



Sintesa Superabsorben dari Natrium Alginat dengan Metode *Grafting-Crosslinking* dengan dan Tanpa Komposit

Michelle Fransiska Kezia*, Judy Retti Witono, dan Angela Martina

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan
Jalan Ciumbuleuit Nomor 94, Bandung, Jawa Barat

*E-mail: judy@unpar.ac.id; michellefransiskakezia@gmail.com

Abstract

Indonesia is the second largest algae producer in the world. Nevertheless, the algae is just dried and exported or extracted to become carrageenan, sodium alginate, or agar. According to its chemical composition, the algae has a potency to be developed such as biodiesel, pharmaceutical products, etc. The goal of this research is to develop superabsorbent based on sodium alginate. Superabsorbent is a hydrophilic material which can absorb and retain large amount of water. Commercial superabsorbent is mostly synthesized from chemical substances which are less eco-friendly. The synthesis of superabsorbent was done by reacting 5% sodium alginate solution with acrylic acid and/or acrylamide at the certain ratio: 1:0; 1:3; 1:1; 3:1; and 0:1, using ammonium persulfate as initiator. To crosslink and strengthen the macromolecules was used *N,N'*-methylenebisacrylamide as crosslinker, and bentonite as composite. Water absorbency capacity was measured in pH 3, 7, and 11 solution. The highest water absorbency was obtained at 5%-w/w sodium alginate; 0,02 mol/L initiator; 1:1 ratio of acrylic acid and acrylamide; 0,007 mol/L crosslinker, and without composite in pH 7 solution.

Keywords: superabsorbent, sodium alginate, grafting-crosslinking

Pendahuluan

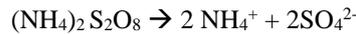
Superabsorben merupakan material yang mampu menyerap air yang trdeminalisasi hingga 1,000 – 100,000 persen dari berat aslinya dan mempertahankan agar air tetap berada di dalamnya (Juanli Deng, Lianli Yang, dkk. 2013) (Liu Mingzhu dan Cheng Rongshi, 1996). Superabsorben sudah banyak diaplikasikan pada bidang farmasi, agrikultur, popok sekali pakai, dan industri tekstil (Rajendar R. Mallepally, Ian Bernard, dkk., 2012). Superabsorben yang beredar secara komersial umumnya dibuat dari bahan kimia seperti *poly-acrylic acid*, *poly-vinyl alcohol*, dan *poly-ethylene oxide* (Mark Elliott, 1997). Superabsorben ang dibuat dari bahan sintetik tersebut bersifat tidak *biodegradable* sehingga apabila digunakan dalam skala besar akan lambat laun menyebabkan pencemaran lingkungan. Pada penelitian ini dikembangkan superabsorben yang berbasis polisakarida dengan tujuan untuk meminimalkan penggunaan polimer sintetik sebagai bahan baku superabsorben untuk mengurangi pencemaran lingkungan. Polisakarida yang digunakan dalam penelitian ini adalah natrium alginat.

Alginat merupakan polisakarida yang berasal dari dinding sel rumput laut cokelat dan tersedia dalam bentuk asam sebagai komponen amorf penyusun dinding sel. Alginat merupakan polimer alami dengan berat molekular tinggi (Alan Imeson, 2010). Alginat secara struktural tersusun dari β -D-asam mannuronik dan C5-epimer α -L-asam guluronik yang terikat melalui ikatan β -(1,4)-glicosidik. Asam alginat merupakan senyawa yang tidak bercabang dan tidak larut dalam air. Ikatan asam alginat cenderung tidak stabil dan dapat diputuskan dengan menggunakan reaksi hidrolisis asam autokatalitik. Pada umumnya asam alginat diolah terlebih dahulu menjadi garam alginat untuk digunakan pada industri makanan.

