

HIDROGEL BERBASIS SELULOSA PURUN TIKUS (*Eleocharis dulcis*) TERCANGKOK AKRILAMIDA DENGAN PROSES *PRETREATMENT* MENGUNAKAN LARUTAN UREA/SODIUM HIDROKSIDA

Purun Tikus (*Eleocharis dulcis*) Cellulose-graft-Acrylamide Hydrogel by Cellulose Dissolution in Urea/Sodium Hydroxide Pretreatment

Sunardi *, Azidi Irwan, Mita Purnama Sari

Faculty of Mathematics and Natural Science, Lambung Mangkurat University
Jl. A Yani Km. 36 Banjarbaru, South Kalimantan, Indonesia 70714

*Surel: sunardi@unlam.ac.id; masunardi@gmail.com

Abstract

Purun tikus (*Eleocharis dulcis*) was used as cellulose sources for synthesizing a novel cellulose-g-poly (acrylamide) hydrogel by graft polymerization. Cellulose derived from purun tikus was dissolved in urea/NaOH solvent at $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ for pretreatment process. The hydrogel composite structure were characterized by FTIR and the equilibrium water absorbency of hydrogel were investigated by calculating the swelling ratio in water, 5% urea solution and NaCl 0,15 M. The result showed that hydrogel composites with a cellulose which had been pre-treated by NaOH and urea solution have better characteristics than hydrogel composite without dissolution cellulose pretreatment. Hydrogel with a 15% wt ratio of cellulose showed a maximum value of degree water capacity and swelling ratio in 5% urea and 0,15M NaCl solution.

Keywords: hydrogel, purun tikus, *Eleocharis dulcis*, cellulose, acrylamide

1. PENDAHULUAN

Hidrogele adalah polimer dengan jaringan tiga dimensi yang dapat menyerap dan mengikat air dengan kemampuan sangat tinggi dalam waktu yang relatif singkat. Hidrogele dapat mempertahankan keadaan mengembang/*swelling* pada tekanan tertentu (Wu *et al.*, 2011) karena memiliki gugus hidrofilik yang mampu menyerap dan mempertahankan sejumlah cairan, serta mengeluarkannya dalam kondisi tertentu (Zhang *et al.* 2006). Hidrogele pada umumnya terbuat dari polimer sintetik yang tidak ramah lingkungan karena sulit terdegradasi (Deligkaris 2010). Untuk mengatasi permasalahan tersebut beberapa penelitian menunjukkan bahwa proses pencangkakan polimer sintetik pada polimer alam seperti selulosa dapat memperbaiki sifat hidrogele yang dihasilkan (Azizah *et al.* 2012; Sunardi *et al.* 2013; Sunardi *et al.* 2017).

Proses *pretreatment* selulosa menggunakan larutan urea/NaOH pada temperatur rendah dapat melarutkan selulosa sehingga dapat memperbaiki sifat selulosa untuk digunakan dalam sintesis turunan selulosa dengan hasil yang lebih homogen karena kemampuan memutus/melemahnya ikatan antar molekul selulosa (Wu *et al.* 2011). Pada penelitian ini dikaji tentang sintesis hidrogele selulosa

tercangkok akrilamida dengan proses *pretreatment* selulosa dari tanaman purun tikus (*Eleocharis dulcis*) menggunakan larutan urea/NaOH pada temperatur rendah. Proses *pretreatment* dengan metode ini relatif lebih mudah, murah dan efisien karena tidak memerlukan energi besar sehingga aplikasi pemanfaatan selulosa semakin luas.

2. METODE

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain batang tanaman purun tikus (*E. dulcis*) yang diperoleh di daerah Gambut, Kalimantan Selatan, akuades, akrilamida (E.Merck), ammonium persulfat (APS) dan *N,N'*-metilenabisakrilamida (MBA) (E.Merck), etanol, urea, NaCl, NaOH, HCl, dan indikator metil merah.

