.41 nm) and acid bleached (AM1=3.98 nm, BL1=3.90 nm and SD1=3.94 nm). In ICP-AES analysis, sodium concentrations were higher in both alkali bleached (AM2=899.0 $\mu g/g$, BL2=871.7 $\mu g/g$ and SD2=931.6 $\mu g/g$) and strong alkali treated cellulose (AM3=922.1 $\mu g/g$, BL3=915.3 $\mu g/g$ and SD3=982.4 $\mu g/g$) than in acid bleached cellulose (AM1=59.6 $\mu g/g$, BL1=58.3 $\mu g/g$ and SD1=63.0 $\mu g/g$). The concentrations of other metals such as Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Ag and Zn were less than 130.7 $\mu g/g$ in all samples. XRD study on SPE indicates that the structure of cellulose in $[bmim]Cl$, has been completely destroyed. The interaction between $[bmim]Cl$, $LiClO_4$ and cellulose was confirmed by the existence of FTIR spectrum peaks at 1429 cm^{-1} ($-CH_2$ symmetrical bending in C-6), 1574 cm^{-1} (bending vibration of C-C and C-N) and 1648 cm^{-1} (stretching vibration of C=N and C=C). Electrochemical impedance analysis of all SPE contain 5% (w/w) of $LiClO_4$ shows that they exhibited constant phase element (CPE) behavior with estimated capacitance of $\times 10^9$ F and an acceptable conductivity between 3.6×10^6 to 5.7×10^5 Scm^{-1} at room temperature, in comparison to standard SPE. It was observed that acid bleached cellulose has shown the highest conductivity followed by alkali bleached and strong alkali treated cellulose, for all wood samples. Generally the average conductivity of SPE having a belian's cellulose was lower than sawmill sawdust and *Acacia mangium*.

ISI KANDUNGAN

	Halaman
PENGAKUAN	ii
PENGESAHAN	iii
PENGHARGAAN	iv
ABSTRAK	v
<i>ABSTRACT</i>	vi
ISI KANDUNGAN	vii
SENARAI JADUAL	xi
SENARAI RAJAH	xii
SENARAI FOTO	xvi
SENARAI SINGKATAN DAN SIMBOL	xvii
BAB 1: PENDAHULUAN	1
1.1 Pengenalan	1
1.2 Selulosa dan Elektrolit Polimer	2
1.3 <i>Acacia mangium</i> dan Habuk Kayu Kilang Papan Sebagai Sumber Selulosa	4
1.4 Objektif Kajian	5
1.5 Hipotesis	5
1.6 Kerelevanan Kajian	5
1.7 Rangka Thesis.	7
BAB 2: KAJIAN PERPUSTAKAAN	8
2.1 Pengenalan	8
2.2 Selulosa	8
2.2.1 Biosintesis Selulosa	10
a. Pembentukan Rantai Glukosa.	10
b. Mikro fibril, Makro fibril dan Dinding Sel Tumbuhan	13

2.2.2 Pencirian Selulosa	15
a. Profil Pembelauan Sinar-X	15
b. Spektroskopi	16
2.2.3 Struktur Hablur Selulosa.	19
a. Selulosa I	21
b. Sellulosa II	23
c. Selulosa III dan IV	25
d. Na-Selulosa I	25
2.2.4 Pengekstrakan Selulosa	27
a. Kaedah Tradisional , Mekanikal dan Enzim	27
b. Kaedah Kimia	28
c. Pendeligninan Asid Asetik dan Peroksiasetik	30
2.2.5 Pelarut Selulosa	30
a. Cecair Ionik Sebagai Pelarut Selulosa.	32
2.2.6 Sifat Keelektrikan Selulosa.	34
2.3 Pengenalan Kepada Elektrolit Polimer	35
2.3.1 Elektrolit	37
2.3.2 Elektrolit Polimer Pepejal	37
2.3.3 Kebaikan Elektrolit Polimer Pepejal.	38
2.3.4 Dopant Elektrolit Polimer Pepejal	38
a. Litium Perklorat (LiClO ₄)	39
b. Lithium Tetrafluoroborat (LiBF ₄)	39
c. Litium Heksafluoroasenat (LiAsF ₆)	40
2.2.4 Selulosa Sebagai Polimer Elektrolit	40
2.4 Instrumentasi	41
2.4.1 Pembelauan Sinar-X Kaedah Serbuk	41
a. Peralatan	41
b. Indeks Kehabluran	42
c. Saiz Hablur	42
d. Alomorf Selulosa Natif	43
2.4.2 Spektroskopi Impedans	43
a. Rintangan, Kerintangan dan Kekonduksian	43
b. Impedans	44
c. Impedans Elektrolit Polimer Pepejal	49
BAB 3: PENGEKSTRAKAN DAN PENCIRIAN SELULOSA	53
3.1 Pengenalan	53
3.2 Objektif Kajian	54
3.3 Kaedah Kajian	54
3.3.1 Penyediaan Sampel Kayu	54
3.3.2 Pengekstrakan Selulosa	56
a. Pendeligninan	56
b. Pelunturan Selulosa	58
i. Pelunturan Media Berasid	58

