

## Penghidroksilpropilan Serabut Tandan Kosong Kelapa Sawit Menggunakan Polietilena Glikol (PEG) (Hydroxypropylation of Empty Fruit Bunches Fibre using Polyethylene glycol (PEG))

M.Z. NOREEN FARZUHANA & S. ZAKARIA\*

### ABSTRAK

Penyelidikan ini bertujuan untuk mengkaji tindak balas serabut tandan kosong kelapa sawit (EFBF) melalui kaedah modifikasi kimia dan penghidroksilpropilan menggunakan polietilena glikol (PEG). Peringkat pertama merujuk kepada tindak balas modifikasi kimia menggunakan NaOH dan isopropanol. Peringkat seterusnya adalah penyediaan hidroksilpropil-serabut tandan kosong kelapa sawit (HP-EFBB) menggunakan berat molekul PEG berbeza (6000, 8000 dan 10000). Pencirian yang terlibat dalam kajian ini adalah analisis menggunakan mikroskop elektron imbasan (SEM), spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR), analisis termogravimetri (TGA), penentuan kinetik tenaga pengaktifan ( $E_a$ ), analisis pembelauan sinar-X (XRD), indeks kehabluran Selulosa (CrI) dan pertambahan berat HP-EFBB. Keputusan SEM menunjukkan morfologi permukaan HP-EFBB mula membengkak dan terdapat pembentukan lubang sepanjang permukaan gentian. Spektrum IR juga menunjukkan getaran OH dalam EFBF tanpa rawatan adalah pada  $3402\text{ cm}^{-1}$  tetapi selepas proses penghidroksilpropilan, getaran OH dalam HP-EFBB (10000, 8000 dan 6000) masing-masing sedikit teranjak kepada  $3392$ ,  $3384$  dan  $3370\text{ cm}^{-1}$ . TGA menunjukkan kestabilan terma HP-EFBB 6000 lebih rendah berbanding HP-EFBB 8000 dan 10000. Selepas modifikasi kimia, tenaga pengaktifan,  $E_a$  meningkat daripada  $32.4$  kepada  $51.9\text{ kJ/mol}$  berbanding EFBF tanpa rawatan iaitu  $12.5\text{ kJ/mol}$ . XRD menunjukkan puncak belauan (002) teranjak kepada sudut  $2\theta$  yang lebih kecil dan puncak [(101), (10 $\hat{1}$ )] lenyap selepas proses penghidroksilpropilan. Indeks kehabluran selulosa, CrI menunjukkan kehabluran EFBF tanpa rawatan berkurang daripada 27% kepada 25% selepas modifikasi kimia. Semakin tinggi berat molekul PEG yang digunakan, semakin tinggi pertambahan berat HP-EFBB.

**Kata kunci:** Hidroksilpropil-EFBB; modifikasi kimia; polietilena glikol (PEG); serabut tandan kosong

### ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the reaction of oil palm empty fruit bunches fibre (EFBF) via chemical modification and hydroxypropylation method using polyethylene glycol (PEG). The first stage was the modification of EFB fibre using NaOH and isopropanol. The next stage was the preparation of hydroxypropylated-empty fruit bunches fibre (HP-EFBB), using different molecular weight of PEG (6,000, 8,000 and 10,000). The characterisation involved in this study were conducted by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry analysis (TGA), determination of kinetic activation energy ( $E_a$ ), X-ray diffraction (XRD), cellulose crystallinity index (CrI) and weight increment of the HP-EFB fibre. SEM results showed the surface of HP-EFBB swelled and craters formed along the surface of the fibre. IR spectrum also showed OH stretching band in EFB without treatment is  $3402\text{ cm}^{-1}$ , but after hydroxypropylation process, the OH stretching band in HP-EFBB (10000, 8000 and 6000) slightly shifted to  $3392$ ,  $3384$  and  $3370\text{ cm}^{-1}$ , respectively. TGA showed the thermal stability of HP-EFBB 6,000 was lower than HP-EFBB 8,000 and 10,000. After chemical modification, the activation energy,  $E_a$  increased from  $32.4$  to  $51.9\text{ kJ/mol}$  more than EFB without treatment,  $12.5\text{ kJ/mol}$ . XRD showed that diffraction peak (002) shifted to the smaller  $2\theta$  angle and the peaks (101, 10 $\hat{1}$ ) disappeared after hydroxypropylation process. Crystallinity index, of EFB without treatment decreased from 27% to 25% after chemical modification. The higher the molecular weight of the PEG, the greater the weight increment of the HP-EFBB.

**Keywords:** Chemical modification; empty fruit bunches; hydroxypropyl-EFBB; polyethylene glycol (PEG)

### PENGENALAN

Isu kenaikan harga minyak sejak akhir-akhir ini telah mendorong semua pihak menjalankan kajian menggunakan bahan berasaskan semula jadi seperti tandan kosong kelapa sawit, kenaf, hampas tebu, sisal dan jerami padi. Disebabkan hal ini, ramai penyelidik di Malaysia menjalankan kajian mereka menggunakan bahan buangan lignoselulosa ini

di samping dapat menggantikan produk petrokimia yang semakin mahal dan membahayakan kesihatan manusia.

Malaysia merupakan pengeluar minyak kelapa sawit kedua terbesar selepas Indonesia. Oleh itu, hasil daripada pengestrakan minyak kelapa sawit meninggalkan serabut tandan kosong kelapa sawit (EFBF) yang dibuang dan terbiar dengan banyak begitu sahaja. Disebabkan bahan sampingan

ini terlalu banyak dan senang diperoleh di Malaysia, ini telah mendorong para pengkaji menggunakan EFBF untuk menggantikan dan meminimumkan kebergantungan terhadap produk petrokimia yang semakin hari semakin mahal.

Di Malaysia, jumlah keseluruhan kawasan penanaman kelapa sawit telah meningkat sehingga 4.5% kepada 4.69 juta hektar pada tahun 2009 (Wahid 2010). Malah, pada tahun 2009, Sarawak merupakan kawasan peningkatan terbesar penanaman kelapa sawit iaitu 12.8% diikuti oleh Semenanjung Malaysia iaitu 3.3% dan Sabah 2.1%. Sabah masih merupakan negeri terbesar penanaman kelapa sawit iaitu kira-kira 1.36 juta hektar atau 29% daripada jumlah keseluruhan penanaman kelapa sawit di Malaysia.

EFBF merupakan salah satu bahan sampingan lignoselulosa daripada industri minyak kelapa sawit. EFBF diperoleh semasa pengekstrakan minyak kelapa sawit dan ia dibuang begitu sahaja di kilang-kilang pemprosesan minyak kelapa sawit sehingga menyebabkan masalah pencemaran alam sekitar yang teruk. Oleh sebab EFBF tidak digunakan sepenuhnya, banyak kajian telah dijalankan ke atas EFBF untuk menghasilkan bod gentian berketumpatan rendah (MDI), bod simen, pulpa dan kertas, atap (genting) dan bod gentian (Deraman et al. 2001; Rozman et al. 2004) dan biokomposit poliuretana (Badri & Khairul Anwar 2006). Selain itu, EFBF juga telah digunakan untuk penjaan kuasa (Alrios et al. 2009) dan sebagai bahan api untuk menjana stim di kilang kelapa sawit (Alam et al. 2009).

Proses penghidroksilpropilan merupakan salah satu modifikasi kimia yang sangat penting dan proses ini digunakan secara meluas terutamanya dalam industri makanan contohnya penghasilan hidroksilpropil-kanji daripada ubi kentang, jagung, gandum dan nasi (Singh et al. 2007). Proses penghidroksilpropilan boleh digunakan untuk mengubah sifat-sifat kimia dan fizikal sesuatu produk dengan mengganggu inter dan intra molekul ikatan hidrogen. Oleh sebab itu, ia akan memperbaiki sifat-sifat fungsian produk seperti luas permukaan besar dan boleh ditembusi dengan mudah oleh reagen-reagen kimia lain untuk proses lanjutan (Singh et al. 2007). Rawatan kimia ke atas bahan-bahan selulosa selalunya mengubah struktur fizikal dan struktur kimia gentian oleh tindak balas dengan kumpulan OH daripada selulosa. Agrawal et al. (2000) melaporkan bahawa gentian kelapa sawit yang dirawat secara kimia lebih stabil dan boleh menahan haba berbanding gentian yang tidak dirawat.

