

SINTESIS HIDROGEL BERASASKAN NATA DE COCO DENGAN ASID AKRILIK SEBAGAI KO-MONOMER MENGGUNAKAN KAEDAH PEMPOLIMERAN RADIKAL BEBAS

(Synthesis of Hydrogel Based on *Nata De Coco* and Acrylic Acid as Co-Monomer using Free Radical Polymerization Method)

Melissa Liew, Rizafizah Othaman, Rozida Khalid, M.C.Iqbal M.Amin, Azwan Mat Lazim*

Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia

*Corresponding author: azwanlazim@ukm.edu.my

Abstrak

Nata de coco merupakan sejenis selulosa bakteria yang dihasilkan oleh bakteria dari spesies *Acetobacter xylinum*. Sifatnya yang lebih stabil secara fizikal berbanding selulosa daripada tumbuhan memberikan kelebihan yang luar biasa untuk dibangunkan sebagai hidrogel yang sensitif terhadap persekitaran. Hidrogel selulosa bakteria-ko-asid akrilik disintesis berdasarkan kaedah pempolimeran radikal bebas. Agen pemulsa, ammonium persulfat (APS) telah digunakan untuk memulakan tindak balas. Manakala agen taut silang, N,N'-metilena bisakrilamida telah digunakan supaya tindak balas pempolimeran menghasilkan jaringan yang lebih baik dan aktif. Untuk pembengkakan ke atas hidrogel dijalankan pada larutan yang mempunyai pH yang berbeza untuk menguji kebolehan hidrogel bertindak balas terhadap pH persekitaran. Analisis ATR-FTIR dijalankan untuk memastikan wujudnya interaksi molekul antara selulosa bakteria dan asid akrilik. Selain itu, penentuan nilai peralihan kaca (T_g) menggunakan kaedah DSC dijalankan ke atas hidrogel yang berjaya disintesis.

Kata kunci: Nata de Coco, hidrogel, kaedah pempolimeran radikal bebas, asid Akrilik

Abstract

Nata de Coco which known as bacterial cellulose produced by bacteria of the species *Acetobacter xylinum*. Its more stable than cellulose from plant which provide outstanding advantages to be developed as hydrogels that sensitive to environment. Hydrogel bacterial cellulose-g-acrylic acid synthesized by using free radicals polymerization method. Initiator agent, ammonium persulfate (APS) was used to initiate the reaction of polymerization, while crosslinking agent N, N'-methylene bisacrylamide has been used to produce a good cross-linked network. In order to test the hydrogel responses, swelling tests were made at different pH. ATR-FTIR analysis was used to determine the interactions between bacterial cellulose and acrylic acid. The determination of the glass transition (T_g) was made by using DSC.

Keywords: Nata de Coco, hydrogel, free

Hidrogel merupakan satu rangkaian yang banyak. Pada masa yang sama, ia juga stabil secara kimia dan dimensi yang linear atau bercabang [3]. Kebolehan hidrogel menyerap

CONH, -CONH₂, NH₂, -COOH dan -SO₃H [4]. Kandungan air hidrogel mempunyai kesan yang kuat ke atas ketelapan, sifat mekanikal, sifat permukaan dan bio-keserasian. Hidrogel mempunyai sifat fizikal yang hampir sama dengan tisu hidupan. Hal ini disebabkan keserasian dari segi kandungan air yang tinggi, konsistensi yang lembut dan bergetah dan ketegangan antara muka yang rendah dengan air atau cecair biologiikal [5].

Nata de Coco or known as bacterial cellulose is produced by *Acetobacter xylinum* where it is more stable than plant cellulose. Moreover, it also provides outstanding advantages to be developed as an environmental responsive hydrogels. In this study the bacterial cellulose-g-acrylic acid hydrogel was synthesized by using a free radical polymerization method. Ammonium persulfate (APS) was used to initiate the reaction, while N, N'-methylene bisacrylamide has been used as the crosslinking agent. In order to test the hydrogel respond, swelling tests were made at different pH. Furthermore, ATR-FTIR analysis was used to determine the interactions between bacterial cellulose and acrylic acid. Finally, the determination of the glass transition (T_g) was made by using DSC.