2.1. Preparasi selulosa

Isolasi selulosa dari tanaman purun tikus dilakukan mengikuti metode sebelumnya (Azizah *et al.*, 2012). Selulosa hasil isolasi kemudian dilarutkan dengan NaOH/urea/air dengan perbandingan tertentu (7:12:81 (b/b)), diaduk selama 5 menit kemudian dimasukkan kedalam lemari pendingin pada temperatur $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam.

2.2 Sintesis Hidrogel Selulosa Purun Tikus Tercangkok Poli (Akrilamida)

Sintesis hidrogel dilakukan dengan menambahkan sejumlah tertentu larutan selulosa hasil preparasi dengan variasi perbandingan berat sebesar 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; dan 20% dari berat akrilamida yang dipergunakan ke dalam labu leher tiga ukuran 250 mL, kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer*. Suspensi dipanaskan pada temperatur 95 °C selama 30 menit dengan dialiri gas nitrogen dan ditambahkan sejumlah tertentu ammonium persulfat sebagai inisiator dan *N,N'*-metilen-bisakrilamida sebagai pengikat silang. Reaksi polimerisasi dilakukan pada temperatur 70 °C dalam waktu 180 menit.

2.3 Spektroskopi Infra Merah

Sejumlah tertentu serbuk hidrogel dihaluskan dan dicampur dengan serbuk halus kalium bromida kering dengan perbandingan (1:200) dan dianalisis menggunakan spektrofotometer infra merah pada bilangan gelombang 500 cm^{-1} hingga 4000 cm^{-1} .

2.4 Penentuan Derajat Substitusi

Sebanyak 0,1 gram hidrogel kering ditimbang, kemudian ditambahkan dengan 10 ml larutan NaOH 0,1 M. Campuran ini diaduk dengan stirrer pada suhu ruang selama 30 menit, lalu ditambahkan indikator metil merah sebanyak 3 tetes. Kelebihan NaOH dititrasi dengan HCl 0,1 M yang telah dibakukan dengan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (natrium tetraborat) 0,05 M sampai titik akhir titrasi ditandai dengan perubahan warna.

2.5 Kapasitas Absorpsi Air

Sebanyak 0,03 gram hidrogel direndam kedalam akuades pada temperatur kamar selama 24 jam. Hidrogel yang telah mengembang kemudian dipisahkan dari akuades menggunakan saringan kasa 100 mesh. Kemampuan hidrogel mengabsorpsi air ($Q_{\text{H}_2\text{O}}$) ditentukan dengan menghitung selisih berat sampel sebelum dan sesudah penyerapan dibandingkan dengan berat awal.

2.6 Pengujian Rasio Swelling Hidrogel dalam Larutan Urea dan NaCl

Tiga buah cuplikan hidrogel dikeringkan dalam oven pada suhu 70 °C hingga berat konstan dan

kemudian direndam dalam 50 mL larutan urea 5% atau NaCl 15 M. Setelah 30 menit hidrogel dikeluarkan dari larutan, air di permukaan hidrogel dibersihkan dengan *tissue*. Hidrogel ditimbang kembali dan rasio *swelling* hidrogel pada masing-masing waktu perendaman dihitung dengan membandingkan berat hidrogel dalam keadaan mengembang dan sebelum mengembang.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Sintesis hidrogel selulosa purun tikus tercangkok poli (akrilamida)

Karakteristik hidrogel selulosa purun tikus tercangkok akrilamida hasil sintesis yang dihasilkan memiliki sifat fisik dan warna yang berbeda-beda (Tabel 1). Hidrogel dengan rasio berat selulosa 2,5-15% memiliki karakteristik sifat fisik yang sama dengan poliakrilamida yang disintesis yaitu berbentuk gel yang elastis. Hidrogel dengan rasio berat selulosa 17,5% memiliki sifat kurang elastis dan penggunaan berat selulosa sebesar 20% menghasilkan hidrogel yang rapuh. Selulosa merupakan suatu polimer alam yang memiliki sifat kristalinitas yang cukup tinggi yang dapat mempengaruhi kemampuan mengembang dari hidrogel. Semakin banyak selulosa yang ditambahkan, semakin turun sifat elastisitas dari hidrogel yang dihasilkan. Tabel 1 juga menunjukkan bahwa warna hidrogel yang dihasilkan dipengaruhi oleh jumlah selulosa yang ditambahkan.

