

Penghasilan Filem Selulosa Terjana Semula: Suatu Ulasan (Production of Regenerated Cellulose Film: A Review)

NUR FATHIAH JAFRI¹, KUSHAIRI MOHD SALLEH^{2*}, SARANI ZAKARIA² & NUR JANNAH MD HASSAN²

¹*Fakulti Sains Industri dan Teknologi, Universiti Malaysia Pahang, Lebuhraya Tun Razak, 26300 Gambang, Kuantan, Pahang Darul Makmur, Malaysia*

²*Jabatan Fizik Gunaan, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan, Malaysia*

Diserahkan: 2 Julai 2021/Diterima: 13 Oktober 2021

ABSTRAK

Filem selulosa terjana semula (FSTS) merupakan produk yang dijana semula daripada selulosa terlarut secara interaksi fizikal mahupun kimia. Sifat fizikal, mekanikal dan kimia FSTS bergantung kepada jenis pelarut yang digunakan terhadap selulosa, agen penggumpalan, teknik penuangan serta kaedah pengeringan. Pembentukan FSTS sangat bergantung kepada keterlarutan selulosa serta proses penjanaannya semulanya. Oleh itu, mekanisme pembubaran di dalam pelarut terbitan dan tak-terbitan yang terpilih serta agen penggumpal seperti air, campuran air dan aseton, asid sulfurik, medium berasaskan sulfat seperti ammonium sulfat dan gabungan di antara dua kumpulan alkohol dan dua kumpulan ester akan ditekankan dalam ulasan kajian ini. Selain itu, kecenderungan aplikasi FSTS yang terhasil berdasarkan pelarut dan agen penggumpal yang berbeza juga diulas.

Kata kunci: Keterlarutan; mekanisme pembubaran; pelarut terbitan; pelarut tak-terbitan; penggumpalan

ABSTRACT

Regenerated cellulose film (RCF) is a regenerated product from dissolved cellulose via physical or chemical interaction. Physical, mechanical, and chemical properties of RCF depend on the types of solvent used to dissolve cellulose, coagulation agent, pouring technique, and drying method. The formation of RCF strongly relies on cellulose solubility and its regeneration. Therefore, the dissolving mechanism in the selected derivative and non-derivative solvents and the coagulant agents such as water, a mixture of water with acetone, sulfuric acid, sulphate-based medium, for example, ammonium sulphate, and a combination between two alcohol and two ester groups will be highlighted in this review. Other than that, the propensity of the resulting RCF based on different solvents and coagulants was also reviewed.

Keywords: Coagulation; derivatizing solvent; dissolving mechanism; non-derivatizing solvent; solubility

PENGENALAN

Populasi penduduk dunia yang kian meningkat mendorong para penyelidik untuk menggiatkan usaha mencari sumber penjana tenaga yang lebih banyak bagi memenuhi setiap keperluan. Kemajuan teknologi telah memperkenalkan kepada penggunaan tenaga yang tidak boleh diperbaharui seperti bahan api fosil, arang dan tenaga nuklear. Kebanyakan negara telah mengeksploitasi bahan api fosil mereka untuk dijadikan sumber tenaga. Walau bagaimanapun, kegiatan ini

menyumbang kepada pembebasan gas karbon dioksida yang tak terkawal dan merbahaya kepada persekitaran untuk jangka masa panjang (Chen et al. 2019; Güney 2019). Keadaan ini diburukkan lagi dengan isu pencemaran sedia ada sebagai contoh lambakan bahan daripada plastik yang dihasilkan daripada polimer sintetik. Oleh itu, sumber tenaga daripada bahan yang boleh diperbaharui dijadikan alternatif kepada permasalahan ini kerana ia membebaskan hampir sifar gas karbon dioksida kepada lapisan ozon sekaligus mengurangkan risiko kesan rumah

hijau (Sayyed et al. 2019). Sumber asli seperti biojisim sememangnya berpotensi untuk diusahakan, lebih-lebih lagi dalam aplikasi industri kerana sifat biodegradasi dan bioserasi sekaligus mengatasi masalah pelupusan yang dihadapi oleh polimer sintetik (Liu et al. 2020b). Setiap tahun, Malaysia dianggarkan menghasilkan 168 juta tan sisa biojisim yang diperolehi daripada penerokaan minyak sawit, serpihan kayu balak dan ampas tebu (Ozturk et al. 2017).

Sisa biojisim ini turut dikenali sebagai biojisim lignoselulosa yang terdiri daripada komponen utamanya iaitu selulosa (40-50%) hemiselulosa (25-30%) dan lignin (15-20%). Ini menjadikan selulosa sebagai sumber biopolimer terbanyak di dunia. Hemiselulosa dan lignin yang mengelilingi serta mengikat selulosa menjadi kunci kepada keutuhan sel tumbuhan (Wong et al. 2021). Selulosa adalah sejenis polimer linear yang terdiri daripada rangkaian monomer glukosa yang dihubungkan oleh ikatan 1-4 glikosida. Bilangan kumpulan hidroksil yang banyak di sepanjang rangkaian selulosa membolehkan ikatan hidrogen intermolekul dan intramolekul terbentuk. Ikatan hidrogen intermolekul menghubungkan satu rangkaian selulosa dengan yang lain manakala ikatan hidrogen intramolekul membentuk ikatan antara unit glukosa. Interaksi intra- dan intermolekul ini menjadi punca kepada kadar keterlarutan selulosa yang rendah meskipun selulosa merupakan sejenis polimer hidrofilik (Zainal et al. 2021). Namun begitu, kehadiran kumpulan hidroksil ini juga memberikan kelebihan kepada selulosa untuk membentuk ikatan kovalen dengan agen pemaat silang bagi membentuk struktur tiga dimensi (3D) yang lebih meluas seperti hidrogel dan produk yang seciri dengannya (Chang & Zhang 2011).

Oleh kerana struktur dan sifat selulosa yang kompleks, pelbagai langkah perlu dilakukan untuk menukar biopolimer ini kepada produk akhir yang berguna selain hidrogel seperti filem, manik dan serat (Kaco et al. 2017). Produk ini dikenali sebagai produk selulosa terjana semula. Produk ini terhasil daripada penghasilan semula selulosa asli (Selulosa I) sebagai bahan pemulanya dengan menghasilkan semula sebagai selulosa II dengan struktur kimia selulosa asal masih kekal tetapi struktur fizikalnya yang berhablur telah berubah. Ikatan hidrogen di dalamnya telah diubah suai agar ia menjadi lebih stabil secara termodinamik. Ini menjadikan selulosa II lebih kompeten untuk diusahakan lebih-lebih lagi di dalam penghasilan filem selulosa terjana semula (FSTS) (Nguyen et al. 2020).

Proses pelarutan polimer seperti selulosa sudah semestinya dibantu oleh campuran tenaga bebas yang

bersifat negatif, sekaligus bererti proses campuran tersebut berlaku secara rawak. Berat molekul sesuatu polimer menjadi faktor penentu kepada pelarutannya. Semakin tinggi berat molekul, semakin rendah daya entropi untuk proses pelarutan berlaku. Oleh itu, pemilihan pelarut terbaik bagi tujuan pelarutan selulosa adalah sangat penting bagi mengatasi masalah entropi yang terhasil daripada interaksi antara polimer yang sangat rendah. Sehingga kini, usaha menemukan pelarut tak-terbitan yang dapat bertindak balas tanpa mengubah sifat penting selulosa tersebut adalah sukar dan masih giat dijalankan (Medronho & Lindman 2015). Bermula dari tahun 1845, seorang ahli kimia, Christian Friedrich Schoenbein telah menemukan pelbagai sistem pelarut bagi melarutkan selulosa asli yang tidak boleh dilarutkan dalam sistem pelarut biasa sama ada organik mahupun sebaliknya. Sistem pelarut yang berbeza mempengaruhi kadar keterlarutan selulosa. Secara asasnya, penguraian selulosa bertujuan untuk mengurangkan darjah pempolimeran selulosa kerana luas permukaan yang lebih besar membuka lebih banyak ruang kepada agen pelarut. Selain itu, ia dapat mengurangkan kestabilan struktur kesan daripada darjah kehabluran selulosa yang tinggi (Wong et al. 2021; Zainal et al. 2021).

Umumnya, sistem pelarut bagi selulosa dikelaskan kepada dua iaitu, sistem pelarut terbitan dan tak-terbitan. Pelarut tak-terbitan mengurai makromolekul selulosa pada ikatan intramolekul sahaja manakala pelarut terbitan pula memusnahkan kedua-dua ikatan hidrogen intermolekul dan intramolekul dalam biopolimer tersebut (Heinze & Koschella 2005; Sen et al. 2013). Pelarutan adalah perlu untuk memastikan kebolehcapaian kepada hampir seluruh struktur selulosa setelah berlakunya perubahan fizikal seperti pembesaran saiz pori dan wujudnya ruang kebolehcapaian di dalamnya (Gan et al. 2015). Cecair ion seperti etil ammonium nitrat, $[EtNH_3]NO_3$ dikenali sebagai pelarut yang mampu melarutkan selulosa, ditemui pada tahun 1914 oleh Swatloski dan hanya diiktiraf penggunaannya pada tahun 2002. Walau bagaimanapun, sifatnya yang toksik dan kos yang tinggi membataskan aplikasinya pada skala yang besar seperti perindustrian (Lindman et al. 2010). Bagi pelarut akueus tak-terbitan, antara medium yang mendapat perhatian adalah N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) dan kuprammonium hidroksida (Cuam). Logam kompleks di dalam pelarut ini pula tidak stabil dan bertindak mengoksidakan selulosa (Olsson & Westm 2013). Bagi mengatasi isu pencemaran dan menyokong kepada perkembangan ekonomi, pelarut tak-

terbitan seperti akueus NaOH/urea telah diperkenalkan. Pelarutan selulosa ini telah membuka peluang yang lebih besar untuk menghasilkan beberapa produk selulosa terjana semula. Sebagai contoh, FSTS yang ditambah baik nilainya menghasilkan plastik terbiodegradasi bagi tujuan pembungkusan dan gentian selulosa terjana semula (GSTS) yang boleh digunakan secara meluas dalam industri tekstil (Medronho & Lindman 2015).

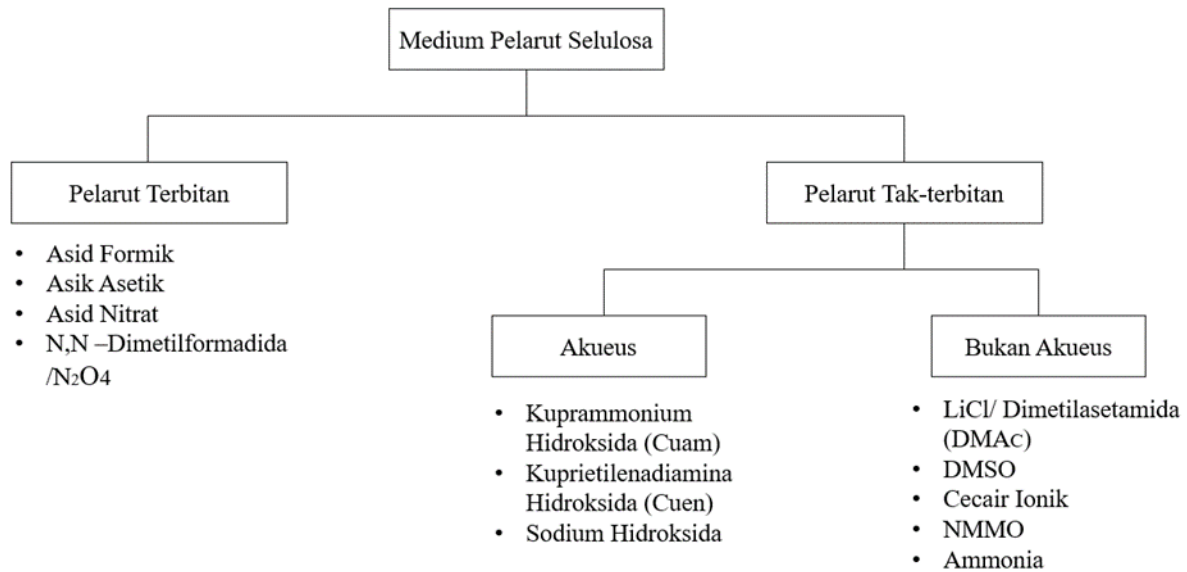
Selain pelarutan selulosa, mekanisma penggumpalan juga penting dalam memastikan selulosa terlarut membentuk produk akhir iaitu FSTS yang berkualiti dalam ulasan kajian ini. Sifat akhir seperti struktur dan morfologi FSTS ditentukan oleh sifat polimer itu sendiri serta proses pembentukannya (Makarov et al. 2021). Secara umumnya, penjanaan semula selulosa boleh berlaku apabila larutan selulosa ditambah dengan agen bukan pelarut iaitu penggumpal. Proses penggumpalan ini dikatakan sangat bergantung kepada kadar resapan di antara agen pelarut dan bukan pelarut selain pembentukan semula ikatan hidrogen intradan intermolekul. Apabila medium yang mengelilingi molekul selulosa menjadi tidak sesuai untuk proses penyebaran molekul berlaku, maka proses penjanaan semula akan tercetus. Proses penjanaan ini bermula dengan gegelang glukopiranosida hidrofobik bertindih antara satu sama lain untuk membentuk struktur selulosa terhidrat II (From et al. 2020). Pereira et al. (2018) menyatakan bahawa proses penggelan ke atas larutan selulosa di dalam larutan alkali sejuk adalah disebabkan oleh proses penghabluran atau pemendakan dengan rangkaian taut silang yang berkesan akan terbentuk antara rangkaian selulosa. Maka, dalam ulasan kajian ini, langkah yang digunakan untuk menghasilkan FSTS terutamanya pelarut dan proses pelarutannya serta agen dan proses penggumpalan terhadap sifat akhir FSTS diulas dan dibincangkan. Selain itu, kaedah penuangan dan pengeringan yang sering digunakan untuk mendapatkan produk akhir FSTS serta keberkesanannya turut diulas.