Sifat pengembangan hidrogel bergantung kepada persekitaran luaran yang dikenakan ke atasnya. Terdapat beberapa faktor yang boleh mengawal pengembangan hidrogel yang responsif secara fisiologikal adalah pH, kekuatan ionik, suhu dan radiasi elektromagnetik [6]. Contohnya, aplikasi dalam bidang bioperubatan, hidrogel yang sensitif terhadap persekitaran adalah paling sesuai untuk dibangunkan sebagai sistem penghantaran ubat [1] kerana sifatnya yang menyerupai tisu hidupan semulajadi berbanding bahan bio-sintetik yang lain. Kandungan air yang tinggi dalam bahan tersebut menyumbang kepada kebioserasiannya. Selain itu, hidrogel boleh digunakan sebagai kanta sentuh, membran untuk biosensor dan peranti untuk penghantaran ubat [7].

Penggunaan selulosa sebagai ko-monomer dalam penghasilan hidrogel semakin pesat dibangunkan. Ini kerana selulosa merupakan sumber yang boleh diperbaharui dan berpotensi menjadi sumber bahan kimia yang utama pada masa hadapan [8]. Pelbagai bahan berfungsi baru yang dihasilkan daripada selulosa yang masih dibangunkan untuk aplikasi yang luas kerana permintaan yang meningkat untuk produk yang mesra alam [9]. Selulosa (β -1,4-glukan) merupakan salah satu polimer paling banyak yang boleh didapati secara semulajadi. Selulosa ini merupakan komponen yang sering terikat dengan polimer lain (pektin, lignin, arabinan dan lain-lain) di dalam dinding sel tumbuhan, alga, sesetengah haiwan peringkat rendah (Tunicata) dan sesetengah genus bakteria (*Rhizobium*, *Agrobacterium* dan *Alcaligenes*). Bakteria seperti *Acetobacter xylinum* menghasilkan jaringan selulosa sebagai gentian secara ekstrasel[10]. Selulosa dari sumber bakteria dan tumbuhan adalah sama dari segi kimia tetapi mempunyai struktur makromolekul dan sifat fizikal yang berbeza [11].

Selulosa bakteria adalah tulen sepenuhnya manakala selulosa tumbuhan biasanya dikaitkan dengan sebatian biogenik yang lain seperti lignin dan pektin. Ia mempunyai sifat mekanikal yang tinggi termasuklah kekuatan tegangan, kemampuan memegang air yang tinggi, kehabluran tinggi dan bio-keerasian yang tinggi. Hidrogel berasaskan selulosa bakteria mempunyai aplikasi yang luas dalam bidang kejuruteraan tisu kerana ia mempunyai asas dengan ketulenan yang tinggi dan sifat fizikokimia yang luar biasa [12].

Kajian yang telah dijalankan oleh Nadia dan rakan penyelidik (2012) membuktikan bahawa hidrogel berasaskan *Nata de Coco* dan asid akrilik berjaya dihasilkan dengan menggunakan kaedah sinaran elektron. Hidrogel yang berjaya dihasilkan ini berupaya memberi respon terhadap perubahan pH. Hidrogel ini sesuai digunakan sebagai sistem penghantaran ubat dalam badan manusia.

Namun begitu, kaedah yang bersesuaian, ekonomi dan praktikal membolehkan hidrogel ini mampu dihasilkan dengan skala yang lebih besar dan boleh digunakan kelak. Sehubungan itu, kajian ini dijalankan bertujuan untuk menggunakan kaedah pempolimeran radikal bebas bagi mensintesis hidrogel dan dapat memberikan keputusan yang baik.

Bahan dan kaedah

Asid akrilik 99% (AA dari Sigma-Aldrich), selulosa bakteria yang disediakan daripada *Nata de Coco* yang telah ditulenkan, diliofilisasikan dan dikeringkan, ammonium persulfat (APS), *N,N'*-metilena bisakrilamida 99% (BIS dari Sigma-Aldrich), larutan penampan dan air suling.