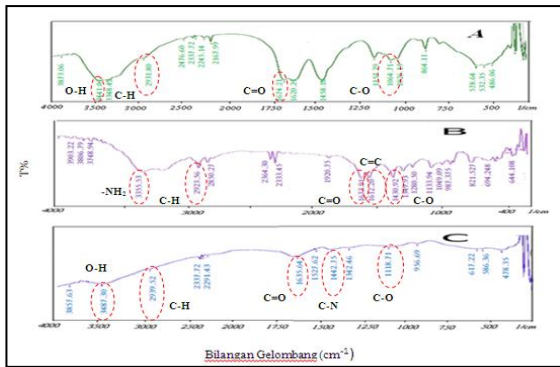
Tabel 1. Perbandingan sifat fisik dari hidrogel hasil disintesis

Selulosa/AAM (%b/b)	Sifat fisik	Warna
0%	elastis	Bening
2,5%	elastis	Putih
5%	elastis	Bening kecoklatan
7,5%	elastis	Bening putih
10%	elastis	Bening putih
12,5%	elastis	Putih kecoklatan
15%	elastis	Bening kecoklatan
17,5%	kurang elastis	Putih kecoklatan
20%	agak rapuh	Bening kecoklatan

3.2. Analisis spektra infra merah

Terdapat perbedaan jelas yang tampak pada spektrum dari monomer akrilamida, selulosa sesudah *pretreatment*, dan hidrogel hasil sintesis (Gambar 1). Spektrum hidrogel hasil sintesis menunjukkan serapan pada panjang gelombang 3487,30 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi

gugus hidroksil pada selulosa yang *overlapping* sehingga serapan yang muncul lebar.



Gambar 1. Spektra FTIR (A) selulosa dengan *pretreatment* NaOH/urea, (B) monomer akrilamida, dan (C) hidrogel hasil sintesis

Spektrum khas dari selulosa lainnya yang muncul adalah vibrasi gugus C-O (β -1,4-glikosida) pada bilangan gelombang $1118,71 \text{ cm}^{-1}$ dan vibrasi C-H pada bilangan gelombang $2939,52 \text{ cm}^{-1}$. Untuk pita serapan khas lainnya adalah pada bilangan gelombang $1635,64 \text{ cm}^{-1}$ dan $1442,75 \text{ cm}^{-1}$ dimana masing-masing menunjukkan serapan untuk gugus C=O dan C-N yang berasal dari monomer akrilamida. Pada bilangan gelombang $1612,2 \text{ cm}^{-1}$ yang sebelumnya tampak pada spektrum akrilamida (vibrasi khas dari C=C) tidak muncul pada pita serapan hidrogel hasil sintesis.

Berdasarkan perbandingan pita serapan dari spektrum infra merah tersebut dapat diketahui bahwa proses pencangkakan dan pengikatsilangan untuk membentuk hidrogel terjadi pada karbon rangkap dua monomer akrilamida. Hal ini sesuai dengan teori reaksi polimerisasi melalui pembentukan radikal bebas yang menyatakan bahwa inisiator radikal akan mengadisi monomer pada karbon ikatan rangkap dua.

