

PENGARUH METILEN BISAKRILAMID (MBA) PADA PEMBUATAN SUPERABSORBEN HIDROGEL BERBASIS SELULOSA TERHADAP SIFAT PENYERAPAN AIR

(THE EFFECT OF METHYLENE BISACRYLAMIDE (MBA) ON THE PRODUCTION OF CELLULOSE BASED SUPERABSORBENT HYDROGEL TOWARD WATER SORPTION BEHAVIOUR)

Nuri Astrini, Lik Anah, dan Agus Haryono

Pusat Penelitian Kimia-LIPI, Bandung, Indonesia
Jl. Cisitu / Sangkuriang, Komplek LIPI Bandung

E-mail: n_astrin@yahoo.com

Received: 20 Januari 2016; revised: 13 Februari 2016; accepted: 21 Maret 2016

ABSTRAK

Sintesis superabsorben hidrogel CMC-g-PAA yang berikatan silang telah dibuat dengan kopolimerisasi cangkok (*grafting*) radikal bebas menggunakan karboksi metil selulosa, asam akrilat (AA), kalium persulfat (KPS) sebagai inisiator dan N, N'-metilen bisakrilamid (MBA) sebagai *crosslinker*. Pengaruh konsentrasi *crosslinker* terhadap asam akrilik (3,13 ; 3,75 dan 4,38 %w/w) telah dipelajari berdasarkan sifat mengembang (*swelling properties*). Struktur kimia yang terjadi dianalisa menggunakan spektroskopi *Fourier Transform Infra-red (FTIR)*. Hasil dari spektrum *FTIR* memperlihatkan bahwa karboksi metil selulosa dalam polimerisasi cangkok bereaksi dengan asam akrilat. Pada jumlah *crosslinker* 3,75% w/w diperoleh kemampuan menyerap air (*equilibrium swelling*) maksimum 49,62 g/g dalam air distilat dan 20,42 g/g dalam larutan NaCl 0,9%.

Kata kunci : Karboksi metil selulosa, Superabsorben hidrogel, Asam akrilat (AA), N,N'-metilenbisakrilamid (MBA)

ABSTRACT

Synthesis of crosslinked CMC-g-PAA super absorbent hydrogel was prepared by free radical graft copolymerization reaction using carboxy methyl cellulose (CMC), acrylic acid (AA), potassium persulfate (KPS) as initiator and N,N'-methylene bisacrylamide (MBA) as a crosslinker. The effect of cross linker concentration on the water absorbency of polymer was carried out at various mass ratio (3.13 ; 3.75 and 4.38wt%) of MBA to acrylic acid. The superabsorbent hydrogel was characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR). The results of FTIR spectra showed -OH of CMC participated in graft polymerization with acrylic acid. The superabsorbent hydrogel synthesizes under maximum synthesis condition with a crosslinker content of 3.75 wt% exhibited water-sorption of 49.62 g/g and 20.42 g/g in distilled water and 0.9% NaCl solution, respectively.

Key words : Carboxymethyl cellulose (CMC), Superabsorbent hydrogel, Acrylic acid (AA), N,N'-methylene bisacrylamide (MBA)

PENDAHULUAN

Pada beberapa tahun belakangan ini penelitian dan pengembangan penggunaan bahan biomaterial sedang dilakukan secara intensif dalam berbagai bidang. Salah satu bahan biomaterial potensial yang akan dikembangkan adalah hidrogel. Hidrogel superabsorben merupakan makromolekul yang mempunyai jaringan ikatan silang dan dapat mengembang dalam air atau cairan biologis. Telah diketahui bahwa kehadiran gugus

hidrofilik, fleksibilitas rantai polimer tinggi, serta ketersediaan volume bebas (*free volume*) yang besar antara rantai polimer, akan meningkatkan kapasitas pembengkakan hidrogel. Hidrogel yang terbuat dari polimer sintetik menunjukkan sifat penyerapan air yang sangat baik. Tetapi toksisitas dan karsinogenisitas monomer sisa dalam hidrogel ini mungkin akan menimbulkan masalah apabila digunakan sebagai pembawa obat dan produk konsumen, seperti popok.