Selulosa bakteria daripada *Nata de Coco* digunakan sebagai monomer manakala asid akrilik digunakan sebagai ko-monomer. Ammonium persulfat (APS) digunakan sebagai agen pemula anionik, *N,N'*-metilena bisakrilamida (BIS) berfungsi sebagai agen taut silang dan air suling digunakan untuk menyediakan larutan akuus.

Mantel pemanas, kelalang berleher-3, pengacau bermagnet, termometer, kondenser dengan pam elektronik CC1, kaki retort, gas nitrogen, bikar, pengukur pH, Jumlah Pantulan Teratenuat-Spektroskopi Fourier Transform Inframerah (ATR-FTIR) dan Kalorimetri Pengimbasan Perbezaan (DSC) model 822^e syarikat Mettler-Toledo (M) Sdn. Bhd.

Penyediaan Hidrogel

Hidrogel yang disintesis menggunakan kaedah pempolimeran radikal bebas seperti yang telah dilaporkan oleh Zhou et al. pada tahun 2011. Serbuk *Nata de Coco* disebar di dalam air suling dan diletakkan ke dalam kelalang berleher-3 bersama dengan pengacau bermagnet. Pengacau bermagnet digunakan untuk kacauan secara berterusan. Serbuk APS dilarutkan dengan air suling di dalam bikar dan ditambah ke dalam kelalang tersebut. Campuran larutan dipanaskan di atas mantel pemanas kepada 70°C. Gas nitrogen dialirkan untuk mengeluarkan

gas oksigen yang terdapat di dalam kelalang. Setelah larutan mencapai suhu 70°C, serbuk BIS yang dilarutkan dalam air suling dimasukkan ke dalam campuran tersebut. Larutan dikacau sehingga likat dan dituang ke dalam piring petri dan kemudian diletakkan ke dalam ketuhar bersuhu 40°C.

Ujian pembengkakan pada larutan pH yang berbeza

Ujian pembengkakan hidrogel dalam larutan pH yang berbeza adalah untuk mengetahui kesan pH terhadap hidrogel. Hidrogel direndam di dalam larutan pada suhu bilik dan beratnya akan ditimbang setiap lima minit selama 2 jam. Perubahan yang berlaku diperhatikan. Nisbah pembengkakan hidrogel dikira dengan menggunakan persamaan 1 berikut:

$$S = (M_t - M_0) / M_0 \times 100 \quad (1)$$

di mana M_0 (g) merupakan jisim asal hidrogel dan M_t (g) ialah jisim hidrogel yang mengalami pembengkakan pada masa t (min).

Analisis menggunakan spektroskopi ATR-FTIR

Spektrogram inframerah hidrogel diukur dengan menggunakan ATR-FTIR. Sampel hidrogel disediakan dengan memotong sampel ke bentuk segi empat tepat berukuran 0.5 cm x 0.5 cm.

Analisis menggunakan kalorimetri pengimbasan perbezaan (DSC)

Perbezaan suhu antara sampel dan rujukan adalah kesan primer daripada kecekapan terma di dalam sampel. Kalorimetri Pengimbasan Perbezaan merupakan kaedah yang cepat untuk penentuan sifat terma bahan polimerik [15]. Sampel dianalisis dengan menggunakan peralatan DSC Model Perkin Elmer Model DSC-7, USA.

