

ANALISIS KOMPONEN SERAT PELEPAH SAGU (METROXYLON SAGO) DAN KAJIAN MORFOLOGI SELULOSANYA SETELAH OKSIDASI MENGGUNAKAN AMONIUM PERSULFAT

by Wiwin Istikowati

Submission date: 15-Sep-2022 11:38PM (UTC-0400)

Submission ID: 1901020176

File name: GO_DAN_KAJIAN_MORFOLOGI_SELULOSANYA_SETELAH_OKSIDASI_MENG_2.pdf (863.57K)

Word count: 5603

Character count: 32715

ANALISIS KOMPONEN SERAT PELEPAH SAGU (*METROXYLON SAGO*) DAN KAJIAN MORFOLOGI SELULOSANYA SETELAH OKSIDASI MENGGUNAKAN AMONIUM PERSULFAT

Analysis of Fiber Component of Sago (Metroxylon Sago) Fronds and the Study of Cellulose Morphology After Oxidation using Ammonium Persulfate

Sunardi^{a,b,c*}, Nina Noviyanti^{a,c}, Wiwin Tyas Istikowati^{b,d}, Khoirun Nisa^e, Muslih Anwar^e

^aProgram Studi Kimia, Fakultas MIPA Universitas Lambung Mangkurat, Banjarbaru, Indonesia

^bPusat Penelitian Material Berbasis Lahan Basah, Universitas Lambung Mangkurat, Banjarbaru, Indonesia

^cKelompok Penelitian Ecobiomaterial, Universitas Lambung Mangkurat, Banjarbaru, Indonesia

^dFakultas Kehutanan, Universitas Lambung Mangkurat, Banjarbaru, Indonesia

^eBalai Penelitian Teknologi Bahan Alam, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, Yogyakarta, Indonesia

*sunardi@ulm.ac.id; masunardi@gmail.com

DOI: 10.20527/jstc.v15i1.9724

Submitted: December 13, 2020; Revised version accepted for publication: December 24, 2020

Available online: January 21, 2021

ABSTRAK

Pada penelitian dilakukan kajian tentang analisis kandungan kimia pelepah sagu, delignifikasi dengan variasi konsentrasi NaOH dan *bleaching* dengan variasi konsentrasi H₂O₂ pada isolasi selulosa, serta proses oksidasi menggunakan amonium persulfat ((NH₄)₂S₂O₈) (APS) pada selulosa. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui komponen serat pelepah sagu, pengaruh variasi konsentrasi NaOH pada proses delignifikasi dan H₂O₂ pada proses *bleaching*, dan mengetahui pengaruh penambahan amonium persulfat terhadap morfologi selulosanya. Analisis kandungan kimia pelepah sagu dilakukan dengan metode Chesson, delignifikasi dilakukan dengan variasi konsentrasi NaOH sebesar 5%; 7,5%; dan 10%, dan *bleaching* dilakukan dengan variasi konsentrasi H₂O₂ sebesar 10%; 15%; dan 20%. Oksidasi menggunakan amonium persulfat dilakukan pada konsentrasi 2M pada suhu 75°C selama 16 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kandungan kimia pelepah sagu yaitu ekstraktif larut air 16,41%; hemiselulosa 27,12%; selulosa 35,53%; dan lignin 18,25%. Semakin tinggi konsentrasi NaOH dan H₂O₂ yang dipergunakan akan semakin banyak mendegradasi lignin dan hemiselulosa, sehingga semakin murni selulosa yang didapatkan. Morfologi selulosa setelah proses oksidasi menggunakan amonium persulfat memiliki diameter 41 µm yang teragregasi.

Kata Kunci : selulosa, pelepah sagu, oksidasi, amonium persulfat

ABSTRACT

A research on the chemical content of sago fronds, by delignification using various concentration of NaOH and bleaching using various concentration of H₂O₂, and the oxidation of cellulose using ammonium persulfate ((NH₄)₂S₂O₈) (APS) has been done. This research aims to investigate the fiber component of sago fronds, the effect of concentration variations of NaOH on delignification and H₂O₂ in the bleaching process, and to evaluate the effect of oxidation process using ammonium persulfate on cellulose morphology. The chemical content of sago fronds was analyzed by Chesson method, Variations of NaOH concentration were 5%; 7,5%; and 10%, and H₂O₂ concentrations variations were 10%; 15%; and 20%. Oxidation was done using 2M APS at 75°C for 16 hours. The results showed that the chemical content of sago fronds are water soluble extractive 16.41%; hemicellulose 27,12%; cellulose 35,53%; and lignin 18,25%; and the higher the concentration of NaOH and H₂O₂ used the more degraded lignin and hemicellulose, therefore more pure cellulose may be obtained. Cellulose morphology after oxidation process using ammonium persulfate has 41 µm in diameter and aggregated.

Keywords : cellulose, sago fronds, oxidation, ammonium persulfate

PENDAHULUAN

Selulosa saat ini telah menarik banyak perhatian karena sifatnya yang ramah lingkungan dan ketersediaannya melimpah (Zubir *et al.*, 2016; Gan *et al.*, 2019). Akan tetapi, selulosa tidak larut dalam air karena memiliki rantai yang panjang dan berat molekul yang tinggi. Untuk mengatasi permasalahan tersebut, para peneliti melakukan riset tentang modifikasi dan rekayasa untuk memperoleh turunan selulosa yang dapat dimanfaatkan lebih luas untuk berbagai aplikasi, misalnya nanoselulosa. Nanoselulosa memiliki luas permukaan yang lebih besar daripada selulosa, sehingga nanoselulosa dapat menjadi salah satu solusi alternatif untuk membuat selulosa lebih mudah dimodifikasi dan dilarutkan dalam air (Wulandari *et al.*, 2016). Nanoselulosa memiliki sifat yang ramah lingkungan, ketersediaan berlimpah, kekuatan tarik tinggi, sifat mekanik yang baik, dan sifat biokompatibilitas yang baik (Roohani *et al.*, 2008; Siro dan Plackett, 2010).

Proses isolasi nanoselulosa dapat dilakukan dengan berbagai metode, antara lain hidrolisis asam, oksidasi, mekanik, dan enzimatis (Effendi *et al.*, 2015). Hidrolisis asam merupakan metode yang paling sering digunakan untuk menghilangkan daerah amorf selulosa secara selektif, dan menghasilkan selulosa nanopartikel kristalin yang dikenal sebagai selulosa nanokristal (CNC) (Abraham *et al.*, 2011). Namun demikian, hidrolisis asam memiliki beberapa kelemahan yaitu dalam hal produktivitas dan

stabilitas termal (Qua *et al.*, 2011; Ng *et al.*, 2014).