3.3. Derajat Substitusi

Penentuan derajat substitusi dilakukan untuk mengetahui banyaknya jumlah gugus hidroksil selulosa yang tersubstitusi oleh akril amida. Derajat substitusi menunjukkan tingkat rata-rata substitusi gugus OH tiap unit glukosa dalam polisakarida. Secara teoritis setiap satu unit glukosa dapat mengalami substitusi di tiga tempat yaitu pada gugus hidroksil di posisi C₂, C₃, dan C₆ sehingga nilai derajat substitusi optimum adalah sebesar 3. Apabila salah satu dari gugus OH tiap unit glukosa disubstitusi oleh satu substituen akril amida, maka nilai derajat substitusinya adalah 1. Tetapi, jika

gugus hidroksil dalam tiap unit glukosa tersubstitusi seluruhnya oleh akrilamida maka nilai derajat substitusinya adalah 3. Semakin besar nilai derajat substitusi, maka akan semakin besar daya absorpsi terhadap senyawa anionik karena semakin banyak akrilamida yang tersubstitusi pada selulosa.

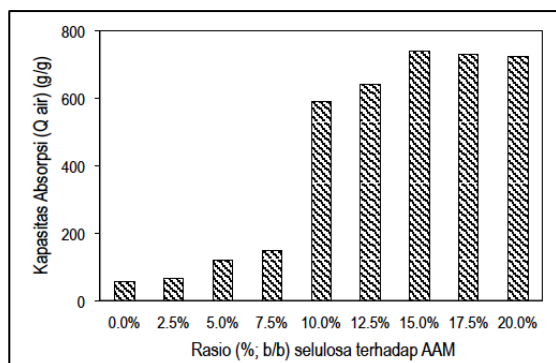
Berdasarkan hasil perhitungan polimer superabsorben 15% memiliki nilai derajat substitusi sebesar 0,86. Nilai ini sebanding dengan angka 1 sehingga dapat diasumsikan bahwa pada polimer superabsorben 15% tiap unit glukosa pada selulosa disubstitusi oleh satu substituen. Namun apabila ditinjau dari segi struktur akrilamida yang mampu tersubstitusi pada selulosa dimungkinkan bahwa OH yang dihasilkan karena kelebihan NaOH pada saat titrasi, tidak hanya terikat pada akril amida yang tersubstitusi pada selulosa tetapi juga pada akril amida yang membentuk bilayer. Sehingga nilai derajat substitusi pada penelitian ini tidak hanya menyatakan jumlah akril amida yang mampu tersubstitusi pada satu monomer selulosa tetapi juga menyatakan jumlah keseluruhan akril amida yang tersubstitusi pada satu monomer selulosa.

3.4. Kapasitas Absorpsi Air

Hidrogel yang dihasilkan diuji absorpsi untuk menentukan kapasitas absorpsinya. Uji kapasitas absorpsi dilakukan dengan jalan memasukan hidrogel ke dalam pelarut air. Air akan terserap oleh hidrogel karena adanya gugus hidrofilik. Setelah mencapai tahap kesetimbangan, air yang terserap akan terikat dengan gugus karboksilat membentuk ikatan hidrogen.

Penentuan kapasitas absorpsi air merupakan salah satu parameter utama dari polimer hidrogel. Kapasitas absorpsi air ini diuji berdasarkan pengaruh perbedaan rasio persen berat selulosa yang ditambahkan terhadap berat akrilamida yang digunakan. Berdasarkan data pada gambar 2, hidrogel dengan rasio 15% berat selulosa terhadap akrilamida didapatkan nilai kapasitas absorpsi air yang paling besar yaitu 740,88 g/g. Pada gambar 2 terlihat bahwa daya absorpsi air meningkat seiring dengan banyaknya selulosa yang ditambahkan pada proses sintesis. Akan tetapi penambahan selulosa di atas 15% menyebabkan kapasitas absorpsi mengalami penurunan. Hidrogel dengan penambahan selulosa sebanyak 0% hingga 12,5% memiliki kapasitas absorpsi yang kecil, hal ini disebabkan karena gugus hidrofilik pada polimer tersebut lebih sedikit dibandingkan polimer dengan penambahan selulosa 15% dan struktur jaringan polimer yang dihasilkan juga lebih kuat. Gugus-

gugus hidrofilik dalam jaringan polimer inilah yang berperan dalam proses penyerapan air.