ii. Pelunturan Media Beralkali	59
c. Rawatan Alkali Kuat.	59
3.3.3 Pencirian Selulosa	61
a. SEM	61
b. XRD	61
c. FTIR	62
d. ICP-AES	63
3.4 Hasil Dan Perbincangan	64
3.4.1 Morfologi Selulosa	64
3.4.2 Ciri dan Struktur Hablur Selulosa	68
a. Profil Difraktogram Sampel Selulosa	68
i. Selulosa Terawat Asid	68
ii. Selulosa Terluntur Alkali	69
iii. Selulosa Terawat Alkali Kuat.	70
b. Indeks Kehabluran	71
c. Saiz Hablur	74
d. Alomorf Selulosa Struktur I	74
3.4.3 Analisis Kumpulan Berfungsi	75
a. Selulosa Terluntur Asid.	75
b. Selulosa Terluntur Alkali	77
c. Selulosa Terawat Alkali Kuat	80
d. Perbandingan Spektra FTIR Untuk Semua Sampel Selulosa	82
3.4.4 Analisis Kandungan Logam	86
3.5 Kesimpulan	88
BAB 4: ELEKTROLIT POLIMER PEPEJAL DARIPADA SELULOSA ASLI	90
4.1 Pengenalan	90
4.2 Kaedah Kajian	90
4.2.1 Pengadunan Elektrolit Polimer Pepejal	90
4.2.2 Pencirian Membran	92
a. Morfologi Menggunakan Teknik SEM	92
b. Kehabluran Menggunakan Teknik XRD	92
c. Penentuan Kumpulan Berfungsi Menggunakan FTIR	92
d. Sifat Impedans Menggunakan Teknik EIS	93
e. Sifat Terma Menggunakan Teknik TGA	93
4.3 Hasil Dan Perbincangan	94
4.3.1 Pemerhatian Kasar Membran SPE	94
4.3.2 Morfologi Menggunakan Teknik SEM	96
4.3.3 Analisis Kehabluran Menggunakan XRD	97
4.3.4 Analisis Kumpulan Berfungsi Menggunakan FTIR	98
4.3.5 Analisis EIS	103
a. Plot Nyquist Membran SPE	103
b. Pembinaan Litar Sepadan	106

c. Kapasitan SPE	110
d. Resolusi Separuh Bulatan	113
e. Kekonduksian SPE	114
4.3.6 TGA	116
4.4 Cadangan Interaksi Selulosa, [bmim]Cl dan LiClO ₄	117
4.5 Kesimpulan	120
BAB 5: KESIMPULAN DAN CADANGAN	121
5.1 Kesimpulan	121
5.2 Cadangan	123
RUJUKAN	126
LAMPIRAN	141



UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

SENARAI JADUAL

Halaman

Jadual 2.1	Parameter kekisi bagi alomorf-alomorf selulosa	20
Jadual 2.2	Kandungan selulosa dari beberapa sumber selulosa	27
Jadual 2.3	Kelarutan selulosa dalam beberapa jenis cecair ionik melalui pemanasan dan penyinaran gelombang mikro	33
Jadual 2.4	Sifat keelektrikan selulosa	35
Jadual 3.1	Singkatan label sampel dalam kajian ini	53
Jadual 3.2	Nilai 2θ ($^{\circ}$) untuk satah $(h,k,l) = 101, \bar{1}10$ dan 002 selulosa terluntur asid	69
Jadual 3.3	Nilai 2θ untuk satah $(h,k,l) = 101, \bar{1}10$ dan 002 selulosa terluntur alkali	69
Jadual 3.4	Nilai 2θ untuk satah $(h,k,l) = 101, \bar{1}10$ dan 002 selulosa terawat alkali kuat	71
Jadual 3.5	Bandingan ciri pembelauan sinar-X bagi selulosa <i>Acacia mangium</i> , belian dan habuk kayu kilang papan dikira pada satah $(h,k,l) = 002$	73
Jadual 3.6	Struktur monoklinik (I_{β}) sampel selulosa terluntur asid dan alkali seperti disahkan oleh nilai z	75
Jadual 3.7	Perbandingan puncak spektrum FTIR bagi selulosa terluntur asid, terluntur alkali dan terawat 17.5 % NaOH	83
Jadual 3.8	Kepekatan logam natrium dalam selulosa mengikut rawatan	87
Jadual 4.1	Ringkasan senarai sampel dalam kajian ini	91
Jadual 4.2	Perbandingan puncak spektrum FTIR selulosa terluntur asid, terluntur alkali, terawat 17.5 % NaOH.	102
Jadual 4.3	Analisis data impedans menggunakan perisian ZView [®] menunjukkan sisihan dari keadaan ideal	105
Jadual 4.4	Data SPE kajian hasil muatsuai persamaan 4.2	112
Jadual 4.5	Nilai pseudokapasitan SPE kajian	112
Jadual 4.6	Nilai hasil darab frekuensi maksimum, ω_{MAX} dan pemalar masa, τ .	113
Jadual 4.7	Kekonduksian ionik SPE mengandungi 5% LiClO ₄ diukur pada suhu 30 °C	114

SENARAI RAJAH

	Halaman	
Rajah 2.1	Komponen asas selulosa. β -D-glukosa konformasi stereo (A) dan konformasi kerusi (B). Unit selobiosa terdiri dari dua unit glukosa dihubungkan dengan ikatan $\beta(1\rightarrow4)$.	10
Rajah 2.2	Struktur rantai selulosa menunjukkan kedudukan pemanjangan rantai (atas) dan ikatan hidrogen dalam rantai dan antara rantai selulosa (bawah).	12
Rajah 2.3	Skema model struktur kompleks selulosa sintase (Cels) berbentuk rosetts dalam tumbuhan peringkat tinggi	12
Rajah 2.4	Gambaran dinding sel tumbuhan.	14
Rajah 2.5	Kawasan hablur selulosa dianggap sebagai fibril berumbai.	15
Rajah 2.6	Pembelauan sinar-X berbagai polimorf selulosa: selulosa natif I, selulosa dijana atau mercerized II, selulosa terawat amonia III _I dari selulosa I, selulosa terawat amonia III _{II} dari selulosa II, dan selulosa terawat haba IV _I dari selulosa III _I dan selulosa terawat haba IV _{II} dari selulosa III _{II}	16
Rajah 2.7	Spektra NMR berbagai struktur selulosa: selulosa I, II, III _I , III _{II} , IV _I dan IV _{II} , selulosa hablur nano dan selulosa rantai pendek dalam dimetil sulfooksida (DMSO).	17
Rajah 2.8	Spektra FTIR selulosa <i>Cladophora</i> menunjukkan nisbah selulosa Ia dan Ib: sebelum (a) dan selepas (b) rawatan haba pada 300°C.	18
Rajah 2.9	Spektra FTIR berbagai spesies untuk penentuan selulosa Ia dan selulosa Ib.	18
Rajah 2.10	Jalur IR selulosa Ib dari <i>Valonia</i> selepas rawatan haba. Jalur regangan ditunjukkan sebagai anak panah berkepala dua dan jalur pembengkokan sebagai anak panah berkepala satu. Kesemua tiga kedudukan putaran yang mungkin bagi O6(I, II, III) juga ada ditunjukkan.	19
Rajah 2.11	Perkaitan di antara semua alomorf selulosa.	20
Rajah 2.12	Konformasi hidroksimetil menunjukkan orientasi ikatan C6-O6 sebagai gauche-trans (gt), gauche-gauche (gg) dan trans-gauche (tg).	21