Berdasarkan sifatnya yang dapat menyerap air atau larutan, hidrogel juga dapat melepaskannya secara terkendali maka hidrogel diaplikasikan pada bidang pertanian, kesehatan dan personal care (pembalut wanita dan popok bayi) (Suo *et al.* 2007; Li *et al.* 2007; Zhang *et al.* 2006; Peng *et al.* 2008). Secara umum material hidrogel superabsorben adalah polimer hidrofilik yang mempunyai ikatan silang, linier atau bercabang yang mempunyai kemampuan menyerap air atau larutan dalam jumlah yang besar. Bahan ini dapat dibentuk dari polimer yang dapat larut dalam air menggunakan radiasi atau *crosslinker* (Pourjavadi *et al.* 2007).

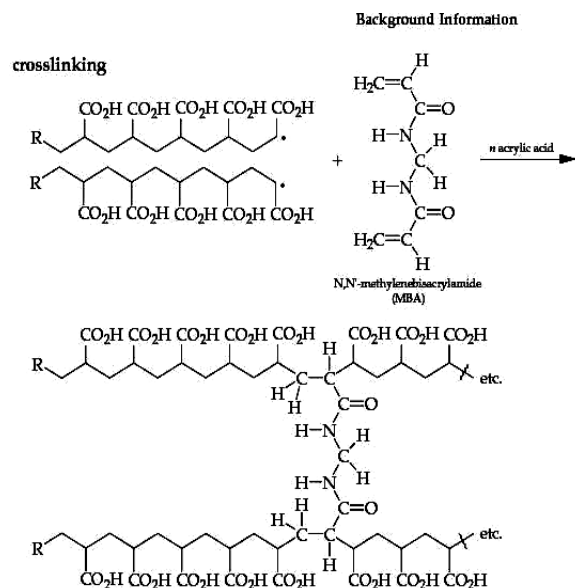
Salah satu metode untuk sintesa polimer ini adalah *grafting* secara kimia dengan monomer *vinyllic* seperti akrilonitril, akrilamid dan asam akrilik pada polisakarida yang biodegradable dan murah seperti tepung (*starch*), kitosan dan selulosa dengan menggunakan berbagai sistem penginisiasian diikuti oleh *crosslinking* dengan *crosslinker* hidrofilik. (Hennink and Nostrum 2002; Zohuriaan-Mehr and Kourosh 2008). Penggunaan *renewable* dan *biodegradable* polisakarida secara luas untuk menggantikan polimer dari petrokimia mempunyai keuntungan pada industri dan lingkungan. Polisakarida berikatan silang merupakan cara mudah untuk mendapatkan hidrogel superabsorben baru.

Selulosa adalah salah satu polisakarida bahan organik alami yang tersedia melimpah di dunia dan dapat digunakan untuk preparasi berbagai macam material baru. Turunan selulosa seperti karboksimetil selulosa (CMC) dengan gugus karboksimetil (-CH₂-COOH) yang terikat ke beberapa gugus hidroksil dari monomer glukopiranososa yang bersenyawa dengan batang tubuh selulosa memiliki aplikasi potensial sebagai polimer fungsional yang ramah lingkungan karena bersifat dapat biodegradasi dan sumber terbarukan (Chen *et al.* 2008).

Berbagai macam metoda pembentukan ikatan silang telah digunakan untuk membuat hidrogel. Reaksi ikatan silang pada saat polimerisasi sangat penting untuk menghasilkan jejaring polimer (yang dapat menyerap air). Pengikat silang yang digunakan dalam penelitian ini adalah N,N'-metilena bisakrilamida (MBA) yang bereaksi dengan gugus fungsi karboksil pada rantai polimer sehingga terbentuk jejaring polimer seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. Kemampuan polimer dalam menyerap air sangat bergantung pada derajat ikat silang.

Asam Akrilat (AA) adalah salah satu jenis monomer hidrofilik yang merupakan bahan baku untuk pembuatan polimer poliasam akrilat

(PAA). Struktur kimia dari poliasam akrilat (PAA) memiliki unit gugus -COOH yang dapat diionisasi. Rantai polimer ini dapat diberi ikatan silang pada gugus -OH. Sesuai dengan kemajuan dalam pengembangan dibidang penelitian dan teknologi, maka pada beberapa tahun belakangan ini penelitian yang berkaitan dengan polimer asam akrilat (PAA) sedang dikembangkan secara intensif sebagai bahan dasar (*base material*) untuk bahan biomaterial baru.