Metode alternatif lain untuk isolasi nanoselulosa yang saat ini banyak dikembangkan adalah metode oksidasi, misalnya menggunakan 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPO) dan amonium persulfat (APS). Menurut Shen *et al.* (2017) nanoselulosa yang teroksidasi TEMPO dapat meningkatkan kekuatan tarik dan juga meningkatkan stabilitas termal lebih baik dibandingkan dengan menggunakan hidrolisis asam. Menurut Zhang *et al.* (2016); Oun & Rhim (2017) nanoselulosa yang dihasilkan dari metode oksidasi APS akan meningkatkan sifat mekanik, stabilitas termal yang unggul, dan kristalinitis yang lebih tinggi dibandingkan dengan metode oksidasi TEMPO.

Sumber selulosa dapat berasal dari kayu ataupun non kayu. Saat ini penggunaan selulosa dari non kayu mengalami peningkatan karena ketersediaannya yang murah dan kandungan lignin yang lebih rendah (Khalil *et al.*, 2010). Proses delignifikasi dan pemurnian serat lebih mudah dan lebih hemat energi. Beberapa sumber selulosa dari non kayu antara lain kapas (Oun & Rhim, 2017), jerami padi (Oun & Rhim, 2018), pelepah salak (Yudha *et al.*, 2018), dan pelepah sagu (Amata *et al.*, 2019). Menurut Arnata *et al.* (2019) pelepah sagu mengandung selulosa 26,14%. Sagu merupakan salah satu tanaman paludikultur yang banyak tumbuh di lahan basah Kalimantan Selatan, sehingga limbah pelepahnya dapat menjadi sumber alternatif selulosa baru yang potensial. Tujuan

penelitian ini adalah untuk mengetahui komponen serat pelepah sagu asal Kalimantan Selatan yang meliputi kandungan lignin, selulosa, hemiselulosa dan ekstraktif kimia serta karakteristik selulosanya setelah proses oksidasi menggunakan ammonium sulfat sebagai kajian awal untuk isolasi nanoselulosa dengan metode ramah lingkungan.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas, oven, *hot plate stirrer*, reaktor delignifikasi, neraca analitik, *water bath*, tanur, sonikator, sentrifus, SEM (Hitachi SU3500), FTIR (Shimadzu-8201PC), dan kolorimeter (Konica Minolta CR-400/410).

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah pelepah sagu dari Desa Pemakuan Kecamatan Sungai Tabuk Kabupaten Banjar, NaOH (Merck), H₂O₂ (Merck), H₂SO₄ (Merck), akuades, amonium persulfat (Merck), kertas saring, dan kertas pH.

Prosedur Penelitian

Analisis komponen serat pelepah sagu

Penentuan komponen kimia kayu pelepah sagu dilakukan dengan menggunakan metode Chesson (Datta,

1981). Sebanyak 1 gram sampel serbuk pelepah sagu ditambahkan akuades sebanyak 150 mL dan direfluks selama 2 jam. Sampel kemudian disaring dan dicuci sampai pH netral, dimasukkan ke dalam oven dengan suhu 105°C sampai kering, kemudian ditimbang dan dihitung dengan menggunakan persamaan (1). Residu 1 yang didapatkan ditambahkan H₂SO₄ 0,5M sebanyak 150 mL dan direfluks selama 2 jam. Sampel kemudian disaring dan dicuci sampai pH netral, dimasukkan ke dalam oven dengan suhu 105°C sampai kering, kemudian ditimbang dan dihitung dengan menggunakan persamaan (2). Residu 2 yang didapatkan ditambahkan H₂SO₄ 72% sebanyak 10 mL dan diaduk selama 4 jam pada suhu ruang. Sampel kemudian ditambahkan H₂SO₄ 0,5M sebanyak 150 mL dan direfluks selama 2 jam. Sampel kemudian disaring dan dicuci sampai pH netral, dimasukkan ke dalam oven dengan suhu 105°C sampai kering, kemudian ditimbang dan dihitung dengan menggunakan persamaan (3). Residu 3 yang didapatkan dimasukkan ke dalam krus dan dibiarkan sampai asapnya hilang lalu dimasukkan ke dalam tanur selama 5 jam dengan suhu 550°C dan didinginkan. Kemudian dimasukkan ke dalam oven dengan suhu 105°C selama minimal 2 jam, kemudian ditimbang dan dihitung dengan menggunakan persamaan (4).

$$\text{Kadar ekstraktif larut air (\%)} = \frac{\text{massa awal} - \text{massa residu 1}}{\text{massa awal}} \times 100\% \quad \dots(1)$$

$$\text{Kadar hemiselulosa (\%)} = \frac{\text{massa residu 1} - \text{massa residu 2}}{\text{massa awal}} \times 100\% \quad \dots(2)$$

$$\text{Kadar selulosa (\%)} = \frac{\text{massa residu 2} - \text{massa residu 3}}{\text{massa awal}} \times 100\% \quad \dots(3)$$

$$\text{Kadar lignin (\%)} = \frac{\text{massa residu 3} - \text{massa residu 4}}{\text{massa awal}} \times 100\% \quad \dots(4)$$

Isolasi selulosa

Proses delignifikasi Serbuk pelepah sagu yang sudah halus diambil sebanyak 20 gram, kemudian ditambahkan NaOH dengan variasi konsentrasi 5%; 7,5%; dan 10% sebanyak 1:20 (w/v) dan dimasukkan ke dalam reaktor dengan suhu 150°C dan tekanan 6-7 bar selama 1 jam. Sampel kemudian dicuci sampai pH netral dan dikeringkan dalam oven pada suhu 40°C, kemudian ditimbang dan dihitung dengan menggunakan persamaan (5):

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{\text{massa akhir}}{\text{massa awal}} \times 100\% \quad \dots(5)$$

Analisis kandungan lignin Penentuan kadar lignin dilakukan menggunakan metode Klason (Carrier *et al.*, 2011). Sampel hasil delignifikasi diambil sebanyak 1 gram, kemudian ditambahkan H₂SO₄ 72% sebanyak 15 mL dan diaduk selama 2 jam pada suhu ruang. Sampel kemudian ditambahkan akuades sebanyak 560 mL dan direfluks selama 4 jam. Sampel kemudian disaring dan dicuci sampai pH netral, dimasukkan ke dalam oven dengan suhu 105°C, kemudian ditimbang dan dihitung dengan menggunakan persamaan (6):

$$\text{Kadar lignin (\%)} = \frac{\text{massa akhir}}{\text{massa awal}} \times 100\% \quad \dots(6)$$