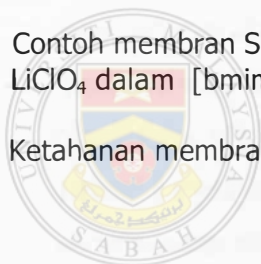
Rajah 2.13	Struktur selulosa Ia pandangan pada muka 110 (A) dan selulosa Ib pandangan pada muka 100 (B)	22
Rajah 2.14	Struktur selulosa II	24
Rajah 2.15	Model penukaran rantai selari bagi selulosa I kepada rantai antiselari selulosa II semasa rawatan alkali kuat (<i>mercerization</i>).	24
Rajah 2.16	Struktur Na-Selulosa I dilihat melalui satah b-c.	26
Rajah 2.17	Skema ringkas pendeligninan kayu dengan proses sulfat dan sulfat.	29
Rajah 2.18	Struktur umum cecair ionik berasaskan 1-akil-3-metil-imidazolium (a) dan 1-butil-3-metil-imidazolium klorida (b).	32
Rajah 2.19	Skema model pengangkutan (a) kation dan (b) kelompok ionik dalam PEO melalui pergerakan bersegmen.	36
Rajah 2.20	Skema pembelau sinar-X	41
Rajah 2.21	Vektor berputar voltan ulang-alik	45
Rajah 2.22	Perkaitan arus ulang-alik dengan signal voltan pada frekuensi tetap, ω .	45
Rajah 2.23	Perkaitan arus-voltan apabila rintangan dikenakan	46
Rajah 2.24	Perkaitan di antara voltan dan arus sinusod merentasi kapasitor	47
Rajah 2.25	Vektor impedans	48
Rajah 2.26	Contoh plot Nyquist bagi litar RC ringkas	48
Rajah 2.27	Contoh lakaran SPE dikepit di antara dua elektrod penghalang semasa pengukuran impedans	49
Rajah 2.28	Litar sepadan dan plot Nyquist impedans SPE jika sel elektrokimia menggunakan elektrod penghalang	50
Rajah 2.29	Plot Nyquist menunjukkan penyimpangan daripada keadaan ideal apabila dilakukan pengukuran sebenar impedans	51
Rajah 2.30	Impedans dari kombinasi selari perintang dan unsur fasa malar	52

Rajah 3.1	Mikrograf SEM bagi selulosa yang dilunturkan dalam media berasid.	65
Rajah 3.2	Mikrograf SEM bagi selulosa yang dilunturkan dalam media berkalkali.	66
Rajah 3.3	Mikrograf SEM selulosa setelah dirawat dengan 17.5% NaOH.	67
Rajah 3.4	Diffraktogram selulosa selepas pelunturan media berasid. Belian (BL1), <i>Acacia mangium</i> (AM1) dan habuk kayu kilang papan (SD1)	68
Rajah 3.5	Diffraktogram selulosa terluntur alkali. Belian (BL2), <i>Acacia mangium</i> (AM2) and Habuk kayu kilang papan (SD2)	70
Rajah 3.6	Diffraktogram selulosa terawat alkali kuat. Belian (BL3), <i>Acacia mangium</i> (AM3) dan Habuk kayu kilang papan (SD3).	71
Rajah 3.7	Spektrum FTIR bagi selulosa terluntur asid. Habuk kayu kilang papan (SD1), Belian (BL1) dan <i>Acacia mangium</i> (AM1).	76
Rajah 3.8	Spektrum FTIR selulosa terluntur alkali. Habuk kayu kilang papan (SD2), Belian (BL2) dan <i>Acacia mangium</i> (AM2).	79
Rajah 3.9	Selulosa terawat alkali (17.5% NaOH). Habuk kayu kilang papan (SD3), Belian (BL3) dan <i>Acacia mangium</i> (AM3)	80
Rajah 3.10	Tindak balas pengasetilan selulosa oleh asid asetik	82
Rajah 3.11	Perbandingan spektra belian, <i>Acacia mangium</i> dan habuk kayu kilang papan bagi terluntur asid (BL1, AM1,SD1), terluntur alkali (BL2, AM2, SD2) dan terawat 17.5% NaOH (BL3, AM3, SD3).	84
Rajah 3.12	Gambaran ikatan dalam selulosa I β mengikut arah [100] melalui pusat sel unit	84
Rajah 3.13	Model struktur selulosa II menurut Langan <i>et al.</i> , (2001).	85
Rajah 3.14	Carta bar kepekatan natrium dalam <i>Acacia mangium</i> , habuk kayu kilang papan dan belian.	87
Rajah 4.1	Lakaran susunan elektrod dan membran SPE semasa pengukuran impedans dalam kajian ini.	93
Rajah 4.2	Mikrograf SEM SPE mengandungi 10% selulosa dan 5% LiClO ₄ dalam [bmim]Cl pada 500x pembesaran.	96

