TUGAS AKHIR – TL184834

PENGARUH JENIS CROSSLINKER TERHADAP MORFOLOGI DAN SIFAT FISIK SUPERABSORBENT POLYMER (SAP) BERBASIS CARBOXYMETHYL CELLULOSE (CMC): REVIEW

GARY NATHANIEL REYNARA
NRP. 02511640000052

Dosen Pembimbing
Amaliya Rasyida, S.T., M.Sc.
Dr. Eng. Hosta Ardyananta, S.T., M.Sc.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2020

TUGAS AKHIR – TL 184834

PENGARUH JENIS CROSSLINKER TERHADAP MORFOLOGI DAN SIFAT FISIK SUPERABSORBENT POLYMER (SAP) BERBASIS CARBOXYMETHYL CELLULOSE (CMC): REVIEW

GARY NATHANIEL REYNARA
NRP. 02511640000052

Dosen Pembimbing
Amaliya Rasyida, S.T., M.Sc.
Dr. Eng. Hosta Ardyananta, S.T., M.Sc.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2020

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

FINAL PROJECT – TL 184834

THE EFFECTS OF DIFFERENT CROSSLINKERS FOR CARBOXYMETHYL CELLULOSE (CMC) BASED SUPERABSORBENT POLYMER (SAP) TO ITS MORPHOLOGY AND PHYSICAL PROERTIES: A REVIEW

GARY NATHANIEL REYNARA
NRP. 02511640000052

Supervisor
Amaliya Rasyida, S.T., M.Sc.
Dr. Eng. Hosta Ardyananta, S.T., M.Sc.

MATERIALS AND METALLURGICAL ENGINEERING DEPARTMENT
Faculty of Industrial Technology and Systems Engineering
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2020

(*This page is intentionally left blank*)

PENGARUH JENIS CROSSLINKER TERHADAP MORFOLOGI DAN SIFAT FISIK SUPERABSORBENT POLYMER (SAP) BERBASIS CARBOXYMETHYL CELLULOSE (CMC): REVIEW

TUGAS AKHIR

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik
pada
Program Studi S-1 Departemen Teknik Material dan Metalurgi
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:
GARY NATHANIEL REYNARA
NRP 02511640000052

Disetujui Oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Amaliya Rasyida, S.T., M.Sc. .... (Pembimbing I)
2. Dr. Eng. Hosta Ardhyananta, S.T., M.Sc..... (Pembimbing II)

KEMENTERIAN PENDIDIKAN DAN KEBUDAYAAN
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI DAN REKAYASA SISTEM
DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI

SURABAYA
Agustus 2020

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

PENGARUH JENIS CROSSLINKER TERHADAP MORFOLOGI DAN SIFAT FISIK SUPERABSORBENT POLYMER (SAP) BERBASIS CARBOXYMETHYL CELLULOSE (CMC): REVIEW

Nama : Gary Nathaniel Reynara
NRP : 02511640000052
Departemen : Teknik Material dan Metalurgi
Pembimbing I : Amaliya Rasyida, S.T., M.Sc.
Pembimbing II : Dr. Eng. Hosta Ardhyananta, S.T., M.Sc.

Abstrak

Superabsorbent Polymer (SAP) telah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi. Walaupun demikian, bahan dasar dari SAP pada umumnya merupakan bahan sintetis yang berbahaya bagi lingkungan, salah satu polimer alami yang telah banyak digunakan untuk membuat SAP adalah Carboxymethyl Cellulose (CMC). Review ini membahas terkait agen crosslinker yang telah banyak digunakan untuk membuat SAP berbasis CMC, diantaranya adalah Citric Acid (CA), Epichlorohydrin (ECH), dan Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether (PEGDE). Dari ketiga agen crosslinker tersebut telah dianalisis ikatan kimia yang terbentuk, morfologi, kemampuan penyerapan, degradasi. Citric Acid terbukti berhasil mengcrosslinkkan CMC, dengan struktur crosslink tersebut SAP yang diperoleh dapat menyerap air hingga 1200 kali, serta terdegradasi sebanyak 58% dalam waktu 24 jam. Dengan sifat-sifat tersebut, Citric acid telah mengungguli agen crosslinker lainnya dan menjadi agen crosslinker yang optimal untuk membuat SAP berbasis CMC

Kata Kunci: *Superabsorbent Polymer, Carboxymethyl Cellulose, Crosslinker*

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

THE EFFECTS OF DIFFERENT CROSSLINKERS FOR CARBOXYMETHYL CELLULOSE (CMC) BASED SUPERABSORBENT POLYMER (SAP) TO ITS MORPHOLOGY AND PHYSICAL PROERTIES: A REVIEW

Student Name : Gary Nathaniel Reynara
NRP : 02511640000052
Department : Material and Metallurgical Engineering
Supervisor : Amaliya Rasyida, S.T., M.Sc.
Co-Supervisor : Dr. Eng. Hosta Ardhyananta, S.T., M.Sc.

Abstract

Superabsorbent Polymers (SAP) have been used in various applications. Despite that, the raw materials used to make SAPs are actually harmful to the environments. To counter that, a natural polymer such as Carboxymethyl Cellulose (CMC) was used to make SAPs. This review is centered around Crosslinking agents, one of the most important materials to make SAPs. Among all Crosslinking Agents, a few which are compatible with CMCs are Citric Acid (CA), Epichlorohydrin (ECH), dan Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether (PEGDE). The testings used to compare the three Crosslinking Agents are chemical bonding, morphology, swelling capacity, and degradation. And from the three Crosslinking Agents, Citric Acid stand out as the more promising crosslinker. SAPs made of CA-crosslinked CMC can swell up to 1200 times of its dry weight, and it's degradation rate is up to 58% in 24 hours. And so, with those properties in considerations, Citric Acid is the more promising Crosslinking Agent to make CMC-based SAPs.

Keywords: ***Superabrorbent Polymer, Carboxymethyl Cellulose, Crosslinker***

(*This page is intentionally left blank*)

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur hanya bagi Tuhan Yesus Kristus, oleh karena Anugerah-Nya yang melimpah, kemurahan, dan kasih setia-Nya penulis dapat menyelesaikan seluruh rangkaian penyusunan Tugas Akhir dengan judul "**PENGARUH JENIS CROSSLINKER TERHADAP MORFOLOGI DAN SIFAT FISIK SUPERABSORBENT POLYMER (SAP) BERBASIS CARBOXYMETHYL CELLULOSE (CMC): REVIEW**". Adapun laporan ini disusun dan diajukan untuk memenuhi sebagian persyaratan studi di Departemen Teknik Material dan Metalurgi Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Surabaya.

Penulis mengucapkan terima kasih kepada pihak-pihak yang telah memberikan dukungan, bimbingan dan bantuan kepada penulis hingga Laporan Tugas Akhir ini dapat diselesaikan, diantaranya:

1. Kedua Orang Tua, Yudhy Hernawan Kurnianto. dan juga Lidya Ruskanti,serta adik-adik (Gavin dan Gibson) yang tanpa henti memberikan doa, kasih sayang, dorongan, dan motivasi untuk penulis.
2. Bapak Sigit Tri Wicaksono, S.Si., M.Si., Ph. D selaku Kepala Departemen Teknik Material dan Metalurgi.FTIRS ITS
3. Ibu Amaliya Rasyida, S.T., M.Sc. selaku dosen pembimbing 1 Tugas Akhir yang telah membimbing, membantu serta memberikan ilmu dan saran kepada penulis dalam pengerjaan tugas akhir.
4. Dr. Eng. Hosta Ardhyananta ST., M.Sc. selaku Kaprodi Departemen Teknik Material dan Metalurgi FTIRS ITS dan dosen pembimbing 2 Tugas Akhir.
5. Bapak Haniffudin Nurdiansyah, S.T., M.T. selaku dosen wali yang telah membantu penulis selama menjalani pendidikan di Departemen Teknik Material FTI-ITS.