Gambar 2. Grafik hubungan variasi persen berat selulosa terhadap berat akrilamida dengan kapasitas absorpsi air (QH₂O)

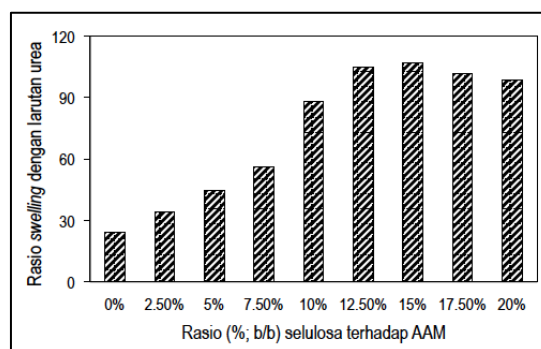
Turunnya kemampuan daya serap air pada hidrogel hasil sintesis dengan penambahan selulosa di atas 15% disebabkan oleh kerapatan struktur hidrogel yang semakin meningkat. Selulosa yang semakin bertambah banyak tersebut akan membentuk jaringan-jaringan yang susunannya lebih rapat dan selulosa tersebut akan berkompetisi dengan monomer akrilamida untuk membentuk radikal dan akan terpolimerisasi. Akan tetapi monomer yang memiliki bobot molekul dan struktur molekul yang lebih kecil akan membentuk polimer akrilamida yang lebih banyak. Sedangkan selulosa yang ditambahkan tersebut akan terdegradasi dan membentuk jaringan yang rapat sehingga bersifat lebih kaku yang menyebabkan kemampuan mengembang dan daya serap air dari hidrogel menurun seiring dengan penambahan selulosa di atas 15%.

3.5. Rasio *swelling* hidrogel dalam larutan urea

Aplikasi hidrogel yang digunakan dalam kehidupan sehari-hari adalah sebagai bahan pada *personal care* yang salah satunya adalah sebagai absorben pada popok bayi. Kandungan urin sebagian besar didominasi oleh senyawa urea, maka pengujian *swelling* hidrogel terhadap urin dapat dilakukan dengan larutan urea pada konsentrasi 5%. Hasil pengujian rasio pengembangan dalam larutan urea dapat diamati pada Gambar 3.

Nilai rasio *swelling* paling besar dari hidrogel hasil sintesis adalah pada jumlah penambahan selulosa sebesar 15% yaitu sebesar 107,1. Hal ini sama dengan hasil yang diperoleh sebelumnya menggunakan selulosa purun tikus tanpa proses

pretreatment (Azizah *et al.*, 2012). Pada gambar 3 tersebut tampak peningkatan rasio *swelling* dari 0% sampai 15% seiring meningkatnya rasio selulosa yang ditambahkan. Akan tetapi penambahan selulosa di atas 15% sampai 20% rasio *swelling* menurun. Hidrogel dengan penambahan selulosa sebanyak 0% sampai 12,5% memiliki rasio *swelling* yang lebih kecil, karena gugus hidrofilik pada polimer tersebut lebih sedikit dibandingkan penambahan selulosa 15%. Larutan yang terserap ke dalam struktur jaringan polimer menjadi sedikit dan proses mengembangnya tidak terlalu besar.