Rajah 4.3	Pola difraktogram XRD bagi selulosa yang dirawat dengan 17.5% NaOH.	98
Rajah 4.4	Spektra FT-IR SPE dari adunan sellulosa terluntur asid (SBL1, SAM1, SSD1) dan alkali (SBL2, SAM2, SSD2) dan yang dirawat dengan 17.5% of NaOH (SBL3, SAM3, SSD3).	101
Rajah 4.5	Plot Nyquist SPE kajian diukur pada julat frekuensi 0.1 Hz hingga 10^5 Hz. pada 30°C dengan penambahan 5% LiClO_4 .	103
Rajah 4.6	Susunan litar spadan SPE-elektrod	107
Rajah 4.7	Litar-litar sepadan dengan sistem elektrod-SPE-elektrod jika elektrod penghalang digunakan	107
Rajah 4.8	Muatsuai plot Nyquist persamaan 4.1 ke dalam plot Nyquist kajian dengan julat frekuensi 0.1 Hz hingga 100000 Hz.	109
Rajah 4.9	Litar cadangan dalam kajian ini	109
Rajah 4.10	Muatsuai plot impedans persamaan 4.2 ke dalam data sampel kajian pada julat frekuensi 0.1Hz hingga 10000 Hz	110
Rajah 4.11	Carta histogram kekonduksian ionik SPE terhadap rawatan selulosa.	115
Rajah 4.12	Keluk analisis gravitimetri termo selulosa (A) dan SPE (B)	116
Rajah 4.13	Mekanisma pemisahan rantai selulosa mengikut Feng dan Chen (2008)	117
Rajah 4.14	Cadangan interaksi antara selulosa, $[\text{bmim}]\text{Cl}$ dan LiClO_4 .	119

SENARAI FOTO

	Halaman
Foto 3.1 Habuk kayu kilang papan (SD), <i>Acacia mangium</i> (AM) dan <i>Eusideroxylon zwageri</i> (Belian) (BL)	55
Foto 3.2 Proses pendeligninan sampel kayu pada tekanan atmosfera. Keadaan proses ialah: Suhu=80 – 90°C, nisbah pepejal kepada cecair=1:10, Tekanan= 1 atm, Nisbah hidrogen peroksida kepada asid asetik glasial= 0.3, mangkin: 5% asid sulfurik (H ₂ SO ₄).	57
Foto 3.3 Contoh selulosa dari AM selepas peringkat pendeligninan.	57
Foto 3.4 Pelunturan bahan berselulosa.	58
Foto 3.5 Contoh selulosa terluntur sebelum dituras.	59
Foto 3.6 Selulosa terluntur asid selepas pengeringan bervakum.	59
Foto 3.7 Contoh selulosa terawat alkali kuat atau <i>mercerized cellulose</i>	60
Foto 4.1 Contoh membran SPE mengandungi 10% sellulosa dan 5% LiClO ₄ dalam [bmim]Cl.	95
Foto 4.2 Ketahanan membran SPE terhadap lipatan	95



UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

SENARAI SINGKATAN DAN SIMBOL

AM	<i>Acacia mangium</i>
AFM	mikroskop daya atom (<i>Atomic force microscopy</i>)
BL	belian (<i>Eusideroxylon zwageri</i>)
CESA	enzim selulosa sintase (<i>Cellulose Synthase Enzim</i>)
CeIS	selulosa sintase (<i>Cellulose Synthase Complex</i>)
CPE	Elemen Fasa Malar (<i>Constant Phase Element</i>)
DP	darjah pempolimeran (<i>degree of polymerization</i>)
ES	enzim sintase (<i>Synthase Enzim</i>)
FTIR	spektroskopi transformasi fourier infra-merah (<i>fourier transform infrared spectroscopy</i>)
FWHM	lebar penuh separuh puncak maksimum (<i>full width half maximum</i>)
ICP-AES	Spektroskopi Pengandingan Plasma Teraruh-Pancaran Atom (<i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i>)
IL	cecair ionik (<i>ionic liquid</i>)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
NMR	resonans magnetik nuklear (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
RTIL	cecair ionik suhu bilik (<i>room temperature ionic liquid</i>)
[bimm]Cl	1-butyl-3-metil-imidazolium klorida
SEM	pengimbasan mikroskop elektron (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SPE	elektrolit polimer pepejal (<i>solid polymer electrolyte</i>)
SEL	selulosa
SD	habuk kayu kilang papan (<i>sawmill sawdust</i>)
XRD	pembelauan sinar-x (<i>X-ray Diffraction</i>)
σ	kekunduksian
λ	panjang gelombang
X_c	kehabluran (<i>crystallinity</i>)
D_{002}	saiz hablur (<i>crystal size</i>)
d	jarak antara dua satah bersebelahan
θ	separuh sudut pantulan sinar-X
l	ketebalan sampel
A	luas permukaan persentuhan sampel dengan elektrod
R_b	rintangan pukal