Penulis menyadari dengan keterbatasan ilmu, laporan ini masih jauh dari sempurna. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik

dan saran yang membangun dari pembaca agar karya berikutnya bisa lebih baik. Penulis berharap Laporan Tugas Akhir ini dapat bermanfaat dan dimanfaatkan dengan sebaik-baiknya

Surabaya,

Penulis

Gary Nathaniel Reynara

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL ..... **i**
LEMBAR PENGESAHAN ..... **v**
ABSTRAK ..... **vii**
ABSTRACT ..... **ix**
KATA PENGANTAR ..... **xi**
DAFTAR ISI ..... **xiii**
DAFTAR GAMBAR ..... **xv**
DAFTAR TABEL ..... **xvii**
1 BAB I PENDAHULUAN **1**
1.1 Latar Belakang 1
1.2 Perumusan Masalah 2
1.3 Batasan Masalah 2
1.4 Tujuan Penelitian 2
1.5 Manfaat Penelitian 3
2 BAB II TINJAUAN PUSTAKA **5**
2.1 *Hydrogel Superabsorbent* 5
2.2 *Carboxymethyl Cellulose* (CMC) 8
2.3 *Crosslinking* 11
2.3.1 Chemical crosslinking 11
2.3.2 Physical crosslinking 13
2.3.3 Perubahan sifat polimer setelah *crosslink* 13
2.3.4 *Crosslinking* selulosa 14
2.4 Aplikasi SAP 16
2.5 Degradasi Hidrolisis 17
2.6 *Crosslinker* pada Sintesis SAP berbasis CMC 19
2.6.1 Citric Acid (CA) 19
2.6.2 Epichlorohydrin (ECH) 21
2.6.3 Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether (PEGDE) 22
3 BAB III METODOLOGI PENELITIAN **23**
3.1 Diagram Alir Penelitian 23
3.2 Bahan dan Metode 25
3.3 Pengujian 26

3.3.1 *Fourier Transformation Infrared* (FTIR)..... 26
3.3.2 Penyerapan (*Swelling*) 27
3.3.3 Morfologi 27
3.3.4 Degradasi 27
3.4 Ruang Lingkup Pembahasan 27
4 BAB IV Analisis data dan pembahasan 29
4.1 Analisis Data 29
4.1.1 *Citric Acid* (CA) 29
4.1.2 Epichlorohydrin (ECH)..... 34
4.1.3 Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether (PEGDE) 40
4.2 Pembahasan 44
4.2.1 FTIR..... 44
4.2.2 Morfologi 45
4.2.3 Swelling 45
4.2.4 Degradasi 47
5 BAB V KESIMPULAN DAN SARAN 51
5.1 Kesimpulan..... 51
5.2 Kritik 52
DAFTAR PUSTAKA..... 53
LAMPIRAN..... 59
1. Hasil pengujian FTIR *crosslinker* CA..... 59
2. Hasil pengujian FTIR *crosslinker* ECH 62
3. Hasil pengujian FTIR *crosslinker* PEGDE..... 64
UCAPAN TERIMA KASIH..... 65
BIODATA PENULIS..... 69

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Pengaruh panjang rantai terhadap kemampuan pembengkakan SAP 7
Gambar 2.2 Struktur Monomer Selulosa..... 9
Gambar 2.3 Struktur Monomer Carboxymethyl Cellulose 10
Gambar 2.4 *Crosslink* pada polimer 11
Gambar 2.5 Crosslink vulkanisasi 14
Gambar 2.6 Beberapa mekanisme *crosslinking* selulosa a). Esterifikasi; b). *crosslinking* dengan gugus alkil halida; c). *crosslinking* dengan gugus epoksida 16
Gambar 2.7 *Bulk Degradation*..... 18
Gambar 2.8 Reaksi hidrolisis gugus ester 18
Gambar 2.9 *Surface Degradation.*..... 18
Gambar 2.10 Reaksi hidrolisis gugus ether..... 18
Gambar 2.11 Struktur Molekul *Citric acid* 19
Gambar 2.12 Mekanisme *crosslink* dengan CA 20
Gambar 2.13 Struktur Molekul *Epichlorohydrin* (ECH) 21
Gambar 2.14 Reaksi crosslink oleh ECH..... 21
Gambar 2.15 Reaksi Crosslink oleh PEGDE 22
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian 24
Gambar 4.1 Hasil Pengujian SEM, a). CMC-CA10%, b). CMC-CA15%..... 31
Gambar 4.2 Hasil pengujian SEM dengan variasi rasio CMC-Selulosa, 5:5, 7:3, 8:2, dan 9:1..... 36
Gambar 4.3 Hasil pengujian SEM dengan variasi rasio Chitin-CMC, 5:5, 4:6, 3:7, dan 2:8 37
Gambar 4.4 Hasil pengujian SEM *cross-section*. Entry 1: PEGDE 5%, Entry 3: PEGDE10%, dan Entry 5: PEGDE 25%..... 41
Gambar 4.5 Perbandingan *swelling ratio* setelah konversi durasi penyerapan menjadi 24 jam 46

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

DAFTAR TABEL

Tabel 3.1 Bahan dan Metode 25
Tabel 3.2 Ruang lingkup pembahasan..... 27
Tabel 4.1 *Wavenumber* karakteristik SAP CMC-CA..... 29
Tabel 4.2 Hasil Pengujian *Swelling* dengan *crosslinker* CA..... 32
Tabel 4.3 Hasil pengujian Degradasi (Media air, 25°C, 24jam) (Capanema, 2017) 33
Tabel 4.4 *Wavenumber* karakteristik SAP CMC-ECH..... 35
Tabel 4.5 Hasil pengujian swelling dengan crosslinker ECH 38
Tabel 4.6 *Wavenumber* karakteristik SAP CMC-PEGDE..... 40
Tabel 4.7 Hasil pengujian swelling dengan crosslinker PEGDE..... 42
Tabel 4.8 Pengujian Degradasi (Enzim Selulase, 40°C, 48jam) (Kono, 2014)..... 43
Tabel 4.9 Perbandingan Hasil Pengujian FTIR..... 44
Tabel 4.10 Perbandingan pengaruh jenis *crosslinker* terhadap *Swelling Ratio*..... 45
Tabel 4.11 Perbandingan kemampuan degradasi *crosslinker* CA (durasi 24 jam) dan PEGDE (48 jam) 47
Tabel 4.12 Tabel perbandingan kemampuan degradasi pada konsentrasi *crosslinker* 10%..... 48

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

BAB I
PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Superabsorbent Polymer (SAP) adalah polimer berbentuk *hydrogel* yang mempunyai struktur *network* dan bersifat hidrofilik. Sifat hidrofilik tersebut berfungsi untuk mempermudah penyerapan air, sementara struktur *network* berfungsi untuk mempertahankan air yang telah diserap. SAP dapat menyimpan air dalam jumlah yang sangat banyak hingga membengkak menjadi puluhan kali dari ukuran awalnya. Material ini juga telah dikembangkan untuk berbagai macam aplikasi, seperti dalam pertanian digunakan SAP yang sensitif terhadap kelembapan tinggi sehingga dapat mengeluarkan air didalamnya, dalam *drug delivery system* dimana SAP sensitif terhadap molekul tertentu dalam tubuh untuk mengeluarkan obat didalamnya (Mehr & Kabiri, 2008).

Dibalik kegunaannya yang beragam, material ini sangat berbahaya bagi lingkungan. Dengan bahan baku asam akrilat dan sodium poliakrilat yang notabene sulit untuk diuraikan, SAP akan merusak lingkungan sungai dan laut serta mengganggu kehidupan hayati di dalamnya. Contohnya adalah material SAP dalam popok sekali pakai, menurut Riset Bank Dunia 2018 popok sekali pakai merupakan kontributor terbesar kedua dalam keseluruhan sampah laut di Indonesia, yakni 21%, bahkan kota Surabaya, Manado, dan Makassar cenderung memiliki jumlah sampah popok sekali pakai sekitar dua kali lipat jika dibandingkan dengan kota-kota lain di Indonesia (World Bank Document, 2018).

Oleh karena itu diperlukan polimer alami yang mudah terurai sebagai bahan dasar pembuatan SAP. Salah satu polimer alami yang mempunyai sifat penyerapan air yang baik adalah *Carboxymethyl cellulose* (CMC). CMC telah digunakan untuk

membuat SAP dengan berbagai metode, seperti *physical crosslinking* dan *chemical crosslinking*. Paper ini akan mereview pengaruh agen *crosslinker* dalam proses pembuatan SAP secara *chemical crosslinking*, terutama dengan reaksi *crosslinking* yang membentuk ikatan ester dan ether. Ikatan *crosslink* tersebut dapat memengaruhi morfologi serta sifat fisik dari SAP tersebut.

1.2 Perumusan Masalah

Dari latar belakang diatas dapat ditarik rumusan masalah review ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh jenis crosslinker terhadap gugus fungsi yang terbentuk serta morfologi dari SAP berbasis CMC?
2. Bagaimana pengaruh jenis crosslinker terhadap sifat *swelling* dari SAP berbasis CMC?
3. Bagaimana pengaruh jenis crosslinker terhadap degradasi dari SAP berbasis CMC?
4. *Crosslinker* jenis apa yang paling optimal untuk digunakan dalam sintesis SAP?

1.3 Batasan Masalah

Dalam review ini tidak membahas pengaruh dari metode-metode ataupun treatment yang dilakukan untuk melakukan sintesis SAP, seperti:

1. Pengaruh bahan dasar lainnya selain CMC diabaikan.
2. Parameter reaksi seperti media pelarut, durasi, dan temperature reaksi diabaikan.