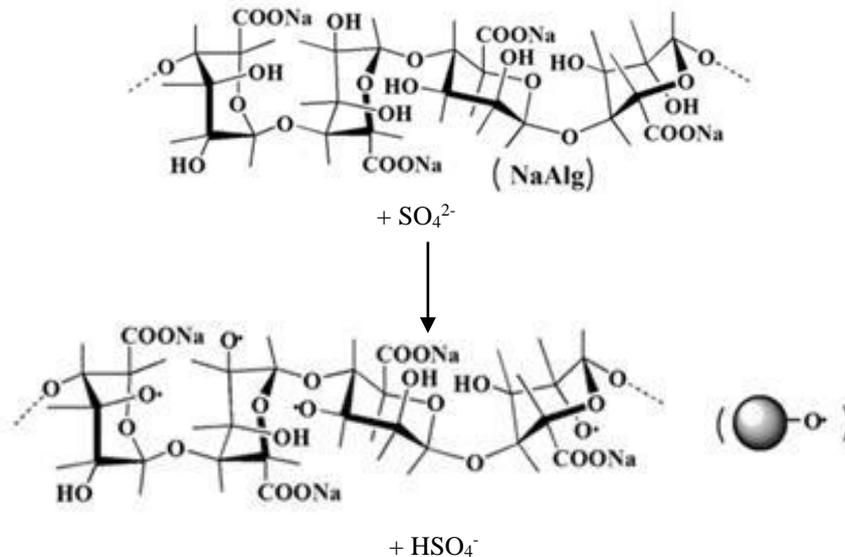
Bersesuaian dengan tahap pada proses *grafting*, digunakan inisiator sehingga terbentuk senyawa radikal agar hidrogen dari gugus -OH pada *backbone* terpisah dari rantai. Inisiator yang digunakan adalah amonium persulfat (APS) dengan rumus molekul $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Radikal anion sulfat bergabung dengan -OH dari *backbone* sehingga pada *backbone* kehilangan gugus -OH menjadi RO- (radikal alkoksi). Pembentukan radikal anion sulfat dari APS merupakan tahap inisiasi. Tahap kedua adalah pengikatan hidrogen oleh radikal anion sulfat yang terbentuk dari APS. Tahap ini disebut tahap propagasi (H. Hosseinzadeh, A. Pourjavadi, dan G.R. Mahdavinia, 2005). Situs radikal aktif (RO-) pada natrium alginat kemudian akan mengikat monomer. Monomer yang digunakan pada penelitian ini adalah asam akrilat (AA) dan akrilamida (Aam). Seama tahap ini pada bagian ujung senyawa metilenbisakrilamida



(MBA) sebagai *crosslinker*, yaitu gugus vinil, bereaksi dengan rantai polimer lain secara serentak untuk membentuk polimer baru (Wenbo Wang dan Ai Qin Wang, 2010)

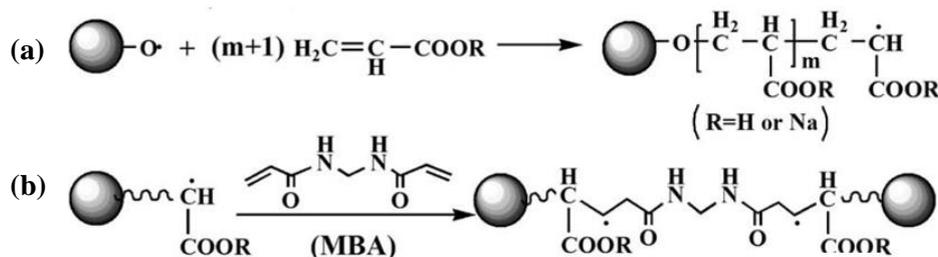


Initiation step: Pembentukan radikal anion sulfat dari amonium persulfat (APS)



Gambar 1. *Propagation step:* Pengikatan gugus -OH dari *backbone* dengan radikal anion sulfat sehingga pada *backbone* kehilangan gugus -OH (Wenbo Wang dan Ai Qin Wang, 2010)

Setelah tahap propagasi, situs radikal aktif (RO-) pada NaAlg mengikat gugus vinil dari monomer asam akrilat (AA). Selama tahap ini pada bagian ujung senyawa metilenbisakrilamida (MBA) sebagai *crosslinker*, yaitu gugus vinil, bereaksi dengan rantai polimer yang lain secara serentak untuk membentuk polimer baru