Keputusan dan Pembincangan

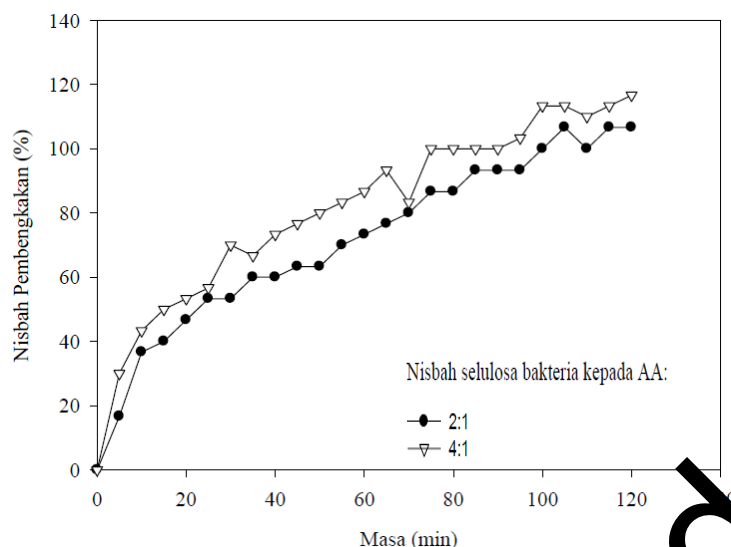
Hidrogel (selulosa bakteria-ko-asid akrilik) telah berjaya disintesis dengan menggunakan nisbah selulosa bakteria kepada asid akrilik yang berlainan. Nisbah isi padu selulosa:asid akrilik yang telah digunakan adalah 2:1 dan 4:1. Hidrogel asid akrilik disintesis sebagai kawalan seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1a, di mana hidrogel yang telah disintesis mempunyai tekstur yang lembut dan elastik seakan-akan plastic dan mempunyai sifat lut cahaya. Namun begitu didapati hidrogel selulosa bakteria-ko-asid akrilik dengan nisbah 2:1 dan 4:1 adalah tidak lut cahaya (Rajah 1b dan 1c).



Rajah 1. Hidrogel yang telah disintesis di mana a) hydrogel berasaskan asid akrilik yang dijadikan sampel kawalan b) hydrogel dengan nisbah 2:1 dan c) hydrogel dengan nisbah 4:1

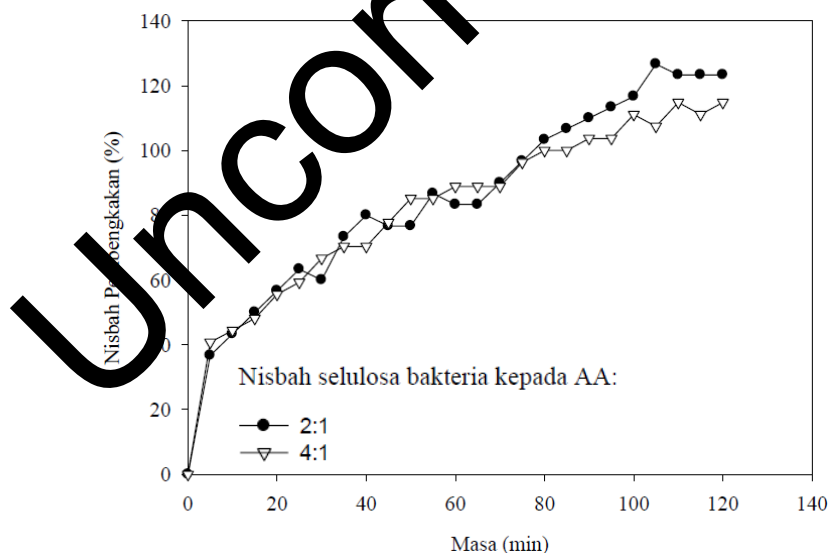
Keputusan ujian pembengkakan pada larutan pH yang berbeza

Bagi menentukan kebolehan menyerap air, hidrogel yang dihasilkan telah diuji dengan memasukkannya ke dalam larutan penimbal yang mempunyai nilai pH yang berbeza. Rajah 2 menunjukkan keputusan dalam larutan penimbal pH 1, nilai peratusan nisbah pembengkakan bagi hidrogel 4:1 yang tertinggi ialah 116.67% manakala bagi hidrogel 2:1 ialah 106.67%. Hidrogel 4:1 mempunyai nisbah pembengkakan yang lebih tinggi daripada hidrogel 2:1.