PENGHASILAN FILEM SELULOSA TERJANA SEMULA PELARUTAN

Umumnya, medium pelarut buat selulosa adalah tidak terhad bergantung kepada sifat akhir yang diinginkan. Rajah 1 menunjukkan medium pelarutan selulosa dapat dibahagikan kepada dua iaitu pelarut terbitan dan tak-terbitan. Antara contoh pelarut terbitan dan tak-terbitan yang sering digunakan adalah seperti yang tertera pada Rajah 1. Walau bagaimanapun, pelarut terbitan yang ditekankan di dalam makalah ini ialah asid asetik dan

asid formik. Kedua-dua medium pelarut asid organik ini terkenal dengan sifatnya yang boleh dipulih serta digunakan semula tanpa perlu menjalani proses baik pulih (Hidayati et al. 2017). Jenis pelarut tak-terbitan pula adalah sangat banyak dan bergantung kepada sifat dan pengelasannya. Sebahagiannya menggabungkan sifat dua agen pelarut seperti cecair ion dan dimetil sulfoksida (DMSO) untuk memaksimumkan proses pelarutan selulosa (Liu et al. 2019). Contoh agen-agen pelarut tak terbitan yang dibincangkan ialah, larutan akueus alkali seperti NaOH/urea dan LiOH/urea, logam kompleks seperti kuprammonium hidroksida (Cuam), LiCl/dimetilasetamida (DMAc) dan cecair ion.

Sistem pelarut yang berbeza berupaya memubar dan melarutkan selulosa dengan cara yang berbeza lalu menghasilkan FSTS dengan sifat atau kualiti yang berbeza. Kualiti FSTS yang terhasil di akhir kajian seharusnya memiliki sifat atau kelebihan seperti kekuatan mekanikal yang tinggi, kestabilan terma dan permukaan yang halus serta lut sinar. Kekuatan mekanikal FSTS meliputi kekuatan tegangan, pemanjangan maksimum dan modulus Young untuk memastikan keboleherjaan FSTS yang terbentuk. Pelarut ion berasaskan imidazolium menghasilkan FSTS dengan sifat mekanikal yang baik tanpa mendegradasikan selulosa di dalamnya di akhir proses penjanaan semula (Liu et al. 2011). Manakala, FSTS yang lutsinar dapat dihasilkan daripada selulosa yang dilarutkan oleh medium akueus berkalkali seperti NaOH dan kuprammonium. Penghasilan FSTS dengan kualiti yang demikian memainkan peranan penting dalam industri pembalutan makanan, kosmetik dan perubatan. Seterusnya, gabungan NaOH bersama urea pula menghasilkan FSTS dengan permukaan yang homogen, kadar penghantaran optik yang bagus serta kekuatan tegangan yang tinggi. Selain itu, selulosa yang dilarutkan menggunakan pelarut LiOH/urea menghasilkan FSTS yang memiliki pori yang bersaiz 21 hingga 52 nm yang sangat sesuai digunakan dalam aplikasi rawatan air kumbahan (Wang et al. 2016). Dengan mengambil kira faktor ciri atau sifat FSTS yang akan terhasil, pemilihan medium pelarut yang selamat juga amat penting bagi mengelak berlakunya pencemaran terhadap alam sekitar akibat penghasilan bahan polimer sintetik seperti plastik secara besar-besaran. Hal ini kerana, FSTS adalah satu usaha untuk menghasilkan filem bersumberkan alam semula jadi yang boleh dibiodegradasikan. Oleh itu, pemilihan medium pelarut yang tepat adalah perlu untuk memastikan kelestarian alam sekitar begitu juga untuk keselamatan manusia dan hidupan akuatik daripada terancam.



RAJAH 1. Pengelasan medium pelarut selulosa

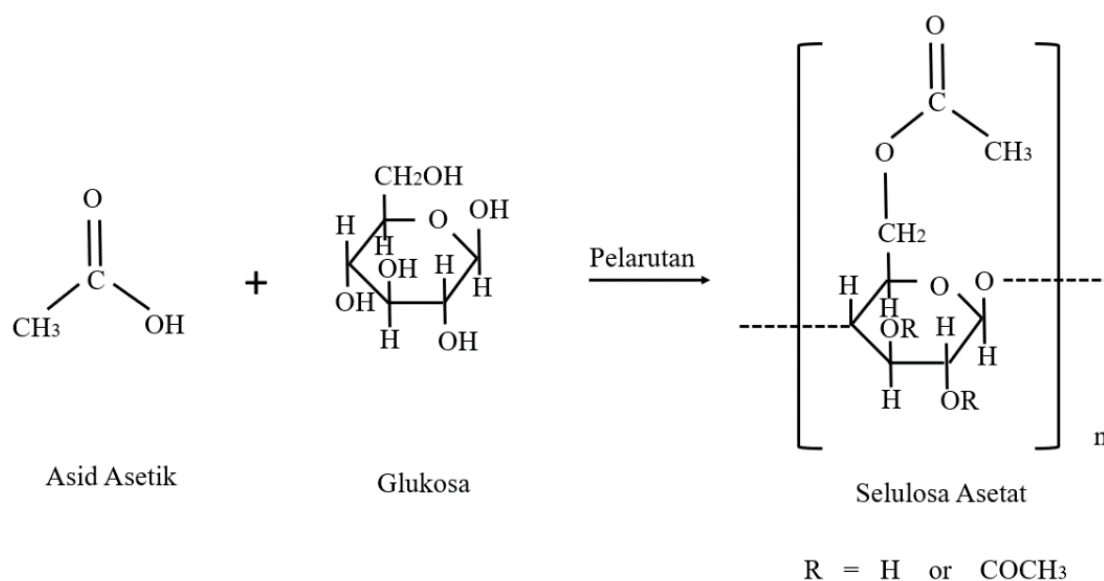
PELARUT TERBITAN

Pelarut terbitan merujuk kepada pelarutan selulosa yang berlaku dengan terbentuknya kumpulan terbitan seperti eter, ester dan asetal yang tidak stabil hasil daripada ubah suai secara kimia ke atas struktur selulosa asli (El Idrissi et al. 2013; Heinze & Koschella 2005). Hasil daripada kemajuan dalam bidang sains dan teknologi selulosa, fungsi, sifat dan kebolehan selulosa asli atau selulosa I kini boleh dipertingkatkan dengan membentuk struktur baharu yang dikenali sebagai selulosa terbitan dengan aplikasinya lebih meluas sebagai agen pemekat dan sistem perlepasan terkawal. Jenis selulosa terbitan yang terhasil ialah selulosa asetat, selulosa sulfat, selulosa metil (MC) dan selulosa karboksimetil (CMC) yang bergantung kepada reagen yang digunakan sama ada melalui proses esterifikasi atau eterifikasi (Paunonen 2013). Fekete et al. (2014) menyatakan bahawa sifat selulosa terbitan yang terbentuk bergantung kepada berat molekul, darjah penggantian, darjah pempolimeran dan kumpulan berfungsi yang terlibat. Sebatian yang terbentuk ini kemudian akan diproses dan dilarutkan diikuti dengan kaedah penjanaaan semula. Proses pembentukan selulosa asetat sebagai contoh semakin mendapat perhatian sebagai suatu usaha untuk melarutkan makromolekul selulosa bagi tujuan pengkomersialan yang pelbagai (Sayyed et al. 2019).

Selulosa asetat merupakan produk terbitan kepada produk akhir selulosa ester. Semasa proses pelarutan, selulosa bertindak balas dengan asid asetik dan asetik anhidrida dengan kehadiran asid sulfurik. Asid asetik sering digunakan dalam sintesis organik kerana kemampuannya untuk memusnahkan darjah kehabluran selulosa yang tinggi serta mudah diasingkan semasa proses penjanaaan semula selulosa (Hu et al. 2018). Untuk mendapatkan produk akhir yang diinginkan, proses hidrolisis adalah perlu untuk menyingkirkan kumpulan sulfat dan asetat yang tidak berkaitan selain membantu proses pelarutan selulosa. Setiap unit anhidroglukosa di dalam rangkaian selulosa mempunyai tiga kumpulan hidroksil yang kemudiannya akan bertindak balas membentuk selulosa asetat seperti yang dipaparkan dalam Rajah 2 (Sayyed et al. 2019). Secara dasarnya, semasa proses pelarutan selulosa asetat ke dalam asid trifloroasetik (TFA) pula, terdapat dua tindak balas yang berlaku kepada kumpulan hidroksil bebas dan asetoksi selulosa asetat. Pertama, berlakunya asetilasi terhadap kumpulan hidroksil selulosa dan keduanya adalah perubahan kumpulan asetil kepada kumpulan trifloroasetil pada kumpulan hidroksil C6. Hasil daripada perincian belauan sinar-X (XRD) dan mikroskop daya atom (AFM), indeks kehabluran larutan selulosa didapati berkurang daripada 58 kepada 45% menandakan TFA berjaya melarutkan selulosa disamping mengurangkan darjah kehabluran dan saiz hablur selulosa (Guzman-Puyol et al. 2019).

Selain asid asetik, asid formik juga merupakan salah satu pelarut terbitan bagi selulosa tetapi jangka masa yang panjang diperlukan untuk proses pelarutan

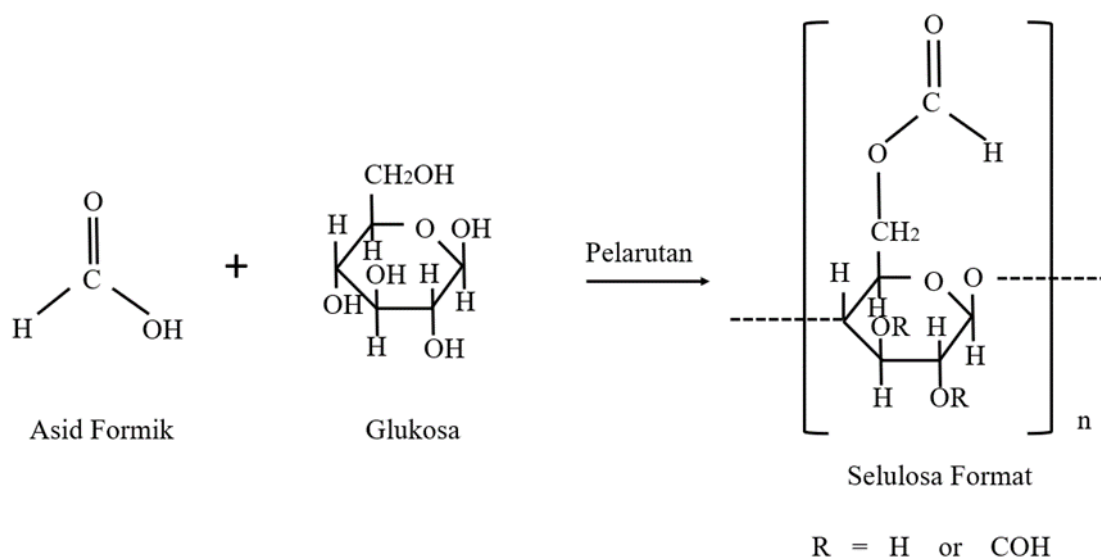
ini berlaku pada tahap maksimum (Nishiwaki-Akine et al. 2017). Rajah 3 menunjukkan apabila selulosa bertindak balas dengan asid formik, produk perantaraan



RAJAH 2. Mekanisma tindak balas pembentukan selulosa asetat

iaitu selulosa format yang sangat mudah larut terbentuk. Seperti asid asetik, proses pelarutan ini turut dimangkin oleh bahan tambah seperti asid sulfurik dan zink klorida. Satu langkah penting perlu dilakukan iaitu hidrolisis asid bagi mengasingkan campuran selulosa format daripada asid formik yang terbentuk di penghujung proses ini (Oriez et al. 2019). Kelebihan asid formik ialah ia mempunyai sifat fizikal yang stabil serta boleh dibaik pulih untuk digunakan semula (Wang et al.