Gambar 2. (a). Situs radikal aktif pada NaAlg mengikat gugus vinil dari AA, (b). Gugus vinil pada MBA bereaksi dengan rantai polier lain membentuk polimer baru (Wenbo Wang dan Ai Qin Wang, 2010)

Bentonit merupakan material yang secara mayoritas tersusun dari mineral montmorillonite. Selain montmorillonite, sebagian kecil bentonit mengandung mineral yang lain seperti kuarsa, feldspar, *volcanic glass*, bahan organik, gipsum, atau pirit (Arthur G. Clem dan Robert W. Doehler, 1961). Bentonit memiliki kation pada *interlayer* yang dapat dipertukarkan, baik kation, natrium, kalsium, maupun magnesium. Natrium bentonit memiliki karakteristik mampu menyerap air 5 kali berat awalnya dan 12 – 15 kali volume keringnya.

Metode Penelitian

Pada penelitian ini digunakan bahan baku natrium alginat (NaAlg) sebagai polisakarida, asam akrilat (AA) dan akrilamida (Aam) sebagai monomer, amonium persulfat (APS) sebagai inisiator,, N,N-metilenbisakrilamida (MBA) sebagai *crosslinker*, dan bentonit sebagai komposit. Alat penelitian yang digunakan adalah reaktor *batch* isothermal yang berupa reaktor leher empat dengan volume 1L. Reaktor dilengkapi *heating mantle*, termometer, pengaduk *flat disc turbine*, air pemanas, dan tabung gas nitrogen. Selain itu digunakan pula ayakan -50+60 mesh, *tea bag*, dan pH meter.



Gambar 3. Rangkaian alat sintesis superabsorben

Sintesis superabsorben dilakukan dengan cara menambahkan NaAlg 5%-b/v pada reaktor yang berisi akuades 500 mL pada saat temperatur 40°C. NaAlg diaduk dengan kecepatan 400 rpm selama 10 menit. Bubuk bentonit (rasio massa bentonit:NaAlg sebesar 1:2) ditambahkan ke dalam reaktor dan diaduk selama 10 menit. Setelah itu APS (0,02 mol/L) dimasukkan saat temperatur reaktor mencapai 40°C dibawah atmosfer nitrogen. Setelah 5 menit, monomer dimasukkan ke dalam campuran dan diaduk selama 10 menit dibawah atmosfer nitrogen. MBA (0,007 mol/L) ditambahkan ke dalam reaktor dan diaduk selama 1 jam pada 70°C dibawah atmosfer nitrogen. Produk yang sudah jadi dicuci dengan etanol sebanyak 400 mL dan dibiarkan untuk *dewater*. Pencucian dilakukan sampai larutan hasil cucian tidak keruh lagi. Produk digunting hingga berukuran sama dan dikeringkan di dalam oven dengan temperatur 50°C hingga beratnya konstan. Produk digerus dan diayak hingga berukuran -50+60 mesh dan disimpan jauh dari lembab, panas, dan cahaya.

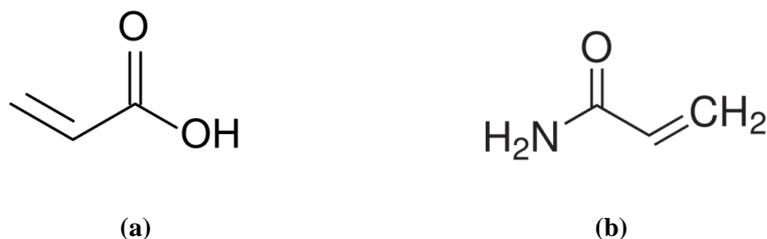
Analisa produk dilakukan pada pH netral (air), pH asam (HCl pada pH 3), dan pH basa (NaOH pada pH 7) dengan *teabag method*. *Equilibrium Swelling* (ES) dianalisa dengan menggunakan persamaan:

$$ES \left(\frac{g}{g}\right) = \frac{W_2 - W_1}{W_1}$$

Hasil dan Pembahasan

a. Pengaruh jenis monomer terhadap ES

AA dan Aam digunakan sebagai monomer untuk membentuk superabsorben. Dari hasil percobaan yang ditampilkan pada **Gambar 6**, superabsorben yang hanya mengandung monomer AA mampu menyerap air lebih banyak daripada superabsorben yang mengandung monomer Aam. Hal ini disebabkan karena perbedaan struktur kimia antara AA dan Aam:



Gambar 4. Struktur kimia (a) Asam akrilat, (b) Akrilamida

AA merupakan asam karboksilat yang memiliki gugus -COOH pada strukturnya sedangkan Aam merupakan senyawa dengan gugus amida (-CONH₂) (T. W Graham Solomons dan Craig B. Fryhle, 2011). Superabsorben yang hanya mengandung monomer AA mampu menyerap dan menahan lebih banyak air di dalamnya karena gugus -



COOH pada strukturnya melepas ion H^+ sehingga menjadi $-COO^-$. Kandungan ion $-COO^-$ menyebabkan gaya tolak menolak terjadi di dalam polimer. Gaya tolak menolak akan menyebabkan ion-ion di dalam polimer terdistribusi secara merata di sepanjang polimer. Hal ini menyebabkan rantai polimer bersifat lebih fleksibel dalam menyerap air (*chain relaxation*) (Seddiki Nesrinne dan Aliouche Djamel, 2013) (A. K. Bajpai, J. Bajpai, dan Sandeep Shukla, 2001). Selain itu, adanya kandungan ion $-COO^-$ dan H^+ bebas dalam rantai akan menyebabkan meningkatnya tekanan osmotik yang memicu air untuk terserap ke dalam polimer. Superabsorben yang hanya mengandung monomer Aam memiliki ES yang lebih rendah daripada superabsorben yang hanya mengandung monomer AA saja. Hal ini disebabkan karena karakteristik Aam yang membentuk superabsorben dengan jaringan yang rapat sehingga menyulitkan air untuk diserap oleh superabsorben (A. K. Bajpai dan Anjali Giri, 2002)

Kecenderungan hasil penelitian yang diperoleh juga sama dengan kecenderungan hasil percobaan yang dilakukan oleh Seddiki Nesrinne dan Aliouche Djamel (2013) Pada percobaan tersebut dilakukan variasi konsentrasi Aam dan AA sebesar 1:0, 3:2, dan 2:3. Hasil percobaan produk yang dihasilkan adalah produk yang hanya mengandung monomer akrilamida memiliki nilai ES yang paling rendah dibandingkan produk yang mengandung monomer akrilamida dan asam akrilat

b. Pengaruh perbandingan konsentrasi monomer terhadap ES

Dari hasil penelitian yang ditunjukkan pada **Gambar 6**, semakin tinggi konsentrasi Aam dalam polimer menyebabkan nilai ES memiliki kecenderungan turun. Penurunan nilai ES seiring dengan meningkatnya konsentrasi Aam berkaitan dengan meningkatnya kerapatan jaringan polimer. Semakin rapat jaringan polimer menyebabkan polimer menjadi lebih kaku sehingga air sulit diserap (Rajive Singh Tomar, Indu Gupta, dkk., 2010). Konsentrasi AA yang terlalu tinggi juga tidak menghasilkan kecenderungan nilai ES yang baik. Hal ini berkaitan dengan karakteristik jaringan polimer yang mengandung monomer AA yang bersifat lebih longgar. Polimer yang lebih banyak mengandung monomer AA akan cenderung kurang mampu untuk mempertahankan air di dalam polimer.