Matlamat utama kajian ini adalah melakukan modifikasi kimia ke atas EFBF bagi tujuan menghasilkan hidroksilpropil-EFBF. Hidroksilpropil-EFBF berasaskan EFBF ini bertujuan untuk menggantikan HP-EFBF sintetik di samping dapat mengurangkan penggunaan produk petrokimia untuk menghasilkan bahan ini. Malah kos yang digunakan untuk penghasilan HP-EFBF berasaskan EFBF ini juga dapat dikurangkan kerana menggunakan bahan semula jadi bukan menggunakan produk petrokimia yang semakin hari semakin meningkat harganya. Diharap

penggunaan EFBF dalam kajian ini dapat menggantikan produk petrokimia dalam menghasilkan HP-EFBF dan mendapat satu kaedah baru dalam penggunaan bahan semula jadi seperti EFBF yang ditindak balas dengan tindak balas kimia tertentu untuk menghasilkan hasil akhir iaitu HP-EFBF.

## BAHAN DAN KAEDAH

Bahan mentah utama iaitu serabut tandan kosong kelapa sawit (EFBF) diperoleh dari Sabutek Sdn. Bhd., Teluk Intan, Perak. EFBF dikeringkan di dalam relau pada suhu 105°C selama 24 jam sebelum digunakan. NaOH bertindak sebagai agen pembengkakan supaya bahan kimia dapat menembusi gentian EFBF dengan mudah. Isopropanol pula bertindak sebagai pelarut untuk melarutkan gentian EFBF. Polietilena glikol (PEG 6000, 8000 dan 10000) digunakan sebagai pemanjang rantai untuk peningkatan berat molekul. Propilena oksida digunakan untuk mengurangkan kehilangan berat pada gentian EFBF. Metanol dan aseton digunakan sebagai pelarut untuk penyingkiran bendasing. Semua bahan kimia di atas diperoleh dari Hamburg kecuali PEG dari Merck. Bahan-bahan kimia tersebut digunakan tanpa sebarang penulenan lanjutan.

## PENYEDIAAN BAHAN TINDAK BALAS

Serabut tandan kosong kelapa sawit (EFBF) berdiameter 50 µm atau kurang 50 µm terlebih dahulu dikeringkan di dalam relau pada suhu 105°C selama 24 jam. Selepas dikeringkan, EFBF disimpan di dalam desikator. Ini bertujuan untuk mengurangkan kelembapan EFBF supaya sifat-sifat HP-EFBF yang dihasilkan tidak terjejas. Peratus kandungan kelembapan (% MC) EFBF dikira mengikut persamaan seperti berikut:

$$\% \text{ MC} = [(M_0 - M_1) / M_0] \times 100\%, \quad (1)$$

dengan  $M_0$  ialah berat EFBF sebelum dikeringkan dan  $M_1$  ialah berat EFBF selepas dikeringkan

EFBF (30 g), isopropanol (375 mL), NaOH (18%) dicampur ke dalam kelalang bulat yang dilengkapi dengan pengacau mekanik, kondenser penyejukan dan termometer. Prosedur ini berpandukan Shiraishi et al. (1987). Isopropanol bertindak sebagai pelarut kepada campuran ini. EFBF direndam ke dalam pelarut isopropanol dan sebanyak 18% NaOH (18 g NaOH/100 mL air) dititiskan ke dalam campuran tersebut. Campuran dikacau selama 20 min tanpa henti. NaOH (18%) digunakan mengikut nisbah EFBF yang berpandukan prosedur Shiraishi et al. (1987). Selepas 20 min, campuran tersebut dimasukkan dengan propilena oksida (12 mL) dan polietilena glikol (60 g) yang berbeza berat molekul (6000, 8000 dan 10000). Tindak balas ini dilakukan pada suhu 80°C selama 2 jam. Campuran tersebut disejukkan pada suhu bilik dan dituras menggunakan penuras kaca Buchner dan dicuci menggunakan metanol dan aseton pada nisbah 1:1. Pencucian ini dilakukan sebanyak tiga kali supaya

hidroksilpropil-EFBB (HP-EFBB) yang terhasil bebas bendasing. Selepas HP-EFBB dituras dan dibersihkan, berat HP-EFBB sebelum dikeringkan ditimbang dan dicatat. Kemudian HP-EFBB tersebut dikeringkan di dalam relau pada suhu 80°C selama 24 jam. Selepas 24 jam, berat HP-EFBB ditimbang sekali lagi untuk mendapatkan berat selepas dikeringkan. Penentuan peratus kelembapan HP-EFBB dilakukan mengikut (1).

#### PENCIRIAN EFBB TANPA RAWATAN DAN HP-EFBB

Pencirian yang dilakukan ke atas EFBB tanpa rawatan dan HP-EFBB adalah menggunakan mikroskop elektron imbasan (SEM) model Philips XL-30. Spektroskopi inframerah menggunakan inframerah transformasi Fourier (FTIR) model Perkin-Elmer 2000 spektrometer. Analisis termogravimetri menggunakan mesin analisis termogravimetri model Mettler Toledo-TGA. Analisis pembelauan sinar-X (XRD) menggunakan model XRD D-500 Siemens.

#### TENAGA PENGAKTIFAN, $E_a$ UNTUK PENGURAIAN TERMA

Analisis termogravimetri digunakan secara meluas sebagai kaedah untuk mengkaji penguraian terma polimer dan untuk menentukan parameter kinetik seperti kadar penguraian ( $k$ ), tertib tindak balas ( $n$ ) dan tenaga pengaktifan ( $E_a$ ). Nilai-nilai parameter ini boleh menjadi kepentingan utama dalam penjelasan mekanisme yang terlibat dalam penguraian polimer. Tenaga pengaktifan dikira daripada data TGA dengan menggunakan kadar pemanasan 20°C/min. Daripada persamaan Broido (1969), tenaga pengaktifan dikira mengikut (2).

$$\ln [\ln (1/y)] = [(-E_a / R) \times (1 / T)] + \ln [(R / E_a) \times (Z / R_H) \times (Tm^2)], \quad (2)$$

dengan  $E_a$  ialah tenaga pengaktifan (J/mol),  $T$  adalah suhu (K) dan  $R$  ialah pemalar gas (8.314 J/molK). Persamaan di atas diringkaskan menjadi

$$y = mx + c, \quad (3)$$

dengan:

$$y = \ln [\ln (1/y)], \quad m = -E_a / R \quad \text{dan} \\ c = \ln [(R / E_a) \times (Z / R_H) \times Tm^2].$$

Daripada (3), didapati terbentuk satu persamaan iaitu:

$$m = -E_a / R. \quad (4)$$

#### INDEKS KEHABLURAN SELULOSA CRI

Indeks kehabluran selulosa (CrI) EFBB selepas modifikasi kimia boleh dikira menggunakan kaedah Segal (Laureano-Perez et al. 2005; Pan et al. 2007):

$$\text{CrI} (\%) = [(I_{002} - I_{am}) / I_{002}] \times 100\%, \quad (5)$$

dengan  $I_{002}$  keamatan pembelauan daripada satah (002) pada  $2\theta=22.6^\circ$  dan  $I_{am}$  adalah keamatan puncak amorfus pada  $2\theta=18.5^\circ$ . Kedudukan ini mungkin beranjak jika sampel mengalami modifikasi kimia dan pengukuran bagi tinggi puncak untuk kedua-dua  $I_{002}$  dan  $I_{am}$  boleh berlaku pada kedudukan puncak baru.

#### KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

##### KANDUNGAN KELEMBAPAN EFBB

Beberapa keputusan telah diperoleh dalam penyelidikan ini. Hasil keputusan tersebut adalah penentuan kandungan kelembapan EFBB. Daripada kajian yang dijalankan, didapati air hadir di dalam EFBB. Ini adalah kerana struktur selulosa di dalam EFBB adalah bersifat higroskopik iaitu menyerap air. Oleh sebab itu, kandungan kelembapan dalam EFBB perlu ditentukan untuk menentukan jisim sebenar EFBB yang diperlukan bagi memulakan kajian ini. Daripada pengiraan yang diperoleh, nilai peratus kandungan kelembapan EFBB yang dikira ialah 15.01% iaitu menghampiri nilai peratus kandungan kelembapan piawai bagi EFBB iaitu 15% (Piawaian Malaysia MS1408:1997 (P)). Oleh itu, untuk pengiraan jisim EFBB bagi memulakan proses seterusnya iaitu modifikasi kimia untuk menghasilkan hidroksilpropil-EFBB (HP-EFBB), nilai peratus kandungan kelembapan ini perlu diambil kira.