2019). Pelarutan selulosa menggunakan asid formik menghasilkan FSTS dengan sifat baharu yang baik iaitu kelenturan yang tinggi. Filem ini boleh dilipat kepada pelbagai bentuk tanpa patah atau pecah dan bentuk tersebut boleh dikekalkan dalam jangka waktu yang lama seperti kertas origami. Pemerhatian ke atas permukaan filem dilakukan melalui mikroskop elektron pengimbas (SEM) dan hasilnya, suatu permukaan yang licin tanpa sebarang granul dapat dilihat menandakan



RAJAH 3. Mekanisma tindak balas pembentukan selulosa format

selulosa boleh dilarutkan di dalam medium asid ini. Kenyataan ini adalah sejajar dengan penemuan filem yang terhasil adalah sangat fleksibel kerana jika granul kelihatan pada permukaan, filem tersebut semestinya akan mudah patah atau pecah pada lipatannya (Nishiwaki-Akine et al. 2017). Kekuatan tegangan yang tinggi juga dikaitkan dengan FSTS yang memiliki permukaan yang licin (Zailuddin et al. 2020).

Kajian yang dibuat oleh Nishiwaki-Akine et al. (2017) bukan sahaja tertumpu pada sifat filem yang

terhasil daripada selulosa format bahkan turut membuat pemerhatian dan perbandingan dengan filem yang dihasilkan oleh selulosa asetat. Jadual 1 menunjukkan pencirian yang ditekankan iaitu modulus Young, kekuatan tegangan dan pemanjangan maksimum kedua-dua FSTS tersebut. Berdasarkan perolehan kajian mereka, FSTS yang terhasil daripada selulosa formik adalah lemah berbanding selulosa asetat. Namun, nilai tersebut dikatakan mencukupi dan bersesuaian dengan kekuatan mekanikal yang diperlukan untuk setiap aplikasinya (Nishiwaki-Akine et al. 2017).

JADUAL 1. Perbandingan sifat mekanikal selulosa formik dan selulosa asetat (Nishiwaki-Akine et al. 2017)

Sumber selulosa FSTS	Modulus Young (GPa)	Kekuatan tegangan (MPa)	Pemanjangan maksimum
Selulosa formik	2.1 ± 0.7	64 ± 20	0.07 ± 0.05
Selulosa asetat	1.6 ± 0.2	78 ± 7	0.36 ± 0.04

PELARUT TAK-TERBITAN

Pelarutan tak-terbitan dikenali sebagai pembubaran secara langsung apabila selulosa dibubar dan dilarutkan tanpa membentuk sebatian perantaraan. Di dalam makalah ini, pelarutan atau pembubaran secara langsung dibahagikan kepada empat medium utama iaitu melibatkan penggunaan kuprammonium, LiCl/DMAc, cecair ion berasaskan imidazolium, N-metilmorfolin-N-oksida (NMMO) dan larutan akueus beralkali (cth: NaOH/urea atau LiOH/urea).

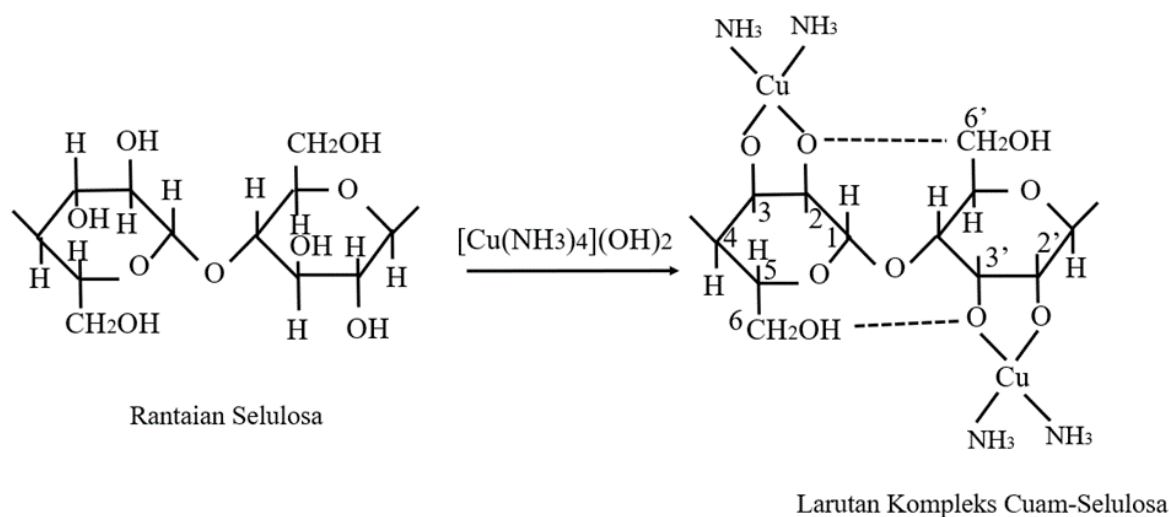
Pada asalnya, kuprammonium hidroksida (Cuam) dikomersialkan bagi menggantikan kegunaan pelarut berasaskan cecair ion. Kuprammonium, kuprietilendiamina (Cuen) dan kadoksen membentuk larutan logam-selulosa kompleks apabila ditindakbalaskan bersama selulosa. Melalui mekanisme ini, kompleks logam melarutkan selulosa dengan kaedah deprotonasi terhadap kumpulan hidroksil kemudian diikuti dengan pembentukan ikatan bersama kumpulan hidroksil selulosa. Ikatan berlaku pada C2 dan C3 setiap unit anhidroglukosa (AGU) selulosa. Ikatan yang terhasil dalam proses pelarutan ini adalah sangat kuat dan menyebabkan kekakuan pada molekul (Dias et al. 2020). Walaupun proses pelarutan Cuam adalah ringkas dan cepat, didapati proses ini mendegradasi selulosa dengan amat teruk sekali. Oleh itu, proses pelarutan Cuen diperkenalkan akan tetapi langkah penghasilan medium pelarut ini pula terlalu rumit (Bu et al. 2019).

Pada tahun 1890, proses kuprammonium telah diperkenalkan dalam pembuatan rayon atau sutera oleh Eduard Schweizer (Nishiwaki-Akine et al. 2017). Dalam proses ini, selulosa dilarutkan di dalam larutan kuprum (II) hidroksida sebelum dipintal membentuk serat dan seterusnya fabrik. Kuprum (II) hidroksida ini dihasilkan daripada larutan akueus yang kompleks iaitu kuprum sulfat dengan bantuan ammonia atau natrium hidroksida untuk membentuk reagen $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Interaksi antara ion di dalam larutan tersebut menjadi pemangkin kepada pembubaran selulosa. Proses pembubaran bermula dengan deprotonasi diikuti pembentukan ikatan hidrogen pada kumpulan hidroksil C2 dan C3 seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 4 (Medronho & Lindman 2015). Apabila struktur logam-selulosa kompleks ini terbentuk, interaksi kumpulan hidroksil selulosa berkurang kerana molekul -OH pada C2 dan C3 telah menjadi sebahagian daripada kompleks tersebut. Walau bagaimanapun, ikatan intramolekul hidrogen antara C2 dan C6 masih kekal (Dias et al. 2020). Setelah terbentuknya selulosa kuprammonium ini, ia ditindakbalaskan dengan asid sulfurik untuk membuang kompleks kuprammonium daripada larutan selulosa. Produk selulosa terjana semula yang dihasilkan melalui proses pembubaran ini terbukti mempunyai kekuatan tegangan yang tinggi manakala pemanjangan tegangan yang rendah berbanding rayon yang dihasilkan melalui proses viskosa. Kebergantungan terhadap sistem pelarut

ini berkurang saban tahun kerana penggunaannya merisikokan hidupan akuatik yang terdedah kepada sisa pembuangan kuprum (Sayed et al. 2019).

Proses pelarutan LiCl/DMAc pula menggunakan pelarut N,N-dimetilasetamida (DMAc) dan ia hanya

boleh melarutkan selulosa yang berkonjugat dengan litium klorida. Pengaktifan selulosa, penyediaan pelarut dan pembuburan merupakan langkah asas untuk membubur dan melarutkan selulosa melalui proses ini. Sebelum proses pembuburan selulosa berlaku, selulosa



RAJAH 4. Mekanisma tindak balas pembentukan larutan kompleks cuam-selulosa

perlu diaktifkan terlebih dahulu dengan rantaian selulosa dibuka tanpa mengubah sifat kehablurannya. Ini menyebabkan pembukaan saiz pori yang lebih besar bagi membolehkan pelarut dapat meresap ke seluruh struktur selulosa. Pengaktifan selulosa dilakukan dengan bantuan medium berketub seperti air. Ion klorida yang bercas negatif dan makro kation (Li-DMAc) membentuk ikatan di sepanjang rantai selulosa pada kumpulan hidroksil. Ini menyebabkan terhasilnya perbezaan caj lalu penolakan berlaku, justeru berjaya mengurai dan membubur struktur makromolekul selulosa. Tindak balas kimia ini dikenali sebagai kesan polielektrolit (Sayed et al. 2019). Tambahan pula, tekanan osmotik yang tinggi terhasil daripada kemasukan pelarut telah berhasil memusnahkan ikatan di dalam selulosa sehingga melarutkan polimer tersebut. Kehadiran DMAc mengurai struktur selulosa yang bergumpal sekaligus membantu menghasilkan selulosa dengan struktur yang lebih amorfus (Wan et al. 2017). Proses pelarutan ini digunakan dalam banyak kajian kerana ia tidak memerlukan bahan tambah dan kelengkapan khusus. Walau bagaimanapun, proses ini mengambil masa yang lama memandangkan selulosa perlu diaktifkan sebelum proses pembubaran boleh

berlaku. Di samping itu, gabungan DMAc dan LiCl juga berisiko mencetuskan masalah kesihatan dan keselamatan kerana kandungan toksik yang tinggi (Sayed et al. 2019).

Secara asasnya, terdapat banyak pelarut organik yang kompeten untuk melarutkan makromolekul selulosa, akan tetapi kemampuan pelarut seperti dimetil sulfoksida (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF) dan DMAc terbatas kerana kapasiti pelarutan selulosa yang rendah. Oleh itu, bagi mengatasi masalah ini, pelarut seperti cecair ion diperkenalkan. Cecair ion ini kebiasaannya terdiri daripada imidazolium, pyridinium atau ion ammonium organik seperti klorida dan bromida. Cecair ion berasaskan imidazolium seperti 1-alil-3-metilimidazolium klorida dan 1-etil-3-metilimidazolium asetat merupakan antara pelarut terbaik antara cecair ion yang lain (Meng et al. 2017) kerana pelarut ini mempunyai keupayaan untuk melarutkan selulosa pada kepekatan yang tinggi selain menghasilkan kumpulan karbonil. Oleh kerana cecair ion terdiri daripada kation organik dan anion tak-organik, maka proses pelarutan selulosa adalah bergantung kepada kedua-dua jenis ion ini (Mohd et al. 2017). Raghuwanshi et al. (2018) menyatakan bahawa medium pelarut ion bertindak dengan meresap masuk ke dalam permukaan

selulosa memusnahkan ikatan hidrogen antara rantaian selulosa dan membebaskan rantaian tersebut ke dalam larutan matriks cecair ion. Selulosa dikatakan mula terlarut apabila anion daripada cecair ion membentuk ikatan hidrogen bersama selulosa manakala kation pula membentuk ikatan kovalen bersama selulosa yang berada di setiap hujung rantaian selulosa (Mohd et al. 2017). Apabila ikatan mula terbentuk antara anion dan kumpulan hidroksil selulosa, ikatan hidrogen sedia ada di dalam struktur selulosa serta ketegarannya mula musnah. Ini menyebabkan gumpalan selulosa menolak rantaian atau molekul selulosa yang tidak lagi kukuh lalu berlakunya perpecahan dan pelarutan (Dissanayake et al. 2018). Sebagai contoh, sebatian [Amim]Cl dalam pelarut 1-alil-3-metilimidazolium klorida berpisah membentuk ion individu, Amim⁺ dan Cl⁻. Ion Cl⁻ lalu membentuk ikatan bersama proton kumpulan hidroksil selulosa manakala Amim⁺ pula membentuk ikatan pada oksigen kumpulan hidroksil selulosa. Ini akan memutuskan ikatan hidrogen antara monomer glukosa dan membawa kepada pembubaran selulosa. Cecair ion sangat berkesan sebagai pelarut kerana kestabilan kimia dan sifatnya yang tidak mudah terbakar. Kecekapan cecair ion sebagai pelarut juga dapat ditingkatkan dengan peningkatan suhu. Pada suhu yang tinggi, tempoh pelarutan adalah singkat lalu risiko berlakunya degradasi terhadap selulosa oleh ion juga berkurang (Wei et al. 2018). Lebih banyak kajian sedang dijalankan untuk membolehkan pelarut ini digunakan secara meluas dalam aplikasi industri. Ini kerana, pelarut ion imidazolium mengandungi ion klorida di dalamnya menyebabkan tujuan pemprosesan dan penerbitan selulosa menjadi sukar. Selain itu, sifat menghakis ion klorida juga perlu diatasi bagi tujuan kegunaan pada masa akan datang (Sayyed et al. 2019).