1.4 Tujuan Review

Dari rumusan masalah diatas, maka tujuan dari penelitian ini adalah untuk:

1. Menganalisis pengaruh jenis crosslinker terhadap gugus fungsi yang terbentuk serta morfologi dari SAP berbasis CMC.
2. Menganalisis pengaruh jenis crosslinker terhadap sifat *swelling* dari SAP berbasis CMC.
3. Menganalisis pengaruh jenis crosslinker terhadap degradasi dari SAP berbasis CMC.
4. Membandingkan jenis *crosslinker* yang paling optimal untuk digunakan dalam sintesis SAP.

1.5 Manfaat Review

Manfaat dari penelitian ini adalah supaya dapat mengetahui apa saja agen *crosslinker* yang dapat digunakan untuk membuat SAP berbasis CMC serta optimasi dari masing-masing jenis untuk meneliti lebih lanjut mengenai SAP yang lebih ramah lingkungan.

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Hydrogel Superabsorbent*

Hidrogel adalah material polimer yang bersifat hidrofilik dan berstruktur *network*, hal ini disebabkan oleh adanya *crosslinker* dan jenis pelarut yang dipakai saat proses sintesis. Hidrogel dapat menyerap air atau fluida lainnya, sehingga hydrogel telah banyak diaplikasikan dalam kehidupan sehari-hari, seperti sabun, sampo, gel rambut, pasta gigi, dan lensa kontak. Hidrogel juga digunakan untuk aplikasi yang lebih maju, seperti dalam farmasi, pertanian, tekstil, dan lain-lain. Sebuah hydrogel dapat disebut Superabsorbent Polymer (SAP) jika dapat menyerap air dan membengkak hingga 10-1000 kali lipat dari berat keringnya (Mehr & Kabiri, 2008). SAP juga telah diteliti lebih lanjut dalam kapasitas absorpsi, *biodegradability*, dan pengurangan biaya untuk dapat diaplikasikan ke berbagai bidang (Laftah, 2017).

SAP didefinisikan sebagai material polimer yang memiliki kemampuan untuk menyerap air dalam jumlah banyak. Berdasarkan sumbernya, SAP diklaifikasikan menjadi dua, yaitu SAP sintetis dan alami. Secara umum, SAP sintetis berbahan dasar asam akrilat atau akrilamida, atau *crosslink* dari keduanya, SAP sintetis ini merupakan SAP yang paling umum dikomersilkan. Sedangkan SAP alami secara umum dibuat dari bahan dasar polisakarida ataupun polipeptida (Mehr & Kabiri, 2008).

SAP merupakan polimer yang dapat diperoleh dengan metode *crosslink*, proses *crosslink* yang terjadi pada SAP meliputi *crosslink* secara fisik maupun kimia. *Crosslinking* adalah reaksi kimia yang dapat menyebabkan struktur polimer mengalami ekspansi sehingga membentuk struktur *network*. Reaksi *crosslink* membatasi rantai-rantai individu polimer untuk bergerak leluasa dengan menghubungkan rantai-rantai tersebut sehingga polimer yang awalnya berwujud cair berubah menjadi padat atau gel. (Maitra, 2014). Struktur network ini juga terdapat pada permukaan

dari SAP dalam bentuk pori, pori-pori ini juga memfasilitasi penyerapan air kedalam struktur SAP.

Sebuah hydrogel dapat disebut sebagai SAP bila hydrogel tersebut dapat menyerap 10 hingga 1000 kali dari berat aslinya satuan yang biasanya digunakan dalam nilai penyerapan (*swelling ratio* atau SR) adalah "%" dan "gram/gram", satuan tersebut mewakili perbandingan berat SAP sebelum dan setelah penyerapan air. Jadi parameter utama sebuah SAP adalah dapat menyerap air 10-1000g/g atau 1000-100000% (Mehr & Kabiri, 2008).

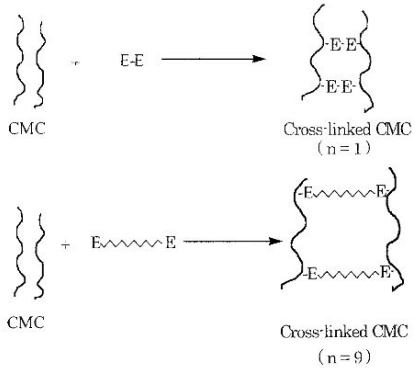
Penyerapan air dalam SAP terjadi melalui tiga tahapan, yaitu:

1. Gaya kapiler
   Gaya kapiler adalah gaya yang membuat air cenderung untuk memasuki celah-celah sempit, sehingga dapat masuk malalui pori-pori dari SAP.
2. Hidrasi
   Hidrasi adalah gaya tarik menarik yang terjadi antara gugus fungsi dengan air. Dalam kasus CMCNa, gugus karboksilat (COO^-) dan ion Na^+ akan menarik molekul air sehingga dapat mempertahankan air didalam SAP.
3. Ekspansi struktur
   SAP yang telah menyerap air akan mengalami ekspansi struktur, yaitu pergerakan rantai polimer dari sebelumnya bertumpuk tidak beraturan menjadi meregang hingga batas ekspansi yang dapat dilakukan oleh ikatan *crosslink* tersebut (Elliott, 2004). Terjadinya ekspansi dapat dipengaruhi oleh ikatan *crosslink*. Jika *crosslinker* tersebut adalah polimer, maka nilai *n* (panjang rantai) dari polimer tersebut juga memengaruhi ekspansi struktur yang terjadi (**Gambar 2.1**).

Sedangkan faktor yang mempengaruhi kemampuan penyerapan adalah:

1. Gugus fungsi
   Sifat dari gugus fungsi yang paling memengaruhi penyerapan adalah sifat hidrofilik. Semakin hidrofilik gugus

tersebut, maka akan semakin mudah untuk menyerap dan menyimpan air.



Gambar 2.1 Pengaruh panjang rantai terhadap kemampuan pembengkakan SAP (Xiao, 2001).

2. Tekanan osmosis
   CMCNa memiliki ion Na^+ dalam strukturnya sehingga menyebabkan perbedaan tekanan osmosis antara struktur dengan lingkungan. Jika lingkungannya adalah air maka akan semakin mudah diserap, namun jika lingkungannya adalan larutan garam maka kemampuan penyerapan akan menurun.
3. Derajat *crosslinking*
   Ikatan *crosslink* memberikan bentuk dan membuat struktur SAP menjadi lebih kokoh. Semakin banyak ikatan *crosslink* akan menghalangi pergerakan rantai polimer saat terjadi ekspansi. Jadi semakin banyak konsentrasi *crosslinker*, maka akan memperkuat struktur SAP namun menurunkan kemampuan penyerapan.

(Elliott, 2004)

Keberadaan produk polimer sedang menjadi bahasan hangat di masyarakat, terutama produk-produk sekali pakai. Penggunaannya yang sangat banyak dan perlakuan yang kurang

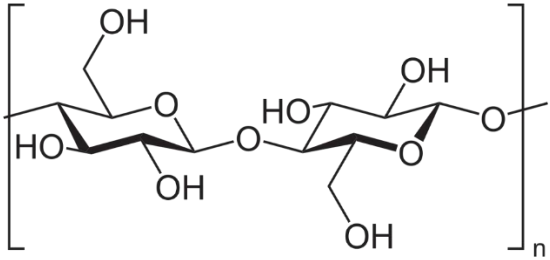
bertanggungjawab setelah penggunaannya mendorong peneliti untuk mengembangkan polimer yang lebih ramah lingkungan. Dalam hal SAP, bahan dasar yang memungkinkan untuk digunakan adalah polisakarida. Polisakarida adalah yang paling murah dan melimpah, tersedia di hampir seluruh belahan dunia dan pembaharuannya mudah. Polisakarida menunjukkan sifat-sifat yang menguntungkan seperti *low*-cost, tersedia melimpah, mudah diperbaharui, dan *biodegradable*. Sifat-sifat tersebut mendorong dunia akademis dan industry untuk melakukan penelitian lebih lanjut Beberapa polisakarida seperti *natural gum*, *chitin*, pati, dan lain sebagainya sudah banyak digunakan dalam lingkungan, sebagai bahan dasar SAP seperti pertanian, pengolahan limbah, dan lain sebagainya (Mehr & Kabiri, 2008).

2.2 *Carboxymethyl Cellulose* (CMC)

Selulosa merupakan salah satu polimer alami yang sangat melimpah di dunia, bersifat *biodegradable*, *biocompatible*, biaya rendah, dan toksisitas rendah, bentuk molekul dari selulosa terdapat pada **Gambar 2.2**. Karena itu, selulosa adalah bahan dasar yang penting dan banyak digunakan dalam dunia industry (Chang, 2011). Selulosa biasanya ditemukan di dinding sel tanaman dan umumnya dikaitkan dengan *lignin* dan *hemiselulosa* (Alizadeh Asl, 2017).