Proses bleaching Sampel yang didapatkan dari hasil delignifikasi NaOH 10% diambil sebanyak 1 gram, kemudian ditambahkan H₂O₂ (1:30) (w/v) dengan variasi konsentrasi 10%; 15%; dan 20% dan NaOH 2% sebanyak 10:20, 15:15, 20:10 (v/v) dan dimasukkan kedalam *water bath* dengan suhu 78°C selama 1 jam. Sampel kemudian dicuci sampai pH netral dan dikeringkan, kemudian ditimbang dan dihitung dengan menggunakan persamaan (7):

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{\text{massa akhir}}{\text{massa awal}} \times 100\% \quad \dots(7)$$

Proses oksidasi selulosa Proses oksidasi selulosa mengadopsi dari metode Du *et al.* (2016) dan Zaini *et al.* (2019). Selulosa yang diperoleh ditambahkan amonium persulfat 2 M dengan perbandingan 1:100, kemudian dipanaskan dengan *hot plate stirrer* dengan suhu 75°C selama 16 jam dan sambil diaduk. Sampel kemudian ditambahkan akuades untuk menghentikan proses oksidasi, kemudian suspensi nanoselulosa disentrifugasi dengan kecepatan 5.000 rpm selama 1 jam, dilakukan sampai pH netral. Suspensi yang sudah netral disonikasi selama 30 menit, kemudian dianalisis.

Karakterisasi

Analisis gugus fungsi menggunakan spektrofotometri FTIR Identifikasi gugus fungsi pada sampel ditentukan menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Sampel diletakkan pada permukaan diamond FTIR. Sampel diukur dengan rentang panjang gelombang 4000 cm^{-1} sampai 500 cm^{-1} .

Analisis warna menggunakan metode CIELab* Analisis warna dilakukan untuk mengetahui perubahan warna yang dihasilkan dari proses delignifikasi dan *bleaching*. Sampel yang dihasilkan diletakkan di atas plat kaca kemudian ditembak dengan menggunakan kolorimeter sehingga dihasilkan nilai L^* , a^* dan b^* yang tertera pada layar. Nilai L^* menunjukkan warna terang, nilai a^* menunjukkan warna merah-hijau dan nilai b^* menunjukkan warna kuning-biru (Jahed *et al.*, 2017).

Analisis Morfologi menggunakan Scanning Electron Microscope Identifikasi morfologi permukaan pada nanoselulosa ditentukan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Sampel nanoselulosa dipreparasi dengan meneteskan larutan nanoselulosa pada *carbon tape* diletakkan pada permukaan stub. Sampel dianalisis dengan perbesaran 1000x.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Komponen Serat Pelepah Sagu

Analisis komponen serat pelepah sagu dilakukan untuk mengetahui prosentase ekstraktif larut air, hemiselulosa, selulosa, dan lignin pada pelepah sagu yang digunakan

dalam penelitian ini. Data hasil analisis komponen serat pelepah sagu ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komponen serat pelepah sagu

Komponen serat	Jumlah (%)
Ekstraktif larut air	16,41%
Hemiselulosa	27,12%
Selulosa	35,53%
Lignin	18,25%

Berdasarkan Tabel 1, komponen serat pelepah sagu dalam penelitian ini mengandung ekstraktif larut air 16,41%, hemiselulosa 27,12%, selulosa 35,53%, dan lignin 18,25%.

Kandungan selulosa yang cukup tinggi ini dapat menjadi sumber alternatif selulosa yang potensial untuk berbagai aplikasi seperti pembuatan kertas, bahan tambahan dalam pembuatan obat-obatan, bioplastik, dan tekstil (Kim & Yun, 2006).

Pengaruh Konsentrasi NaOH terhadap Kandungan Lignin Pelepah Sagu

Pada penelitian ini dilakukan delignifikasi menggunakan NaOH dengan variasi konsentrasi 5%; 7,5%; dan 10% selama 1 jam di dalam reaktor dengan suhu 150°C tekanan 6-7 bar. Hasil dari delignifikasi ini kemudian diuji kandungan lignin sisa dengan metode Klason (Carrier *et al.*, 2011). Hasil prosentase rendemen delignifikasi dan lignin dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap presentase rendemen dan lignin

NaOH (%)	Rendemen (%)	Lignin (%)
5	36,28	9,66
7,5	32,35	6,47
10	27,35	4,30

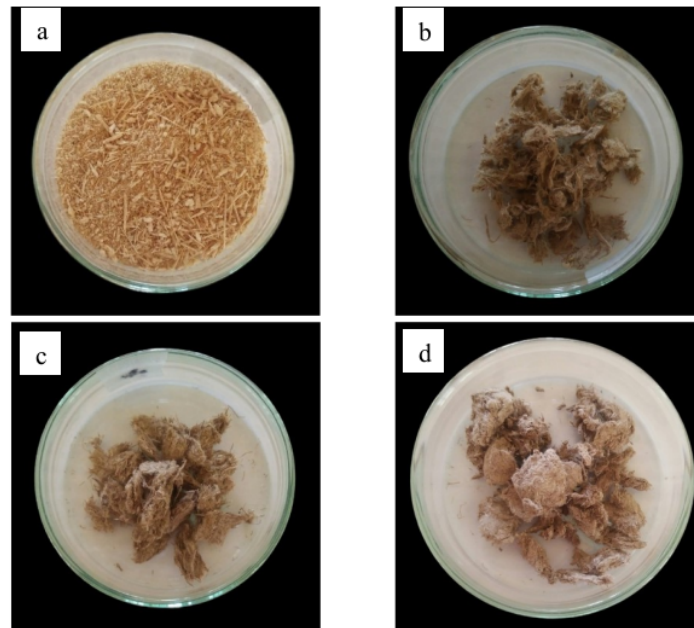
Data pada Tabel 2 menunjukkan bahwa rendemen selulosa dan lignin mengalami penurunan seiring dengan meningkatnya konsentrasi NaOH yang digunakan. Ion hidroksida akan menyerang karbon pada ikatan ester yang menghubungkan lignin ke hemiselulosa di jaringan LCC (*lignin-carbohydrate complex*) (Modenbach & Nokes, 2014). Jaringan ini akan melemah dan mudah ikut terlarut saat dilakukan pencucian. Komponen lain yang ikut terlarut pada proses tersebut antara lain lignin, xilosa, arabinosa, galaktosa, pektin, lemak, lilin, dan protein (Fangel & Gerd, 1995; Azizah *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2016). Hal yang mengakibatkan rendemen yang didapatkan semakin rendah, karena banyaknya kandungan non selulosa yang ikut terlarut dengan semakin bertambahnya konsentrasi NaOH yang digunakan. Foto biomassa pelepah sagu sebelum dan sesudah proses delignifikasi dapat dilihat pada Gambar 1(a-d). Pada Gambar 1d terlihat warna sampel coklat lebih muda, jika dibandingkan dengan Gambar 1b dan 1c. Hal ini mengindikasikan bahwa konsentrasi NaOH 10% lebih banyak melarutkan lignin dibandingkan dengan

konsentrasi NaOH 5% dan 7,5%. Hasil pengukuran warna secara kuantitatif menggunakan metode CIELab (Mouw, 2018) dapat dilihat pada Tabel 3.