Gambar 1. Proses ikatan silang poliasam akrilat (PAA) (Gamer 2000)

Hidrogel dengan kemampuan penyerapan yang tinggi diperlukan untuk memenuhi peningkatan performa dari hidrogel superabsorben. Oleh karena itu, sangatlah penting untuk meningkatkan kondisi operasi sintesa sehingga diperoleh absorbensi air yang tinggi (*high water absorbency*). Pada penelitian ini, dipelajari tentang pengaruh jumlah *crosslinker* MBA pada proses pembuatan material baru hidrogel superabsorben berbasis biopolimer, melalui proses polimerisasi cangkok (*graft*) berikatan silang antara asam akrilik dan CMC terhadap sifat absorbansi air (*water absorbency*) dari hidrogel yang dihasilkan.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Monomer sintetis asam akrilat (AA), kalium persulfat (KPS) dan NaOH masing masing *pro-analysis* didapat dari E-Merck. N,N'-metilena bisakrilamida (MBA) dari Sigma-Aldrich. Polimer

alam karboksimetil selulosa (CMC) dan aseton teknis didapat dari P.D.Bratacho. Spektrofotometer *Fourier Trans-form Infra-Red (FTIR)* Shimadzu Prestige-21.

Metode

Pembuatan Hidrogel CMC-g-PAA

Dalam reaktor gelas leher tiga volume 1 L yang dilengkapi dengan pengaduk mekanik dan kondensor, dimasukkan CMC 1,2 g (10 %w/w terhadap AA), kemudian dilarutkan dengan akuades dan di aduk hingga homogen pada suhu kamar. Larutan tetap diaduk dan dialiri gas N₂ selama 30 menit dan dipanaskan dalam *water bath* pada suhu 60°C. Selanjutnya kedalam larutan dimasukkan inisiator KPS 2,5 %w/w yang sebelumnya telah dilarutkan dengan sejumlah aquades sebagai inisiasi polimerisasi cangkok (*graft*). Setelah pengadukan selama 30 menit kemudian dimasukkan 12 g AA yang dinetralkan dengan larutan NaOH 30 %w/v dan 3,13%; 3,75% dan 4,38 %w/w MBA.

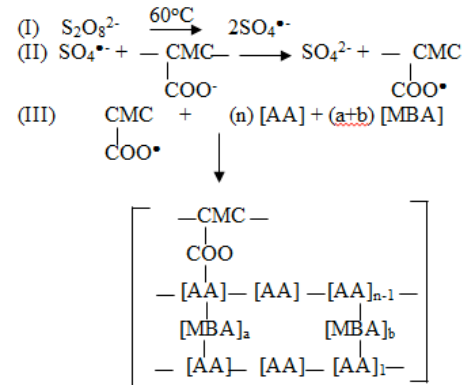
Jumlah volume aquades dalam sistem diatur hingga level tertentu agar kecepatan pengadukan tetap. Setelah berjalan selama 5 jam reaksi dihentikan. Produk dikeluarkan dari reaktor dan dikeringkan pada suhu 40°C hingga agak kering, setelah itu dicuci dengan air beberapa kali sambil di adukan, terahir dibilas dengan aseton untuk menghilangkan sisa air. Kemudian produk hidrogel diambil dengan cara disaring dan dikeringkan pada suhu 40°C hingga kering. Skema reaksi yang terjadi pada pencangkokan berikatan silang dari poliasam akrilat (PAA) ke karboksimetil selulosa (CMC) seperti terlihat pada Gambar 2.

Karakterisasi

Hidrogel yang dihasilkan dikarakterisasi, yaitu: pengujian *swelling* hidrogel SAP dalam air dan larutan NaCl.

Rasio *swelling* adalah ukuran kemampuan polimer dalam menyerap air, dan ini sangat menentukan aplikasi dari produk hidrogel SAP yang dihasilkan. Rasio *swelling* dilakukan dengan metode *tea-bag* (Zhoa *et al.* 2005). Nilon kering ditimbang terlebih dahulu (W_n). Timbang sampel sebanyak 0,1 gram dan dimasukkan dalam kantong kain nilon (W_o). Kemudian hidrogel kering direndam dalam aquades atau NaCl 0,9% hingga waktu tertentu pada suhu ruang dan dibiarkan diikat diudara selama 15 menit dan ditimbang kembali sebagai (W_t).