##### PERATUS PERTAMBAHAN BERAT HP-EFBB

Rajah 1 menunjukkan peratus pertambahan berat yang berlaku pada hidroksilpropil-EFBB dalam tindak balas penghidroksilpropilan menggunakan polietilena glikol (PEG) berbeza berat molekul pada suhu 80°C selama 2 jam. Dapat diperhatikan daripada Rajah 1, HP-EFBB berat molekul 10000 menunjukkan peratus pertambahan berat yang paling tinggi iaitu 53.97% diikuti oleh HP-EFBB berat molekul 8000 iaitu 50.28% dan HP-EFBB berat molekul 6000 iaitu 49.10%. Didapati, peratus pertambahan berat bagi ketiga-tiga sampel HP-EFBB (6000, 8000 dan 10000) menunjukkan perbezaan peratus pertambahan berat yang sangat kecil. Ini mungkin kerana berat molekul PEG yang digunakan terlalu hampir dan mungkin untuk melihat peratus pertambahan berat yang lebih besar adalah menggunakan berat molekul PEG paling rendah kepada paling tinggi iaitu PEG 400 diikuti berat molekul PEG 1000 dan PEG 10000. Daripada keputusan peratus pertambahan berat HP-EFBB ini juga menunjukkan semakin tinggi berat molekul PEG yang digunakan, semakin tinggi peratus pertambahan berat di dalam sampel tersebut. Ini mungkin disebabkan struktur rangkaian PEG merupakan molekul oksietilena yang panjang dan fleksibel (Tanaka et al. 2008) dengan struktur rangkaian berat molekul PEG yang berbeza memberikan panjang rangkaian yang berbeza. Ini dibuktikan lagi oleh Thring et al. (2004) yang menyatakan semakin berat molekul PEG yang digunakan semakin

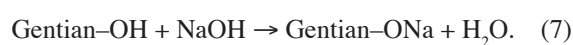
panjang struktur rantaian PEG tersebut. Struktur molekul PEG yang panjang ini menyebabkan PEG bergumpal sesama sendiri dan menyebabkan hanya satu hujung bertindak balas dengan rantai sisi PEG manakala yang lain meresap masuk ke dalam struktur dinding sel kayu menambahkan berat sampel yang dihasilkan. Disebabkan proses ini berlaku, maka dapat disimpulkan peratus pertambahan berat di dalam sampel HP-EFBB ini meningkat dengan peningkatan berat molekul PEG iaitu semakin tinggi berat molekul PEG, semakin panjang struktur rantaian PEG. Oleh itu, semakin panjang struktur rantaian PEG yang digunakan, semakin tinggi peratus pertambahan berat sampel HP-EFBB yang dihasilkan.

Daripada analisis pembelauan sinar-X (XRD), didapati apabila HP-EFBB bertindak balas dengan PEG, struktur tulang belakang HP-EFBB kaya dengan unit etilena oksida. Ikatan hidrogen yang terbentuk dalam kumpulan hidroksil selulosa bertindak balas dengan struktur PEG yang kaya dengan unit etilena oksida membentuk air menghasilkan HP-EFBB yang bersifat hidrofilik. Ini dibuktikan lagi oleh Yao et al. (1996) apabila beliau telah melakukan pencairan ke atas kanji menggunakan PEG menunjukkan sampel poliuretana yang dihasilkan bersifat hidrofilik disebabkan tulang belakang poliuretana kaya dengan etilena oksida setelah bertindak balas dengan PEG. Sifat hidrofilik yang hadir di dalam sampel HP-EFBB ini menyebabkan HP-EFBB mudah menyerap air. Serapan air ini menyebabkan struktur dinding sel mengembang, oleh itu semakin banyak PEG meresap masuk ke dalam struktur EFBB dan ini menambahkan peratus pertambahan berat di dalam HP-EFBB. Tambahan lagi, kajian yang dijalankan oleh Rowell dan Gutzmer (1975) juga membuat perbandingan antara pengekstrakan menggunakan air dan benzena. Didapati pengekstrakan air telah menambahkan pertambahan berat berbanding pengekstrakan benzena. Ini menunjukkan sifat hidrofilik HP-EFBB juga telah menyumbang kepada pertambahan berat.

#### ANALISIS MORFOLOGI

Rajah 2 menunjukkan morfologi permukaan EFBB tanpa rawatan dan HP-EFBB berbeza berat molekul PEG pada skala pembesaran 20  $\mu\text{m}$ . Mikrograf EFBB tanpa rawatan (2(a)) kelihatan licin dan berbentuk lurus seperti rod. Pada struktur EFBB tanpa rawatan ini juga terdapat gentian lurus berbentuk rod yang dikenali sebagai fibril. Fibril-fibril ini tersusun rapi di dalam satu berkasan. Terdapat juga liang-liang kecil pada struktur EFBB yang dikenali sebagai pit. Pada peringkat ini tiada sebarang bahan kimia diserap masuk ke dalam struktur gentian, oleh itu sifat-sifat gentian masih hadir di permukaan EFBB ini.

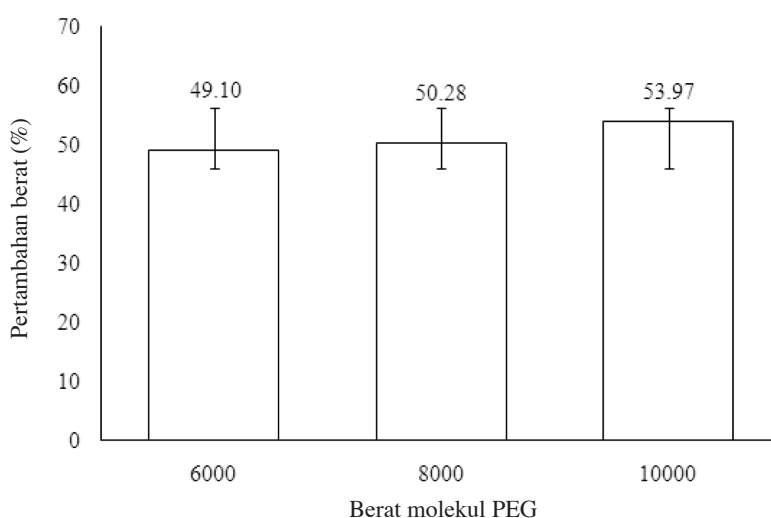
Walaupun demikian, setelah gentian EFBB dirawat dengan NaOH, kumpulan hidroksil (OH) bertindak balas dengan NaOH seperti (7):



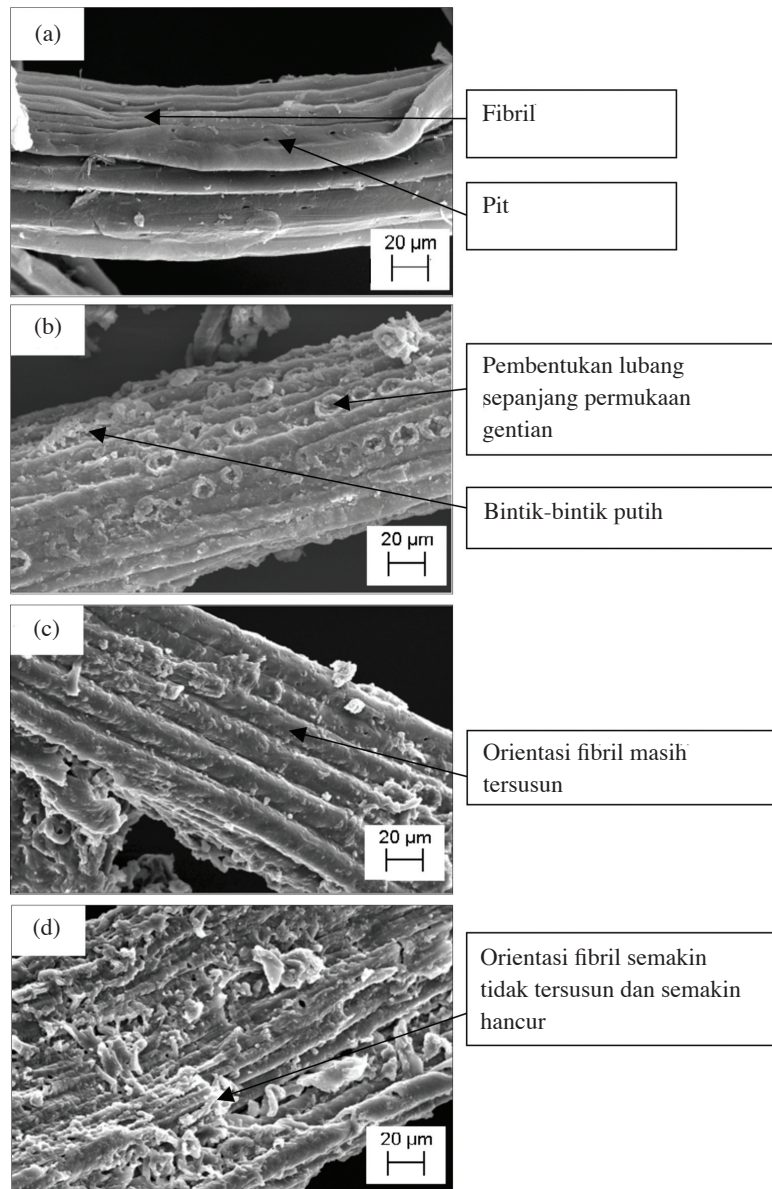
Manakala analisis yang membuktikan wujudnya ikatan antara Gentian-O-Na adalah rawatan alkali.