Rajah 2. Graf nisbah pembengkakan (%) lawan masa (min) bagi hidrogel yang berbeza nisbah selulosa bakteria kepada asid akrilik (AA) di dalam larutan penimbal pH 11.

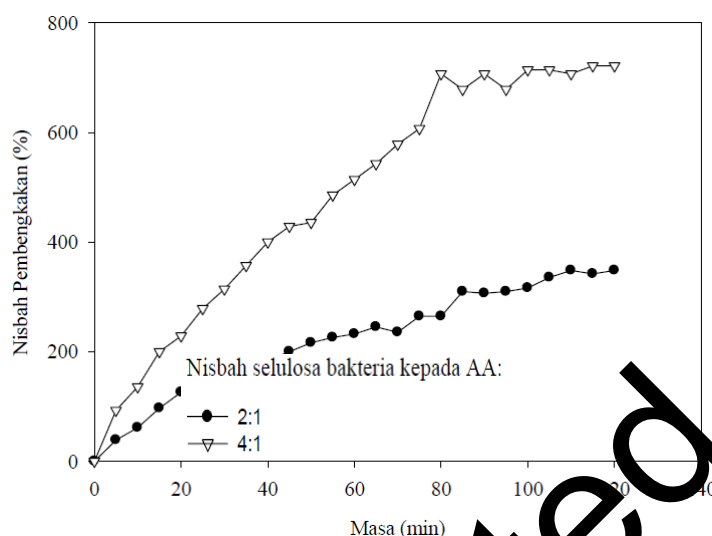
Pada larutan pH 7 (Rajah 3) dapat diperhatikan bahawa peratusan nisbah pembengkakan kedua-dua hidrogel tidak mempunyai perbezaan yang ketara pada awal ujian. Pada akhir ujian, nilai peratusan nisbah pembengkakan hidrogel 2:1 dalam larutan penimbal pH 7 adalah lebih tinggi daripada hidrogel 4:1 dengan nilai masing-masing 126.67% dan 114.81%.



Rajah 3. Graf nisbah pembengkakan (%) lawan masa (min) bagi hidrogel yang berbeza nisbah selulosa bakteria kepada asid akrilik (AA) di dalam larutan penimbal pH 7.

Nilai peratusan nisbah pembengkakan mempunyai perbezaan yang sangat ketara di dalam larutan penimbal pH 13 (Rajah 4). Nilai tertinggi yang dicatat oleh hidrogel 4:1 ialah 721.43% manakala hidrogel 2:1 mempunyai nilai tertinggi 348.39%. Nilai tertinggi hidrogel 4:1 adalah lebih dua kali ganda daripada nilai tertinggi hidrogel

2:1. Pada pH 1 dan 13, hidrogel dengan nisbah 4:1 mempunyai nisbah pembengkakan yang lebih tinggi daripada hidrogel dengan nisbah 2:1 sepanjang masa ujian dijalankan.



Rajah 4. Graf nisbah pembengkakan (%) lawan masa (min) bagi hidrogel yang berbeza nisbah selulosa bakteria kepada asid akrilik (AA) di dalam larutan penimbal pH 13.