Selanjutnya hidrogel direndam kembali ke dalam air atau larutan dalam wadah yang sama untuk pengujian rasio *swelling* pada interval waktu tertentu hingga pada selang waktu 2 jam.



Hidrogel bercangkok (*grafted hidrogel*)

Gambar 2. Ilustrasi skema reaksi kopolimerisasi cangkok berikatan silang dari PAA ke CMC

Rasio *swelling* hidrogel hasil pengujian pada masing-masing waktu perendaman dihitung dengan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\text{Rasio Swelling} \left(\frac{g}{g} \right) = \frac{(W_t - W_o - W_n)}{W_o} \quad (1)$$

Selain itu, dilakukan pula uji *Equilibrium Swelling (ES)* yaitu rasio *swelling* dari hidrogel pada keadaan maksimum setelah hidrogel direndam selama 24 jam.

Analisis Spektroskopi Infra-merah (FTIR)

Spektrum inframerah dari karboksimetil selulosa (CMC) sebelum dan sesudah proses *grafting* diuji menggunakan pelet KBr dengan alat Spektrofotometer *Fourier Transform Infra-Red (FTIR)* Shimadzu Prestige-21 pada bilangan gelombang 4000 cm⁻¹ hingga 500 cm⁻¹, untuk mengetahui gugus fungsi yang terjadi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Swelling Hidrogel dalam Air

Rasio perbandingan berat hidrogel dalam keadaan menyerap air (*swelling*) terhadap berat keringnya atau rasio *swelling* merupakan salah satu parameter utama dari hidrogel khususnya untuk pengujian suatu bahan sebagai absorbent. Fungsi lama waktu perendaman terhadap rasio *swelling* hidrogel dalam air distilat, hasil polimerisasi dengan variasi konsentrasi kroslingker MBA disajikan pada Gambar 3.

Berdasarkan ketiga sampel hidrogel CMC-g-PAA yang telah dibuat dengan berat 3,13 %w/w; 3,75 %w/w dan 4,38 %w/w MBA, menunjukkan banyaknya air yang dapat diserap

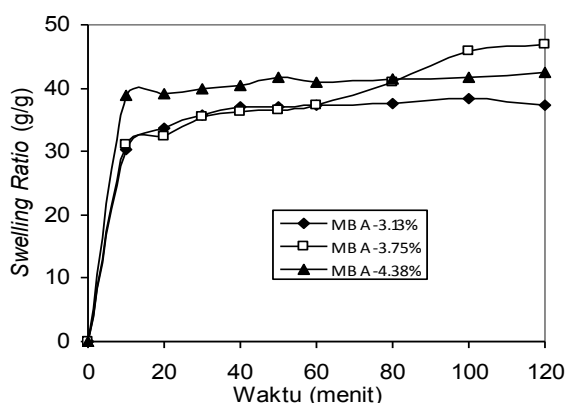
(water uptake) oleh hidrogel meningkat tajam dalam 20 menit pertama untuk semua sampel, kemudian konstan pada menit ke 60 untuk konsentrasi MBA 3,13 %w/w dan 4,38 %w/w. Pada MBA 3,75 %w/w, swelling terus meningkat hingga menit ke 100 dan setelah itu terlihat konstan. Secara keseluruhan hingga perendaman selama 2 jam, maka sampel hidrogel dengan jumlah MBA 3,75 %w/w menunjukkan swelling tertinggi yaitu 46,87 g/g.

Pengaruh jumlah MBA terhadap maksimum rasio swelling (equilibrium swelling) hidrogel CMC-g-PAA ditunjukkan pada Gambar 4. Nilai equilibrium swelling pada penggunaan 3,13 %w/w MBA mencapai equilibrium sebanyak 40 g/g. Penambahan 3,75 %w/w MBA mengakibatkan kenaikan equilibrium swelling yaitu mencapai 49,6 g/g, dan pada penambahan MBA menjadi 4,38 %w/w terlihat penyerapan air kembali menurun, equilibrium swelling menjadi 42,7 g/g.