Menurut Agrawal et al. (2000), rawatan NaOH ke atas gentian EFBB menyebabkan kesan penggilapan berbalik yang meningkatkan jumlah selulosa amorfus. Malah rawatan NaOH menyebabkan bendasing semula jadi seperti habuk disingkirkan dan permukaan gentian menjadi kasar.

Di samping itu, selepas proses penghidroksilpropilan, permukaan HP-EFBB juga mula membengkak dan terdapat pembentukan lubang sepanjang permukaan gentian (Rajah 2(b)) dengan kumpulan-kumpulan hidroksilpropil termendap di permukaan tersebut. Ini mungkin kerana struktur fizikal yang tidak homogen (kawasan hablur dan amorfus) gentian EFBB (Singh et al. 2007). Daripada analisis EDAX (Law et al. 2007), ini juga terjadi akibat daripada penyingkiran silika (silika yang terdapat di dalam gentian EFBB) semasa proses penghidroksilpropilan. Penyingkiran silika ini meninggalkan liang-liang



RAJAH 1. Peratus pertambahan berat HP-EFBB berbeza berat molekul PEG



RAJAH 2. Mikrograf SEM a) EFBF tanpa rawatan, b) HP-EFBF 6000, c) HP-EFBF 8000 dan d) HP-EFBF 10000

kosong pada permukaan EFBF dan ini memudahkan lagi penembusan bahan-bahan kimia lain ke dalam EFBF. Terdapat juga bintik-bintik putih pada permukaan HP-EFBF mungkin merupakan silika yang masih tertinggal pada permukaan EFBF.

Selain itu, penggunaan propilena oksida sebagai bahan kimia mampu menembusi dinding sel kayu dan dapat bertindak balas dengan kumpulan hidroksil (OH) di dalam sel kayu telah mengubah struktur permukaan yang kasar dan berlekuk-lekuk. Malah, faktor propilena oksida dan polietilena glikol (PEG) yang dapat menembusi ke dalam EFBF dengan mudah juga menyebabkan struktur EFBF berubah. Ini adalah kerana permukaan EFBF telah terbuka akibat daripada pembengkakan dinding selnya. Oleh itu, penembusan bahan-bahan kimia ini meningkatkan lagi pertambahan berat EFBF dan seterusnya

menyebabkan struktur EFBF semakin membengkak dan akhirnya berjaya menyingkirkan keseluruhan dinding sel sehingga menampakkan fibril-fibril dengan jelas. Perubahan morfologi semakin ketara apabila berat molekul PEG meningkat kepada 10000 dan akhirnya menghasilkan pembentukan fibril pada permukaan gentian (Rajah 2(c) dan 2(d)). Rajah 2(c) menunjukkan orientasi fibril masih tersusun dan pit tidak kelihatan lagi disebabkan gentian EFBF mula membengkak. Rajah 2(d) pula menunjukkan orientasi fibril semakin tidak teratur dan semakin hancur. Ini mungkin disebabkan berat molekul PEG yang digunakan kerana semakin tinggi berat molekul yang digunakan, semakin tidak teratur orientasi fibril dan semakin hancur struktur fibril tersebut. Ini kerana setelah kesemua fibril musnah, propilena oksida dan PEG sampai ke bahagian tapak reaktif kimia yang

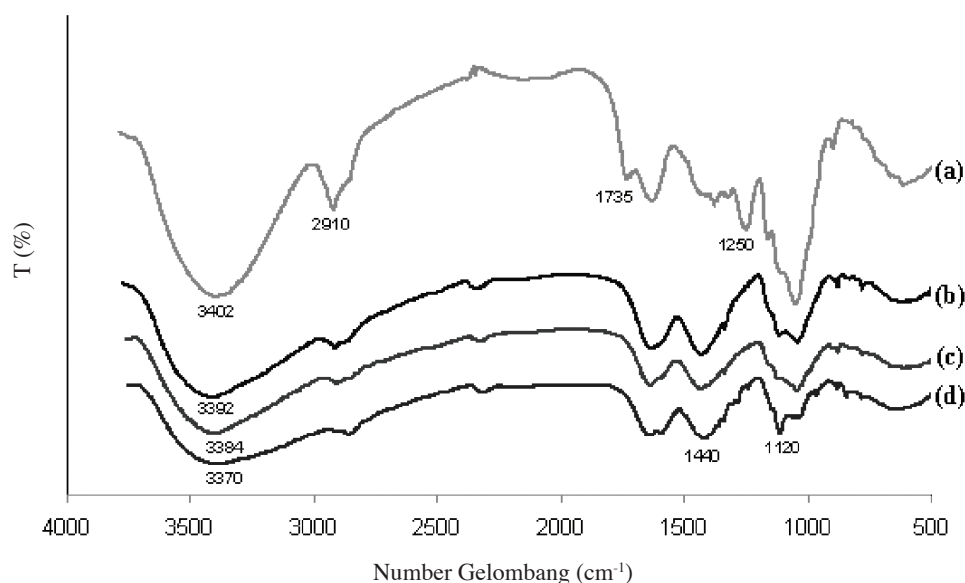
paling banyak di dalam gentian iaitu kumpulan OH yang berada dalam selulosa, hemiselulosa dan lignin.

#### ANALISIS SPEKTRUM INFRAMERAH

Rajah 3 dan Jadual 1 menunjukkan perbandingan spektrum inframerah bagi EFBF tanpa rawatan dan HP-EFBF berbeza berat molekul PEG pada nombor gelombang 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . EFBF tanpa rawatan menunjukkan getaran pada nombor gelombang 3400  $\text{cm}^{-1}$  yang merujuk kepada kehadiran regangan hidroksil (OH) (Alrios et al. 2009). Regangan OH ini mungkin terdiri daripada pelbagai jenis sebatian seperti air, alkohol alifatik primer dan sekunder yang biasanya terdapat dalam struktur selulosa, hemiselulosa dan lignin. Penyerapan getaran pada nombor gelombang ini juga menunjukkan semakin tinggi kandungan air di dalam sampel maka semakin tinggi puncak yang diperoleh (Fengel & Wegener 1989). Berbanding spektrum inframerah EFBF tanpa rawatan dengan gentian HP-EFBF (6000, 8000 dan 10000), getaran OH gentian EFBF tanpa rawatan adalah pada 3402  $\text{cm}^{-1}$  tetapi selepas proses penghidroksilpropilan, getaran OH masing-masing sedikit beranjak kepada 3392, 3384 dan 3370  $\text{cm}^{-1}$ . Ini mungkin disebabkan pertambahan ikatan hidrogen dengan kemasukan rantai sisi polietilena glikol (PEG) dan kumpulan-kumpulan OH (Tserki et al. 2005).

Selain itu, anjakan getaran OH di dalam HP-EFBF juga disebabkan EFBF telah mengalami modifikasi kimia dengan isopropanol dan NaOH dengan masing-masing bertindak sebagai pelarut dan sebagai agen pembengkakan (Zeronian 1991). Daripada penyelidikan yang dilakukan oleh Hazira (2002), beliau telah membuat perbandingan antara spektrum inframerah bagi HP-EFBF menggunakan isopropanol dan HP-EFBF tanpa isopropanol. Didapati keamatan puncak 1440  $\text{cm}^{-1}$  (penyerapan air di dalam selulosa berhablur) pada HP-EFBF menggunakan isopropanol adalah lebih tinggi berbanding HP-EFBF tanpa isopropanol dan kehadiran puncak tersebut adalah daripada kumpulan OH. Ini mungkin disebabkan struktur kimia isopropanol itu sendiri yang mempunyai formula molekul  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ .

Menurut Zeronian (1991), ion natrium ( $\text{Na}^+$ ) yang terdapat dalam NaOH mempunyai keupayaan yang tinggi dan mampu menjadi agen pembengkakan yang sesuai. Perbandingan spektrum inframerah kepekatan NaOH 16% dan NaOH 32% telah dilakukan oleh Hazira (2002) untuk melihat sama ada kepekatan NaOH mempengaruhi keamatan puncak OH yang hadir. Daripada keputusan spektrum inframerah yang diperoleh, didapati sampel yang dirawat dengan NaOH berkepekatan 32%, keamatan gelombang OH adalah lebih tinggi berbanding rawatan EFBF dengan NaOH berkepekatan 16%. Ini dibuktikan lagi oleh



RAJAH 3. Spektrum inframerah a) EFBF tanpa rawatan, b) HP-EFBF 10000, c) HP-EFBF 8000 dan d) HP-EFBF 6000

JADUAL 1. Puncak regangan spektrum inframerah bagi EFBF tanpa rawatan

Nombor gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Puncak regangan
3400	Regangan hidroksil (OH)
2910	Regangan alifatik C-H dari kumpulan $\text{CH}_3$ dan $\text{CH}_2$
1735	Regangan karbonil dari ikatan C=O
1604	Regangan C=C
1250	Regangan C-O
892	$\beta$ -glikosidik daripada karbohidrat

Sreekala et al. (1997) dengan rawatan alkali menggunakan NaOH dapat mengurangkan ikatan hidrogen di dalam kumpulan OH selulosa dan ikatan hidrogen diputuskan dan diganti dengan ikatan O-Na<sup>+</sup>. Oleh itu, pengurangan ikatan hidrogen yang diganti dengan ikatan O-Na<sup>+</sup> menyebabkan keamatan OH meningkat dan peningkatan ini menyebabkan keamatan puncak gelombang OH pada gelombang 3402 cm<sup>-1</sup> juga meningkat.

Daripada pengiraan peratus pertambahan berat, didapati berat molekul PEG memberikan kesan terhadap peratus pertambahan berat dengan semakin bertambah berat molekul PEG, maka semakin bertambah kumpulan OH pada rantaian polimernya. Ini boleh dibuktikan daripada spektrum inframerah yang diperolehi bagi sampel HP-EFBB dengan HP-EFBB 10000 memberikan puncak OH tertinggi iaitu 3392 cm<sup>-1</sup>, diikuti oleh HP-EFBB 8000 dan HP-EFBB 6000 masing-masing pada puncak gelombang 3384 cm<sup>-1</sup> dan 3370 cm<sup>-1</sup>. Oleh itu, peratus pertambahan berat molekul PEG boleh dikaitkan dengan spektrum inframerah yang diperolehi kerana semakin tinggi berat molekul PEG, semakin tinggi keamatan puncak OH yang diperolehi.

Rajah 3 dan Jadual 2 juga menunjukkan pengurangan keamatan bagi regangan ~2910 cm<sup>-1</sup> dan hilangnya regangan ~1735 cm<sup>-1</sup> di dalam HP-EFBB disebabkan penyingkiran kumpulan karboksilik daripada selulosa (Mwaikambo & Ansell 2002). Manakala jalur penyerapan lebar berlaku pada puncak 1600-1640 cm<sup>-1</sup> mungkin disebabkan penyerapan air di dalam selulosa berhablur. Kehadiran puncak baru sekitar 1440-1460 cm<sup>-1</sup> telah diperhatikan dan merujuk kepada pembengkakan C-H alifatik sebagai hasil daripada proses penghidroksilpropilan. Perubahan penyerapan pada puncak baru ini mungkin disebabkan penyusunan atom-atom yang teranjak sedikit dan menyebabkan perubahan di dalam bengkokan frekuensinya (Silverstein et al. 1996). Menurut Rowell dan Gutzmer (1975), hasil daripada tindak balas kumpulan epoksida dengan kumpulan hidroksil kayu, satu kumpulan hidroksil baru hadir. Oleh itu, puncak baru yang hadir boleh dianggap sebagai hasil daripada tindak balas kumpulan epoksida dengan kumpulan OH dalam EFBB. Kehilangan puncak ~1250 cm<sup>-1</sup> untuk HP-EFBB mungkin disebabkan pelarutan lignin semasa proses penghidroksilpropilan (Bjamestad & Dahlman 2002).

Puncak ~1120 cm<sup>-1</sup> untuk HP-EFBB menunjukkan pembentukan kumpulan alkil dan rantaian eter (Nakanishi 1969; Silverstein et al. 1996). Eter ini mungkin eter jenis alifatik dalam selulosa dan lignin dan mungkin juga eter jenis aromatik dalam lignin. Manakala pada puncak ~950-810 cm<sup>-1</sup>, didapati puncak ini telah hilang di dalam

HP-EFBB. Ini mungkin disebabkan perubahan kedudukan puncak-puncak ini pada kedudukan yang lebih rendah di dalam spektrum inframerah HP-EFBB dan berlaku rotasi pada sisa glukosa di sekitar ikatan glikosidik (Sreekala 1997).

Menurut Rowell dan Gutzmer (1975), tindak balas epoksida dengan EFBB menghasilkan satu ikatan eter yang stabil. Oleh itu, puncak yang wujud sekitar 950-810 cm<sup>-1</sup> mungkin disebabkan oleh kewujudan ikatan eter dalam EFBB yang mengalami modifikasi kimia (Silverstein 1996). Tetapi Sreekala (1997) menyatakan bahawa kewujudan puncak ~890 cm<sup>-1</sup> adalah disebabkan oleh kehadiran β-glikosidik daripada karbohidrat di dalam EFBB.

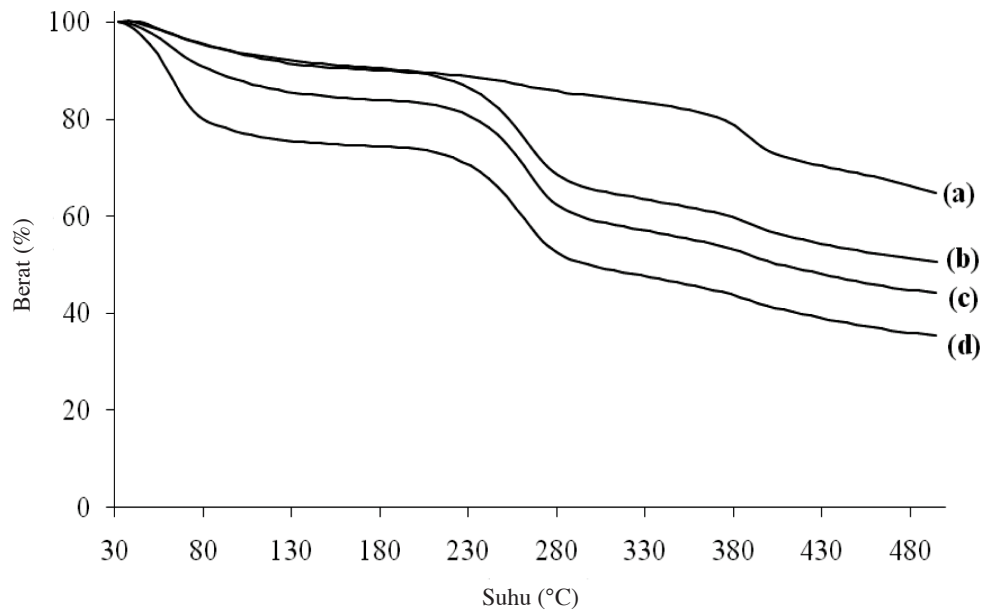
#### ANALISIS TERMOGRAVIMETRI

Rajah 4 menunjukkan perbandingan degradasi terma EFBB tanpa rawatan dan HP-EFBB. Didapati EFBB tanpa rawatan mula kehilangan berat pada suhu ~50°C tetapi HP-EFBB (6000, 8000 dan 10000) masing-masing mula kehilangan berat pada suhu ~80°C, ~75°C dan ~50°C. Ini menunjukkan HP-EFBB 10,000 mempunyai kestabilan terma yang lebih tinggi berbanding HP-EFBB 6000 dan 8000. Malah, HP-EFBB 10000 juga menunjukkan kestabilan terma yang tinggi dan paling hampir dengan EFBB tanpa rawatan pada awal penguraian. Ini disebabkan apabila dilakukan rawatan kimia menggunakan PEG, kestabilan terma sesuatu sampel lebih baik daripada yang tidak dirawat. Malah sifat PEG sendiri yang mempunyai kestabilan terma yang baik (Oujai & Shanks 2005) mendorong HP-EFBB 10000 mempunyai kestabilan terma yang tinggi. Selain itu, HP-EFBB menunjukkan tiga puncak endotermik hadir berbanding dua puncak endotermik bagi EFBB tanpa rawatan. Daripada lengkung DTG, tiga puncak endotermik yang hadir di dalam HP-EFBB adalah pada suhu ~55-75°C, ~200-320°C dan ~370-410°C dengan masing-masing mewakili penguraian air, penguraian hemiselulosa dan penguraian lignin. Puncak endotermik pada suhu 370-410°C sama sekali tidak hadir di dalam EFBB tanpa rawatan. Kehadiran puncak ini di dalam HP-EFBB mungkin disebabkan modifikasi kimia yang dilakukan ke atas EFBB menggunakan NaOH. Menurut Oujai & Shanks (2005), selepas rawatan gantian biojisim dengan NaOH, kestabilan terma sampel berubah disebabkan pra-rawatan menggunakan alkali ini telah meresap masuk ke dalam dinding sel gantian.