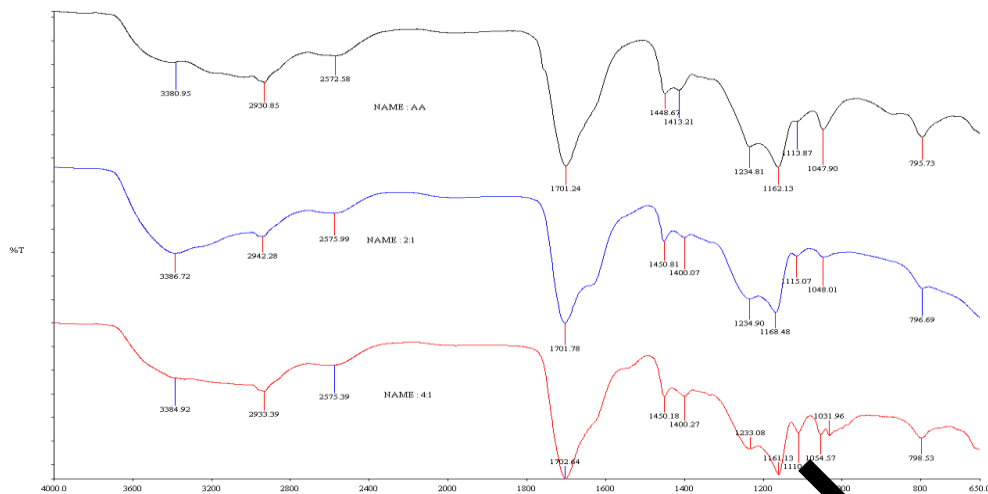
Berdasarkan ketiga-tiga graf (Rajah 2 - 4) hidrogel 4:1 yang mempunyai kandungan selulosa bakteria yang lebih tinggi adalah lebih sensitif dalam larutan penimbal pH 1 dan 13 berbanding hidrogel 2:1 yang mempunyai kandungan selulosa bakteria yang lebih rendah. Hidrogel 4:1 adalah paling sensitif di dalam larutan pH 13 di mana ia memberi kesan pembengkakan yang sangat tinggi. Ini bermaksud hidrogel 4:1 mempunyai kebolehan penyerapan yang paling baik di dalam larutan pH 13. Ini adalah kerana jaringan hidrogel yang disintesis mempunyai cas-cas negatif dan larutan pH 13 bersifat asid yang mana mempunyai banyak cas-cas negatif. Oleh itu, sekiranya hidrogel ini dimasukkan ke dalam larutan pH 13, cas-cas negatif dalam jaringan hidrogel dan larutan akan saling menolak antara satu sama lain seterusnya akan menyebabkan hidrogel itu membengkak [13].

Keputusan analisis menggunakan spektroskopi ATR-FTIR

Spektrum inframerah (Rajah 5) untuk kedua-dua hidrogel 2:1 dan 4:1 masing-masing menunjukkan puncak penyerapan pada sekitar 3386 cm^{-1} dan 3384 cm^{-1} yang mewakili kumpulan -OH selulosa yang mempunyai ikatan hidrogen. Selain itu, kedua-dua spektrum tersebut mempunyai puncak sekitar 2900 cm^{-1} (2942.28 cm^{-1} untuk hidrogel 2:1 dan 2933.3 cm^{-1} untuk hidrogel 4:1) yang merupakan kesan daripada peregangan -CH_2 tidak simetri kumpulan $\text{-CH}_2\text{OH}$ di dalam selulosa bakteria [14].

Kewujudan puncak 1702.64 cm^{-1} pada hidrogel 2:1 dan 1701.72 cm^{-1} pada hidrogel 4:1 adalah kerana getaran peregangan C=O kumpulan -COOH daripada asid akrilik. Puncak pada sekitar 1400 cm^{-1} berkaitan dengan regangan simetri kumpulan -COO- [17]. Puncak-puncak pada julat $1710\text{-}1569\text{ cm}^{-1}$ dan 1411 cm^{-1} membuktikan kumpulan karboksil wujud di dalam hidrogel selepas proses pempolimeran antara kedua-dua monomer. Peregangan C-O-C ikatan eter selulosa dapat dilihat pada 1168 cm^{-1} pada hidrogel 2:1 dan 1161 cm^{-1} pada hidrogel 4:1 [18].