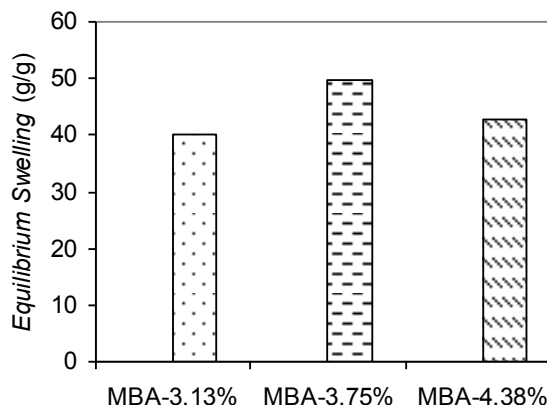
Fenomena ini terjadi akibat dari bertambahnya titik-titik crosslink selama polimerisasi yang menyebabkan jaringan juga bertambah dan hal ini yang membuat ruangan untuk tempat air yang masuk menjadi berkurang. Fenomena tersebut sesuai dengan teori Flory's network. Pengamatan serupa telah dilaporkan oleh peneliti yang lain. (Bajpai and Anjali 2003 and Xie and Wang 2009)

Swelling Hidrogel dalam Larutan NaCl 0,9%

Dalam aplikasi selain penyerapan terhadap air distilat, maka ion-ion garam juga mempengaruhi daya serap dari hidrogel. Larutan garam NaCl merupakan salah satu jenis garam yang umumnya dipakai untuk pengujian kemampuan daya serap hidrogel terhadap air (swelling).



Gambar 3. Pengaruh jumlah MBA terhadap sifat penyerapan air hidrogel, kondisi reaksi: suhu 60°C; rasio berat antara AA dan CMC =10:1; rasio berat KPS 2,5 %w/w.

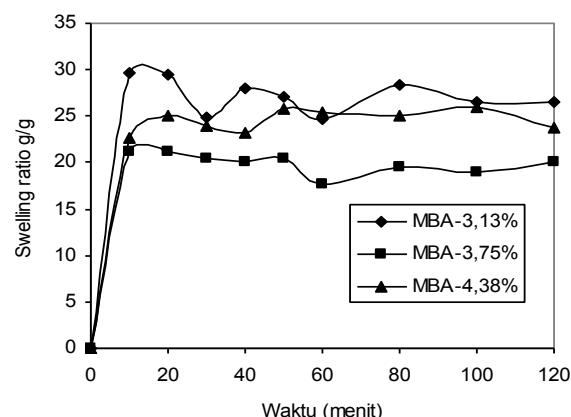


Gambar 4. Equilibrium swelling hidrogel terhadap sifat penyerapan air dengan variasi jumlah MBA

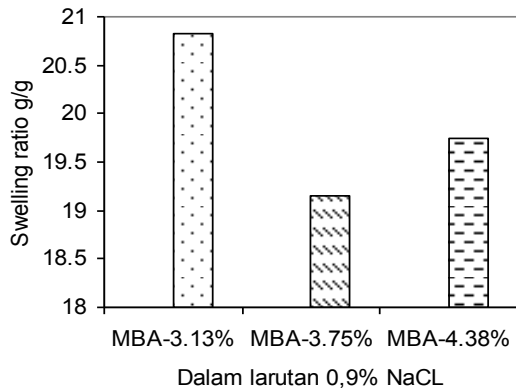
Pengaruh lama waktu perendaman dalam larutan NaCl 0,9% pada hidrogel CMC-g-PAA sebagai fungsi konsentrasi MBA disajikan pada Gambar 5 dan Gambar 6.

Terlihat bahwa dengan meningkatnya MBA swelling ratio meningkat tajam dari 0 hingga 10 menit mencapai 29,59 g/g untuk konsentrasi MBA 3,13 %w/w, 21,57 g/g pada MBA 3,75 %w/w dan 22,74 g/g untuk MBA 4,38 %w/w. Setelah 10 menit, kecepatan mengembang semakin lambat dan kapasitas mengembang maksimum hidrogel meningkat hingga 50 menit. Dengan equilibrium swelling maksimum diperoleh dengan konsentrasi MBA 3,13 %w/w sebesar 20,81 g/g.