Selulosa pertama kali dipopulerkan pada tahun 1838 dan langsung menarik perhatian para peneliti dibandingkan polimer sintetik lainnya. Sejak saat itu, penelitian selulosa semakin berkembang (Li, 2018). Walaupun demikian, selulosa murni sukar terlarut dalam air karena memiliki ikatan hidrogen intramolekular yang sangat kuat. Karena itu dibuatlah beberapa tuunan sellosa yang mudah larut dalam air (Kadajji, 2011). Beberapa turunan selulosa yang umum digunakan dalam industri antara lain *carboxymethyl cellulose* (CMC), *cellulose acetate* (CA), *methyl cellulose* (MC), *hydroxyethyl cellulose* (HEC), *hydroxypropyl*

methyl cellulose (HPMC) (Li, 2018). Dari beberapa jenis turunan selulosa diatas, untuk membuat SAP, CMC merupakan bahan yang paling sering digunakan (Hubbe, 2013).



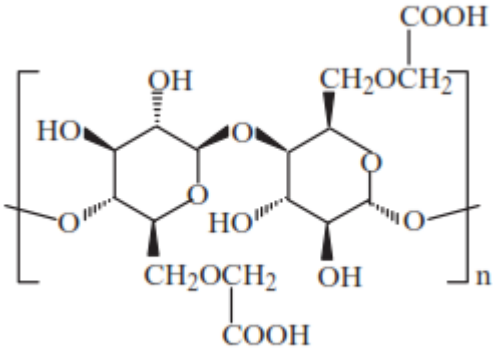
Gambar 2.2 Struktur Monomer Selulosa (Han, 2010).

Karboksimetil selulosa (CMC) adalah polisakarida anionik yang diperoleh dari karboksimetilasi selulosa alami. CMC memiliki sifat *biocompatible*, toksisitas rendah, imunogenisitas rendah, dan *biodegradability*. Karakteristik yang menguntungkan ini membuat CMC menjadi polimer yang menarik untuk berbagai aplikasi seperti makanan, kosmetik, farmasi, teknik rekayasa jaringan, dan sistem pengiriman obat. Karena sifat hidrofilik CMC, dapat diformulasikan sebagai solusi padat seperti hidrogel. Namun, hidrogel yang dibuat dari CMC saja tidak begitu stabil dan terdegradasi dengan cepat. Oleh karenanya, dengan *crosslinking* (pengikatan silang) yang tepat, CMC dapat membengkak membentuk hidrogel yang stabil secara mekanis (Siritientong, 2015).

Struktur CMC (carboxyl methyl cellulose) merupakan rantai polimer yang terdiri dari unit molekul selulosa. Setiap unit anhidroglukosa memliki tiga gugus hidroksil dan beberapa atom hidrogen dari gugus hidroksil tersebut disubstitusi oleh karboksimetil. Gugus hidroksil dikenal dengan derajat penggantian

(*degree of substitution*) disingkat dengan DS. Jumlah gugus hidroksil yang tergantikan atau nilai DS mempengaruhi sifat kekentalan dan sifat kelarutan CMC dalam air (Netty Kamal, 2010).

Dalam kasus CMC, gugus hidroksil dari selulosa akan disubstitusi oleh gugus karboksimetil (CH_2CO_2H) (EPST, 2011). DS dari sebagian besar CMC komersil berkisar sekitar 0,4-1,4. Jika DS bernilai dibawah 0,4, CMC dapat menyerap air namun sukar untuk terlarut, sementara jika DS bernilai diatas 0,4, CMC dapat sepenuhya terlarut (Obele, 2017). Pada **Gambar 2.3** dapat dilihat ketiga gugus hidroksil pada selulosa yang dapat disubstitusi oleh gugus karboksimetil. Namun dalam penggunaannya sebagai bahan dasar SAP, CMC yang digunakan merupakan jenis CMCNa, dimana gugus hidroksil dari selulosa disubstitusi oleh gugus natrium karboksimetil (CH_2CO_2Na) (EPST,2011).



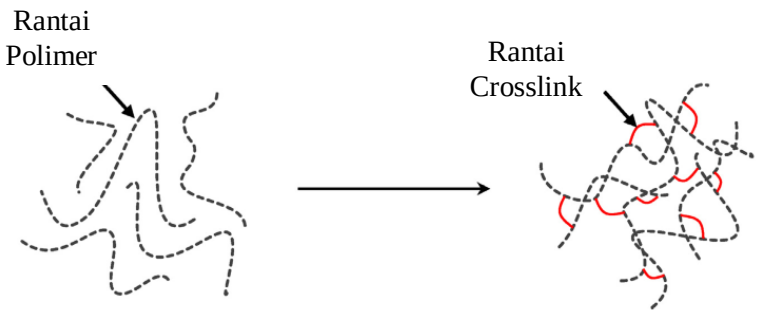
Gambar 2.3 Struktur Monomer Carboxymethyl Cellulose (Bao, 2012).

Menurut *Food and Drug Administration* (FDA) Amerika, CMC diklasifikasikan sebagai "Generally Recognized as Safe" yang berarti secara umum, CMC tergolong aman sehingga dapat diaplikasikan dalam bidang pangan, farmasi, kosmetik, dan lain

lain (Karimi, 2018). Hal ini didukung dengan pengujian *biodegradability* pada CMC, dilaporkan bahwa CMC dapat terdegradasi sepenuhnya dalam lingkungan seperti sungai ataupun tanah. Pengujian toksisitas CMC beberapa jenis bakteri tidak membuahkan angka mortalitas, yang berarti tidak ada kandungan racun pada CMC (VanGinkel, 1996).

2.3 *Crosslinking*

SAP merupakan polimer yang dapat diperoleh dengan metode *crosslink*, proses *crosslink* yang terjadi pada SAP meliputi *crosslink* secara fisik maupun kimia. *Crosslinking* adalah reaksi kimia yang dapat menyebabkan struktur polimer mengalami ekspansi sehingga membentuk struktur *network*, visualisasi dari *crosslink* terdapat pada **Gambar 2.4.** Reaksi *crosslink* membatasi rantai-rantai individu polimer untuk bergerak leluasa dengan menghubungkan rantai-rantai tersebut sehingga polimer yang awalnya berwujud cair berubah menjadi padal atau gel (Chang, 2011).



Gambar 2.4 *Crosslink* pada polimer (Kono, 2014).

2.3.1 Chemical crosslinking

Crosslinking secara kimia terjadi karena adanya ikatan kovalen. Dalam *crosslinking* secara kimia biasanya digunakan *crosslinking reagents*, atau yang biasa disebut dengan *crosslinker*, yaitu suatu zat kimia yang mempunyai beberapa rantai molekul

bebas yang dapat membentuk ikatan kovalen dengan gugus-gugus tertentu. *Crosslinking* secara kimia dapat dilakukan dengan beberapa metode seperti:

1. *Free radical polymerization*

   Proses ini diawali dengan tahap inisiasi, yaitu pembuatan atom radikal dengan menggunakan inisiator. Kemudian atom radikal tersebut ditransfer dari inisiator menuju monomer yang akan di*crosslink*. Selanjutnya dimulai tahap propagasi atau perambatan, dimana terjadi perpanjangan rantai polimer yang didorong dengan keberadaan atom radikal tersebut. Karena reaktifitas dari radikal yang begitu tinggi, maka terjadilah tahap selanjutnya yaitu terminasi atau perhentian aktifitas perambatan. Dalam proses *radical polymerization* perlu diketahui bahwa tidak banyak jenis inisiator yang tersedia dan tidak semua monomer dapat bereaksi dengan inisiator untuk membentuk radikal.

2. *Gamma & electron beam polymerization*

   Proses ini dilakukan dengan menggunakan radiasi elektromagnetik sehingga rantai-rantai polimer dapat membentuk ikatan satu sama lain tanpa diperlukan *crosslinker*. Proses ini juga mengikuti tahapan-tahapan yang sama seperti *radical polymerization*, dimana radikal hidroksil terbentuk karena pencahayaan oleh sinar gamma atau elektron tersebut. Keunggulan dari proses ini adalah proses ini tidak sensitif terhadap pH ataupun temperatur sehingga tidak perlu dilakukan perlakuan kadar keasaman dan dapat dilakukan pada temperatur ruangan, proses ini juga tidak menghasilkan produk sampingan dari reaksinya karena tidak ada zat kimia tambahan.

   (Maitra, 2014)

3. Reaksi kondensasi

   Metode *crosslinking* dengan reaksi kondensasi umum digunakan untuk polimer yang mudah larut dalam air, terutama polisakarida. Reaksi yang umum terjadi dalam pembuatan hidrogel adalah antara gugus hidroksil (-OH) dan

gugus karboksil (-COO^-). Reaksi ini dilakukan dalam pelarut organik karena jika dilakukan dalam air, maka reaksi yang terjadi tidak maksimal.