Data yang terdapat pada Tabel 3 menunjukkan bahwa nilai L^* mengalami kenaikan seiring dengan meningkatnya konsentrasi NaOH yang digunakan, dimana pada konsentrasi NaOH 5% diperoleh nilai L^* sebesar $51,37 \pm 0,33$. Kemudian saat konsentrasi NaOH ditingkatkan menjadi 7,5%, nilai L^* naik menjadi $55,4 \pm 0,14$ dan saat konsentrasi NaOH ditingkatkan lagi menjadi 10% nilai L^* naik lagi menjadi $56,56 \pm 0,47$. Nilai a^* dan b^* juga mengalami kenaikan seiring dengan meningkatnya konsentrasi NaOH yang digunakan. Hal ini menunjukkan nilai a^* akan semakin bergerak ke arah kemerahan dan nilai b^* akan semakin bergerak ke arah kekuningan. Hal ini menunjukkan semakin bertambahnya konsentrasi NaOH maka tingkat kecerahan akan meningkat.

Pengaruh Konsentrasi NaOH terhadap Gugus Fungsi Pelepah Sagu

Analisis menggunakan spektrofotometer FTIR dilakukan untuk mengetahui perubahan gugus fungsi yang terdapat pada pelepah sagu baik sebelum diberikan perlakuan maupun sesudah diberikan perlakuan dalam proses delignifikasi.



Gambar 1. a) Biomassa pelepah sagu; b) Hasil delignifikasi 5%; c) Hasil delignifikasi 7,5%; d) Hasil delignifikasi 10%

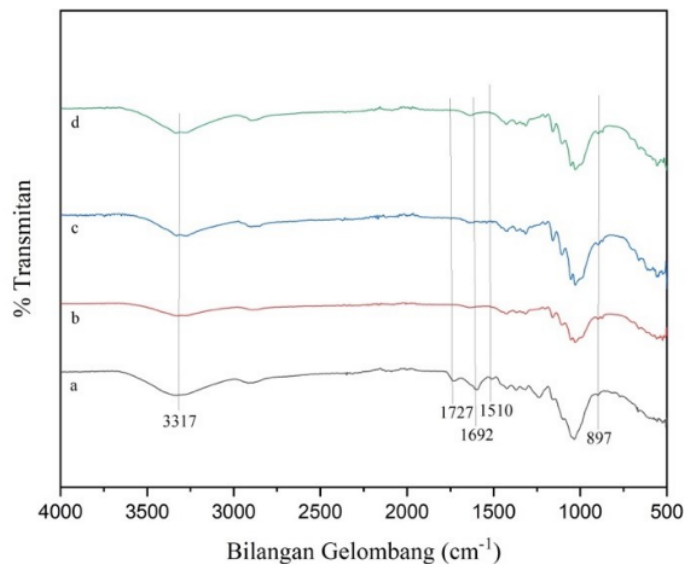
Tabel 3. Karakterisasi warna sampel pelepah sagu setelah delignifikasi

Konsentrasi NaOH (%)	L^*	a^*	b^*
5	51,37±0,33	7,54±0,08	11,7±0,25
7,5	55,4±0,14	7,64±0,02	12,4±0,04
10	56,56±0,47	8,2±0,12	13,34±0,21

Gambar 2 menunjukkan spektra FTIR yang dihasilkan dari pelepah sagu; hasil delignifikasi 5%; hasil delignifikasi 7,5%; dan hasil delignifikasi 10% yang menampilkan puncak pada bilangan gelombang yang khas sebagai penanda keberadaan gugus fungsi tertentu. Data analisa FTIR yang diperoleh dan keterangan jenis gugus fungsi pada bilangan gelombang menurut literatur ditunjukkan pada Tabel 4.

Tidak terjadi pergeseran bilangan gelombang yang signifikan. Hal ini dikarenakan masih adanya lignin dan hemiselulosa dapat dilihat

pada Tabel 2, sehingga perlu dihilangkan dengan proses selanjutnya yaitu proses *bleaching*. Data spektogram FTIR yang ditunjukkan pada Gambar 2 dapat digunakan untuk menentukan nilai *Total Crystallinity Index* (TCI) dan *Lateral Order Index* (LOI). Nilai TCI menunjukkan derajat kristalinitas selulosa yang merupakan representasi dari selulosa tipe I dan selulosa tipe II (Nelson & O'Connor, 1964). Nilai LOI berkorelasi dengan tingkat keteraturan keseluruhan dalam selulosa (Carrillo *et al.*, 2004; Corgie *et al.*, 2011).



Gambar 2. Spektra FTIR a) pelepah sagu; b) hasil delignifikasi 5%; c) hasil delignifikasi 7,5%; d) hasil delignifikasi 10%

Tabel 4. Data bilangan gelombang spektra FTIR pelepah sagu (a), hasil delignifikasi 5% (b), hasil delignifikasi 7,5% (c), hasil delignifikasi 10% (d)

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)				Referensi
	a	b	c	d	
Vibrasi C-H pada selulosa	897	897	897	895	897 (Fan <i>et al.</i> , 2012)
Regangan C-O pada selulosa	1033	1029	1029	1029	1030 (Faix <i>et al.</i> , 1992)
Regangan vibrasi C-O-C pada selulosa	1156	1160	1158	1158	1160 (Robert <i>et al.</i> , 2015)
Vibrasi -CH ₂ pada selulosa	1317	1315	1315	1315	1316 (Fan <i>et al.</i> , 2012)
Vibrasi C=O pada lignin	1510	1506	1508	1506	1515 (Lim <i>et al.</i> , 2019)
Vibrasi deformasi H-OH pada Hemiselulosa	1692	1645	1637	1633	1640 (Chen <i>et al.</i> , 2011)
Regangan C=O pada lignin dan hemiselulosa	1727	1716	1716	1716	1719 (Sheltami <i>et al.</i> , 2012)
Regangan -OH pada lignin	3317	3307	3309	3301	3300 (Gazliya & Aparna, 2019)

TCI merupakan derajat kristalinitas selulosa yang diperoleh dari rasio antara absorbansi pada bilangan gelombang 1366 cm^{-1} dan 2893 cm^{-1} (A_{1366}/A_{2893}) (Yang *et al.*, 2017). LOI merupakan rasio antara absorbansi pada bilangan gelombang 1429 cm^{-1} dan 893 cm^{-1} (A_{1429}/A_{893}) (Siroky *et al.*, 2010). Data nilai TCI dan LOI sampel pelepah sagu ditunjukkan pada Tabel 5.