Gabungan alkil dan imidazolium membentuk molekul yang dikenali sebagai alkilimidazolium. Sebatian ini mengurangkan kelikatan di dalam larutan selulosa supaya lebih banyak tindak balas untuk melarutkan selulosa boleh berlaku (Dissanayake et al. 2019). Garam ini mengandungi dua kumpulan utama yang bertindak sebagai medium pelarut iaitu dimetil fosfat (DMP) dan dietil fosfat (DEP). Selain daripada segi komponen, faktor lain yang turut memainkan peranan dalam ulasan ini ialah suhu semasa proses pelarutan berlaku. Bagaimana suhu memberi kesan terhadap tempoh pelarutan dan darjah pempolimeran selulosa dibincangkan lebih lanjut dalam ulasan ini. Pada suhu yang tinggi, interaksi antara anion dan kation menjadi lemah begitu juga ikatan hidrogen antara kumpulan

proton hidroksil selulosa dan kumpulan anion DEP. Selain itu, dengan peningkatan suhu, pergerakan molekul selulosa menjadi lebih bebas menyebabkan rantaian molekulnya musnah. Melalui pemerhatian mikroskopik, selulosa mengambil masa 300 min untuk larut sepenuhnya dengan menggunakan DMP manakala 11 min apabila menggunakan DEP pada suhu yang sama iaitu 90 °C. Walau bagaimanapun, kedua-dua cara ini menghasilkan FSTS yang homogen dan padat tanpa bendasing. Kesan daripada tempoh pelarutan yang panjang (DMP) menyebabkan berlaku pengurangan terhadap darjah pempolimeran iaitu sebanyak 15.8% dari 451.2 kepada hampir 380 (Zhao et al. 2012). Melalui DEP pula darjah pempolimeran hanya berkurang sebanyak 5.7% dari 474.5 kepada 447.6. Proses pelarutan ini mestilah dijalankan pada suhu di bawah 100 °C agar darjah pempolimeran produk selulosa terjana semula tersebut sentiasa stabil. Hasil daripada analisis termal menunjukkan bahawa bermula pada suhu 200 °C, kedua-dua filem akan mula terdegradasi (Zhao et al. 2012). Suhu memainkan peranan penting dalam menentukan aplikasi alkilimidazolium sebagai pelarut. Takat lebur medium pelarut ini perlu diberi perhatian sebelum digunakan dalam sebarang pra-rawatan selulosa (Cao et al. 2017).

Saban tahun, lebih banyak kajian dijalankan ke atas aplikasi cecair ion imidazolium. Untuk memastikan aplikasi pelarut ini lebih meluas, kation daripada kumpulan aromatik imidazolium ditindakbalaskan dengan anion daripada kumpulan halida, karboksilat dan alkil fosfat. Disebabkan oleh interaksi yang kuat antara kedua-dua kation dan anion tersebut, medium cecair ion yang terhasil adalah sangat likat. Ini menyebabkan daya pelarutannya berkurang. Oleh itu, satu inisiatif telah diperkenalkan agar cecair ion ini digabungkan dengan medium pelarut yang lebih ringan seperti DMSO, DMF dan DMA. Gabungan ini membantu menghasilkan pelarut yang kurang likat tetapi tinggi daya pelarutannya. Medium pelarut ini juga boleh melarutkan cecair ion dan menghasilkan lebih banyak ion bebas untuk berinteraksi dengan kumpulan hidroksil selulosa. Hal ini juga menyebabkan kadar pelarutan selulosa berlaku dalam masa yang singkat (Cao et al. 2017).

Cecair ion imidazolium dengan kerjasama DMF menghasilkan pelarut selulosa yang sangat kuat. Ini disebabkan oleh dua faktor utama iaitu pembubaran molekul imidazolium oleh DMF menghasilkan banyak anion dan kation untuk proses pelarutan berlaku dengan lebih cekap dan kemampuan DMF untuk menstabilkan larutan selulosa (Xu et al. 2019). Penyelidikan yang

dijalankan oleh Xu et al. (2015) menekankan aspek bagaimana nisbah molar DMF kepada ([C₄mim][CH₃COO]) memainkan peranan dalam mekanisme pelarutan selulosa. Secara amnya, kebolehan molekul ini untuk melarutkan selulosa adalah dikaitkan dengan jumlah anion (CH₃COO⁻) dan kation (C₄mim⁺) bebas yang diuraikan oleh DMF. Menggantikan 1-butil-3-metilimidazolium karboksilat dengan 1-alil-3-metilimidazolium karboksilat boleh meningkatkan lagi kadar pelarutan selulosa dan mengurangkan kelikatan larutan yang terhasil. Kadar keterlarutan selulosa dikatakan meningkat apabila atom H di dalam karboksilat anion diganti dengan kumpulan penderma elektron dan berkurang apabila atom H ini digantikan oleh kumpulan penerima elektron. Hasil uji kaji mendapati, selulosa tidak akan larut apabila DMF atau ([C₄mim][CH₃COO]) digunakan secara bersendirian untuk melarutkan selulosa, walaupun dibiarkan selama 24 jam. Jadual 2 menunjukkan apabila nisbah DMF kepada cecair ion meningkat, kadar keterlarutan selulosa turut meningkat. Apabila nisbah molar DMF

berubah dari 0 pada permulaan kepada 2.71:1, peratus selulosa yang berjaya dilarutkan adalah sebanyak 13% dan menurun semula pada 5.43:1 (Xu et al. 2015). Apa yang berlaku ialah anion (CH₃COO⁻) dan kation (C₄mim⁺) daripada larutan ([C₄mim][CH₃COO])/DMF banyak terhasil kerana lebih banyak DMF yang ditambah ke dalam larutan. Apabila pelarutan selulosa mencapai tahap maksimum dan DMF terus ditambah, ion-ion ini akan dicairkan. Hasil daripada pencirian transformasi Fourier inframerah, kehadiran ikatan seperti C-O-C, C-O dan O-H masing-masing pada puncak 1164-1061, 990 dan 3427 cm⁻¹ menunjukkan perubahan yang tidak ketara oleh struktur makromolekul selulosa sebelum dan selepas dilarutkan serta dijana semula (Xu et al. 2015). Ini jelas menunjukkan bahawa tiada reaksi kimia berlaku antara selulosa dan larutan ([C₄mim][CH₃COO])/DMF. Sistem pelarut ini mendapat perhatian ramai pihak kerana ia melarut secara terus dan tidak memerlukan pemanasan kerana suhu optimum yang digunakan di dalam kajian ini adalah 25 °C sahaja (Xu et al. 2015).

JADUAL 2. Pelarut [C₄mim][CH₃COO] dan keterlarutan selulosa (%) dalam larutan ([C₄mim][CH₃COO])/DMF pada suhu 25 °C (Xu et al. 2015)

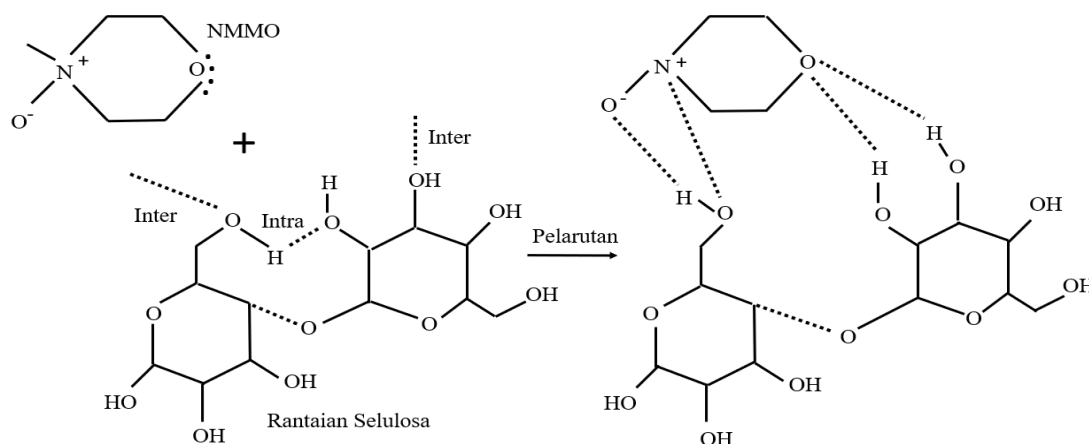
Pelarut	DMF: [C ₄ mim][CH ₃ COO]	Keterlarutan (%)
([C ₄ mim][CH ₃ COO])/DMF	0	0
([C ₄ mim][CH ₃ COO])/DMF	0.54:1	1
([C ₄ mim][CH ₃ COO])/DMF	0.9:1	9
([C ₄ mim][CH ₃ COO])/DMF	2.71:1	13
([C ₄ mim][CH ₃ COO])/DMF	5.43:1	9

Pelarut NMMO merupakan pelarut terbaik jika faktor keselamatan diambil kira dalam proses melarutkan selulosa. Untuk melarutkan selulosa melalui kaedah ini, selulosa direndam di dalam larutan NMMO dan akhirnya menghasilkan larutan selulosa yang homogen. Semasa selulosa direndam dalam pelarut NMMO, proses pembengkakan berlaku apabila molekul pelarut (NMMO dan air) menembusi setiap struktur selulosa dan menyebabkan selulosa tersebut membengkak. Semasa proses penguraian berlaku, seluruh struktur

hablur selulosa musnah lalu larutan selulosa yang homogen terhasil. Disebabkan NMMO mengandungi bahagian aktif N-O dengan sifat dwikutub yang kuat, oksigen membentuk satu atau lebih ikatan hidrogen bersama unit glukopiranosid anhidrat di dalam selulosa. Pembentukan ikatan baru ini menggantikan ikatan hidrogen intra- dan intermolekul sedia ada di dalam selulosa seperti yang dapat dilihat dalam Rajah 5. Secara umumnya, dua ikatan hidrogen intermolekul bersama satu ikatan hidrogen intramolekul akan diserang bagi

membentuk ikatan baru yang kuat serta kompleks antara kumpulan hidroksil selulosa (-OH) bersama kumpulan NO daripada molekul NMMO. Interaksi yang kuat ini menyebabkan berlakunya perubahan pada sifat fizikal dan struktur selulosa. Bilangan molekul NMMO yang berpaut pada selulosa menentukan kadar keterlarutan selulosa tersebut. Secara puratanya, sebanyak sembilan molekul NMMO dapat diikat pada setiap unit glukosa

apabila selulosa berkepekatan di antara 7.5-10% (Zhang et al. 2018). Terdapat pembentukan produk sampingan apabila menggunakan kaedah pelarutan ini disebabkan ketidakstabilan terma dan penggunaan suhu yang tinggi selain berlakunya tindak balas homolitik. Selain itu, ia memberi kesan buruk yang lain seperti perubahan warna dan kemerosotan prestasi terhadap produk akhir yang terhasil (Sayyed et al. 2019).



RAJAH 5. Mekanisma tindak balas pelarutan selulosa menggunakan NMMO

Media akueus seperti air juga sebenarnya boleh dijadikan pelarut dalam teknologi pelarutan selulosa. Air pada paras kritikal tertentu memiliki sifat unik dan berkebolehan dalam tindak balas kimia. Walau bagaimanapun, pembubaran melalui media ini hanya terhad kepada selulosa yang mempunyai darjah polimeran yang rendah. Sistem pelarut berasaskan air adalah sangat banyak dan dengan adanya bahan tambah seperti NaOH, LiOH dan cecair ion, ia mampu membuatkan air sebagai media pelarut yang cekap dan kompeten (Olsson & Westm 2013).

Proses viskosa sangat terkenal dalam teknologi selulosa dan telah lama dipraktikkan sejak tahun 1905 (Shaikh et al. 2012). Proses ini mempunyai banyak bahagian atau parameter yang boleh dimanipulasi untuk mendapatkan produk akhir yang meluas dan pelbagai. Dalam proses ini, medium pelarut akueus beralkali seperti natrium hidroksida (NaOH) digunakan bagi melarutkan selulosa dan tindak balas antara kedua-dua ini adalah sangat kritikal. Semasa tindak balas ini berlaku, proses penguraian dan pelarutan selulosa dikatakan belum berlaku sebaliknya apa yang terjadi

adalah perubahan morfologi dan struktur penghabluran selulosa asli. Pembengkakan berlaku hasil tindak balas molekul NaOH dan air membentuk hidrat lalu memutuskan ikatan hidrogen inter- dan intramolekul di dalam selulosa (Medronho & Lindman 2015). Pelarut NaOH pada mulanya akan memasuki ruang amorfus dan membengkakkan ruang tersebut terlebih dahulu sebelum memenuhi ruangan yang lebih berhablur di dalam struktur selulosa. Proses ini adalah sebuah proses tindak balas tidak berbalik dan fenomena ini lebih dikenali sebagai merserisasi. Proses merserisasi adalah suatu proses apabila molekul alkali bertindak ke atas dinding utama selulosa untuk mengubah struktur tanpa melarutkan selulosa semasa ia dalam keadaan membengkak. Setelah itu, selulosa alkali ini akan bertindak balas dengan gas karbon disulfida membentuk selulosa zantat. Secara amnya, selulosa asli atau lebih dikenali sebagai selulosa I kini telah bertukar menjadi selulosa II. Terbitan ini mudah larut dan apabila dilarutkan, ia akan membentuk larutan viskosa yang homogen. Walau bagaimanapun, penggunaan karbon disulfida di dalam proses ini adalah tidak digalakkan kerana ia dikhuatiri menjadi punca kepada pencemaran alam (Sayyed et al. 2019).