(Hennink, 2002)

2.3.2 Physical crosslinking

Jika dalam *chemical crosslinking* terjadi ikatan kovalen, yang terjadi dalam *physical crosslinking* adalah ikatan ionik yang relatif lebih lemah. Sesuai dengan namanya, monomer yang dapat di*crosslink* dengan metode ini adalah monomer dengan muatan elektron positif atau negatif. Proses ini terbagi menjadi dua jenis, yaitu katodik dan anodik. Dalam polimerisasi katodik, yang berperan sebagai ion inisiator adalah ion titanium, boron, dan aluminium. Sementara dalam polimerisasi anodik, ion-ion logam dari golongan I terbukti menjadi inisiator yang baik. Metode ini juga dapat dilakukan pada temperatur ruangan dan pH netral, namun sensitif terhadap polaritas pelarutnya dan kemurnian monomernya (Maitra, 2014).

Physical crosslinking juga dapat dicapai dengan pencahayaan monomer dengan menggunakan radiasi energi tinggi (*high-energy radiation*) seperti sinar nuklir (γ *radiation*) atau *electron beam* (β *radiation*) (Walsh, 2011). Radiasi mendorong pembentukan "cabang" (*branching*) pada rantai-rantai polimer dan membuat rantai linier menjadi struktur tiga dimensi (Rouif, 2005).

2.3.3 Perubahan sifat polimer setelah *crosslink*

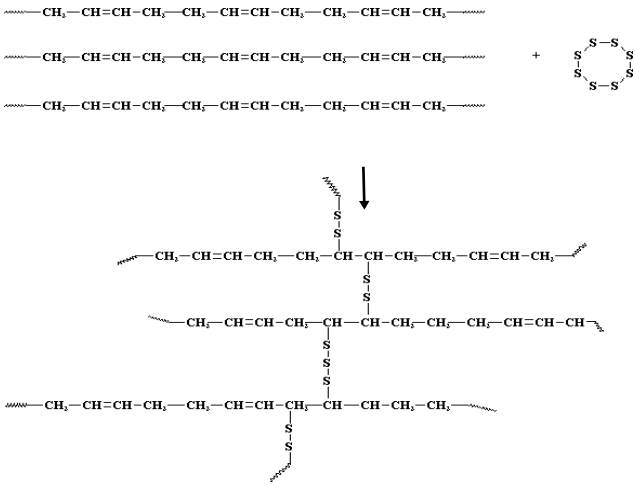
Penambahan *crosslink* mempengaruhi sifat dari polimer berdasarkan tingkat ataupun jenis *crosslink*nya. Sifat-sifat yang dipengaruhi oleh *crosslink* adalah sebagai berikut:

1. Sukar larut

   Polimer dengan *crosslink* menjadi sukar untuk dilarutkan, namun dapat menyerap pelarut. Polimer dengan *crosslink* yang telah menyerap pelarut dalam jumlah banyak disebut gel. Contohnya poliakrilamida tanpa *crosslink* dapat dilarutkan dalam air, namun setelah mengalami *crosslink*,

poliakrilamida tidak dapat dilarutkan dalam air namun dapat menyerap air.

2. Mengubah termoplastis menjadi thermosetting
   Setelah terjadi *crosslink*, bentuk dari polimer tidak dapat diubah. Hal ini juga dapat dilihat pada vulkanisasi, semakin banyak sulfur yang diterima maka poliisoprena akan menjadi lebih kaku.
3. Elastisitas
   Elastomer adalah polimer elastis yang dibuat dengan *crosslink*. Namun dengan bertambahnya *crosslink*, polimer menjadi lebih kaku dan kemampuan merenggangnya berkurang. Contohnya penambahan sulfur sebagai *crosslink* pada poliisoprena (vulkanisasi) pada **Gambar 2.5** dibawah.
   (Maitra, 2014)

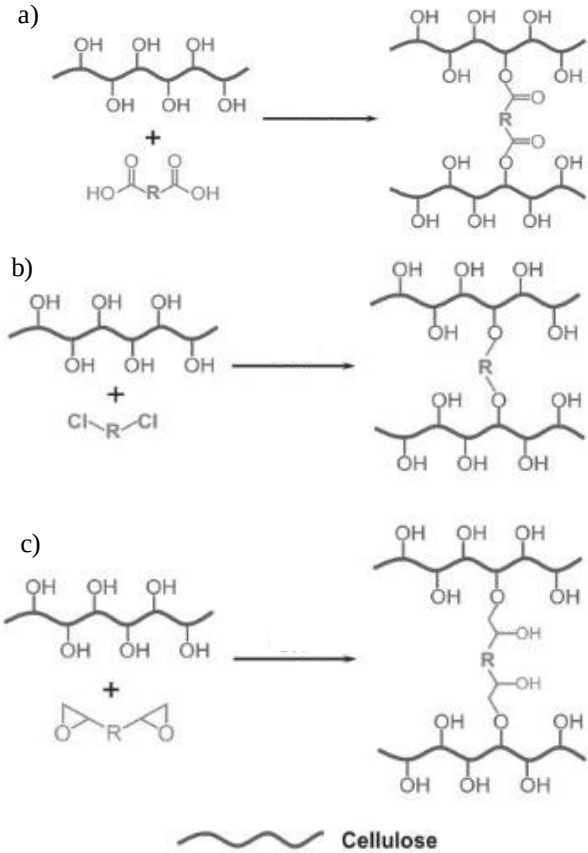


Gambar 2.5 Crosslink vulkanisasi (Maitra, 2014).

2.3.4 *Crosslinking* selulosa

1. Esterifikasi
Esterifikasi merupakan reaksi *crosslink* dimana dua senyawa membentuk ikatan ester (R-COO-R'). Esterifikasi dapat

dilakukan dengan mereaksikan gugus karboksil (-COO$^-$) dengan gugus hidroksil (-OH). Gugus hidroksil yang bereaksi dapat berada pada selulosa dan turunan-turunannya seperti *Carboxymethyl Cellulose* (CMC) dan *Hydroxethyl Cellulose* (HEC). Gugus karboksil juga berada pada struktur CMC, dan juga pada asam organik seperti *Citric acid* (CA) seperti pada **Gambar 2.6a**.



Gambar 2.6 Beberapa mekanisme *crosslinking* selulosa a). Esterifikasi; b). *crosslinking* dengan gugus alkil halida; c). *crosslinking* dengan gugus epoksida (Kang, 2016).

2. *Crosslinking* dengan gugus alkil halida dan gugus epoksi

Reaksi *crosslinking* jenis ini adalah reaksi oleh dua atau lebih senyawa yang membentuk ikatan ether (R-O-R'). Reaksi ini terjadi dengan adanya *crosslinker* gugus alkil halida atau epoksi (**Gambar 2.6 b** dan **Gambar 2.6c**). *Crosslinker* dengan gugus alkil halida pertama-tama melepaskan unsur halogen yang ada didalamnya untuk dapat bereaksi dengan gugus hidroksil pada selulosa. Pada *crosslinker* dengan rantai epoksida, reaksi dimulai dengan pemecahan rantai epoksida untuk membentuk senyawa dengan gugus hidroksil yang dapat bereaksi dengan gugus hidroksil dari selulosa. Metode ini dapat dilakukan dengan *Epichlorohydrin* (ECH) yang mempunyai unsur halogen serta rantai epoksida, atau senyawa diepoksi seperti *Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether* (PEGDE).

(Kang, 2016)

Telah dilakukan banyak penelitian tentang sintesis hidrogel dengan metode *crosslinking*, dan tren yang terjadi ialah konsentrasi *crosslinker* berbanding terbalik dengan kemampun penyerapan, serta berbanding lurus dengan ketahanan hidrogel dalam air. Sehingga optimasi dari metode ini ialah menemukan konsentrasi *crosslinker* yang optimal untuk menghasilkan hydrogel dengan kemampuan penyerapan dan ketahanan dalam air yang baik (Hennink, 2013).

2.4 Aplikasi SAP

SAP telah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi, seperti popok bayi sekali pakai, produk-produk lansia, pertanian, farmasi, dan pengemasan makanan.

1. Produk-produk sekali pakai

Produk-produk untuk bayi dan lansia, ini dispesifikasikan untuk penyerapan urin, dimana SAP tersebut berada diantara bagian *topsheet* yang dapat dilewati air, dan bagian *backsheet* yang kedap air. Pada aplikasi ini, SAP diharapkan mempunyai kapasitas dan kecepatan penyerapan yang tinggi. Untuk lansia, SAP yang digunakan harus memiliki kapasitas penyerapan yang lebih tinggi, karena volume urin yang dikeluarkan lebih banyak.

2. Pertanian dan Farmasi

SAP untuk aplikasi ini digunakan untuk menyimpan air atau cairan lain didalamnya dan mengeluarkannya pada kondisi tertentu. Contohnya, untuk pertanian digunakan SAP untuk menyimpan air untuk dikeluarkan saat kadar air pada tanah berkurang. Pada bidang farmasi, SAP digunakan sebagai pembawa obat, dimana SAP tersebut akan mengeluarkan konten obat didalamnya saat mencapai rentang waktu yang ditentukan atau telah mencapai bagian tertentu dari tubuh manusia.