Tabel 5. Indeks kristalinitas pelepah sagu sebelum dan sesudah delignifikasi

Nama Sampel	TCI	LOI
	A_{1366}/A_{2893}	A_{1429}/A_{893}
Pelepah sagu	1,405	0,758
Delignifikasi 5%	1,257	0,740
Delignifikasi 7,5%	1,211	0,643
Delignifikasi 10%	1,179	0,692

Data pada Tabel 5 menunjukkan nilai TCI dan LOI sesudah proses delignifikasi sedikit menurun dibandingkan nilai TCI dan LOI sebelum proses delignifikasi. Penambahan konsentrasi NaOH menyebabkan nilai TCI dan LOI menjadi sedikit menurun yang menunjukkan rusaknya sebagian struktur selulosa. Goshadrou (2019) juga melaporkan terjadi penurunan nilai TCI dan LOI setelah dilakukan proses delignifikasi, hal ini dikarenakan larutan NaOH selain dapat merusak lignin dan hemiselulosa, juga dapat merusak ikatan intra- dan inter-molekul pada selulosa. Rusaknya ikatan ini yang menurunkan derajat kristalinitas dan membentuk selulosa yang kurang teratur.

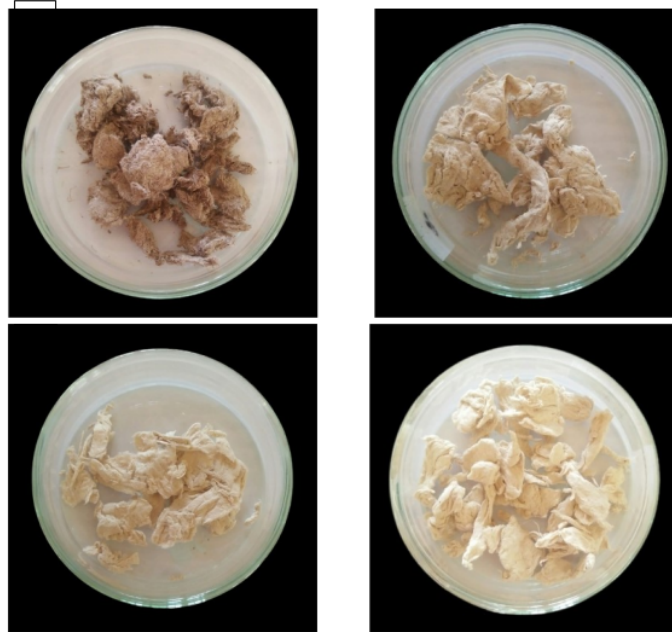
Konsentrasi H_2O_2 pada Proses *Bleaching* terhadap Pelepah Sagu

Sampel hasil delignifikasi dari NaOH 10% kemudian dilakukan proses pemutihan (*bleaching*). Dalam penelitian ini H_2O_2 yang digunakan yaitu dengan variasi konsentrasi 10%, 15%, dan 20% selama 1 jam dengan suhu 78°C dan ditambahkan NaOH 2%. Hasil rendemen dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Pengaruh konsentrasi H_2O_2 terhadap hasil rendemen

H_2O_2 (%)	Rendemen (%)
10	21,88
15	19,58
20	19,02

Data yang terdapat pada Tabel 6 menunjukkan bahwa prosentase rendemen mengalami penurunan seiring dengan meningkatnya konsentrasi H_2O_2 yang digunakan, dimana pada konsentrasi H_2O_2 10% diperoleh rendemen sebesar 21,88%, kemudian saat konsentrasi H_2O_2 ditingkatkan menjadi 15%, rendemen turun menjadi 19,58% dan saat konsentrasi H_2O_2 ditingkatkan lagi menjadi 20% rendemen turun menjadi 19,02%. Hal ini dikarenakan semakin meningkatnya konsentrasi hidrogen peroksida maka akan semakin banyak terbentuknya ion hidroperoksida (HO_2^-). Ion hidroperoksida (HO_2^-) adalah nukleofil kuat yang dapat menyerang gugus etilen dan karbonil pada hemiselulosa-lignin, dan mengubah kromofor seperti kuinon, sinamaldehyd, dan keton terkonjugasi menjadi non kromofor (Pan *et al.*, 1998).



Gambar 3. a) Hasil delignifikasi 10%; b) Hasil *bleaching* 10%; c) Hasil *bleaching* 15%; d) Hasil *bleaching* 20%

Foto perbedaan sampel sebelum dan sesudah proses *bleaching* dapat dilihat pada Gambar 3. Pada Gambar 3d terlihat warnanya lebih putih, jika dibandingkan dengan Gambar 3b dan 3c yang masih berwarna coklat muda. Tingkat kecerahan warna sampel setelah *bleaching* dianalisis secara kuantitatif menggunakan metode CIELab. Hasil pengukuran warna sampel dapat dilihat pada Tabel 7.

Data yang terdapat pada Tabel 7 menunjukkan bahwa nilai L^* mengalami kenaikan seiring dengan meningkatnya konsentrasi H_2O_2 yang digunakan, dimana pada konsentrasi H_2O_2 10% diperoleh nilai L^* sebesar $66,71 \pm 0,01$, kemudian saat konsentrasi H_2O_2 ditingkatkan menjadi 15%, nilai L^* naik menjadi $74,9 \pm 0,02$ dan saat konsentrasi H_2O_2 ditingkatkan lagi menjadi

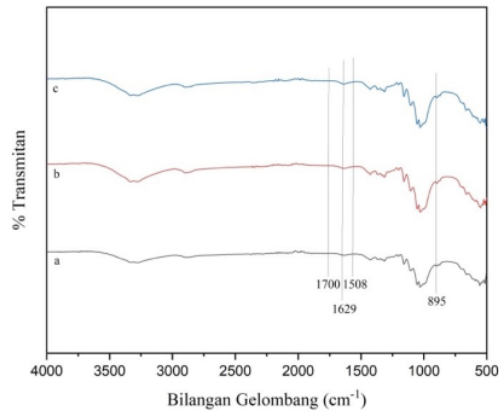
20% nilai L^* naik lagi menjadi $77,6 \pm 0,03$. Nilai a^* dan b^* juga mengalami kenaikan seiring dengan meningkatnya konsentrasi H_2O_2 yang digunakan, hal ini menunjukkan nilai a^* akan semakin bergerak ke arah kemerahan dan nilai b^* akan semakin bergerak ke arah kekuningan. Hal ini menunjukkan semakin bertambahnya konsentrasi H_2O_2 maka tingkat kecerahan akan naik dan akan semakin putih. Warna putih ini mengindikasikan bahwa sudah didapatkan selulosa yang cukup murni dari pelepah sagu.