Proses merserisasi telah lama dipraktikkan dalam kaedah pelarutan viskos dan relevan dalam teknologi selulosa. Di dalam proses ini, keterlarutan selulosa tidak melebihi 30% dengan kepekatan larutan NaOH pada 13%. Faktor yang menentukan kadar keterlarutan selulosa menggunakan medium ini dibatasi oleh darjah pempolimeran dan kehabluran selulosa (Zlenko et al. 2021). Setelah banyak kajian dijalankan, para saintis menemukan bahawa medium ini lebih cekap untuk melarutkan selulosa dengan bantuan bahan tambah seperti ZnO, urea dan tiourea berbanding menggunakan alkali (NaOH atau LiOH) secara bersendirian (Granström 2009; Olsson & Westm 2013). Terdapat pelbagai teori bagaimana sistem pelarutan akueus alkali/urea berlaku. Urea atau tiourea dikatakan bertindak sebagai penderma dan penerima untuk membentuk ikatan hidrogen sekaligus mengekalkan kestabilan larutan selulosa. Sesetengah saintis mengatakan bahawa rantaian selulosa lebih tertarik kepada molekul urea yang mengandungi sifat pelarut. Interaksi yang kuat dan stabil antara selulosa dan urea akan mengurangkan interaksi antara molekul selulosa seterusnya membolehkan pembubaran selulosa berlaku. Terdapat juga pendapat yang menyatakan bahawa NaOH dan urea bekerja secara seiring dalam peguraian rantaian selulosa serta menghalang pembentukan semula ikatan hidrogen intermolekul dengan membentuk lapisan hidrat (Medronho & Lindman 2015).

Kecekapan akueus NaOH/urea sebagai pelarut hanya terhad kepada selulosa dengan berat molekul di bawah 1.2×10^5 tanpa mengambil kira sumber selulosa tersebut (Yang et al. 2020). Selulosa dengan berat molekul yang rendah boleh dilarutkan di dalam medium NaOH/urea pada suhu dan masa yang rendah (Kaco et al. 2014). Ini kerana selulosa memiliki proses

pembubaran dan pertukaran dinamik yang cepat bersama larutan pelarut (NaOH, urea dan air) membawa kepada pembentukan struktur yang kompleks melalui ikatan hidrogen. Melebihi berat molekul yang dinyatakan, proses degradasi adalah perlu untuk menurunkan berat molekul dengan bantuan asid sulfurik (Kaco et al. 2014). Hanya selepas 5 saat rendaman, hampir kesemua serat selulosa larut. Selepas 2 min, kesemua selulosa yang diletakkan di dalam larutan pelarut NaOH/urea larut sepenuhnya. Keberkesanan medium pelarut ini dapat dibuktikan melalui SEM apabila morfologi permukaan larutan selulosa yang bersentuhan dengan NaOH/urea (sisi U), piring petri (sisi D) dan keratan rentas (sisi C) dibandingkan. Diameter pori FSTS pada sisi U ialah 376 nm dan berkurang pada sisi C iaitu 250 nm dan sisi D pula hanya 187 nm. Dalam kajian ini juga, perbandingan keberkesanan NaOH/urea sebagai pelarut dibuat antara pulpa kayu, buluh dan rami. Sifat mekanik FSTS yang terhasil menentukan kadar keberkesanan agen pelarut tersebut. Berdasarkan Jadual 3, FSTS yang terhasil daripada pulpa buluh mempunyai sifat mekanikal terbaik kerana interaksi intermolekul yang kuat di dalamnya (Li et al. 2015). Yang et al. (2020) sebaliknya menekankan kemampuan dan kebolehan pelarut berasaskan akueus LiOH/urea. LiOH/urea dikategorikan sebagai medium pelarut selulosa paling kuat antara medium pelarut alkali/urea yang lain. Ini kerana, pelarut ini mampu melarutkan selulosa yang mempunyai berat molekul yang lebih tinggi dan kation Li^+ di dalam pelarut ini pula menghasilkan larutan selulosa yang lebih stabil berbanding akueus NaOH/urea (Saidi et al. 2016). Penggunaan akueus LiOH/urea merupakan langkah inovatif dalam menghasilkan pelarut yang lebih ringkas, cekap, murah dan hijau (Yang et al. 2020).

JADUAL 3. Sifat mekanikal filem yang dijana semula daripada pulpa berbeza (Li et al. 2015)

Sumber selulosa	Kekuatan tegangan (MPa)	Pemanjangan (%)	Modulus Young (MPa)
Pulpa kayu	68.4 ± 1.04	3.20 ± 0.35	$5,206 \pm 109$
Pulpa buluh	73.1 ± 2.64	4.39 ± 0.58	$5,602 \pm 209$
Pulpa rami	77.0 ± 2.57	6.38 ± 0.81	$5,414 \pm 79$

Secara keseluruhannya, medium pelarut tak-terbitan seperti LiCl/DMAc dan DMSO adalah sangat toksik dan berbahaya pada kepekatan tertentu kerana pendedahan yang berlebihan kepada bahan-bahan kimia ini boleh menyebabkan iritasi pada kulit dan

mata. Selain itu, penggunaan NMMO sebagai pelarut pula tidak stabil secara termal (Ingildeev et al. 2013). Pelarut tak-terbitan ini jelas sekali tidak boleh dikitar semula sekaligus tidak dapat dikekalkan, ini bercanggah dengan inisiatif untuk mengurangkan kadar pencemaran

yang menyebabkan kesan rumah hijau (Onwukamike et al. 2019). Kekurangan pelarut tak-terbitan ini dapat diatasi oleh pelarut terbitan kerana kelebihannya yang boleh digunakan semula pada keadaan sedia ada. Walau bagaimanapun, FSTS yang terhasil daripada sistem pelarut terbitan ini mempunyai daya tahan yang rendah berbanding FSTS yang terhasil daripada sistem pelarut tak-terbitan yang mempunyai kekuatan mekanikal yang tinggi (Sayyed et al. 2019). Secara ringkasnya, untuk memastikan FSTS diaplikasikan secara maksimum, ia perlulah menepati kriteria yang diperlukan sebagai contoh kekuatan mekanikal yang tinggi tetapi ia akan membawa kepada isu pencemaran alam sekitar.

PENGGUMPALAN

Sifat FSTS yang terhasil di akhir proses penjanaaan semula bukan sahaja bergantung kepada jenis selulosa dan jenis pelarut yang digunakan, ia juga sangat bergantung kepada proses penggumpalan yang digunakan. Morfologi dan strukturnya dikawal oleh mekanisma, sifat, syarat dan keadaan semasa proses penggumpalan berlaku. Banyak kajian telah dibuat untuk mengkaji proses penggumpalan dan penjanaaan semula untuk menghasilkan morfologi dan sifat FSTS yang diinginkan (Azahari et al. 2017). Kebiasaannya, hanya sedikit jumlah medium penggumpal yang diperlukan dalam proses penjanaaan semula (Hedlund et al. 2017). Oleh itu, dalam makalah ini, antara medium penggumpal yang dibincangkan ialah penggunaan air, campuran air dan aseton, asid sulfurik, medium berasaskan sulfat seperti ammonium sulfat dan terakhir sekali gabungan dua kumpulan alkohol dan dua kumpulan ester.

Penggunaan air sebagai agen penggumpal semula jadi bagi selulosa terlarut dalam teknologi selulosa merupakan teknologi yang mampan dan hijau kerana sifatnya yang cekap, selain tidak menimbulkan masalah pencemaran. Oleh itu, suhu yang optimum untuk air bertindak sebagai agen penggumpal yang baik diulas dalam makalah ini. Suhu air yang lebih tinggi berjaya menghasilkan filem yang bersifat lut sinar, ini menandakan proses penjanaaan semula berlaku dengan cekap. Selain itu, ia juga menyebabkan liang pori di dalam selulosa membesar lalu membolehkan air lebih mudah meresap ke dalam struktur selulosa. Dengan ini, agen pelarut selulosa juga mudah disingkirkan daripada larutan selulosa. Apabila suhu air melebihi 50 °C, terdapat penghasilan dua fasa di dalam larutan selulosa yang menandakan proses penjanaaan semula tidak berlaku dengan baik. Untuk membuktikan kesan suhu terhadap kadar penggumpalan, suhu air yang digunakan

adalah berbeza antara 25 °C dan 45 °C. Berdasarkan daripada pemerhatian pembelauan sinar-X, peratus kehabluran berkurang daripada 44.3 kepada 40.4% apabila suhu medium penggumpal ini meningkat. Ini jelas membuktikan air mampu menjadi medium agen penggumpal yang kompeten kepada larutan selulosa dan berjaya menukarkan selulosa asli kepada selulosa II atau selulosa terjana semula (Li et al. 2015). FSTS yang terhasil daripada medium akueus seperti air memiliki ketumpatan yang tinggi dan kebolehtelapan oksigen yang rendah (From et al. 2020).

Untuk meningkatkan lagi kadar penggumpalan larutan selulosa, para saintis telah mengkaji kadar kereaktifan air apabila dicampurkan bersama aseton. Geng et al. (2014) telah menghasilkan empat jenis FSTS iaitu pertama, filem yang hanya menggunakan air sebagai medium penggumpal, kedua dan ketiga filem dengan nisbah aseton: air bersamaan dengan 1.0, 2.0 dan terakhir sekali ialah aseton tanpa campuran air. Secara fizikalnya, filem yang dijanakan semula oleh air keseluruhannya didapati mempunyai bentuk yang tidak tetap serta permukaan yang kasar dan berkedut. Ini membuktikan FSTS yang terhasil di akhir kajian memiliki kestabilan dan daya pembentukan yang lemah. Apabila aseton mula ditambah, kualiti FSTS tersebut semakin meningkat akan tetapi penambahan aseton pada jumlah yang berlebihan sebaliknya menyebabkan kualitinya merosot. Hasil daripada imej mikroskop transmisi elektron (TEM), filem yang dijana dengan nisbah aseton: air 2.0, saiz liang porinya adalah kecil berbanding dengan filem yang lain. Hasil imej daripada SEM juga sejajar dengan TEM apabila filem tersebut menunjukkan perubahan morfologi yang ketara. Filem yang dijana dengan nisbah aseton: air 2.0 juga mempunyai struktur yang tersusun padat. Pemerhatian lanjut mendapati bahawa semakin tinggi nisbah aseton kepada air, semakin kurang pembentukan granul di dalam struktur FSTS. Namun begitu, granul akan kembali semula terbentuk jika aseton digunakan pada nisbah yang terlalu tinggi atau hanya aseton tanpa campuran air digunakan sebagai penggumpal. Air sememangnya terbukti sebagai agen penggumpal yang paling mudah akan tetapi keburukannya ialah filem yang terhasil juga mudah mengecut menunjukkan daya pembentukan dan ketahanan yang sangat rendah (Geng et al. 2014).

Selain air, medium berasid turut digunakan untuk menggumpal larutan selulosa kepada produk selulosa terjana semula yang lebih berguna. Parameter yang memainkan peranan dalam menentukan sifat akhir FSTS ini ialah masa, suhu dan kepekatan asid yang

digunakan sebagai agen penggumpal (Trygg et al. 2013). Pada masa dan kepekatan yang tinggi, nilai kekuatan tegangan filem juga meningkat tetapi apabila mencapai suatu tahap atau paras tertentu, nilai ini akan berkurang kembali. Kesan suhu pula berlawanan, semakin tinggi suhu, semakin berkurang kekuatan tegangan filem (Geng et al. 2014). Hal ini kerana, pada suhu yang tinggi, pergerakan dan pengangkutan semua komponen di dalam agen penggumpal telah meningkat secara tidak langsung dan meningkatkan kadar penggumpalan. Penggumpalan yang berlaku dengan cepat memberikan masa yang singkat untuk rantaian selulosa membentuk struktur yang lebih tersusun sehingga membawa kesan kepada kekuatan mekanikalnya. Kesan suhu pada permukaan FSTS yang terhasil pula ialah semakin rendah suhu medium penggumpal, semakin berkurang saiz liang pori pada permukaan FSTS (Liu & Zhang 2009). Kajian mendapati asid sulfurik pada kepekatan 5 bt. % dan tempoh penggumpalan selama 5 minit memiliki kekuatan tegangan paling tinggi (Azahari et al. 2018). Walau bagaimanapun, penggunaan medium berasid sebagai penggumpal adalah tidak digalakkan. Ini kerana jika NaOH digunakan sebagai pelarut, ia akan menyerap CO₂ lalu menghasilkan NaHCO₃ atau Na₂CO₃ apabila terdedah kepada udara dan apabila bertindak balas dengan H₂SO₄ menyebabkan penggumpalan gas CO₂ di dalam FSTS. Ini akan menjejaskan kualiti filem yang dihasilkan pada akhir kajian. Tambahan lagi, tindak balas antara H⁺ dan OH⁻ akan menyebabkan berlakunya penghabluran yang pantas dan menjejaskan kestabilan filem (Geng et al. 2014).