Daripada lengkung TGA, didapati peringkat penguraian pertama bagi HP-EFBB adalah ~24.24% berbanding EFBB

JADUAL 2. Puncak regangan spektrum inframerah yang hadir di dalam HP-EFBB

Nombor gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Puncak regangan
~3392-3370	Regangan hidroksil (OH)
~2910	Regangan alifatik C-H dari kumpulan CH <sub>3</sub> dan CH <sub>2</sub>
~1600-1640	Penyerapan air di dalam selulosa berhablur
~1440-1460	Bengkokan C-H alifatik
~1120	Pembentukan kumpulan alkil dan rantaian eter



RAJAH 4. Termogram a) EFBF tanpa rawatan, b) HP-EFBF 10000, c) HP-EFBF 8000 dan d) HP-EFBF 6000

tanpa rawatan hanya ~5.41% diikuti oleh peringkat penguraian kedua dan ketiga masing-masing ~27.13% dan 10.70% bagi HP-EFBF dan EFBF tanpa rawatan ~74.58% untuk kedua-dua peringkat. Peringkat penguraian kedua dan ketiga biasanya merujuk kepada proses penguraian maksimum. Peringkat ketiga berlaku dalam julat ~200-350°C dengan penguraian yang berlaku mungkin adalah penguraian komponen selulosa. Beall dan Eicker (1970) telah melaporkan dalam kajiannya bahawa komponen selulosa mengalami penguraian pada suhu sekitar 280°C. Penguraian lignin juga berlaku dalam HP-EFBF pada suhu 440°C, penguraian sepenuhnya berlaku dan kehilangan beratnya adalah sekitar 10-11%. Penguraian lignin merupakan penguraian terakhir tindak balas kerana komponen ini adalah paling stabil dengan terma.

Menurut Tanaka et al. (2008), pada suhu 200-250°C, PEG yang hadir di dalam sesuatu sampel mula terdegradasi. Malah daripada termogram analisis termogravimetri bagi kesemua HP-EFBF berbeza berat molekul (PEG 6000, 8000 dan 10000), didapati HP-EFBF 10,000 menunjukkan penguraian terma yang paling tinggi berbanding HP-EFBF 8000 dan 6000. Ini disokong oleh keputusan analisis spektrum inframerah yang membuktikan bahawa HP-EFBF 10000 memberikan puncak hidroksil (OH) yang paling tinggi berbanding sampel lain. Di samping itu, penguraian air yang tinggi juga berlaku disebabkan terdapat banyak ikatan hidrogen antara kumpulan OH dan air yang menjadikannya lebih higroskopik. Disebabkan faktor-faktor di atas, HP-EFBF 10000 didapati kurang stabil dan mengalami penguraian terma yang tertinggi.

#### TENAGA PENGAKTIFAN, $E_a$

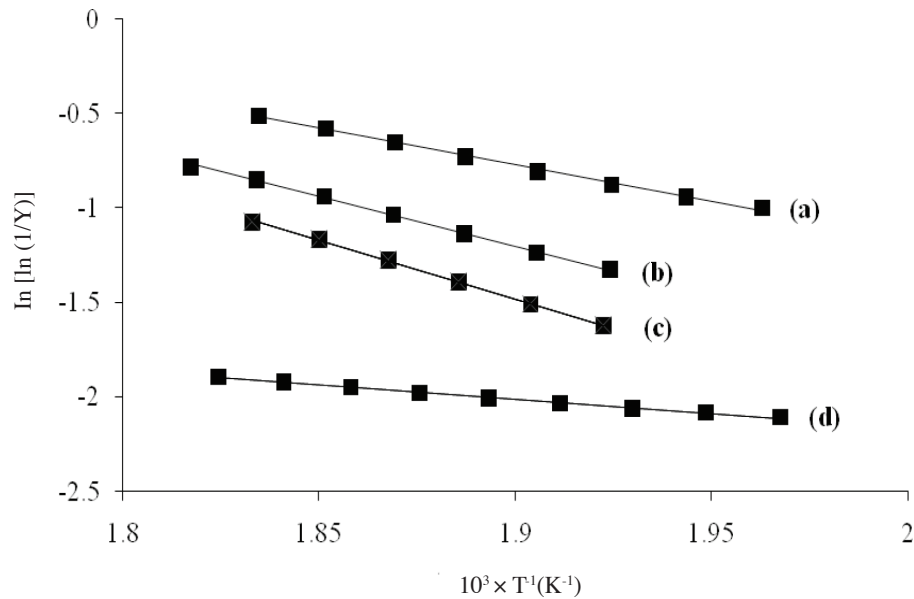
Rajah 5 dan Jadual 3 menunjukkan plot  $\ln [(-\ln 1/y)]$  melawan  $10^3 \times T^{-1} (K^{-1})$  untuk peringkat kedua penguraian terma bagi

EFBF tanpa rawatan dan HP-EFBF berbeza berat molekul (PEG 6000, 8000 dan 10000). Daripada keputusan yang diperoleh, tenaga pengaktifan ( $E_a$ ) gentian EFBF tanpa rawatan adalah lebih rendah iaitu 12.5 kJ/mol berbanding  $E_a$  HP-EFBF (6000, 8000 dan 10000) masing-masing 32.4, 43.7 dan 51.9 kJ/mol. Ini mungkin disebabkan kehadiran bendasing dalam EFBF tanpa rawatan berbanding EFBF yang telah dirawat. Malah, ini disokong oleh Yang dan Kokot (1996) yang menyatakan lebih banyak bendasing dalam kapas (terutamanya kapas tanpa rawatan) berbanding kapas yang dirawat menyebabkan  $E_a$  kapas tanpa rawatan lebih rendah.

Di samping itu, menurut Agrawal et al. (2000), gentian kelapa sawit tanpa rawatan menunjukkan kestabilan terma yang paling rendah berbanding gentian kelapa sawit yang dirawat. Ini disebabkan apabila gentian kelapa sawit dirawat, liang pada permukaan gentian semakin jelas kelihatan dan berlaku interaksi yang baik antara matrik dan pengisi. Interaksi yang baik antara matrik dan pengisi ini memberikan kestabilan terma yang tinggi bagi sampel yang mengalami rawatan kimia.

Daripada Rajah 5 dan Jadual 3 juga dapat diperhatikan nilai  $E_a$  HP-EFBF berbeza berat molekul PEG (6000, 8000 dan 10000) masing-masing meningkat daripada 32.4, 43.7 dan 51.9 kJ/mol. Peningkatan ini mungkin kerana struktur PEG terdiri daripada molekul oksietilena yang panjang dan sampel yang mengandungi tulang belakang PEG adalah lebih fleksibel daripada sampel tanpa PEG (Tanaka et al. 2008). Oleh itu, semakin tinggi berat molekul PEG yang digunakan, semakin panjang tulang belakang PEG, semakin tinggi peratus pertambahan berat, maka semakin tinggi nilai  $E_a$  yang diperoleh. Ini disokong dengan pengiraan peratus pertambahan berat HP-EFBF berbeza berat molekul PEG dan semakin tinggi berat molekul PEG, semakin tinggi peratus pertambahan berat.





RAJAH 5. Lengkung  $\ln [\ln (1/y)]$  melawan  $10^3 \times T^{-1} (K^{-1})$  a) HP-EFBF 6,000, b) HP-EFBF 8,000 c) HP-EFBF 10,000 dan d) EFBF tanpa rawatan mengikut persamaan Broide

JADUAL 3. Parameter kinetik penguraian EFBF tanpa rawatan dan HP-EFBF

Sampel	$E_a$ (kJ/mol)	$Z$ ( $s^{-1}$ )	$R^2$
EFBF tanpa rawatan	12.5	$1.79 \times 10^{-9}$	0.996
HP-EFBF 6000	32.4	0.012	0.998
HP-EFBF 8000	43.7	0.138	0.999
HP-EFBF 10000	51.9	0.814	0.996