Tabel 7. Karakterisasi warna sampel setelah *bleaching*

Konsentrasi H_2O_2 (%)	L^*	a^*	b^*
10	$66,71 \pm 0,01$	$6,29 \pm 0,01$	$12,38 \pm 0,02$
15	$74,9 \pm 0,02$	$6,73 \pm 0,01$	$13,61 \pm 0,01$
20	$77,6 \pm 0,03$	$6,82 \pm 0,01$	$14,06 \pm 0,02$

Analisis dengan menggunakan spektrofotometer FTIR dilakukan untuk mengetahui perubahan gugus fungsi yang terdapat pada sampel sesudah diberikan perlakuan dalam proses *bleaching*. Gambar 4 menunjukkan spektra FTIR yang dihasilkan dari *bleaching* 10%; *bleaching* 15%; dan

bleaching 20% yang menampilkan puncak pada bilangan gelombang yang khas sebagai penanda keberadaan gugus fungsi tertentu. Data analisa FTIR yang diperoleh dan keterangan jenis gugus fungsi pada bilangan gelombang menurut literatur ditunjukkan pada Tabel 8.



Gambar 4. Spektra FTIR a) hasil *bleaching* 10%; b) hasil *bleaching* 15%; c) hasil *bleaching* 20%

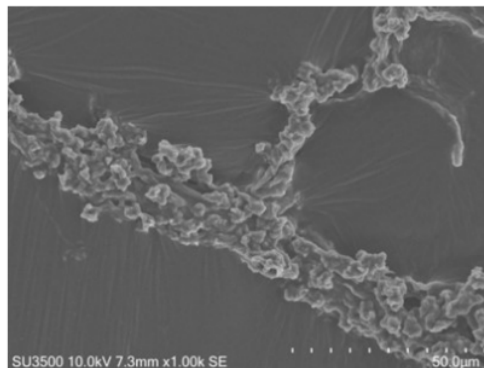
Tabel 8. Data bilangan gelombang spektra FTIR hasil *bleaching* 10% (a), hasil *bleaching* 15% (b), hasil *bleaching* 20% (c)

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)			Referensi
	a	b	c	
Vibrasi C-H pada selulosa	895	897	895	897 (Fan <i>et al.</i> , 2012)
Regangan C-O pada selulosa	1029	1029	1029	1030 (Faix <i>et al.</i> , 2012)
Regangan vibrasi C-O-C pada Selulosa	1160	1158	1158	1160 (Robert <i>et al.</i> , 2015)
Vibrasi -CH ₂ pada selulosa	1315	1315	1315	1316 (Fan <i>et al.</i> , 2012)
Vibrasi C=O pada lignin	1508	1504	1506	1515 (Lim <i>et al.</i> , 2019)
Vibrasi deformasi H-OH pada Hemiselulosa	1629	1625	-	1640 (Chen <i>et al.</i> , 2011)
Regangan C=O pada lignin dan hemiselulosa	1700	-	-	1719 (Sheltami <i>et al.</i> , 2012)
Regangan -OH pada lignin	-	-	-	3300 (Gazliya & Aparna, 2019)

Pergeseran bilangan gelombang pada daerah selulosa setelah proses *bleaching* tidak signifikan, hal ini menunjukkan bahwa proses *bleaching* tidak merusak selulosa pada pelepah sagu (Owolabi *et al.*, 2016). Bilangan gelombang pada kisaran 1515 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi C=O pada lignin (Lim *et al.*, 2019). Puncak pada bilangan gelombang tersebut mengalami pergeseran setelah dilakukan proses *bleaching*, hal ini menunjukkan hemiselulosa dan lignin telah dihilangkan (Wang *et al.*, 2018). Proses *bleaching* dengan H_2O_2 20% menghilangkan bilangan gelombang kisaran 1640, 1719, dan 3300 cm^{-1} , hal ini menunjukkan proses *bleaching* dengan H_2O_2 20% dapat menghilangkan lignin dan hemiselulosa daripada H_2O_2 10% dan 15%.

Pengaruh Oksidasi Amonium Persulfat terhadap Morfologi Selulosa Pelepah Sagu

Metode oksidasi menggunakan oksidasi amonium persulfat merupakan salah satu metode yang banyak dikembangkan untuk mendegradasi daerah amorf pada selulosa sehingga terbentuk daerah kristal yang berukuran nano. Saat berlangsung oksidasi amonium persulfat akan membentuk radikal bebas $2\text{SO}_4\cdot^-$ dan H_2O_2 yang akan menyerang daerah amorf pada selulosa sehingga membentuk nanoselulosa (Leung *et al.*, 2011). Karakterisasi morfologi sampel setelah dilakukan oksidasi menggunakan amonium persulfat dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Morfologi selulosa pelepah sagu setelah dioksidasi

Ukuran diameter partikel selulosa setelah proses oksidasi ditentukan dengan cara mengukur beberapa diameter partikel pada Gambar 5. Hasil perhitungan diameter diperoleh ukuran selulosa sebesar $41\mu\text{m}$ dan sebagian besar dalam keadaan yang teragregasi. Agregasi ini dapat terjadi dikarenakan sonikasi yang kurang optimal, sehingga tidak dapat mendispersikan nanopartikel secara optimal (Hamid *et al.*, 2016; Hastati *et al.*, 2019). Selain itu, Zaini *et al.* (2019) melaporkan bahwa amonium persulfat dengan konsentrasi yang berbeda akan mempengaruhi ukuran partikel, yaitu 2M memiliki diameter 11,1 nm, sedangkan 1,5M menunjukkan diameter 28,6 nm, dan 1M menunjukkan diameter 63,5 nm. 2M menunjukkan diameter terkecil, dibandingkan dengan diameter 1M dan 1,5M. Oun & Rhim (2018) melaporkan bahwa perlakuan awal sampel yang berbeda akan mempengaruhi ukuran partikel. Tanpa perlakuan awal menunjukkan diameter $14\pm 7,0\text{ nm}$, sedangkan dengan perlakuan awal menunjukkan diameter $12\pm 5\text{ nm}$. Sampel

dengan perlakuan awal terlebih dahulu didapatkan ukuran diameter yang sedikit lebih kecil, dibandingkan dengan tanpa perlakuan awal. Proses oksidasi menggunakan amonium persulfat pada selulosa dalam penelitian ini menunjukkan belum terbentuknya struktur nanoselulosa berdasarkan foto SEM pada Gambar 5.

KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan hasil penelitian menunjukkan bahwa analisis komponen serat pelepah sagu asal Kalimantan Selatan mengandung ekstraktif larut air 16,41%; hemiselulosa 27,12%; selulosa 35,53%; dan lignin 18,25%. Peningkatan konsentrasi lignin pada proses delignifikasi dan konsentrasi H₂O₂ pada proses *bleaching* dapat meningkatkan pengurangan kandungan lignin dari pelepah sagu. Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses oksidasi selulosa pelepah sagu menggunakan amonium persulfat belum menghasilkan selulosa dengan ukuran nano (nanoselulosa).

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan penulis kepada Laboratorium Kimia Biomaterial Fakultas MIPA Universitas Lambung Mangkurat yang telah memfasilitasi pelaksanaan penelitian ini serta Kementerian Riset dan Teknologi/Badan Riset dan Inovasi Nasional Republik Indonesia yang telah mendanai penelitian ini melalui Hibah Penelitian Dasar tahun 2020.

DAFTAR PUSTAKA

- Abraham, E., Deepa, B., Pothan, L.A., Jacob, M., Thomas, S., Cvelbar, U. and Anandjiwala, R., 2011. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, 86(4), pp.1468-1475.
- Arnata, I.W., Fahma, F., Richana, N. and Sunarti, T.C., 2019. Cellulose production from sago frond with alkaline delignification and bleaching on various types of bleach agents. *Oriental Journal of Chemistry*, 35(Special Issue 1), pp. 08-19.
- Azizah, A., Irwan, A. and Sunardi, S., 2016. Sintesis dan Karakterisasi Polimer Berbasis Selulosa Dari Tanaman Purun Tikus (*Eleocharis dulcis*) Tercangkok Akrial Amida (AAM). *Jurnal Sains dan Terapan Kimia*, 6(1), pp.59-70.
- Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E. and Kenny, J.M., 2013. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. *Carbohydrate polymers*, 94(1), pp.154-169.
- Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J.M., Ham-Pichavant, F., Cansell, F. and Aymonier, C., 2011. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and bioenergy*, 35(1), pp.298-307.
- Carrillo, F., Colom, X., Sunol, J.J. and Saurina, J., 2004. Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *European Polymer Journal*, 40(9), pp.2229-2234.
- Chen, J.H., Xu, J.K., Huang, P.L. and Sun, R.C., 2016. Effect of alkaline pretreatment on the preparation of regenerated lignocellulose fibers from bamboo stem. *Cellulose*, 23(4) pp.2727-2739.

- Chen, X., Yu, J., Zhang, Z. and Lu, C., 2011. Study on structure and thermal stability properties of cellulose fibers from rice straw. *Carbohydrate polymers*, 85(1), pp.245-250.
- Corgié, S.C., Smith, H.M. and Walker, L.P., 2011. Enzymatic transformations of cellulose assessed by quantitative high-throughput fourier transform infrared spectroscopy (QHT-FTIR). *Biotechnology and bioengineering*, 108(7), pp.1509-1520.
- Datta, R., 1981. Acidogenic fermentation of lignocellulose-acid yield and conversion of components. *Biotechnol. Bioeng.(United States)*, 23(9).
- Du, C., Liu, M., Li, B., Li, H., Meng, Q. and Zhan, H., 2016. Cellulose nanocrystals prepared by persulfate one-step oxidation of bleached bagasse pulp. *BioResources*, 11(2), pp.4017-4024.
- Effendi, D.B., Rosyid, N.H., Nandiyanto, A.B.D. and Mudzakir, A., 2015. Sintesis Nanoselulosa. *Jurnal integrasi proses*, 5(2), pp.61-74.
- Faix, O., 1992. Fourier transform infrared spectroscopy. In *Methods in lignin chemistry* (pp. 83-109). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Fan, M., Dai, D. and Huang, B., 2012. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. *Fourier transform-materials analysis*, 3, pp.45-68.
- Fangel, D. & W. Gerd. 1995. *Kayu, Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi*. Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Gan, P.G., Sam, S.T., Abdullah, M.F.B. and Omar, M.F., 2020. Thermal properties of nanocellulose-reinforced composites: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(11), pp.48544.
- Gazliya, N. and Aparna, K., 2019. Microwave-assisted alkaline delignification of banana peduncle. *Journal of Natural Fibers* pp.1-10.
- Goshadrou, A., 2019. Bioethanol production from Cogongrass by sequential recycling of black liquor and wastewater in a mild-alkali pretreatment. *Fuel*, 258, pp.116-141.
- Abd Hamid, S.B., Zain, S.K., Das, R. and Centi, G., 2016. Synergic effect of tungstophosphoric acid and sonication for rapid synthesis of crystalline nanocellulose. *Carbohydrate polymers*, 138, pp.349-355.
- Hastati, D.Y., Hambali, E., Syamsu, K. and Warsiki, E., 2019. Preparation and Characterization of Nanocelluloses from Oil Palm Empty Fruit Bunch Cellulose. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 98(8), pp.194-201.
- Jahed, E., Khaledabad, M.A., Bari, M.R. and Almasi, H., 2017. Effect of cellulose and lignocellulose nanofibers on the properties of *Origanum vulgare* ssp. *gracile* essential oil-loaded chitosan films. *Reactive and Functional Polymers*, 117, pp.70-80.
- Khalil, H.A., Yusra, A.I., Bhat, A.H. and Jawaid, M., 2010. Cell wall ultrastructure, anatomy, lignin distribution, and chemical composition of Malaysian cultivated kenaf fiber. *Industrial Crops and Products*, 31(1), pp.113-121.
- Kim, J., Yun, S. and Ounaies, Z., 2006. Discovery of cellulose as a smart material. *Macromolecules*, 39(12), pp.4202-4206.
- Leung, A.C., Hrapovic, S., Lam, E., Liu, Y., Male, K.B., Mahmoud, K.A. and Luong, J.H., 2011. Characteristics and properties of carboxylated cellulose nanocrystals prepared from a novel one-step procedure. *Small*, 7(3), pp.302-305.
- Lim, W.L., Gunny, A.A.N., Kasim, F.H., AlNashef, I.M. and Arbain, D., 2019. Alkaline deep eutectic solvent: a novel green solvent for lignocellulose pulping. *Cellulose*, 26(6), pp.4085-4098.