3. Pengemasan Makanan

SAP juga digunakan dalam kemasan makanan untuk menjaga kadar air produk tersebut agar tidak menjadi lembek.

(Buchholz, 2006)

2.5 Degradasi Hidrolisis

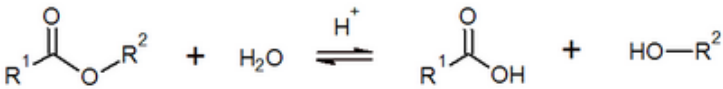
Degradasi merupakan proses pembelahan atau pemisahan rantai-rantai polimer satu dan yang lain. Degradasi hidrolisis berarti pemisahan rantai-rantai polimer terjadi akibat reaksi dengan air (H_2O). Degradasi hidrolisis dapat terjadi pada polimer yang sensitif dan reaktif terhadap air, serta dapat dibedakan menjadi dua jenis berdasarkan permeabilitas permukaannya, yaitu *bulk degradation* dan *surface degradation*.

1. *Bulk degradation*

Bulk degradation terjadi pada polimer dengan permeabilitas permukaan yang tinggi. Jika sampel direndam dalam air, maka air akan diserap oleh sampel dan degradasi akan terjadi di berbagai titik dalam molekul sampel, seperti yang tergambar pada **Gambar 2.7**. Contoh polimer yang

mengalami *bulk degradation* adalah polimer dengan gugus ester yang digambarkan pada **Gambar 2.8** (Hofmann, 2009).

Gambar 2.7 *Bulk Degradation* (Hofmann, 2009).

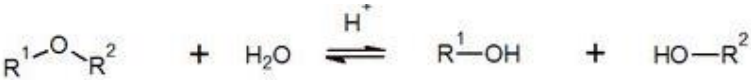


Gambar 2.8 Reaksi hidrolisis gugus ester (Hofmann, 2009).

2. *Surface degradation*

Surface degradation terjadi pada polimer yang mempunyai permeabilitas permukaan yang rendah sehingga air sukar untuk terserap. Dalam kasus ini, degradasi akan terjadi dari permukaan sampel yang berkontak dengan air tesebut. Visualisasi dari *Surface degradation* dapat dilihat pada **Gambar 2.9**. Contoh polimer yang dapat mengalami *Surface degradation* adalah polimer dengan gugus ether (**Gambar 2.10**) (Hofmann, 2009).

Gambar 2.9 *Surface Degradation* (Hofmann, 2009).



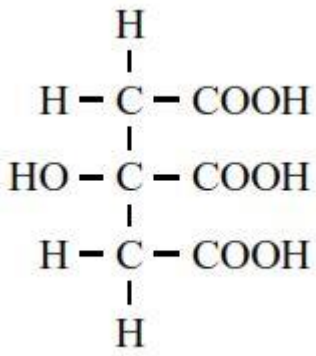
Gambar 2.10 Reaksi hidrolisis gugus ether (Hofmann, 2009).

2.6 *Crosslinker* pada Sintesis SAP berbasis CMC

Pada **Gambar 2.6** sebelumnya telah dijelaskan beberapa reaksi *crosslink* yang terjadi pada CMC dan *crosslinker* untuk membuat SAP. Kemudian dipilih tiga material yang memenuhi persyaratan untuk melakukan reaksi tersebut serta telah banyak digunakan sebagai *crosslinker* untuk CMC ataupun polisakarida lainnya.

2.6.1 Citric Acid (CA)

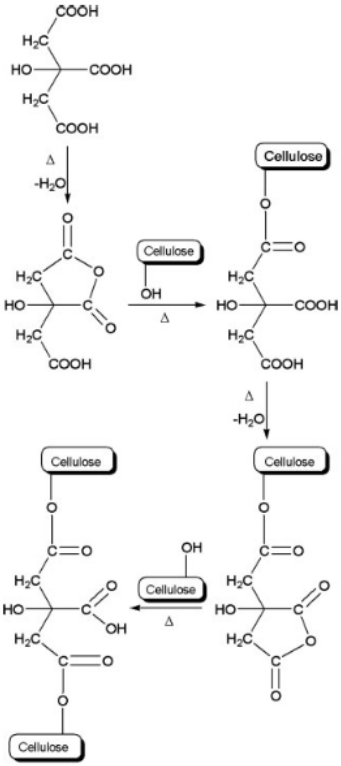
Citric acid (2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic acid, $C_6H_8O_7$) adalah zat asam, yang dapat ditemukan pada buah-buahan sitrus (jeruk, lemon, dsb.), *citric acid* juga dapat ditemukan di hampir seluruh organisme karena memepati peranan penting dalam metabolism yaitu dalam Siklus Krebs. Struktur molekul dari *citric acid* $C_6H_8O_7$ terdapat pada **Gambar 2.11**. *Citric acid* juga dapat diperoleh dalam versi komersilnya yang berbentuk kristal yang telah diproduksi dalam skala industri.



Gambar 2.11 Struktur Molekul *Citric acid* (Anastassiadis, 2008).

Citric acid dalam bentuk kristal pertama kali dibuat oleh Scheele pada tahun 1784 dan telah diproduksi dalam skala industry sejak abad ke-20. Sejak saat itu, *citric acid* mendapat banyak

perhatian dalam dunia penelitian dan pengembangan. Contohnya sebagai pengawet, pengemulsi, penyubur, dan zat penyangga yang banyak digunakan pada berbagai industri terutama dalam industri makanan, minuman, farmasi, gizi. dan produk kosmetik. *Citric acid* juga banyak digunakan dalam kehidupan sehari-hari, seperti pada minuman ringan, sebagai antioksidan pada makanan. Dalam industry pangan, penggunaan *citric acid* mencapai 70% dari total produksinya.



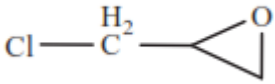
Gambar 2.12 Mekanisme *crosslink* dengan CA (Demitri, 2008).

Citric acid juga digunakan sebagai agen pemisah untuk ion-ion pada logam, sebagai pembersih, dan sebagai agen pemoles pada metal (Anastassiadis, 2008).

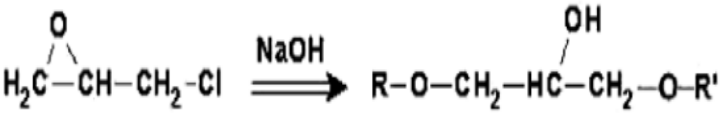
Reaksi crosslinking *Citric acid* (CA) dengan selulosa terjadi karena adanya pemanasan dari campuran selulosa dan CA. Saat temperatur meningkat, CA akan mengalami dehidrasi sehingga menyebabkan dua dari ketiga gugus karboksil ($-COO^-$) kehilangan molekul H_2O dan saling berikatan, membentuk gugus anhidrida siklik. Kemudian gugus anhidrida siklik tersebut akan menjadi mudah bereaksi dengan gugus hidroksil (-OH) dari selulosa. Dengan terjadinya reaksi tersebut, salah satu gugus karboksil akan mengikat selulosa dan dua gugus karboksil lainnya dapat mengulangi proses yang sama (**Gambar 2.12**).

2.6.2 Epichlorohydrin (ECH)

Epichlorohydrin (ECH) atau, 2-(Chloromethyl) oxirane (**Gambar 2.13**), merupakan senyawa *organochlorine* dan epoksida. ECH memiliki reaktifitas yang tinggi, sehingga banyak sekali digunakan dalam berbagai aplikasi seperti: pembuatan gliserol, resin epoksi, elastomer, dan lain-lain.



Gambar 2.13 Struktur Molekul *Epichlorohydrin* (ECH) (Salleh, 2019).



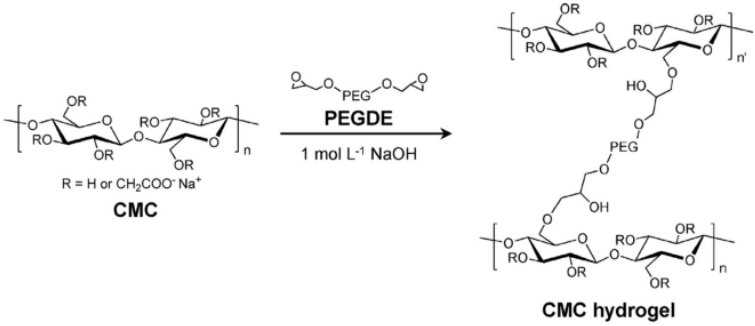
Gambar 2.14 Reaksi crosslink oleh ECH (Chang, 2010).