Z_{Re}	Impedans Sebenar (<i>Real Impedans</i>)
Z_{Im}	Impedans Imej (<i>Image Impedans</i>)
Z_T	Impedans Jumlah (<i>Total Impedans</i>)
ω	Fekkuensi bersudut (<i>Angular frequency</i>)
C_g	Kapasitan lapisan ganda dua resapan
C_{dl}	Kapasitan lapisan padat Helmholtz
Q_g	Kapasitan CPE lapisan ganda dua resapan
Q_{dl}	Kapasitan CPE lapisan padat Helmholtz
R	Rintangan (<i>Resistant</i>)
C	Kapasitan (<i>Capacitance</i>)



UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Pengenalan

Kajian ini dijalankan untuk melihat potensi selulosa asli atau selulosa natif daripada *Acacia mangium*, habuk kayu kilang papan dan belian (*Eusideroxylon zwageri*) sebagai elektrolit polimer pepejal (*solid polymer electrolyte* (SPE)). Kayu *Acacia mangium* dipilih kerana kayu ini dikatogerikan sebagai kayu sederhana keras dan banyak ditemui di Negeri Sabah. Sifatnya yang cepat membesar dan mampu hidup di kawasan kurang subur menjadikannya salah satu sumber utama selulosa dalam perusahaan pulpa dan kertas. Manakala habuk kayu kilang papan adalah merupakan residu industri kayu terbanyak dan terbuang di Sabah. Belian pula hanya digunakan sebagai bandingan dan bukan dikatogerikan sumber utama selulosa kerana kayu ini mahal, semakin berkurangan dan antara kayu yang terkeras di dunia. Ciri-ciri selulosa iaitu saiz mikrofiber dan darjah kehabluran dari ketiga-tiga sumber ini dan juga kesan rawatan kimia semasa proses pengasingan, adalah dijangka memberi kesan kepada sifat elektrolit polimer nanti. Pengasingan selulosa dilakukan pada tekanan atmosfera menggunakan kaedah pendeligninan bebas klorin total (*Total Chlorine Free method* (TCF)) iaitu kaedah peroksiasetik. Kaedah ini menggunakan campuran asid asetik glasial dan hidrogen peroksida sebagai medium pendeligninan dengan penambahan sedikit asid sulfurik pekat sebagai mangkin. Kaedah ini dipilih kerana prosesnya mudah dijalankan di makmal menggunakan peralatan ringkas dan bersifat mesra alam kerana asid asetik dalam cecair sisa boleh dikitar semula dengan kaedah penyulingan ringkas. Untuk menghasilkan selulosa bebas lignin selulosa akan diluntur dengan hidrogen peroksida dalam kedua-dua media berasid dan beralkali. Manakala bagi mendapatkan selulosa yang bebas dari hemiselulosa, selulosa terluntur akan dirawat dengan larutan alkali kuat.

Selulosa terluntur asid, terluntur alkali dan terawat alkali kuat dari semua sampel kayu ini dicirikan dan digunakan sebagai bahan mentah untuk mengadun elektrolit polimer pepejal (SPE). Elektrolit polimer dihasilkan dengan melarutkan

selulosa dan garam litium ke dalam leburan cecair ionik suhu bilik (*Room Temperature Ionic Liquid* (RTIL)). Dalam kajian ini garam litium perklorat telah dipilih sebagai dopant kerana senang dikendalikan dan kurang higroskopik.

1.2 Selulosa dan Elektrolit Polimer.

Selepas Fenton dan rakan-rakan (1973) menemui sifat kekonduksian ion kompleks polietilena oksida natrium (PEO:Na) pada tahun 1975, kajian ke atas elektrolit polimer pepejal (SPE) telah berkembang pesat terutamanya dalam aspek untuk meningkatkan kekonduksian ionnya. Antara SPE yang banyak dikaji termasuklah poli(etelina), poli(vinil klorida), poli(metil metakrilat) samada dalam keadaan tulin atau terubahsuai dengan menggunakan garam lithium sebagai dopan atau bahan aktif (Murata *et al.*, 2000). SPE ini banyak diaplikasikan sebagai komponen membran penderia biologi, otot tiruan, penghalang pengaratan, pelindung elektronik, skrin visual, bahan sel solar dan komponen beteri bertenaga tinggi (Bakhshi, 1995; Zhang *et al.*, 2000). Kesemua SPE sintetik ini bagaimanapun semakin terhad kerana sumber utama bahan mentahnya ialah petroleum (Finkenstadt, 2005). Oleh itu pada masa ini kajian terhadap SPE telah mula difokuskan ke arah polimer semulajadi kerana sifatnya yang boleh keterbiodegrdasikan, boleh diperbaharui, kos penghasilan rendah dan mempunyai sifat fizikal dan kimia yang baik, serta mudah diperolehi. Antara biopolimer ini termasuklah selulosa, kanji, kitin, getah asli dan agar (Pawlicka *et al.*, 2002; Osman *et al.*, 2001; Glasse *et al.*, 2002).