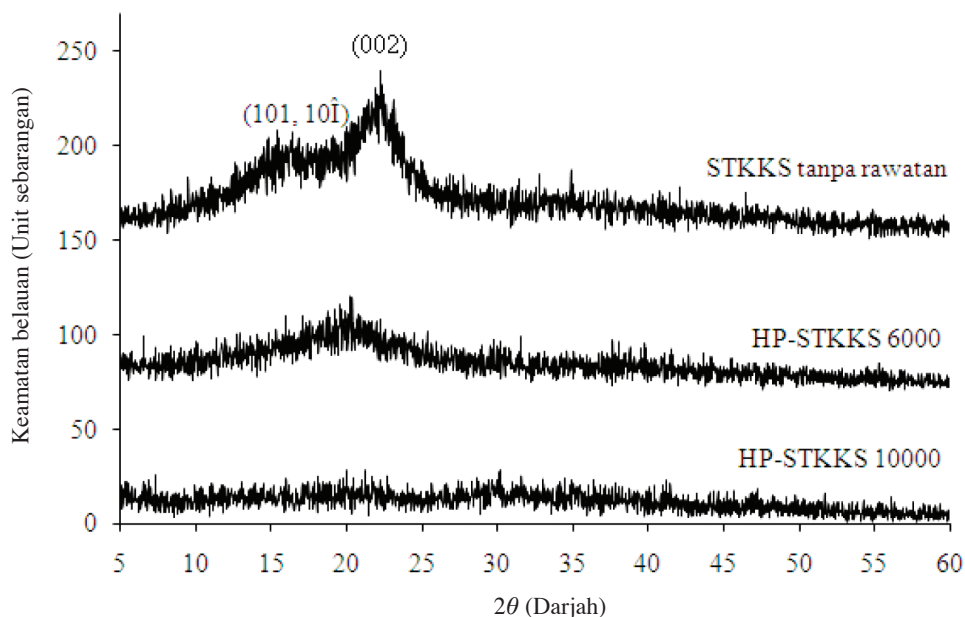
#### ANALISIS PENGHABLURAN

Daripada Rajah 6, dapat diperhatikan perubahan pada puncak-puncak utama iaitu puncak (002) dan puncak (101 & 10 $\bar{1}$ ). Difraktogram EFBF jelas menunjukkan sampel EFBF mempunyai jenis selulosa I iaitu puncak (002) pada sudut  $2\theta=22.2^\circ$  dan puncak-puncak komposit iaitu (101 & 10 $\bar{1}$ ) pada sudut  $2\theta=16^\circ$ . Selepas proses penghidroksilpropilan, puncak  $2\theta=22.2^\circ$  semakin melebar dan rendah, beranjak ke arah  $2\theta$  yang lebih kecil. Ini menunjukkan jarak satah (002) telah bertambah. Manakala puncak (101 & 10 $\bar{1}$ ) tidak kelihatan lagi di dalam sampel HP-EFBF. Perubahan corak pembelauan ini mungkin disebabkan rawatan alkali menggunakan NaOH ketika proses penghidroksilpropilan dan mungkin juga disebabkan penghabluran semula selulosa dijangkakan kehabluran selulosa di dalam sampel HP-EFBF semakin berkurang (Deraman et al. 2001).

Dalam kajian ini, EFBF dirawat dengan NaOH yang menyebabkan berlakunya proses penghabluran (perubahan selulosa I kepada selulosa II) dan perubahan pada susunan kekisi selulosa. Puncak yang menggambarkan pertukaran selulosa I kepada selulosa II tidak ditunjukkan di sini kerana ia adalah fakta dan tidak dikaji dalam kajian ini tetapi tindak balas penghidroksilpropilan menggunakan NaOH (18%) yang digunakan untuk pembengkakan gentian EFBF telah menyebabkan perubahan kepada selulosa II. Ini dibuktikan oleh (Deraman et al. 2001) yang menyatakan

perubahan selulosa I kepada selulosa II tercapai dengan melakukan rawatan menggunakan NaOH manakala alkali lain hanya menghasilkan sebahagian perubahan atau tiada perubahan langsung. Malah, rawatan alkali terutamanya menggunakan NaOH boleh menyebabkan kekisi menjadi lebar, mengubah pengesahan dan anjakan satah kekisi selulosa. Oleh itu, ini menyebabkan puncak beralih dan kehilangan puncak-puncak tertentu. Secara amnya, NaOH berfungsi sebagai agen pembengkakan dan apabila NaOH diresap masuk ke dalam struktur gentian EFBF, gentian tersebut membengkak dan memudahkan penembusan bahan-bahan kimia lain. Pembengkakan gentian bergantung kepada kepekatan NaOH yang digunakan. Jika kepekatan NaOH yang digunakan adalah rendah, maka saiz kation hanya mampu membengkakkan liang-liang besar pada selulosa. Tetapi jika kepekatan NaOH tinggi, maka saiz kation mampu meresap masuk ke dalam liang-liang kecil pada selulosa.

Ini dapat dilihat daripada kajian yang dijalankan oleh Oujai dan Shanks (2005) yang menggunakan kepekatan NaOH yang berbeza iaitu 18% dan 20% ke atas gentian hemp. Satah penghabluran selulosa utama yang wujud di dalam gentian hemp ini adalah (110), (1 $\bar{1}$ 0), (012) dan (020) masing-masing pada sudut  $2\theta$  14.8°, 16.7°, 20.7° dan 22.5°. Didapati rawatan alkali menggunakan 18% NaOH menyebabkan peningkatan keamatan pada satah (020).



RAJAH 6. Difraktogram EFBF tanpa rawatan, HP-EFBF 6000 dan HP-EFBF 10000

Apabila kepekatan NaOH ini mencapai 20%, transformasi kehabluran kepada selulosa II diperhatikan. Rawatan menggunakan 20% NaOH meningkatkan keamatan satah (110) dan (012). Manakala satah penghabluran (110) yang baru wujud pada  $2\theta$  yang lebih kecil menunjukkan perubahan selulosa I kepada selulosa II. Kepekatan NaOH yang tinggi mengaruh proses merserisasi selulosa I kepada selulosa II yang menyebabkan kehabluran menurun.

#### INDEKS KEHABLURAN SELULOSA, CrI

Nilai keamatan puncak  $I_{002}$ ,  $I_{am}$  dan  $I_{CrI}$  untuk EFBF tanpa rawatan, HP-EFBF 6000 dan HP-EFBF 10000 diperolehi daripada difraktogram dalam Rajah 6 ditunjukkan seperti Jadual 4. Nilai-nilai ini digunakan dalam persamaan 6 untuk mengira indeks kehabluran selulosa, CrI. Daripada keputusan yang diperolehi, didapati CrI untuk EFBF tanpa rawatan adalah 27% tetapi setelah EFBF mengalami tindak balas penghidroksilpropilan, CrI HP-EFBF 6000 dan HP-EFBF 10000 masing-masing berkurang sehingga 25% dan 26%. Ini mungkin disebabkan modifikasi kimia yang dikenakan ke atas gentian EFBF telah mengubah kedudukan satah selulosa. Kation yang terdapat di dalam NaOH dan propilena oksida yang digunakan mempunyai diameter yang amat kecil, oleh itu ia dapat menembusi struktur selulosa EFBF dengan mudah. Oleh itu, molekul-molekul menjadi tidak teratur dan struktur hablurnya berubah (Atalla 1983). Ini dibuktikan lagi oleh kajian yang dijalankan oleh Deraman et al. (2001) yang menyatakan dalam kajiannya bahawa selepas modifikasi kimia menggunakan benzil oksida, kehabluran selulosa berkurang sebanyak 15% dan 17% masing-masing bagi BzF (100) dan BzF (110) berbanding sampel EFBF tanpa rawatan. Ini jelas menunjukkan kehabluran berkurang selepas mengalami modifikasi kimia. Malah ini dibuktikan lagi oleh Laureano-Perez et al. (2005) yang mendapati

indeks kehabluran selulosa dalam sampel gentian jagung tanpa rawatan adalah lebih tinggi iaitu 50.30% berbanding sampel yang dirawat iaitu 25.92%. Ini jelas menunjukkan selepas rawatan kimia, kehabluran sampel yang dirawat berkurang berbanding sampel yang tidak dirawat.

Manakala, CrI bagi HP-EFBF berbeza berat molekul pula menunjukkan peningkatan kehabluran mengikut berat molekul PEG yang digunakan iaitu 6000 dan 10000 masing-masing meningkat sehingga 25% dan 26%. Semakin tinggi berat molekul PEG yang digunakan semakin tinggi kehabluran selulosa di dalam sampel EFBF selepas rawatan (HP-EFBF). Ini disebabkan semakin tinggi berat molekul PEG, semakin besar pengembangan molekul selulosa menyebabkan lebih banyak larutan alkali menembusi kawasan hablur selulosa. Tambahan lagi, PEG dengan berat molekul yang tinggi mempunyai lebih banyak cabang yang mampu bertindak balas dengan kumpulan hidroksil (OH) di dalam gentian. Ini juga boleh dibuktikan daripada mikrograf SEM kerana terdapat fenomena keretakan pada permukaan gentian dengan PEG telah berjaya menembusi struktur kekisi selulosa EFBF dan mengubah struktur kekisi EFBF sehingga menyebabkan peningkatan indeks kehabluran selulosa di dalam sampel HP-EFBF.