- Modenbach, A.A. and Nokes, S.E., 2014. Effects of sodium hydroxide pretreatment on structural components of biomass. *Transactions of the ASABE*, 57(4) pp.1187-1198.
- Mouw, T. 2018. Lab Color Values. <https://www.xrite.com/blog/lab-color-space>. (diakses tanggal 2 November 2020)
- Nelson, M.L. and O'Connor, R.T., 1964. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. *Journal of Applied Polymer Science*, 8(3), pp.1325-1341.
- Ng, T.S., Ching, Y.C., Awanis, N., Ishenny, N. and Rahman, M.R., 2014. Effect of bleaching condition on thermal properties and UV transmittance of PVA/cellulose biocomposites. *Materials Research Innovations*, 18(sup6), pp.S6-400.
- Oun, A.A. and Rhim, J.W., 2017. Characterization of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films reinforced with oxidized nanocellulose isolated using ammonium persulfate method. *Carbohydrate polymers*, 174, pp. 484-492.
- Oun, A.A. and Rhim, J.W., 2018. Isolation of oxidized nanocellulose from rice straw using the ammonium persulfate method. *Cellulose*, 25(4), pp.2143-2149.
- Owolabi, A.W.T., Arniza, G., wan Daud, W. and Alkharkhi, A.F., 2016. Effect of alkaline peroxide pre-treatment on microfibrillated cellulose from oil palm fronds rachis amenable for pulp and paper and bio-composite reproduction. *BioResources*, 11(2):30 z3-3026.
- Pan, G.X., Bolton, J.L. and Leary, G.J., 1998. Determination of ferulic and p-coumaric acids in wheat straw and the amounts released by mild acid and alkaline peroxide treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(12), pp.5283-5288.
- Qua, E.H., Hornsby, P.R., Sharma, H.S.S. and Lyons, G., 2011. Preparation and characterisation of cellulose nanofibres. *Journal of Materials Science*, 46(18), pp.6029-6045.
- Rebouillat, S. and Pla, F., 2013. State of the art manufacturing and engineering of nanocellulose: a review of available data and industrial applications.
- Robert, P., Marquis, M., Barron, C., Guillon, F. and Saulnier, L., 2005. FT-IR investigation of cell wall polysaccharides from cereal grains. Arabinoxylan infrared assignment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(18), pp.7014-7018.
- Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N.M., Ebrahim, G., Karimi, A.N. and Dufresne, A., 2008. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European polymer journal*, 44(8), pp.2489-2498.
- Sheltami, R.M., Abdullah, I., Ahmad, I., Dufresne, A. and Kargarzadeh, H., 2012. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydrate Polymers*, 88(2), pp.772-779.
- Shen, X.J., Huang, P.L., Chen, J.H., Wu, Y.Y., Liu, Q.Y. and Sun, R.C., 2017. Comparison of acid-hydrolyzed and TEMPO-oxidized nanocellulose for reinforcing alginate fibers. *BioResources*, 12(4), pp.8180-8198.
- Siró, I. and Plackett, D., 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17(3), pp.459-494.

- Široký, J., Blackburn, R.S., Bechtold, T., Taylor, J. and White, P., 2010. Attenuated total reflectance Fourier-transform Infrared spectroscopy analysis of crystallinity changes in lyocell following continuous treatment with sodium hydroxide. *Cellulose*, 17(1), pp.103-115.
- Wang, H., Chen, C., Fang, L., Li, S., Chen, N., Pang, J. and Li, D., 2018. Effect of delignification technique on the ease of fibrillation of cellulose II nanofibers from wood. *Cellulose*, 25(12), pp.7003-7015.
- Wulandari, W.T., Rochliadi, A. and Arcana, I.M., 2016, February. Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse. In *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng* (Vol. 107, No. 1, p. 12045).
- Yang, Y.P., Zhang, Y., Lang, Y.X. and Yu, M.H., 2017, June. Structural ATR-IR analysis of cellulose fibers prepared from a NaOH complex aqueous solution. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering; IOP Publishing: Bristol, UK* (Vol. 213, p. 012039).
- Yudha, V., Rochardjo, H.S.B., Jamasri, R.W., Yudhanto, F. and Darmanto, S., 2018, November. Isolation of cellulose from salacca midrib fibers by chemical treatments. In *3rd Annual Applied Science and Engineering Conference (AASEC 2018), IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*.
- Zaini, L.H., Febrianto, F., Wistara, I.N.J., Marwanto, N., Maulana, M.I., Lee, S.H. and Kim, N.H., 2019. Effect of Ammonium Persulfate Concentration on Characteristics of Cellulose Nanocrystals from Oil Palm Frond. *목재공학 (Journal of the Korean Wood Science and Technology)*, 47(5), pp.597-606.
- Zhang, K., Sun, P., Liu, H., Shang, S., Song, J. and Wang, D., 2016. Extraction and comparison of carboxylated cellulose nanocrystals from bleached sugarcane bagasse pulp using two different oxidation methods. *Carbohydrate polymers*, 138, pp.237-243.
- Mat Zubir, N.H., Sam, S.T., Santiago, R.A.G.U.N.A.T.H.A.N., Noimam, N.Z. and Wang, J.I.N.G., 2016. Tensile Properties of Rice Straw Fiber Reinforced Poly (lactic acid) Biocomposites. In *Advanced Materials Research* (Vol. 1133, pp. 598-602). Trans Tech Publications Ltd.

ANALISIS KOMPONEN SERAT PELEPAH SAGU (METROXYLON SAGO) DAN KAJIAN MORFOLOGI SELULOSANYA SETELAH OKSIDASI MENGGUNAKAN AMONIUM PERSULFAT

ORIGINALITY REPORT

6%

SIMILARITY INDEX

5%

INTERNET SOURCES

5%

PUBLICATIONS

0%

STUDENT PAPERS

PRIMARY SOURCES

1	repository.unhas.ac.id Internet Source	1%
2	amaliana2015.wordpress.com Internet Source	1%
3	Polysaccharides, 2015. Publication	1%
4	Nor Pana Yupa, Sunardi Sunardi, Utami Irawati. "Synthesis And Characterization Of Alginate Based Bioplastic With The Addition Of Nanocellulose From Sago Frond As Filler", Justek : Jurnal Sains dan Teknologi, 2021 Publication	1%
5	docplayer.info Internet Source	1%
6	repository.ipb.ac.id Internet Source	1%

Exclude quotes On

Exclude matches < 1%

Exclude bibliography On

ANALISIS KOMPONEN SERAT PELEPAH SAGU (METROXYLON SAGO) DAN KAJIAN MORFOLOGI SELULOSANYA SETELAH OKSIDASI MENGGUNAKAN AMONIUM PERSULFAT

GRADEMARK REPORT

FINAL GRADE

/0

GENERAL COMMENTS

Instructor

PAGE 1

PAGE 2

PAGE 3

PAGE 4

PAGE 5

PAGE 6

PAGE 7

PAGE 8

PAGE 9

PAGE 10

PAGE 11

PAGE 12

PAGE 13

PAGE 14

PAGE 15

PAGE 16