Jika dibandingkan dengan rasio swelling hidrogel dalam larutan NaCl terhadap rasio swelling dalam air distilat (Gambar 2 dan 3), terlihat bahwa rasio swelling hidrogel dalam NaCl relatif lebih kecil pada semua konsentrasi MBA.



Gambar 5. Pengaruh jumlah MBA terhadap sifat penyerapan air hidrogel dalam larutan 0,9% NaCl, kondisi reaksi: suhu 60°C; rasio berat antara AA dan CMC= 100:10; rasio berat KPS 2,5%w/w.



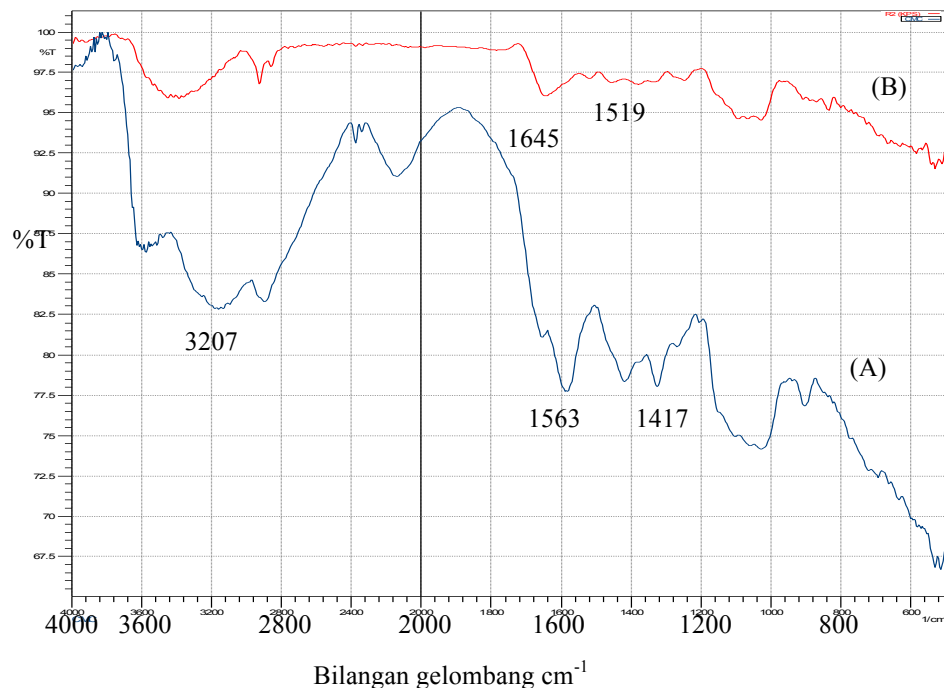
Gambar 6. *Equilibrium swelling* hidrogel terhadap penyerapan air dalam larutan 0,9% NaCl dengan variasi jumlah MBA

Hal ini dapat dijelaskan berdasarkan dari timbulnya tekanan osmosis akibat perbedaan konsentrasi ion-ion dalam media dan dalam kerangka jaringan hidrogel. Ion-ion yang terikat pada jaringan hidrogel bersifat tidak bergerak (*immobile*) yang dapat dianggap terpisah dari larutan luar dengan adanya membran *semipermeable*. Jika hidrogel direndam dalam air, maka akan terjadi tekanan osmosis

maksimum dan hidrogel akan mengembang. Tetapi jika hidrogel direndam dalam larutan NaCl, maka akan terjadi tekanan osmosis yang sangat rendah dikarenakan adanya ion-ion Na^+ dan Cl^- . (Li, A. et al 2006)

Uji Gugus Fungsi dengan FTIR

Spektrum *FTIR* gugus fungsi hidrogel *CMC-g-PAA* yang dihasilkan dan dibandingkan dengan spektrum karboksimetil selulosa (*CMC*) disajikan pada Gambar 7. Gambar 7A memperlihatkan spektrum dari *CMC*, terlihat ada dua puncak serapan tajam pada bilangan gelombang 1563 cm^{-1} dan 1417 cm^{-1} yang disebabkan oleh regangan asimetrik dan simetrik dari gugus COO^- . Puncak serapan spesifik dari *CMC* muncul pada bilangan gelombang 3207 cm^{-1} merupakan gugus OH. Pada Gambar 7B yaitu spektrum *CMC-g-PAA* muncul puncak serapan baru pada bilangan gelombang 1645 cm^{-1} dan 1519 cm^{-1} dan intensitas spektrum secara keseluruhan mengecil setelah terbentuk hidrogel *CMC-g-PAA*. Hal ini mengindikasikan terjadinya reaksi antara gugus korboksilat dari *CMC* dan asam akrilat dalam jaringan hidrogel. (Suo. A.L et al 2007 dan Xie. L et al 2011)