Walaupun begitu, ECH murni merupakan senyawa yang berbahaya bagi manusia. Jika terpapar ECH secara kontak dengan kulit akan menimbulkan iritasi, bila terhirup atau tertelan, ECH akan mengganggu organ-organ penting seperti ginjal dan organ pernapasan. Oleh sebab itu, walaupun ECH dapat dengan baik digunakan sebagai *crosslinker*, SAP yang dihasilkan tidak baik digunakan untuk aplikasi yang berkenaan langsung dengan manusia seperti *tissue engineering* (Hirakawa, 2014). Untuk dapat berikatan dengan gugus hidroksil (OH) dari selulosa, ECH harus melepas atom Cl serta memecah rantai epoksida, seperti yang terlihat pada **Gambar 2.14**.

2.6.3 Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether (PEGDE)

Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether merupakan polimer yang sudah banyak digunakan untuk aplikasi medis, terutama dalam bidang *wound dressing* (Sikka, 2019). Struktur PEGDE mempunyai gugus epoksida pada kedua ujungnya, gugus epoksida ini mudah bereaksi dengan gugus hidroksil pada CMC, sehingga PEGDE merupakan senyawa yang cocok digunakan sebagai *crosslinker* dalam sintesis SAP berbasis CMC (Lu, 2006).

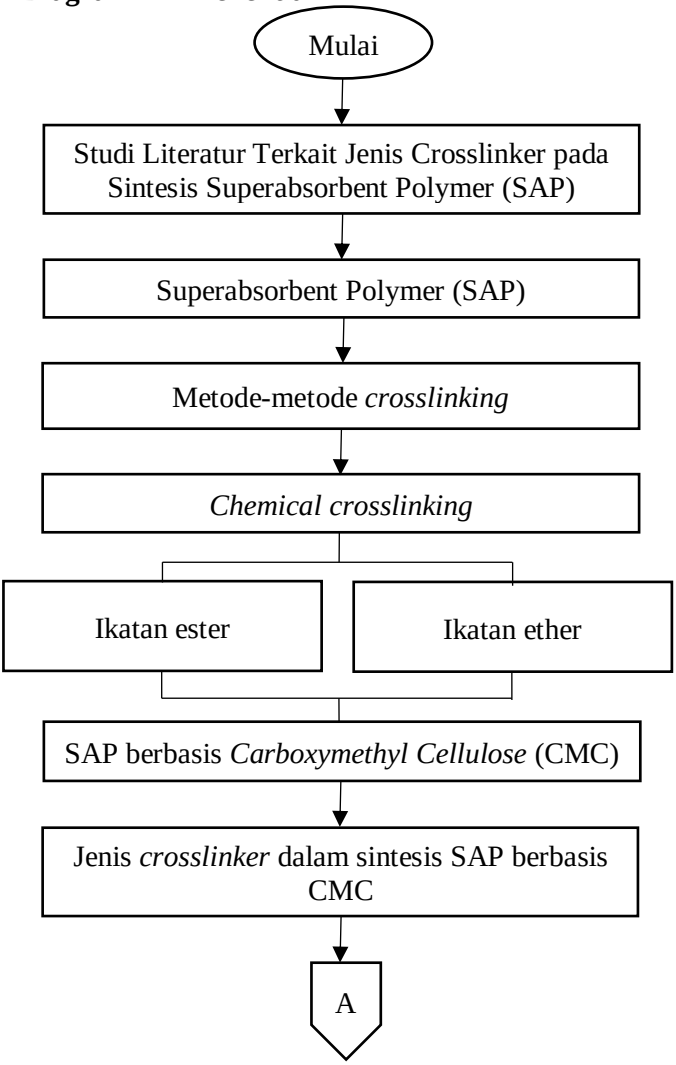
Proses crosslink dengan PEGDE terjadi dengan mekanisme yang serupa dengan ECH. Reaksi dilakukan pada media basa seperti NaOH untuk melepaskan ikatan epoksida sehingga memungkinkan untuk terjadinya ikatan (**Gambar 2.15**).

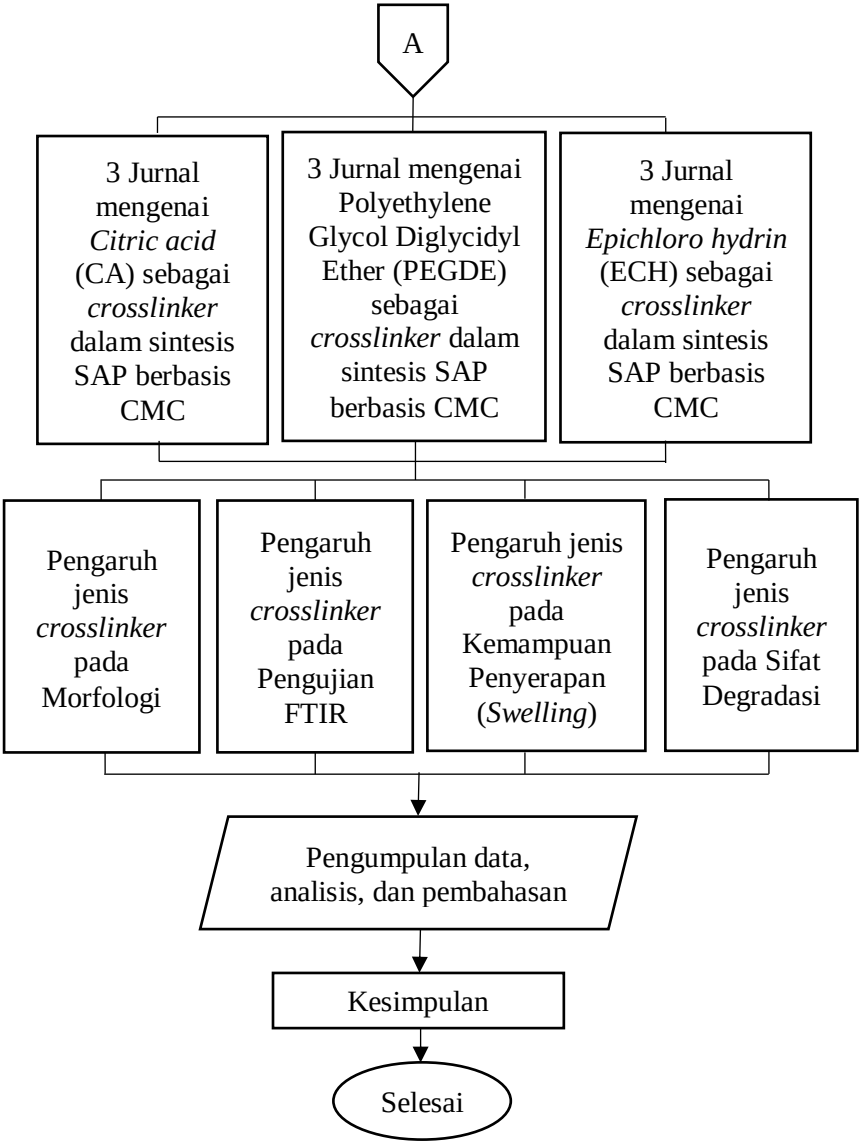


Gambar 2.15 Reaksi Crosslink oleh PEGDE (Kono, 2014).

BAB III
METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian





Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian.

Diagram alir penelitian pada **Gambar 3.1** merupakan alur proses yang dilakukan selama melaksanakan penelitian

3.2 Bahan dan Metode

Tabel 3.1 Bahan dan Metode.

Crosslinker	Bahan Dasar	Variabel	Metode Sintesis	Ref
Citric Acid (CA)	NaCMC	CA 10%	Pemanasan campuran NaCMC dengan variasi konsentrasi Citric acid	Demitri, (2008)
		CA 20%		
	NaCMC	CA 10%		Saputra (2015)
		CA 15%		
	NaCMC	CA 10%		Capanema (2017)
		CA 15%		
		CA 20%		
		CA 25%		
Epichloro hydrin (ECH)	NaCMC +Selulosa	5:5	Pencampuran NaCMC+Selulosa dengan variasi rasio ditambah dengan agen *crosslinker* ECH sebanyak 10% lalu dipanaskan	Chang (2010)
		6:4		
		7:3		
		8:2		
		9:1		
	Chitin +NaCMC	5:5	Pencampuran NaCMC+Chitin dengan variasi rasio ditambah dengan agen *crosslinker* ECH sebanyak 5% lalu dipanaskan	Tang (2013)
		4:6		
		3:7		
		2:8		
	Selulosa +NaCMC	CMC 1,25%	Pencampuran selulosa dan NaCMC dengan konsentrasi yang bervariasi ditambah dengan agen *crosslinker* ECH sebanyak 7,5%	Salleh (2019)
		CMC 1,50%		
		CMC 1,75%		
		CMC 2,00%		
		CMC 2,25%		
		CMC 2,50%		

Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether (PEGDE)	NaCMC	n=1	Pencampuran NaCMC dan PEGDE dengan derajat polimerisasi yang bervariasi lalu dipanaskan.	Xiao (2001)
		n=2		
		n=4		
		n=9		
	NaCMC	5%	Pencampuran NaCMC dan PEGDE degan konsentrasi yang bervariasi	Kono (2014)
		10%		
		15%		
		20%		
		25%		
	NaCMC +Selulosa	3%	Pencampuran NaCMC dan Selulosa dengan rasio 9:1 kemudian ditambahkan PEGDE dengan konsentrasi yang bervariasi	Xiao (2014)
		4%		
		5%		

Tabel 3.1 menyajikan fokusan dari review ini, yaitu SAP berbasis CMC serta beberapa penelitian yang menggunakan CMC dan bahan tambahan lainnya. Metode yang digunakan merupakan *crosslinking* dengan reaksi kondensasi, adapun pengaruh treatatment-treatment lainnya seperti media pelarut, temperatur dan durasi pemanasan tidak dibahas dalam review ini.