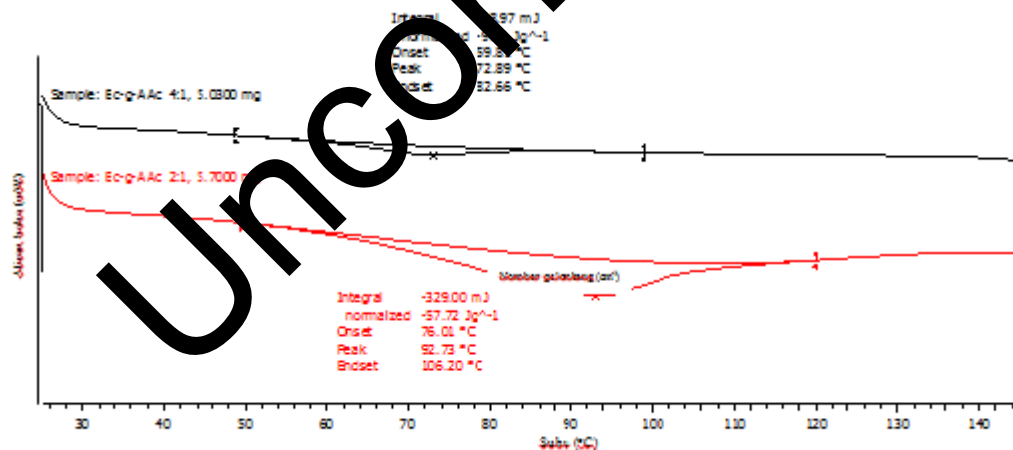
Dalam Rajah 5, spektrum hidrogel asid akrilik menunjukkan puncak yang tajam pada 1701.24 cm^{-1} kerana kehadiran ikatan C=O . Puncak yang luas dapat diperhatikan pada julat $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ kerana kehadiran ikatan O-H [19].



Rajah 5. Spektrogram Perbandingan spektrum inframerah untuk ketiga jenis hidrogel

Keputusan analisis menggunakan kalorimetri pengimbasan perbezaan (DSC)

Seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 6 nilai peralihan gelas (T_g) bagi hidrogel 2:1 ialah 76.01 °C manakala nilai peralihan kaca (T_g) bagi hidrogel 4:1 ialah 59.81 °C. Hidrogel 2:1 mempunyai nilai T_g yang lebih tinggi berbanding hidrogel 4:1. Hal ini menunjukkan bahawa hidrogel 2:1 mempunyai kestabilan terma yang lebih baik berbanding hidrogel 4:1. Hal ini disebabkan oleh perbezaan kandungan selulosa bakteria di dalam hidrogel. Menurut Amin dan rakan penyelidik(2012) [18], kandungan selulosa bakteria yang lebih tinggi dalam hidrogel akan menyebabkan nilai T_g lebih rendah. Molekul air yang terikat pada selulosa bertindak sebagai pemplastik (*plasticizer*) akan menyebabkan penurunan nilai T_g [18].



Rajah 6. Termogram perbandingan nilai peralihan gelas hidrogel 2:1 dan hidrogel 4:1

Kesimpulan

Berdasarkan kajian ini, hidrogel (selulosa bakteria-ko-asid akrilik) berjaya disintesis dengan menggunakan kaedah pempolimeran radikal bebas. Hidrogel yang telah disintesis dicirikan dengan ujian pembengkakan, Spektroskopi Jumlah Pantulan Teratenuat-Fourier Transform Inframerah dan Kalorimetri Pengimbasan Perbezaan. Ujian pembengkakan menunjukkan hidrogel 4:1 yang mengandungi kandungan selulosa bakteria yang lebih tinggi mempunyai peratusan nisbah pembengkakan yang lebih tinggi berbanding hidrogel 2:1 dalam larutan penimbal pH 1 dan 13. Dalam larutan penimbal pH 7 pula, hidrogel 2:1 mempunyai peratusan nisbah