Terdapat juga kajian yang dibuat untuk membezakan kadar penggumpalan bagi penggumpal

yang berasaskan sulfat. Pertukaran masuk penggumpal dan keluar pelarut daripada larutan selulosa dengan laju mempercepatkan lagi proses penjanaan semula (Wang et al. 2017). Peningkatan kepekatan asid sulfurik akan mengecilkan saiz liang pori pada permukaan FSTS berbanding dengan ammonia sulfat. Keburukan asid sulfurik pula ialah ia boleh mendegradasikan selulosa sekaligus melemahkan kekuatan mekanikal filem yang telah dijana semula. Selain itu, berat molekul turut memainkan peranan dalam menentukan sifat akhir FSTS. Asid sulfurik memiliki berat molekul yang lebih rendah berbanding ammonium sulfat. Berat molekul yang rendah membolehkan proses pertukaran pelarut dan penggumpal berlaku dengan lebih cepat menjadikan FSTS yang digumpal oleh medium asid sulfurik dapat dijanakan dengan lebih cepat dan cekap. Kadar penjanaan semula yang perlahan oleh ammonia sulfat membantu makromolekul di dalam selulosa untuk tersusun secara rapi sekaligus membentuk ikatan hidrogen intramolekul dan intermolekul yang lebih kuat (Mazlan et al. 2019).

Melihat kepada kekerapan alkohol digunakan sebagai agen penggumpal atau anti-pelarut, saintis telah menggabungkannya dengan kumpulan ester yang aplikasi dan kemampuannya masih terus dikaji. Dua kumpulan alkohol, etanol dan propanol dan dua kumpulan ester iaitu etil dan metil asetat diuji dan dibandingkan. Keempat-empat ini dipilih untuk membuktikan bahawa keterlarutan bahan bukan-pelarut turut memainkan peranan penting dalam menentukan sifat produk yang dijanakan semula terutamanya FSTS. Kadar keterlarutan yang berbeza antara pelarut dan bukan-pelarut menghasilkan filem dengan permukaan yang berbeza (From et al. 2020).

JADUAL 4. Keterlarutan sistem bukan pelarut yang digunakan (From et al. 2020)

Penggumpal/Bukan pelarut	EtOH	n-PrOH	MeAc	EtFm
Keterlarutan di dalam air (g/100 g)	infiniti	infiniti	24.5	8.8

Keterlarutan keempat-empat agen bukan pelarut ini di dalam air jelas berbeza antara satu sama lain seperti yang ditunjukkan dalam Jadual 4. Apabila keterlarutan berkurang (etil < metil asetat < propanol < etanol) permukaan filem yang terhasil menjadi lebih kasar. Propanol dan etanol memiliki kumpulan hidroksil yang lebih mudah untuk membentuk ikatan dengan molekul air. Kadar keterlarutan yang tinggi menyebabkan

wujudnya pembentukan struktur yang berpori (Isobe et al. 2014). Permukaan yang kasar juga menghasilkan filem yang kurang sifat lutsinarnya. Bagi indeks kehabluran pula turutannya adalah berlawanan dengan keterlarutan keempat-empat medium bukan pelarut tersebut. Indeks kehabluran yang tinggi menyebabkan permukaan FSTS yang terhasil menjadi kasar dan sangat rapuh sekaligus menyebabkan kekurangan pada sifat mekanikalnya.

Kadar keterlarutan bahan-bahan ini juga menentukan sifat lain FSTS sebagai contoh, sudut sentuh, isi padu, ketebalan dan kadar ketelapan oksigen. Sudut sentuh filem yang terhasil meningkat apabila berkurangnya kadar keterlarutan penggumpal disebabkan oleh sifat amfifilik selulosa tersebut. Apabila bahagian hidrofobik selulosa terdedah kepada medium yang lebih polar, orientasi antara bahagian hidrofobik dan hidrofilik berlaku. Bahagian hidrofilik (kumpulan -OH) selulosa akan ditolak ke permukaan interfasa menghalang pembentukan titisan air di atas permukaan filem (From et al. 2020).

PENUANGAN DAN PENGERINGAN

Qing et al. (2015) menyifatkan proses penuangan dan pengeringan larutan selulosa terlarut sebagai proses yang lama, memakan masa hampir berminggu-minggu lamanya. Secara amnya, proses ini boleh dijalankan melalui dua cara iaitu yang pertama, kaedah penuangan pelarutan dan kedua, kaedah penapisan larutan selulosa berserta dengan pengeringan. Untuk mempercepatkan proses ini, larutan selulosa yang telah dituang akan dipanaskan atau dikeringkan menggunakan vakum manakala bagi sesetengah larutan selulosa pula akan ditapis dahulu sebelum dikeringkan sama ada menggunakan pengeringan udara, relau atau penekanan panas (Qing et al. 2015) telah menghasilkan filem selulosa yang nipis dengan permukaan yang halus dan rata. Selulosa yang telah dilarutkan oleh cecair ion, 1-etil-3-metilimidazolium asetat dan pelarut organik, DMSO dituang ke atas substrat kaca atau silikon yang telah dibersihkan oleh sinaran ultraungu-ozon. Pembersihan ke atas sesuatu permukaan adalah penting untuk mengelakkan pencemaran pada sampel yang diuji. Antara agen atau mekanisma pembersih yang digunakan ialah laser, plasma dan sinar ultraungu-ozon. Namun, aplikasi sinar ultraungu lebih meluas digunakan dalam industri kerana ia lebih cekap dan murah (Kohli 2018). Proses penuangan ini dijalankan di dalam ruangan yang kering serta tertutup dengan bantuan gas nitrogen. Filem yang telah digumpal akan dibilas menggunakan aseton dan toluena sambil diputar pada kelajuan 500 putaran per minut untuk menyingkirkan lebih pelarut yang digunakan sebelum dikeringkan pada suhu 60 °C. Melalui kajian ini juga didapati, ketebalan filem yang terhasil bergantung kepada kepekatan atau kelikatan larutan selulosa yang terhasil dan kelajuan putaran substrat (Lu et al. 2020).

Kajian yang dijalankan oleh Ichwan and Tae-Won (2010) mendapati bahawa suhu memainkan peranan

penting dalam penghasilan produk akhir FSTS. Keadaan atau suhu semasa proses pengeringan menentukan saiz liang pada FSTS yang terhasil. Dalam kajian ini, suhu yang digunakan semasa proses pengeringan FSTS ialah 30 °C dan 50 °C. Didapati, pengeringan pada suhu 30 °C menghasilkan filem dengan saiz liang yang lebih kecil berbanding filem yang dikeringkan pada suhu 50 °C kerana molekul air dan selulosa yang terikat sesama mereka mempunyai lebih banyak masa untuk bergerak ke arah satu sama lain untuk mengecilkan saiz liang FSTS semasa molekul air yang bebas disejat. Pengeringan pada suhu yang melampau melebihi 80 °C juga akan menyebabkan berlakunya degradasi terhadap FSTS walaupun dapat meningkatkan produktiviti dalam masa yang lebih singkat (Leite et al. 2020). Kim et al. (2018) telah membuktikan bahawa setiap FSTS yang akan dihasilkan juga perlu menjalani pra-rawatan sebelum digumpal dan dikeringkan bagi mengelakkan FSTS yang terhasil tidak berkedut dan kecut. Pra-rawatan yang dimaksudkan ialah dengan mengeringkan larutan selulosa yang telah dituang ke atas substrat pada 60 °C di dalam ketuhar selama 10 minit bagi membuang baki atau sisa tekanan yang terbentuk semasa proses pelarutan selulosa. Selepas menjalani pra-rawatan, larutan selulosa tersebut dikeringkan melalui kaedah tekanan panas menghasilkan FSTS yang rata berbanding larutan selulosa yang tidak menjalani pra-rawatan. Maka, dalam menghasilkan FSTS dengan sifat atau kriteria tertentu, teknik penuangan dan pengeringan juga perlu dipertimbangkan dan dibandingkan kerana kedua-dua teknik ini sedikit sebanyak menentukan sifat akhir FSTS yang terhasil.

APLIKASI FILEM SELULOSA TERJANA SEMULA PEMBALUTAN DAN PEMBUNGKUSAN

Seperti sedia maklum, pengeluaran plastik dan filem yang diperbuat daripada polimer sintetik secara besar-besaran bagi tujuan pembungkusan telah menyumbang kepada peningkatan pencemaran alam sekitar yang sudah mencapai tahap kritikal. Pendegradasian plastik kepada cebisan yang lebih kecil seperti mikroplastik atau nanoplastik lebih memudaratkan alam sekitar, haiwan dan manusia (Shen et al. 2020). Bagi mengatasi masalah ini, satu inisiatif telah diambil dengan menghasilkan plastik atau filem daripada polimer semula jadi iaitu selulosa yang dijanakan semula. Selulosa bukan sahaja boleh diperoleh daripada sumber seperti kapas dan pulpa kayu tetapi juga daripada sisa makanan dan pertanian. Dalam kajian ini, kulit durian digunakan sebagai sumber selulosa (Zhao et al. 2019). Purata kulit durian memiliki

kandungan selulosa sebanyak 60.54% di dalamnya (Lubis et al. 2020) dan menjalani pra rawatan untuk menukarkannya kepada serbuk. Pelarut yang digunakan untuk melarutkan sumber selulosa tersebut ialah LiCl-DMAc. FSTS yang terhasil jelas mempunyai sifat fizikal yang bermutu seperti sifat lut sinar yang tinggi serta permukaan yang halus menjadikan ia sesuai untuk tujuan pembungkusan sebagai contoh pembungkusan bunga. Selain itu, sifat termal dan mekanikal yang memberangsangkan juga membuktikan bahawa FSTS ini jauh lebih baik berbanding filem sintetik lebih-lebih lagi ia boleh dibiodegradasikan (Zhao et al. 2019).

Selain LiCl/DMAc, FSTS yang terhasil daripada pelarutan cecair ion iaitu 1-alil-3-metilimidazolium klorida menghasilkan filem dengan kekuatan tegangan yang sangat rendah dan tidak memuaskan. Bagi mengatasi masalah ini, agen pemplastik gliserol ditambah, hasilnya kekuatan tegangan meningkat kepada 69.5%. Gabungan gliserol bersama selulosa yang dilarutkan oleh cecair ion dapat memperbaiki nilai FSTS tersebut daripada segi kekuatan tegangan, kelenturan dan keboleherjaan (Shahrim et al. 2018). Hasil daripada pemerhatian ke atas topografi FSTS yang terhasil juga mendapati cecair ion ini menghasilkan permukaan yang kasar dengan kehadiran nodul-nodul kecil. Kehadiran gliserol membantu menghasilkan permukaan FSTS yang lebih licin dan sekata sekaligus membantu meningkatkan kualiti filem tersebut. Ciri ini menjanjikan FSTS sebagai pembalut yang telus atau lut sinar (Liu et al. 2013).

Melihat kepada kekurangan FSTS dalam aplikasi pembungkusan makanan, tercetusnya idea untuk menambah baik filem pembungkusan sedia ada. FSTS sedia ada tidak mempunyai ciri antimikrob. Oleh itu, makanan mudah rosak dan menyebabkan keracunan serta pembaziran. Bagi memelihara kualiti makanan dalam jangka masa yang lama dan mengelakkan keracunan, para saintis telah mencipta filem antimikrob khusus untuk pembungkusan makanan. Penambahan nanopartikel zink oksida (ZnONP) pada larutan selulosa terbukti dapat menghalang pembiakan patogen apabila produk akhir FSTS terbentuk. Huang et al. (2018) telah membuktikan zink oksida (ZnO) mampu menghalang kewujudan dan pembiakan *E. coli* sebanyak 91.18%. Walau bagaimanapun, bahan tambah ini membawa kepada keburukan lain apabila kekuatan mekanikal filem tersebut berkurang sedangkan kekuatan mekanikal adalah salah satu unsur penting dalam penghasilan filem. Kajian terhadap permasalahan ini masih giat dijalankan (Saedi et al. 2021). Selain itu, kitosan juga turut ditambah pada

FSTS untuk menghasilkan filem dengan ciri antimikrob yang selamat dan bersifat biodegradasi. FSTS yang diperoleh sangat lut sinar dengan kadar transmisi melebihi 80%. Ia juga mempunyai sifat penghalang yang sangat baik terhadap oksigen dan mikrob (Wu et al. 2016).

ALAT ELEKTRONIK

Selain itu, kegunaan FSTS dalam industri elektronik juga dapat dilihat apabila produk selulosa terlarut digunakan bagi menggantikan platinum (Pt) yang menyalut kaca untuk tujuan penyediaan sel solar pewarna sensitif. FSTS secara khususnya digunakan kerana mempunyai sifat transmisi yang tinggi serta luas permukaan dan saiz pori yang boleh dikawal. Pada mulanya, Pt digantikan dengan plastik yang fleksibel kerana kos Pt yang tinggi. Akan tetapi penghasilan dan penggunaan plastik sintetik adalah tidak mesra alam, oleh itu ia serta merta digantikan dengan sumber selulosa asli yang lebih mudah diperoleh (Li et al. 2018). Zhao et al. (2017) menggunakan 1-butyl-3-metilimidazolium klorida sebagai pelarut untuk melarutkan selulosa dan menghasilkan FSTS yang mempunyai nilai kapasitans dan sifat kekonduksian yang tinggi serta sangat fleksibel. Prestasi elektrokimia yang ditunjukkan juga amat memberangsangkan, ini menandakan FSTS ini sangat berpotensi dalam aplikasi elektrod (Zhao et al. 2017).