Nilai ES optimum diperoleh saat perbandingan konsentrasi AA dan Aam mencapai 1:1 dengan nilai ES 98,1307 g/g saat tidak menggunakan bentonit dan 93,4010 g/g saat menggunakan bentonit saat pH analisa 7. Karakteristik polimer yang mengandung AA menghasilkan polimer yang lebih longgar namun kandungan monomer Aam menyebabkan polimer mampu untuk mempertahankan air yang sudah diserap. Hasil percobaan yang diperoleh sama dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Z. S. Liu dan G. L. Rempel (1996) dan penelitian Rajive Singh Tomar, Indu Gupta, dkk. (2010). Pada penelitian milik Z. S. Liu terjadi peningkatan ES superabsorben ketika konsentrasi Aam ditingkatkan dari 1% menjadi 1,25%. Namun ES mengalami penurunan ketika konsentrasi Aam diatas 1,25%. Pada penelitian yang dilakukan oleh R. S. Tomar, nilai ES mengalami peningkatan seiring dengan peningkatan konsentrasi Aam dari 17,23% menjadi 35,85%. Namun ketika konsentrasi Aam ditingkatkan hingga 50,24% nilai ES cenderung untuk terus mengalami penurunan.

c. Pengaruh pH analisa terhadap ES

Analisa pengaruh pH pada produk superabsorben dilakukan pada pH 3 (asam), pH 7 (netral), dan pH 11 (basa). pH berpengaruh terhadap volume bebas pada polimer. Volume bebas pada polimer memungkinkan air terserap ke dalam polimer sehingga dapat mempengaruhi nilai ES. Berdasarkan data yang ditunjukkan pada **Gambar 6**, sebagian besar hasil penelitian menunjukkan bahwa ES paling optimum diperoleh pada larutan rendaman pada pH analisa 7, diikuti pH 11, dan pH 3.

Pada pH analisa 11 (basa), ion Na^+ dari NaOH menghalangi gugus-gugus anion pada polimer dan menyebabkan kurangnya gaya tolak menolak antara anion sehingga mengurangi kemampuan polimer untuk berekspansi. Menurunnya kemampuan polimer untuk berekspansi menyebabkan polimer kurang mampu menyerap air. Hal ini disebut *charge screening effect* atau *shielding effect*. Selain itu, adanya ion Na^+ pada media rendaman menyebabkan menurunnya tekanan osmotik sehingga kemampuan polimer untuk menyerap air semakin berkurang (Mark Elliott, 1997). Pada pH analisa 3 (asam), gugus-gugus anion terprotonasi sehingga mengurangi gaya tolak menolak antara anion. Gaya tolak menolak antar anion membuat polimer mampu berekspansi dan menyerap air (Mohammad Sadeghi dan Fatemeh Soleimani, 2011).

Pada beberapa hasil percobaan diperoleh nilai ES pada pH 11 yang lebih tinggi dari pH 7. Hal tersebut diperkirakan karena gugus-gugus anion terionisasi sehingga meningkatkan gaya tolak menolak antar gugus dan menyebabkan meningkatnya nilai ES. Pada pH 7 diperoleh nilai ES optimal karena pada pH 7 hampir tidak terjadi fenomena *charge screening effect*.

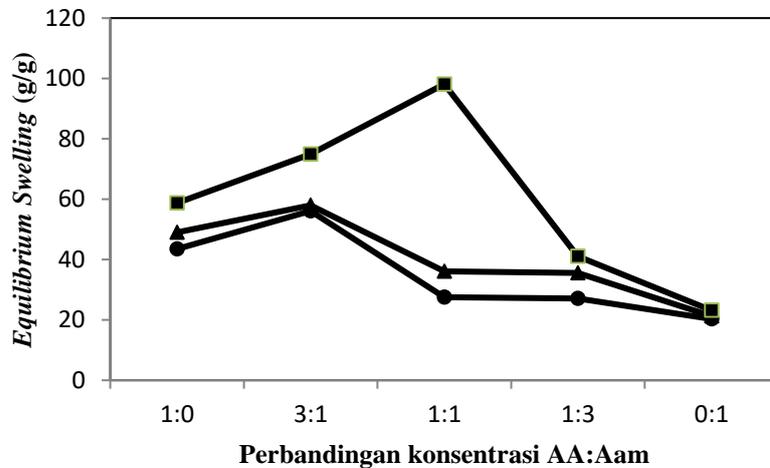
d. Pengaruh penggunaan bentonit terhadap ES