pembengkakan yang tinggi sedikit berbanding hidrogel 4:1. Bagi spektroskopi Jumlah Pantulan Teratenuat-Fourier Transform Inframerah pula, kedua-dua hidrogel 2:1 dan 4:1 menunjukkan puncak-puncak yang lebih kurang sama tetapi pada keamatan yang berbeza. Kaedah pencirian ini turut membuktikan bahawa terdapat interaksi ikatan antara selulosa bakteria dan asid akrilik di dalam hidrogel. Nilai peralihan gelas (T_g) pula ditentukan dengan menggunakan kaedah Kalorimetri Pengimbasan Perbezaan. Nilai T_g bagi hidrogel 2:1 adalah lebih tinggi daripada hidrogel 4:1. Hal ini menunjukkan bahawa hidrogel 2:1 mempunyai kestabilan terma yang lebih baik berbanding hidrogel 4:1. Berdasarkan keputusan yang diperolehi, hidrogel berasaskan nata de coco ini berpotensi untuk digunakan sebagai bahan penyerap sisa seperti pewarna dan logam berat dalam proses pembersihan alam sekitar. Selain itu ia juga boleh diaplikasikan dalam bidang bioperubatan seperti perawat luka (wound dressing) disebabkan sifatnya yang bioserasi dan tidak toksik.

Penghargaan

Penulis ingin merakamkan ucapan terima kasih kepada UKM dan juga geran penyelidikan INDUSTRI-2013-022.

Rujukan

1. Qiu, Y. & Park, K. 2001. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* 53: 321-339.
2. Hoffman, A.S. 2002. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews* 43: 3-12.
3. Chang, C., Duan, B., Cai, J. & Zhang, L. 2010. Superadsorbent hydrogel based on cellulose for smart swelling and controllable delivery. *European Polymer Journal* 46: 92-100.
4. Kost, J. 1996. Controlled drug delivery systems. *Polymeric Materials Encyclopedia* 1: 1509-1515.
5. Blanco, M.D., Garcia, O., Trigo, R.M., Teijon, J.M. & Katime, J. 1996. 5-Fluorouracil release from copolymeric hydrogels of itaconic acid monoester. *Biomaterials* 17: 1061-1067.
6. Peppas, N.A. 1991. Physiologically responsive gels. *Bioactive and Compatible Polymers* 6 (3): 241-246.
7. Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W. & Ichikawa, H. 2000. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 50: 27-46.
8. Eichhorn, S.J., Young, R.J. & Davies, G.R. 2005. Modeling crystal and molecular deformation in regenerated cellulose fibres. *Biomacromolecules* 6: 107.
9. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. & Bohn, C. 2005. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandete Chemie International Edition* 44: 3358.
10. Vandamme, E.J., De Baets, S., Vanbaten, A., Joris, K. & De Wulf, P. 1998. Improved production of bacterial cellulose and its application potential. *Polymer Degradation and Stability* 59: 93-99.
11. Sannino, A., Demitri, C. & Madaghiele, M. 2009. Biodegradable cellulose-based hydrogels: design and applications. *Materials* 2: 353-371.
12. Kakugo, A., Gong, J. & Ogata, N. 2007. Bacterial cellulose based hydrogel for articular soft tissue. *Cellulose Communication* 4: 50.
13. Nadia Halib, Mohd. Cairul Iqbal Mohd. Amin & Ishak Ahmad. 2012. Physiochemical properties and characterisation of nata de coco from local food industries as a source of cellulose. *Sains Malaysiana* 41(2): 205-211.
14. Zhou, Y., Fu, S., Jin, H., Yang, S. & Zhan, H. 2011. Removal of methylene blue dyes from wastewater using cellulose-based super-adsorbent hydrogels. *Polymer Engineering and Science* 51(2): 2417-2424.
15. Pielichowski, K. & Njuguna, J. 2005. Thermal degradation of polymeric materials. United Kingdom: Rapra Technology Limited.
16. Majumdar, S., Dey, J. & Adhikari, B. 2006. Taste sensing with polyacrylic acid grafted cellulose membrane. *Talanta* 69: 131-139.
17. Mohd. Cairul Iqbal Mohd. Amin, Naveed Ahmad, Nadia Halib & Ishak Ahmad. 2012. Synthesis and characterisation of thermo- and pH-responsive bacterial cellulose/acrylic acid hydrogels for drug delivery. *Carbohydrate Polymers* 88: 465-473.
18. Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S. & Vyvyan, J.R. 2009. Introduction to spectroscopy. United States of America: Brooks/Cole Cengage Learning.