Aplikasi FSTS bertambah luas dengan adanya bahan tambah bersifat konduktif seperti logam, sebatian oksida tidak organik serta bahan karbon dan polimer yang konduktif. Proses penghasilan FSTS yang bersifat konduktif adalah berbeza-beza bergantung kepada jenis bahan tambah itu sendiri. Sebagai contoh, penambahan semikonduktor zink oksida dan aluminium ke dalam filem oleh Liu et al. (2020a) menghasilkan filem dengan kadar transmisi yang tinggi, mempunyai permukaan yang halus dan homogen menjadikan ia berpotensi sebagai substrat di dalam alat elektronik (Liu et al. 2020a). Selain itu, inovasi terhadap FSTS ini juga mampu menghasilkan FSTS dengan sifat kelenturan yang tinggi sebagai contoh alat elektronik iaitu sensor (Liu et al. 2020b). Xie et al. (2020) telah mengkaji aplikasi FSTS sebagai sensor kulit elektronik mudah lentur apabila digabungkan bersama karbon tiub nano. FSTS sebagai sensor kulit atau dikenali sebagai E-kulit didapati lebih mudah lentur, regang dan tahan hakisan (Xie et al. 2020).

PERUBATAN

Memandangkan produk selulosa terjana semula dihasilkan daripada sumber asli, penggunaannya meluas

meliputi pelbagai bidang termasuk perubatan. Larutan selulosa dengan gabungan polipirola, nanopartikel argentum dan cecair ion membentuk FSTS yang sangat berguna bagi tujuan penyembuhan luka. Argentum memberikan kesan toksik terhadap pelbagai jenis mikroorganisma (Chook et al. 2012) dan caj daripadanya menghalang pembiakan bakteria pada luka apabila ditutupi dengan kain kasa yang disalut FSTS ini (Chowdhury & Al-Jumaily 2016). Selain itu, produk yang berguna ini juga berpotensi sebagai transduser dalam aplikasi hemodialisis untuk mengesan urea kerana ia murah, fleksibel dan boleh pakai buang. Mahadeva dan Kim (2013) telah menghasilkan FSTS dengan penambahan stanum (IV) oksida (SnO_2) sebagai salutan. SnO_2 yang mempunyai saiz hablur yang kecil menghasilkan filem dengan liang pori yang sangat halus. Perbandingan morfologi dibuat antara filem sebelum dan selepas direndam di dalam larutan urea. Pencirian melalui spektroskopi fotoelektron sinar-X (XPS) menemukan puncak baharu yang membuktikan kewujudan N1s. Jumlah nitrogen yang didapati pada filem selulosa- SnO_2 meningkat sebanyak dua peratus menunjukkan kehadiran urea. Sensitiviti biosensor ini bertambah sejajar dengan waktu.

KESIMPULAN

Struktur selulosa yang kompleks memerlukan selulosa untuk diurai serta dilarutkan oleh agen pelarut khas tertentu, tambahan pula kehadiran kumpulan hidroksil selulosa yang banyak membolehkan perkara ini berlaku. Walau bagaimanapun, tindak balas selulosa di dalam pelarut adalah berbeza-beza bergantung kepada sumber selulosa, jenis pelarut dan pemboleh ubah lain seperti suhu dan kepekatan. Proses pelarutan viskos yang telah lama dipraktikkan untuk melarutkan selulosa telah diubah dan ditambah baik sedikit demi sedikit saban tahun. Lebih banyak medium pelarut diperkenalkan seperti DMA/LiCl, DMF, DMSO akan tetapi pelarut ini bersifat toksik dan tidak sesuai untuk diusahakan pada skala yang besar. Oleh itu, para saintis telah berubah kepada pelarut yang lebih hijau seperti NMMO dan cecair ion berasaskan imidazolium. Mekanisma dan proses pelarut tersebut yang kompleks telah membawa kepada penemuan pelarut akueus alkali/urea iaitu NaOH/urea atau LiOH/urea yang lebih ringkas, selamat dan murah. Proses penggumpalan pula membolehkan penjana semula selulosa kepada produk akhir yang bernilai seperti FSTS. Sifat akhir seperti kekuatan mekanikal, kelenturan serta sifat fizikal lain seperti permukaan yang

halus dan lut sinar amat bergantung kepada medium penggumpal yang digunakan. Setelah selulosa asli berjaya dijana kepada produk selulosa terjana semula, aplikasinya sangat meluas meliputi perubatan dan pembungkusan.

PENGHARGAAN

Sekalung penghargaan diberikan kepada Kementerian Pengajian Tinggi (KPT) Malaysia atas sokongan melalui projek Geran Penyelidikan LRGs/1/2019/UKM-UKM/5/1.

RUJUKAN

- Azahari, N.A., Gan, S., Zakaria, S., Kaco, H. & Moosavi, S. 2018. Physical properties of regenerated kenaf cellulose membrane: Using H_2SO_4 as coagulant. *Cellulose Chemistry and Technology* 52(3-4): 201-207.
- Azahari, N.A., Zakaria, S., Kaco, H., Yee, G.S., Chia, C.H., Jaafar, S.N.S. & Sajab, M.S. 2017. Membran selulosa kenaf terjana semula daripada larutan akueus NaOH/Urea yang digumpal menggunakan asid sulfurik. *Sains Malaysiana* 46(5): 795-801.
- Bu, D., Hu, X., Yang, Z., Yang, X., Wei, W., Jiang, M., Zhou, Z. & Zaman, A. 2019. Elucidation of the relationship between intrinsic viscosity and molecular weight of cellulose dissolved in tetra-n-butyl ammonium hydroxide/dimethyl sulfoxide. *Polymers* 11(10): 1605.
- Cao, Y., Zhang, R., Cheng, T., Guo, J., Xian, M. & Liu, H. 2017. Imidazolium-based ionic liquids for cellulose pretreatment: Recent progresses and future perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology* 101(2): 521-532.
- Chang, C. & Zhang, L. 2011. Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects. *Carbohydrate Polymers* 84(1): 40-53.
- Chen, Y., Wang, Z. & Zhong, Z. 2019. CO_2 emissions, economic growth, renewable and non-renewable energy production and foreign trade in China. *Renewable Energy* 131: 208-216.
- Chook, S.W., Chia, C.H., Zakaria, S., Ayob, M.K., Chee, K.L., Huang, N.M., Neoh, H.M., Lim, H.N., Jamal, R. & Rahman, R.M.F.R.A. 2012. Antibacterial performance of Ag nanoparticles and AgGO nanocomposites prepared via rapid microwave-assisted synthesis method. *Nanoscale Research Letters* 7: 1-7.
- Chowdhury, N.A. & Al-Jumaily, A.M. 2016. Regenerated cellulose/polypyrrole/silver nanoparticles/ionic liquid composite films for potential wound healing applications. *Wound Medicine* 14: 16-18.
- Dias, Y.J., Kolbasov, A., Sinha-Ray, S., Pourdeyhimi, B. & Yarin, A.L. 2020. Theoretical and experimental study of dissolution mechanism of cellulose. *Journal of Molecular Liquids* 312: 113450.

- Dissanayake, N., Thalangamaarachchige, V.D., Thakurathi, M., Knight, M., Quitevis, E.L. & Abidi, N. 2019. Dissolution of cotton cellulose in 1:1 mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium methylphosphonate and 1-alkylimidazole co-solvents. *Carbohydrate Polymers* 221(February): 63-72.
- Dissanayake, N., Thalangamaarachchige, V.D., Troxell, S., Quitevis, E.L. & Abidi, N. 2018. Substituent effects on cellulose dissolution in imidazolium-based ionic liquids. *Cellulose* 25(12): 6887-6900.
- Fekete, T., Borsa, J., Takács, E. & Wojnárovits, L. 2014. Synthesis of cellulose derivative based superabsorbent hydrogels by radiation induced crosslinking. *Cellulose* 21(6): 4157-4165.
- From, M., Larsson, P.T., Andreasson, B., Medronho, B., Svanedal, I., Edlund, H. & Norgren, M. 2020. Tuning the properties of regenerated cellulose: Effects of polarity and water solubility of the coagulation medium. *Carbohydrate Polymers* 236(December 2019): 116068.
- Gan, S., Zakaria, S., Chia, C.H., Padzil, F.N.M. & Ng, P. 2015. Effect of hydrothermal pretreatment on solubility and formation of kenaf cellulose membrane and hydrogel. *Carbohydrate Polymers* 115: 62-68.
- Geng, H., Yuan, Z., Fan, Q., Dai, X., Zhao, Y., Wang, Z. & Qin, M. 2014. Characterisation of cellulose films regenerated from acetone/water coagulants. *Carbohydrate Polymers* 102(1): 438-444.
- Granström, M. 2009. Cellulose derivatives: Synthesis, properties and applications. Academic Dissertation. University of Helsinki, Finland (Unpublished).
- Güney, T. 2019. Renewable energy, non-renewable energy and sustainable development. *International Journal of Sustainable Development and World Ecology* 26(5): 389-397.
- Guzman-Puyol, S., Ceseracciu, L., Tedeschi, G., Marras, S., Scarpellini, A., Benítez, J.J., Athanassiou, A. & Heredia-Guerrero, J.A. 2019. Transparent and robust all-cellulose nanocomposite packaging materials prepared in a mixture of trifluoroacetic acid and trifluoroacetic anhydride. *Nanomaterials* 9(3): 1-14.
- Hedlund, A., Köhnke, T. & Theliander, H. 2017. Diffusion in ionic liquid-cellulose solutions during coagulation in water: Mass transport and coagulation rate measurements. *Macromolecules* 50(21): 8707-8719.
- Heinze, T. & Koschella, A. 2005. Solvents applied in the field of cellulose chemistry: A mini review. *Polímeros* 15(2): 84-90.
- Hidayati, S., Zuidar, A.S. & Satyajaya, W. 2017. Effect of acetic acid: Formic acid ratio on characteristics of pulp from oil palm empty fruit bunches (OPEFB). *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences* 12(12): 3802-3807.
- Hu, Y., Thalangamaarachchige, V.D., Acharya, S. & Abidi, N. 2018. Role of low-concentration acetic acid in promoting cellulose dissolution. *Cellulose* 25(8): 4389-4405.
- Huang, T., Zhou, R., Cui, J., Zhang, J., Tang, X., Chen, S., Feng, J. & Liu, H. 2018. Fast and cost-effective preparation of antimicrobial zinc oxide embedded in activated carbon composite for water purification applications. *Materials Chemistry and Physics* 206: 124-129.
- Ichwan, M. & Tae-Won, S. 2010. Preparation and characterization of dense cellulose film for membrane application. *Journal of Applied Polymer Science* 116(5): 2658-2667.
- El Idrissi, A., El Barkany, S., Amhamdi, H. & Maaroufi, A.K. 2013. Synthesis and characterization of the new cellulose derivative films based on the hydroxyethyl cellulose prepared from esparto "stipa tenacissima" cellulose of Eastern Morocco. II. Esterification with acyl chlorides in a homogeneous medium. *Journal of Applied Polymer Science* 127(5): 3633-3644.
- Ingildeev, D., Effenberger, F., Bredereck, K. & Hermanutz, F. 2013. Comparison of direct solvents for regenerated cellulosic fibers via the lyocell process and by means of ionic liquids. *Journal of Applied Polymer Science* 128(6): 4141-4150.
- Isobe, N., Nishiyama, Y., Kimura, S., Wada, M. & Kuga, S. 2014. Origin of hydrophilicity of cellulose hydrogel from aqueous LiOH/urea solvent coagulated with alkyl alcohols. *Cellulose* 21(2): 1043-1050.
- Kaco, H., Baharin, K.W., Zakaria, S., Chia, C.H., Jaafar, S.N.S., Gan, S.Y. & Sajab, M.S. 2017. Preparation and characterization of Fe₃O₄/regenerated cellulose membrane. *Sains Malaysiana* 46(4): 623-628.
- Kaco, H., Zakaria, S., Razali, N.F., Chia, C.H., Zhang, L. & Jani, S.M. 2014. Properties of cellulose hydrogel from kenaf core prepared via pre-cooled dissolving method. *Sains Malaysiana* 43(8): 1221-1229.
- Kim, Y., Song, Y. & Kim, H. 2018. Preparation of transparent cellulose film with controlled haze using halloysite nanotubes. *Cellulose* 25(2): 1239-1248.
- Kohli, R. 2018. Applications of UV-ozone cleaning technique for removal of surface contaminants. *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Applications of Cleaning Techniques Volume 11*. Elsevier Inc.
- Leite, L.S.F., Ferreira, C.M., Corrêa, A.C., Moreira, F.K.V. & Mattoso, L.H.C. 2020. Scaled-up production of gelatin-cellulose nanocrystal bionanocomposite films by continuous casting. *Carbohydrate Polymers* 238(January): 116198.
- Li, J., Yang, H., Huang, K., Cao, S., Ni, Y., Huang, L., Chen, L. & Ouyang, X. 2018. Conductive regenerated cellulose film as counter electrode for efficient dye-sensitized solar cells. *Cellulose* 25(9): 5113-5122.
- Li, R., Wang, S., Lu, A. & Zhang, L. 2015. Dissolution of cellulose from different sources in an NaOH/urea aqueous system at low temperature. *Cellulose* 22(1): 339-349.
- Lindman, B., Karlström, G. & Stigsson, L. 2010. On the mechanism of dissolution of cellulose. *Journal of Molecular Liquids* 156(1): 76-81.