Komposit digunakan sebagai campuran dalam superabsorben akan memberi pengaruh pada polimer dengan memodifikasi strukturnya. Berdasarkan data yang disajikan pada **Gambar 6**, produk superabsorben yang ditambahkan bentonit akan memiliki sebagian besar nilai ES yang lebih rendah dibandingkan dengan nilai ES superabsorben tanpa komposit. Hal ini disebabkan karena polimer yang bersifat lebih rapat dan lebih kaku dibandingkan superabsorben yang tidak mengandung komposit. Partikel bentonit menyebabkan polimer mengandung lebih sedikit *free space* sehingga air sulit diserap oleh superabsorben. Kecenderungan hasil penelitian

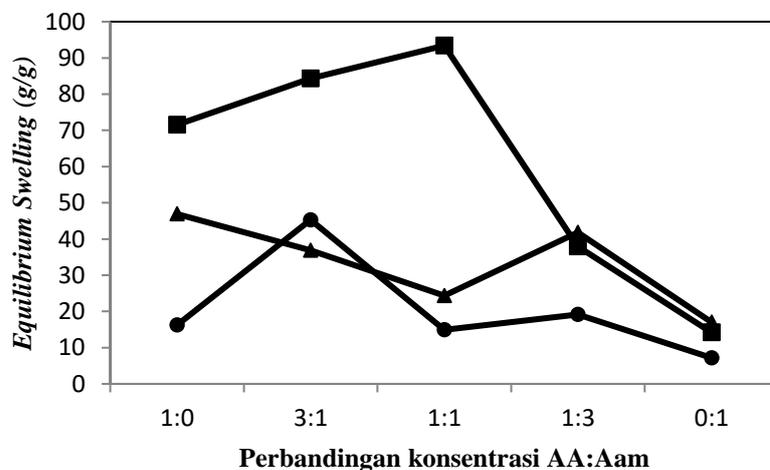


yang diperoleh sama dengan penelitian yang dilakukan oleh Sh. N. Zhumagaliyeva, R. S. Iminova, dkk. (2017). Pada penelitian tersebut dihasilkan kapasitas penyerapan polimer yang menurun akibat penambahan bentonit.

Bentonit meningkatkan nilai ES pada produk superabsorben yang mengandung monomer AA saja dan pada perbandingan AA:Aam sebesar 3:1. Hal tersebut disebabkan karena pada superabsorben terdapat jaringan polimer yang longgar dan memiliki *free space*. Polimer yang hanya mengandung AA cenderung untuk kurang mampu mempertahankan air. Hal ini diimbangi dengan adanya penambahan bentonit pada superabsorben yang membuat jaringan polimer lebih rapat sehingga air yang sudah diserap mampu dipertahankan oleh polimer.



(a)



(b)

Gambar 6. Grafik hasil penentuan *Equilibrium Swelling* (ES) (a) Dengan bentonit (b) Tanpa bentonit Note., ●= pH 3 ■= pH 7, dan ▲= pH 11

Kesimpulan

Produk superabsorben dengan rasio mol monomer AA:Aam sebesar 1:1 memiliki nilai *Equilibrium Swelling* yang paling optimum dibandingkan produk superabsorben dengan rasio mol monomer yang lain. Nilai ES yang diperoleh adalah 98,1307 g/g pada superabsorben tanpa bentonit dan 93,4010 g/g pada superabsorben dengan bentonit. Secara keseluruhan, nilai ES paling tinggi diperoleh saat pH analisa 7, diikuti saat pH 11 dan pH 3. Secara keseluruhan, penggunaan komposit mengurangi nilai ES produk karena mengurangi fleksibilitas dari struktur superabsorben sehingga air sulit terabsorp.