Sebagai biopolimer semulajadi, kelimpahan selulosa adalah yang tertinggi di muka bumi. Ia adalah polimer linear 1,4- β -glukan dengan formula $(C_6H_{10}O_5)_n$, dan merupakan komponen utama sel tumbuhan kayu lembut dan keras, bambu, tumbuhan tak berkayu, alga dan bakteria berselulosa (Goring & Timell, 1962). Secara semulajadi, selulosa ini didapati terkombinasi dengan lignin dan polisakarida lain misalnya hemiselulosa dalam dinding sel tumbuhan. Oleh itu selulosa perlu diasingkan dan ditulinkan dengan melarutkan lignin dan hemiselulosa menggunakan kaedah-kaedah kimia tertentu (Klemm *et al.*, 1998). Menurut beberapa penyelidik terdahulu (Wada *et al.*, 1995; Okamoto *et al.*, 1996; Koyama *et al.*, 1997) selulosa semulajadi atau natif mempunyai dua struktur hablur iaitu

triklinik (selulosa alfa), ditemui dalam organisma primitif misalnya alga hijau marin, dan monoklinik (selulosa beta) yang merupakan ciri utama tumbuhan peringkat tinggi.

Perkara utama yang menghadkan kepelbagaian kegunaan selulosa ialah kesukarannya melarut dalam pelarut biasa kerana ikatan hidrogen inter- dan intra-molekulnya sangat kuat. Oleh itu ia memerlukan pelarut yang mampu mengatasi ikatan tersebut seperti N-metil morpolina-N-oksida/air (NMMO/H₂O) (Michael *et al.*, 2000), litium klorida/dimetil asetamida (LiCl/DMAc) (Striegel, 2003), SO₂-amina-dimetilsulfoksida (Isogai *et al.*, 1987), kalsium tiosianat/air (Ca(SCN)₂/H₂O) (Hattori *et al.*, 1998). Walaupun sistem pelarut tersebut mampu melarutkan selulosa dengan baik, tetapi ia agak toksik dan tidak mesra alam. Pengenalan cecair ionik suhu bilik (RTIL) (Swatloski *et al.*, 2002) sebagai pelarut telah memuncu kajian selulosa ke suatu tahap baru, kerana pelarut ini mesra alam dan pada masa yang sama meningkatkan sifat kekonduksian selulosa. Leburan selulosa-RTIL adalah pepejal lutsinar apabila menyejuk pada suhu bilik. Walaupun RTIL memusnahkan struktur kristal selulosa, tetapi ia tidak menerbitkan struktur selulosa kepada struktur baru (*non-derivativizing solvent*). Satu contoh RTIL yang dianggap pelarut selulosa terbaik ialah 1-butyl-3-metilimidazolium klorida ([bmim]Cl). Ini kerana ia mampu melarutkan sehingga 10% selulosa dengan pemanasan biasa dan sehingga 25% dengan radiasi gelombang mikro (Swatloski *et al.*, 2002). Yang menariknya, sifat ionik [bmim]Cl ini membenarkannya digunakan sebagai komponen adunan elektrolit polimer (Kim *et al.*, 2005).

Elektrolit polimer pula adalah adalah komponen sel elektrokimia yang memisahkan pasangan elektrod (katod dan anod). Ia bersifat lengai dan stabil terhadap proses elektrod pada julat keupayaan elektrokimia tertentu (misalnya di antara 2.0 hingga 4.0 V untuk elektrolit polimer biasa berasaskan litium, tetapi membenarkan ion mengalir melaluinya (Fry, 1989). Sifat-sifat lain yang harus ada ialah ia mestilah konduktor ionik dan penebat elektronik yang baik, supaya pengaliran ion lancar dan bebas tetapi aktiviti nyahcas rendah. Ia juga mestilah mempunyai julat keupayaan elektrokimia yang luas supaya degradasi elektrolit tidak berlaku, tahan lasak dan komponennya mesra alam (Xu, 2004). Kekonduksian ionik SPE biasanya ditingkatkan dengan memusnahkan sifat hablur bahan elektrolit

polimer untuk memperbaiki pergerakan rantaian polimer dan ion, dan dengan menaikkan kepekatan bahan pembawa ion (Murata *et al.*, 2000).