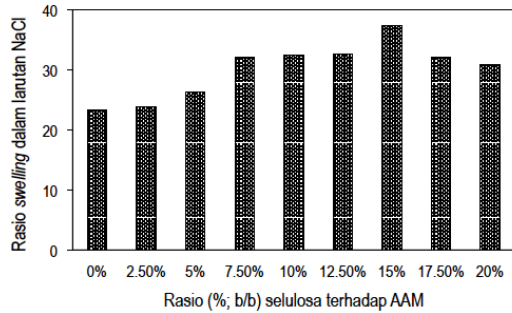


Gambar 3. Rasio *swelling* hidrogel dalam larutan urea

Urea merupakan suatu molekul netral yang memiliki gugus-gugus hidrofilik yang dapat berinteraksi dengan gugus pada hidrogel sehingga semakin banyak gugus hidrofilik yang dapat berinteraksi dengan urea semakin banyak pula larutan yang dapat terserap. Turunnya rasio *swelling* hidrogel dengan penambahan selulosa di atas 15% disebabkan karena kerapatan struktur yang semakin meningkat, sehingga selulosa yang ditambahkan membentuk jaringan yang susunannya lebih rapat dan bersifat lebih kaku.

3.6. Rasio *swelling* hidrogel dalam larutan NaCl

Larutan garam NaCl merupakan salah satu jenis larutan garam yang umumnya dipakai untuk pengujian *swelling*. Konsentrasi ion-ion garam dapat mempengaruhi daya serap dari polimer yang akan digunakan sebagai absorben. Nilai rasio *swelling* hidrogel yang diukur pada larutan garam mengalami penurunan dibandingkan dengan yang diukur pada urea. Hubungan rasio persen berat penambahan selulosa terhadap *swelling ratio* hidrogel hasil sintesis dalam larutan NaCl disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Rasio *swelling* hidrogel dalam larutan NaCl

Rasio *swelling* optimum hidrogel dengan penambahan selulosa sebesar 15% yaitu sebesar 37,44. Hal ini sama halnya dengan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Azizah *et al.* (2012), pengujian rasio *swelling* hidrogel dalam larutan NaCl juga mempunyai nilai *swelling* optimum pada penambahan selulosa 15% yaitu sebesar 18,42. Semakin besar penambahan selulosa, semakin meningkat rasio *swelling* dari polimer. Namun dengan penambahan selulosa di atas 15% rasio *swelling* akan menurun. Turunnya rasio *swelling* oleh hidrogel pada penambahan selulosa di atas 15%, disebabkan oleh meningkatnya kerapatan struktur hidrogel. Hal tersebut terjadi karena selulosa yang ditambahkan membentuk jaringan yang susunannya lebih rapat atau hanya terdegradasi dalam struktur jaringan yang telah terbentuk sehingga bersifat lebih kaku. Ruang-ruang yang sebelumnya dapat digunakan untuk diisi oleh larutan yang masuk menjadi mengecil dengan adanya selulosa yang terdegradasi, sehingga kemampuan *swelling* dari hidrogel menurun seiring penambahan selulosa. Dalam hal ini perbedaan

tekanan osmosis yang diakibatkan oleh konsentrasi di dalam dan di luar polimer juga sangat mempengaruhi rasio *swelling* polimer dengan penambahan selulosa yang sedikit.

Gugus-gugus hidrofilik di dalam struktur polimer dapat terdisosiasi dan akan mengakibatkan ion-ion dengan molekul kecil menjadi terperangkap. Semakin sedikit gugus hidrofilik maka semakin kecil konsentrasi di dalam polimer. Di luar sistem polimer, larutan NaCl akan terionisasi sempurna menghasilkan ion Na^+ dan Cl^- yang bertindak sebagai ion kontaminator yang posisinya berada sepanjang rantai polimer pada gugus karboksilat. Ion-ion tersebut menetralkan sebagian gugus hidrofilik dan membatasi gugus yang berpotensi untuk membentuk ikatan hidrogen antara polimer dan molekul-molekul air. Selain itu akan ada pengurangan gaya tolak antara rantai-rantai yang mengalami ikatan silang pada polimer tersebut, sehingga menyebabkan berkurangnya penyerapan air.