Daftar Notasi

T = suhu [$^{\circ}\text{C}$]

ES = *equilibrium swelling* [g/g]



Daftar Pustaka

Pustaka yang berupa majalah/jurnal ilmiah/prosiding:

- Bajpai AK, Bajpai J, dan Shukla Sandeep. Water sorption through a semi-interpenetrating polymer network (IPN) with hydrophilic and hydrophobic chain. *React. Funct. Polym.* 2001; 50: 9 – 21
- Bajpai AK, Giri Anjali. Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and evaluation of its potential for controlled release of agrochemicals. *React. Funct. Polym.* 2003; 53: 125 – 141
- Clem Arthur G, Doehler Robert W. Industrial Application of Bentonite. 1965; 272 – 283
- Deng Juanli, Yang Lianli, dan Liang Guozheng. Preparation, Characterization and Swelling Behaviors Sodium alginate-Graft-Acrylic Acid/Na⁺Rectorite Superabsorbent Composites. *J. Inorg Organomet Polym Mater.* 2013; 23: 525 – 532.
- Hosseinzadeh H, Pourjavadi A, dan Mahdavinia G. R. Modified carrageenan. 1. H-CarragPAM, a novel biopolymer-based superabsorbent hydrogel. *J. Bioact Compat. Polym.* 2005; 20: 475 – 490
- Liu ZS, Rempel GL. Preparation of superabsorbent polymers by crosslinking acrylic acid and acrylamide copolymers. 1996.
- Mallepally Rajendar R, Bernard Ian, dkk. Superabsorbent alginate aerogels. *J. Supercrit. Fluids.* 2012.
- Mingzhu Liu, Rongshi Cheng. Preparation and swelling properties of superabsorbent. *Chin. J. Polym. Sci.* 1996; 14: 48 - 56
- Nesrinne Seddiki, Djamel Aliouche. Synthesis, characterization, and rheological behavior of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels. *Arab J. Chem.* 2013.
- Sadeghi Mohammad, Soleimani Fatemeh. Synthesis of novel polysaccharide-based superabsorbent hydrogels via graft copolymerization of vinylic monomers onto kappa-Carrageenan. *Int. J. of Chem. Eng. Appl.* 2011; 2(5): 304 – 306
- Tomar Rajive Singh, Gupta Indu, dkk. Synthesis of poly(acrylamide-co-acrylic acid) based superabsorbent hydrogels: Study of network parameters an swelling behaviour. *Polym. Plast. Technol Eng.* 2010; 46: 481 – 488
- Wang Wenbo, Wang Aiqin. Synthesis and swelling properties of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly(sodium acrylate) and polyvinylpyrrolidone. *Carbohydr. Polym.* 2010; 80: 1028 – 1036
- Zhumagaliyeva Sh. N, Iminova RS, dkk. Composite polymer-clay hydrogels based on bentonite clay and acrylates: synthesis, characterization, and swelling capacity. *Eurasian Chem. Technol. J.* 2017; 19: 279 – 288

Pustaka yang berupa judul buku:

- Elliott Mark. Superabsorbent Polymers. BASF. 1997: 3 - 5
- Imeson Alan. Food Stabilisers, Thickeners, and Gelling Agents. Oxford: Blackwell Publishing. 2010: 52 - 53
- Solomon Graham TW, Fryhle Craig B. Organic Chemistry. United States: John Wiley & Sons, Inc. 2011: 780, 785





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Jarot Raharjo (Pusat Teknologi Material BPPT, Serpong)
Notulen : Shafira Rahma Firdausy (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Arifa Putri N. (UPN)
Pertanyaan :
 - Apa perbedaan polisakarida dengan bahan kimia komersil yang lain?
 - Mengapa harus grafting crosslinking?
 - Bagaimana dengan freezer?Jawaban :
 - Performa bahan kimia harusnya sama saja, tetapi pada penelitian ini masih mengejar sifat biodegradablenya.
 - Karena jika menggunakan grafting saja hanya terbentuk rantai-rantai pendek yang tidak menyatu. Crosslinking akan menyatukan rantai-rantai nya.
 - Freezer selama penurunan dari 70°C – 25 °C akan ada polimerisasi lanjutan.
2. Penanya : Reka Arumi (UPN)
Pertanyaan : Mengapa digunakan MBA dalam crosslinker atas dasar apa?
Jawaban : Dari jurnal yang telah dilakukan adalah menggunakan MBA
3. Penanya : Sekar Kinanti Putri (UPN)
Pertanyaan : Apakah diatas suhu 70°C akan berpengaruh pada natrium alginat?
Jawaban : Ditakutkan natrium alginat akan rusak pada suhu di atas 70°C