1.3 *Acacia mangium* dan Habuk Kayu Kilang Papan Sebagai Sumber Selulosa

Acacia mangium merupakan spesies pokok kayu yang berasal dari utara Queensland, Australia, Papua New Guinea, Irian Jaya dan Pulau Moluccas, Indonesia (Turnbull, 1986). Spesies ini telah ditanam di Sabah untuk tujuan pemulihan hutan kerana kemampuannya mudah tumbuh di kawasan tidak subur misalnya kawasan buangan sisa lombong dan hakisan. Pokok ini mempunyai graviti sfesifik di antara 0.65 hingga 0.69 g/cm³ (Francis, 2002) dan sesuai dibuat papan lapis, perabot, pulpa dan kertas. Disebabkan pokok ini cepat membesar, maka ia dianggap sangat berpotensi sebagai sumber selulosa.

Satu lagi sumber selulosa yang tidak diterokai ialah residu dari industri kayu misalnya habuk kayu kilang papan. Di Malaysia sejumlah 7.5 juta m³ residu ini dihasilkan setiap tahun dan dikatakan Negeri Sabah adalah penghasil habuk kayu kilang papan yang tertinggi (Suzuki & Yoshida 2009). Daripada 75% jumlah residu tersebut, sebanyak 48% digunakan sebagai pemanas dandang stim, bahan mentah industri papan serabut (40%) dan lain-lain (11%). Dianggarkan kira-kira 20,000 m³ residu ini dibuang atau dibakar begitu saja. Di Sabah sahaja, kira-kira 4,700 tan/bulan habuk kayu kilang papan tidak digunapakai. Oleh itu sekiranya sumber ini diterokai dan diproses, maka ia boleh menjadi salah satu sumber selulosa untuk industri kertas dan pulpa, bioetanol dan sebagainya.

Belian (*Eusideroxylon zwageri*) bukanlah dikatogerikan sebagai sumber utama selulosa kerana kayu ini bernilai tinggi, mahal dan semakin berkurangan di Sabah. Ia tergolong dalam kelompok kayu terkeras di dunia dengan mempunyai nilai spesifik graviti di antara 0.86 hingga 0.92 g/cm³ (Suzuki, 1999). Walaupun kayu ini bersifat istimewa, tetapi pencirian fizikal dan kimia selulosanya tidak banyak dilaporkan dalam literatur.

1.4 Objektif Kajian

Terdapat beberapa objektif kajian tesis ini dan ia diringkaskan seperti berikut;

- i. Dapat mengasingkan selulosa natif daripada *Acacia mangium*, habuk kayu kilang papan dan belian di makmal menggunakan kaedah asid peroksiasetik dengan peralatan ringkas.
- ii. Dapat mencirikan dan membandingkan selulosa dengan teknik pembelauan sinar-X (XRD), spektroskopi transformasi fourier infra-merah (FTIR), mikroskop elektron imbasan (SEM), dan spektroskopi pengandingan plasma teraruh-pancaran atom (ICP-AES).
- iii. Dapat mengadun elektrolit polimer pepejal (SPE) dari selulosa yang diasingkan dengan kaedah dan peralatan ringkas untuk menghasilkan SPE yang homogen, lutsinar dan pepejal pada suhu bilik.
- iv. Dapat menunjukkan bahawa membran SPE mempunyai kekonduksian ion yang baik dan nilai kekonduksian tersebut bergantung kepada sumber dan kaedah rawatan selulosa.

1.5 Hipotesis

Ada dua hipotesis dalam kajian ini iaitu;

- i. Kaedah pengasingan boleh mempengaruhi sifat kimia dan fizikal selulosa natif, dan
- ii. Kekonduksian ion elektrolit polimer pepejal berasaskan selulosa dipengaruhi oleh kaedah pengasingan dan sumber selulosa itu sendiri.

1.6 Kerelevanan Kajian

Walaupun kajian ke atas SPE berasaskan selulosa banyak dilaporkan dalam literatur tetapi bahan mentah selulosa yang diaplikasikan adalah dari sumber komersial dan telah diterbitkan atau terubahsuai. Contohnya ialah metil-selulosa, eter-selulosa,