Gambar 7. Spektrum *FTIR* (A). *CMC* dan (B). *CMC-g-PAA*

KESIMPULAN

Pada penelitian ini telah berhasil dibuat superabsorben hidrogel CMC-g-PAA. Penambahan *crosslinker* MBA meningkatkan kemampuan kapasitas *swelling* dari produk hidrogel. Kemampuan menyerap air maksimum diperoleh pada kondisi CMC 10%w/w, KPS 2,5 %w/w, MBA 3,75 %w/w berdasarkan asam akrilat, dengan 30% netralisasi pada suhu 60°C selama 5 jam yaitu 49,62 g/g dalam air distilat dan menurun menjadi 20,42 g/g dalam larutan NaCl 0,9 %.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada program Tematik LIPI tahun 2008 atas dukungan finansial yang telah diberikan. Penulis juga mengucapkan terimakasih kepada saudari Hartini Saripurwani yang telah membantu dalam pelaksanaan penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Bajpai, A.K. and Anjali G. 2003. Water sorption behavior of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical. *Carbohydrate Polymers* 53 : 271–279
- Chen Y, Yun-fei L and Hui-min T. 2008. Preparation of Macroporous Cellulose-Based Superabsorbent Polymer Through The Preparation Method, *Bioresources* 3(1): 247-254
- Garner C.M. 2000. The synthesis of a Superabsorbent polymer. Modular laboratory program in chemistry ISBN 0-87540-739-0. Publisher: H. A. Neidig . Baylor University.
- Hennink, W. E. and Van Nostrum, C. F. 2002. Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(1), 13–36.
- Li, A., Zhang, J. P., and Wang, A. Q. 2006. Utilization of starch and clay for the preparation of superabsorbent composite,” *Bioresource Technology* 98, 327-332.
- Peng, G, Xu, S.M., and Peng, Y. 2008. A new amphoteric superabsorbent hydrogel based on sodium strach sulfate. *Bioresource Technology* 99(2), 444-447.
- Pourjavadi A, M. S Amini-Fazl, and M. Ayyari. 2007. Optimization of synthetic condition CMC-g-poly(acrylic acid)/celite compsite superabsorbent by Taguchi method and determination of its absorbancy under load. *eXPRESS Polymer Letters* 1 (8) :488-494
- Suo, A.L., Qian, J. M., and Yao, Y. 2007. Synthesis and properties of carboxymethyl cellulose-graft-Poly(acrylic acid-coacrylamide) as a novel cellulose-based superabsorbent. *Journal of Applied Polymer Science* 103(3), 1382-1388.
- Xie, Y and Wang, A. 2009. Study on superabsorbent composites XIX. Synthesis, characterization and performance of chitosan-g-poly (acrylic acid)/ vermiculite superabsorbent composites. *J. Polym. Res* 16: 143-150
- Xie. L, M. Liu. B. Ni, X. Zang, and Y. Wang. 2011. Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgit. *Chemical Engineering Journal* 167: 342-348
- Zhang, J. P., A. Li, and A.O. Wang. 2006. Study on superabsorbent composite. VI. Preparation, characterization and swelling behaviors of starch phosphate-graft-acrylamide/attapulgit superabsorbent composite. *Carbohydrate Polymers* 65(2), 150-158.
- Zohuriaan-Mehr M.J, and K. Kourosch 2008. Superabsorbent Polymer Materials: A Review. *Iranian Polymer Journal* 17 (6): 451-477
- Zhoa Y, Su H, L. Fang, & T.Tan. 2005. Superabsorbent hydrogel from poly-(aspartic acid) with salt, temperature and pH-responsiveness properties. *Polymer*. 46: 5368-5376.