Tetapi ada juga sesetengah kajian yang mendapat keputusan CrI sampel yang mengalami modifikasi lebih tinggi peratusan kehabluran berbanding sampel tanpa rawatan. Ini ditunjukkan dalam kajian yang dijalankan oleh Chen et al. (2010), yang menyatakan kehabluran gentian rami tanpa rawatan lebih rendah berbanding gentian yang dirawat iaitu sebanyak 14.6% peningkatan di dalam sampel yang dirawat. Peningkatan kehabluran ini disebabkan bahagian amorfus dan parahablur di dalam sampel tersebut diubah kepada bahagian hablur semasa proses rawatan kimia dan juga disebabkan susunan pada parahablur selulosa pada permukaan hablur.

## KESIMPULAN

Daripada kajian yang dijalankan, dapat disimpulkan semakin tinggi berat molekul PEG yang digunakan, semakin tinggi peratus pertambahan berat HP-EFBB. Morfologi permukaan menunjukkan sebelum modifikasi kimia, sifat-sifat gentian EFBB masih kelihatan tetapi selepas penghidroksilpropilan-EFBB, gentian mula membengkak dan hancur. Degradasi terma pula menunjukkan HP-EFBB 10000 mempunyai kestabilan terma yang paling tinggi berbanding HP-EFBB 6000 dan 8000 pada awal penguraian. Spektrum IR menunjukkan regangan hidroksil (OH) di dalam HP-EFBB sedikit teranjak kepada nombor gelombang yang lebih kecil berbanding EFBB tanpa rawatan dan nombor gelombang regangan OH yang hadir dalam HP-EFBB (6000, 8000 dan 10000) masing-masing meningkat dengan peningkatan berat molekul PEG. Tenaga pengaktifan,  $E_a$  menunjukkan  $E_a$  bagi HP-EFBB 10000 paling tinggi diikuti  $E_a$  HP-EFBB 8000 dan  $E_a$  HP-EFBB 6000. Analisis penghabluran menunjukkan puncak (002) dan (101 & 10 $\bar{1}$ ) hadir di dalam EFBB tanpa rawatan, tetapi selepas penghidroksilpropilan-EFBB, puncak (002) teranjak kepada sudut  $2\theta$  yang lebih kecil dan puncak (101 & 10 $\bar{1}$ ) lenyap. Indeks kehabluran selulosa, CrI menunjukkan CrI EFBB tanpa rawatan lebih tinggi daripada HP-EFBB dan CrI HP-EFBB berbeza berat molekul PEG (6000, 8000 dan 10000) masing-masing meningkat dengan peningkatan berat molekul PEG yang digunakan.

## PENGHARGAAN

Penyelidikan ini ditaja oleh geran ScienceFund (03-01-02-SF0030) dan UKM-ST-06-FRGS0010-2007. Penulis juga ingin mengucapkan terima kasih kepada Universiti Kebangsaan Malaysia untuk zamalah Doktor Falsafah (Ph.D).

## RUJUKAN

- Agrawal, R., Saxena, N.S., Sharma, K.B., Thomas, S. & Sreekala, M.S. 2000. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites. *Materials Science and Engineering A277*: 77-82.
- Alam Md. Zahangir, Mamun Abdullah A., Qudsieh, Islam Y. & Muyibi Suleyman, A. 2009. Solid state bioconversion of oil palm empty fruit bunches for cellulose enzyme production using a rotary drum bioreactor. *Biochemical Engineering Journal* 46: 61-64.
- Alrios, M.G., Tejado, A., Blanco, M., Mondragon, I. & Labidi, J. 2009. Agricultural palm oil tree residues as raw material for cellulose, lignin and hemicelluloses production by ethylene glycol pulping process. *Chemical Engineering Journal* 148: 106-114.
- Atalla, R.H. 1983. The structure of cellulose: Recent developments. In: Soltes, E.J. (eds). *Wood and Agricultural Residues: Research on Use for Feed, Fuels and Chemicals*. New York: Academic Press.
- Badri, K. & Khairul Anwar, M.A. 2006. Biocomposites from oil palm resources. *Journal of Oil Palm Research Special Issue-April*: 103-113.
- Beall, F.C. & Eicker, H.W. 1970. *Thermal Degradation of Wood Components: Review of the Literature*. U.S.D.A Forest Service Research Paper.
- Bjamestad, S. & Dahlman, O. 2002. Chemical compositions of hardwood and softwood pulps employing photoacoustic fourier transform infrared spectroscopy in combination with partial least-square analysis. *Analytical Chemistry* 74: 5851-5858.
- Broido, A. 1969. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *Journal of Polymer Science* 7: 1761-1773.
- Chen, Y., Wang, Y., Wan, J. & Ma, Y. 2010. Crystal and pore structure of wheat straw cellulose fiber during recycling. *Cellulose* 17(2): 329-338.
- Deraman, M., Sarani Zakaria. & Andrianny, Murshidi. 2001. Estimation of crystallinity and crystallite size of cellulose in benzylated fibres of oil palm empty fruit bunches by X-ray diffraction. *Japan Journal Applied Physics* 40: 3311-3314.
- Fengel, D. & Wegener, G. 1989. *Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin: Walter de Gruyter.
- Hazira, D.H. 2002. Synthesis of polyurethane adhesives from chemical modified oil palm empty fruit bunch fibers. Tesis Sarjana, Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Malaysia (tidak diterbitkan).
- Laureano-Perez, L., Teymouri, F., Alizadeh, H. & Dale, B.E. 2005. Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 124(1-3): 1081-1089.
- Law, K-W., Wan Rosli Wan Daud & Arniza Ghazali. 2007. Morphological and chemical nature of fiber strands of oil palm empty-fruit bunch (OPEFB). *Bioresources* 2(3): 351-362.
- Mwaikambo, L.Y. & Ansell, M.P. 2002. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *Journal of Applied Polymer Science* 84: 2222-2234.
- Nakanishi, K. 1969. *Infrared Absorption Spectroscopy-Practical*. Tokyo: Holden-Day, Inc, San Francisco dan Nankondo Company Limited.
- Oujai, S. & Shanks, R.A. 2005. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. *Polymer Degradation and Stability* 89: 327-335.
- Pan, H., Shupe, T-F. & Hse, C-Y. 2007. Characterization of liquefied wood residues from different liquefaction conditions. *Journal of Applied Polymer Science* 105: 3739-3746.
- Rowell, R.M. & Gutzmer, D.I. 1975. Chemical modification of wood. Reaction of alkylene oxide with southern yellow pine. *Wood Science* 7(3): 240-246.
- Rozman, H.D., Ahmadhildi, K.R. & Abu Bakar, A. 2004. Polyurethane (PU) – oil palm empty fruit bunch (EFB) composites: The effect of EFBB reinforcement in mat form and isocyanate treatment on the mechanical properties. *Polymer Testing* 23: 559-565.
- Shiraishi, N., Itoh, H. & Lonikar, S.V. 1987. Adhesives prepared from hydroxyethylated wood with or without explosion pretreatment. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 7(3): 405-426.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C. & Morrill, T.C. 1996. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5<sup>th</sup> ed. New York: John Wiley and Sons.
- Singh, J., Kaur, L. & McCarthy, O.J. 2007. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications. *Food Hydrocolloids* 21: 1-22.

- Sreekala, M.S., Kumaran, M.G & Thomas, S. 1997. Oil palm fibers: Morphology, chemical composition, surface modification and mechanical properties. *Journal of Applied Science* 66: 821-835.
- Tanaka, R., Hirose, S. & Hatakeyama, H. 2008. Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol. *Bioresource Technology* 99: 3810-3816.
- Thring, R.W., Ni, P. & Aharoni, S.M. 2004. Molecular weight effects of the soft segment on the ultimate properties of lignin-derived polyurethanes. *International Journal of Polymeric Materials* 53: 507-524.
- Tserki, V., Zafeiropoulos, N.E., Simon, F. & Panayiotou, C. 2005. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites: Part A* 36: 1110-1118.
- Wahid, M.B. 2010. Overview of the Malaysian Oil Palm Industry 2009. <http://www.mpob.gov.my> (12 Januari 2010).
- Yang, P. & Kokot, S. 1996. Thermal analysis of different cellulosic fabrics. *Journal of Applied Polymer Science* 60: 1137-1146.
- Yao, Y., Yoshioka, M. & Shiraishi, N. 1996. Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch. *Journal of Applied Polymer Science* 60: 1939-1949.
- Zeronian, S.H. 1991. Intercrystalline swelling of cellulose. In: Nevell, T.P & Zeronian, S.H. (eds). *Cellulose Chemistry and its Application*. pp 159-179. New York: Ellis Horwood Limited.

Pusat Pengajian Fizik Gunaan  
Fakulti Sains dan Teknologi  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 Bangi, Selangor Darul Ehsan  
Malaysia

\*Pengarang untuk surat-menyurat; email: sarani\_zakaria@yahoo.com

Diserahkan: 27 April 2011  
Diterima: 4 Oktober 2012