- Liu, R., Zhang, J., Sun, S., Bian, Y. & Hu, Y. 2019. Dissolution and recovery of cellulose from pine wood bits in ionic liquids and a co-solvent component mixed system. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* 14(4): 155892501983844.
- Liu, S. & Zhang, L. 2009. Effects of polymer concentration and coagulation temperature on the properties of regenerated cellulose films prepared from LiOH/urea solution. *Cellulose* 16(2): 189-198.
- Liu, X., Huang, K., Lin, X., Li, H., Tao, T., Wu, Q., Zheng, Q., Huang, L., Ni, Y., Chen, L., Ouyang, X. & Li, J. 2020a. Transparent and conductive cellulose film by controllably growing aluminum doped zinc oxide on regenerated cellulose film. *Cellulose* 27(9): 4847-4855.
- Liu, X., Pang, J., Zhang, X., Wu, Y. & Sun, R. 2013. Regenerated cellulose film with enhanced tensile strength prepared with ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIMAc). *Cellulose* 20(3): 1391-1399.
- Liu, X., Xiao, W., Ma, X., Huang, L., Ni, Y., Chen, L., Ouyang, X. & Li, J. 2020b. Conductive regenerated cellulose film and its electronic devices - A review. *Carbohydrate Polymers* 250(August): 116969.
- Liu, Z., Wang, H., Li, Z., Lu, X., Zhang, X., Zhang, S. & Zhou, K. 2011. Characterization of the regenerated cellulose films in ionic liquids and rheological properties of the solutions. *Materials Chemistry and Physics* 128(1-2): 220-227.
- Lu, R., Zhang, X., Fu, L., Wang, H., Briber, R.M. & Wang, H. 2020. Amorphous cellulose thin films. *Cellulose* 27(6): 2959-2965.
- Lubis, R., Wirjosentono, B., Eddyanto & Septevani, A.A. 2020. Preparation, characterization and antimicrobial activity of grafted cellulose fiber from durian rind waste. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 604(June): 125311.
- Mahadeva, S.K. & Kim, J. 2013. Porous tin-oxide-coated regenerated cellulose as disposable and low-cost alternative transducer for urea detection. *IEEE Sensors Journal* 13(6): 2223-2228.
- Makarov, I.S., Golova, L.K., Vinogradov, M.I., Mironova, M.V., Anokhina, T.S. & Arkharova, N.A. 2021. Morphology and transport properties of membranes obtained by coagulation of cellulose solutions in isobutanol. *Carbohydrate Polymers* 254: 117472.
- Mazlan, N.S.N., Zakaria, S., Gan, S., Hua, C.C. & Baharin, K.W. 2019. Comparison of regenerated cellulose membrane coagulated in sulphate based coagulant. *Cerne* 25(1): 18-24.
- Medronho, B. & Lindman, B. 2015. Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms. *Advances in Colloid and Interface Science* 222: 502-508.
- Meng, Y., Pang, Z. & Dong, C. 2017. Enhancing cellulose dissolution in ionic liquid by solid acid addition. *Carbohydrate Polymers* 163: 317-323.
- Mohd, N., Draman, S.F.S., Salleh, M.S.N. & Yusof, N.B. 2017. Dissolution of cellulose in ionic liquid: A review. *AIP Conference Proceedings*. p. 1809.
- Nguyen, M.N., Kragl, U., Barke, I., Lange, R., Lund, H., Frank, M., Springer, A., Aladin, V., Corzilius, B. & Hollmann, D. 2020. Coagulation using organic carbonates opens up a sustainable route towards regenerated cellulose films. *Communications Chemistry* 3(1): 1-9.
- Nishiwaki-Akine, Y., Kanazawa, S., Uneyama, T., Nitta, K.H., Yamamoto-Ikemoto, R. & Watanabe, T. 2017. Transparent woody film made by dissolution of finely divided Japanese beech in formic acid at room temperature. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 5(12): 11536-11542.
- Olsson, C. & Westm, G. 2013. Direct dissolution of cellulose: Background, means and applications. In *Cellulose - Fundamental Aspects*. Intech. pp. 143-178.
- Onwukamike, K.N., Grelier, S., Grau, E., Cramail, H. & Meier, M.A.R. 2019. Critical review on sustainable homogeneous cellulose modification: Why renewability is not enough. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 7(2): 1826-1840.
- Oriez, V., Peydecastaing, J. & Pontalier, P.Y. 2019. Lignocellulosic biomass fractionation by mineral acids and resulting extract purification processes: Conditions, yields, and purities. *Molecules* 24(23): 4273.
- Ozturk, M., Saba, N., Altay, V., Iqbal, R., Hakeem, K.R., Jawaid, M. & Ibrahim, F.H. 2017. Biomass and bioenergy: An overview of the development potential in Turkey and Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79(March): 1285-1302.
- Paunonen, S. 2013. Strength and barrier enhancements of celophane and cellulose derivative films: A review. *BioResources* 8(2): 3098-3121.
- Pereira, A., Duarte, H., Nosrati, P., Gubitosi, M., Gentile, L., Romano, A., Medronho, B. & Olsson, U. 2018. Cellulose gelation in NaOH solutions is due to cellulose crystallization. *Cellulose* 25(6): 3205-3210.
- Qing, Y., Sabo, R., Wu, Y., Zhu, J.Y. & Cai, Z. 2015. Self-assembled optically transparent cellulose nanofibril films: Effect of nanofibril morphology and drying procedure. *Cellulose* 22(2): 1091-1102.
- Raghuwanshi, V.S., Cohen, Y., Garnier, G., Garvey, C.J., Russell, R.A., Darwish, T. & Garnier, G. 2018. Cellulose dissolution in ionic liquid: Ion binding revealed by neutron scattering. *Macromolecules* 51(19): 7649-7655.
- Saedi, S., Shokri, M., Kim, J.T. & Shin, G.H. 2021. Semi-transparent regenerated cellulose/ZnONP nanocomposite film as a potential antimicrobial food packaging material. *Journal of Food Engineering* 307(April): 110665.
- Saidi, A.S.M., Zakaria, S., Chia, C.H., Jaafar, S.N.S. & Padzil, F.N.M. 2016. Physico-mechanical properties of kenaf pulp cellulose membrane cross-linked with glyoxal. *Sains Malaysiana* 45(2): 263-270.
- Sayyed, A.J., Deshmukh, N.A. & Pinjari, D.V. 2019. A critical review of manufacturing processes used in regenerated cellulosic fibres: Viscose, cellulose acetate, cuprammonium, LiCl/DMAc, ionic liquids, and NMMO based lyocell. *Cellulose* 26(5): 2913-2940.

- Sen, S., Martin, J.D. & Argyropoulos, D.S. 2013. Review of cellulose non-derivatizing solvent interactions with emphasis on activity in inorganic molten salt hydrates. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 1(8): 858-870.
- Shahrim, N.A., Sarifuddin, N., Zaki, H.H.M. & Azhar, A.Z.A. 2018. The effects of glycerol addition to the mechanical properties of thermoplastic films based on jackfruit seed starch. *Malaysian Journal of Analytical Sciences* 22(5): 892-898.
- Shaikh, T., Chaudhari, S. & Varma, A. 2012. Viscose Rayon: A legendary development in the manmade textile. *Mrs. Alpa Varma/International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)* 2: 675-680.
- Shen, M., Song, B., Zeng, G., Zhang, Y., Huang, W., Wen, X. & Tang, W. 2020. Are biodegradable plastics a promising solution to solve the global plastic pollution? *Environmental Pollution* 263: 114469.
- Trygg, J., Fardim, P., Gericke, M., Mäkilä, E. & Salonen, J. 2013. Physicochemical design of the morphology and ultrastructure of cellulose beads. *Carbohydrate Polymers* 93(1): 291-299.
- Wan, Y., An, F., Zhou, P., Li, Y., Liu, Y., Lu, C. & Chen, H. 2017. Regenerated cellulose I from LiCl·DMAc solution. *Chemical Communications* 53(25): 3595-3597.
- Wang, Q., Xiao, S., Shi, S.Q. & Cai, L. 2019. Microwave-assisted formic acid extraction for high-purity cellulose production. *Cellulose* 26(10): 5913-5924.
- Wang, S., Lu, A. & Zhang, L. 2016. Recent advances in regenerated cellulose materials. *Progress in Polymer Science* 53: 169-206.
- Wang, W., Li, F., Yu, J., Zhou, J. & Wang, H. 2017. Effects of coagulation conditions on structure and properties of cellulose-based fibers from aqueous NaOH solvent. *Carbohydrate Polymers* 164: 118-126.
- Wei, X., Wang, Y., Li, J., Wang, F., Chang, G., Fu, T. & Zhou, W. 2018. Effects of temperature on cellulose hydrogen bonds during dissolution in ionic liquid. *Carbohydrate Polymers* 201: 387-391.
- Wong, L.C., Leh, C.P. & Goh, C.F. 2021. Designing cellulose hydrogels from non-woody biomass. *Carbohydrate Polymers* 264(April): 118036.
- Wu, Y., Luo, X., Li, W., Song, R., Li, J., Li, Y., Li, B. & Liu, S. 2016. Green and biodegradable composite films with novel antimicrobial performance based on cellulose. *Food Chemistry* 197: 250-256.
- Xie, Y., Xu, H., He, X., Hu, Y., Zhu, E., Gao, Y., Liu, D., Shi, Z., Li, J., Yang, Q. & Xiong, C. 2020. Flexible electronic skin sensor based on regenerated cellulose/carbon nanotube composite films. *Cellulose* 27(17): 10199-10211.
- Xu, A., Chen, L., Wang, Y., Liu, R. & Niu, W. 2019. Development of diallylimidazolium Methoxyacetate/DMSO (DMF/DMA) solvents for porous material. *Polymers* 11(5). DOI: 10.3390/polym11050845.
- Xu, A., Cao, L. & Wang, B. 2015. Facile cellulose dissolution without heating in [C4mim][CH₃COO]/DMF solvent. *Carbohydrate Polymers* 125: 249-254.
- Yang, J., Medronho, B., Lindman, B. & Norgren, M. 2020. Simple one pot preparation of chemical hydrogels from cellulose dissolved in cold LiOH/Urea. *Polymers* 12(2): 373.
- Zailuddin, N.L.I., Osman, A.F. & Rahman, R. 2020. Effects of formic acid treatment on properties of oil palm empty fruit bunch (OPEFB)-Based all cellulose composite (ACC) films. *Journal of Engineering Science* 16(1): 75-95.
- Zainal, S.H., Mohd, N.H., Suhaili, N., Anuar, F.H., Lazim, A.M. & Othaman, R. 2021. Preparation of cellulose-based hydrogel: A review. *Journal of Materials Research and Technology* 10: 935-952.
- Zhang, S., Chen, C., Duan, C., Hu, H., Li, H., Li, J., Liu, Y., Ma, X., Stavik, J. & Ni, Y. 2018. Regenerated cellulose by the lyocell process, a brief review of the process and properties. *BioResources* 13(2): 1-16.
- Zhao, D., Zhang, Q., Chen, W., Yi, X., Liu, S., Wang, Q., Liu, Y., Li, J., Li, X. & Yu, H. 2017. Highly flexible and conductive cellulose-Mediated PEDOT:PSS/MWCNT composite films for supercapacitor electrodes. *ACS Applied Materials and Interfaces* 9(15): 13213-13222.
- Zhao, D., Li, H., Zhang, J., Fu, L., Liu, M., Fu, J. & Ren, P. 2012. Dissolution of cellulose in phosphate-based ionic liquids. *Carbohydrate Polymers* 87(2): 1490-1494.
- Zhao, G., Lyu, X., Lee, J., Cui, X. & Chen, W.N. 2019. Biodegradable and transparent cellulose film prepared eco-friendly from durian rind for packaging application. *Food Packaging and Shelf Life* 21(August 2018): 100345.
- Zlenko, D.V., Vtyurina, D.N., Usachev, S.V., Skoblin, A.A., Mikhaleva, M.G., Politenkova, G.G., Nikolsky, S.N. & Stovbun, S.V. 2021. On the orientation of the chains in the mercerized cellulose. *Scientific Reports* 11(1): 3-10.

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: kushairisalleh@gmail.com