Tabel 2 menunjukkan perbandingan nilai kapasitas absorpsi air dan rasio *swelling* hidrogel selulosa tercangkok poli(akrilamida) dalam larutan urea dan NaCl dengan proses *pretreatment* dan *non pretreatment* dari penelitian sebelumnya (Azizah *et al.* 2012). Kapasitas absorpsi air maupun rasio *swelling* dari hidrogel selulosa tercangkok poli(akrilamida) berbeda signifikan. Hasil tersebut menunjukkan bahwa proses *pretreatment* dengan larutan urea/NaOH pada selulosa purun tikus ini mampu menguraikan/ melarutkan selulosa sehingga proses polimerisasi berlangsung lebih efektif dan jaringan yang terbentuk juga lebih baik dibandingkan dengan selulosa tanpa *pretreatment*.

Tabel 2. Perbandingan kapasitas absorpsi dan rasio *swelling* hidrogel selulosa tercangkok poli(akril amida) dengan proses *pretreatment* selulosa dan *non pretreatment*.

Rasio (%; b/b) selulosa/AAM	Perbandingan kapasitas absorpsi (g/g) dan <i>swelling</i>					
	Kapasitas Absorpsi Air (g/g)		<i>Swelling</i> Urea		<i>Swelling</i> NaCl	
	A	B*	A	B*	A	B*
5%	118,88	9,3	44,44	14,37	26,33	18,43
10%	588,21	14,35	88,33	20,32	32,44	15,47
15%	740,88	18,49	107,1	22,77	37,44	18,42
20%	724,88	17,88	98,55	20,03	30,88	15,61

Keterangan: A: Selulosa purun tikus hasil *pretreatment* urea/NaOH; B: selulosa purun tikus *non pretreatment* (Azizah *et al.*, 2012)

4. SIMPULAN

Hidrogel selulosa tercangkok poli (akrilamida) dengan proses *pretreatment* menggunakan urea/NaOH menunjukkan nilai optimum pada penambahan selulosa 15%, dengan kapasitas absorpsi air, *swelling* dalam larutan urea dan NaCl,

serta derajat substitusi yang mempunyai nilai masing-masing 740 g/g, 107,1, 37,44, dan 0,86.

5. DAFTAR PUSTAKA

Azizah A, Sunardi, Irwan A. 2012. Sintesis dan karakterisasi polimer superabsorben berbasis

- selulosa dari tanaman purun tikus (*eleocharis dulcis*) tercangkok akril amida (AAM). *Sains dan Terapan Kimia* 6, 59-70.
- Deligkaris K, Tadele TS, Olthuis W, Berg AVD. 2010. Review: Hydrogel-based devices for biomedical applications. *Sensors and Actuators B* 147, 765–774.
- Wu F, Zhang Y, Liu L, Yao J. 2011. Synthesis and characterization of a novel cellulose-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent composite based on flax yarn waste. *Carbohydrate Polymers* 87, 2519-2525.
- Zhang J, Li A, Wang A. 2006. Study on superabsorbent composite. VI. Preparation, characterization and swelling behaviors of starch phosphate-graft-acrylamide/attapulgate superabsorbent composite. *Carbohydrate Polymers* 65, 150–158.
- Sunardi, Irwan A, Istikowati WI, Aminonatalina. (2013). Pengaruh derajat netralisasi asam akrilat terhadap sintesis polimer superabsorbent dari selulosa tanaman alang-alang (*Imperata cylindrica*) *Jurnal Sains dan Terapan Kimia*. 7(2),102-115.
- Sunardi, Irwan A, Latifah A, Istikowati WI, Haris A. 2017. Kajian pengaruh jumlah agen pengikat silang terhadap karakteristik superabsorben asam akrilat tercangkok selulosa dari alang-alang (*Imperata cylindrica*). *Jurnal Sains dan Terapan Kimia* 11(1), 15 – 23.
-