3.3 Pengujian

Pengujian-pengujian yang akan dibahas pada review ini merupakan pengujian-pengujian yang berhubungan dengan pengaruh agen *crosslinker* dalam sintesis SAP berbasis CMC. Pengujian-pengujian tersebut meliputi:

3.3.1 *Fourier Transformation Infrared* (FTIR)

Pengujian FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus-gugus kimia yang terbentuk dalam polimer tersebut. Dalam hal CMC, karakteristik yang paling umum terlihat adalah *peak* karboksil (COO^-) pada *wavenumber* 1400-1600cm^{-1}, serta *peak* hidroksil (OH) pada *wavenumber* 3000-3500cm^{-1}

3.3.2 Penyerapan (*Swelling*)

Pengujian *swelling* dilakukan untuk mengetahui kemampuan SAP untuk menyerap dan menyimpan air. Secara umum, pengujian ini dilakukan dengan cara menimbang sampel dalam keadaan keringnya atau sebelum dilakukan perendaman (W_o), kemudian dilakukan perendaman dalam media, biasanya aquades, larutan garam, dan lain-lain, selama waktu tertentu. Setelah dilakukan perendaman, sampel dibersihkan dengan menggunakan kertas saring untuk menghilangkan sisa-sisa air pada permukaan sampel, kemudian dilakukan penimbangan (W_t). Selanjutnya dilakukan perhitungan *swelling ratio* (SR) menggunakan Persamaan (1).

$$SR = \frac{Wt - Wo}{Wo} x\ 100\% \qquad (1)$$

3.3.3 Morfologi

Pengujian Morfologi dilakukan untuk mengamati struktur dari SAP. Pengujian ini dilakukan menggunakan mesin *Scanning Electron Microscope* (SEM) yang memanfaatkan pancaran electron berenergi tinggi untuk memeriksa sampel dalam skala yang sangat kecil.

3.3.4 Degradasi

Pengujian Degradasi dilakukan untuk mengetahui kecepatan dari struktur SAP untuk mengalami pemisahan akibat pengaruh lingkungan. Pegujian ini biasanya dilakukan pada sampel yang telah menyimpan air dalam batas maksimalnya, kemudian dilakukan perendaman dalam berbagai media, temperature, serta durasi. Setelah itu dilakukan perbandingan berat sampel pada sebelum dan setelah dilakukan perendaman untuk mendapatkan nilai degradasi.

3.4 Ruang Lingkup Pembahasan

Seperti yang tertera pada **Tabel 3.2**, review ini akan membahas seputar pengaruh berbagai jenis *crosslinker* terhadap pengujian FTIR, *Swelling*, Morfologi, serta Degradasi.

Tabel 3.2 Ruang lingkup pembahasan.

Jenis Crosslinker	Pengujian				Ref
	FTIR	*Swelling*	Morfologi	Degradasi	
CA	✓	✓	-	-	Demitri, (2008)
	✓	✓	✓	-	Saputra (2015)
	✓	✓	-	✓	Capanema (2017)
ECH	✓	✓	✓	-	Chang (2010)
	✓	✓	✓	-	Tang (2013)
	✓	✓	-	-	Salleh (2019)
PEGDE	-	✓	-	-	Xiao (2001)
	-	✓	✓	✓	Kono (2014)
	✓	✓	-	-	Xiao (2014)

BAB IV
ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

4.1 Analisis Data

4.1.1 *Citric Acid* (CA)

CA merupakan senyawa yang baik untuk digunakan sebagai *crosslinker* dalam pembuatan SAP berbasis CMC. Ketiga gugus karboksil dalam strukturnya membuat CA mudah berikatan dengan gugus hidroksil yang ada pada CMC. Karakteristik utama yang menandakan terbentuknya SAP dari campuran CMC dan CA adalah munculnya *peak-peak* tertentu pada pengujian FTIR. Data tersebut ada pada **Tabel 4.1**.

Tabel 4.1 *Wavenumber* karakteristik SAP CMC-CA.

Wavenumber	Deskripsi *Wavenumber*	Ref				
		Demitri, 2008			Saputra, 2015	Capanema, 2017
		a	b	c		
3000-3600cm^{-1}	Gugus hidroksil (OH)				✓	✓
1400-1600cm^{-1}	Gugus karboksil (COO^-)		✓	✓	✓	✓
1600-1800cm^{-1}	Gugus ester (R-COO-R')	✓		✓	✓	✓

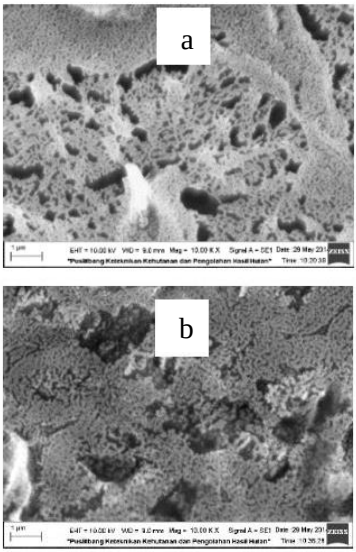
Demitri (2008) melakukan pengujian FTIR pada tiga sampel, yaitu (a). *Citric Acid* (CA); b). Campuran CMC-CA10% sebelum pemanasan; c). Campuran CMC-CA10% setelah pemanasan 80°C selama 5 jam. Sampel a menunjukkan *peak* pada 1715cm^{-1} yang menunjukkan gugus asam karboksilat (COOH) yang melimpah pada CA. Sementara sampel b menunjukkan *peak* pada 1590cm^{-1} yang merupakan gugus karboksil (-COO^-) pada CMC. Setelah

pemanasan, pada sampel c terlihat muncul *peak* baru pada 1738cm^{-1} yang juga mewakili gugus ester karbonil (C=O) serta gugus anhidrida (Demitri, 2008). Gugus anhidrida siklik terbentuk setelah pemanasan CA, *peak* yang mewakili pembentukan gugus anhidrida adalah *peak* 1738cm^{-1} dan 1828 cm^{-1}, dimana *peak* 1828 cm^{-1} mewakili gugus anhidrida asiklik, sementara *peak* 1738cm^{-1} mewakili gugus anhidrida siklik (Xie, 2006). Sementara itu *peak* yang mewakili gugus hidroksil tidak terlihat pada hasil pengujian FTIR oleh Demitri (2008) karena kurva FTIR yang tersedia dalam publikasi tersebut hanya diantara *wavenumber* 1300-2000cm^{-1} sementara peak yang menunjukkan adanya gugus hidroksil terdapat pada daerah wavenumber 3200-3600cm^{-1}. Pada hasil pengujian FTIR oleh Saputra (2015) dapat dilihat terdapat kurva yang lebih lengkap yaitu meliputi *wavenumber* 500-4000cm^{-1}. Dari gambar tersebut dapat dilihat gugus hidroksil pada *wavenumber* 3527cm^{-1} yang merupakan karakteristik dari selulosa serta gugus ester yang ada pada *wavenumber* 1757cm^{-1}. Hasil pengujian FTIR oleh Capanema (2017) terbagi menjadi dua kurva, yaitu kurva untuk daerah wavenumber 2500cm^{-1}-4000cm^{-1} dan kurva untuk daerah wavenumber 1100cm^{-1}-2000cm^{-1}. Pada kurva 2500cm^{-1}-4000cm^{-1} dapat terlihat jelas *peak* pada sekitar 3400 sampai 3200cm^{-1} yang menunjukkan gugus hidroksil. Terjadi penurunan pada daerah tersebut seiring bertambahnya konsentrasi CA, hal ini dikarenakan gugus hidroksil yang ada pada CMC bereaksi pada asam karboksilat pada CA sehingga keberadaan gugus hidroksil menjadi berkurang seiring dengan bertambahnya konsentrasi CA. Sementara itu pada daerah 1735-1715cm^{-1} terlihat kurva semakin curam dan membentuk *peak* pada 1715cm^{-1} dengan bertambahnya CA, hal ini berarti semakin banyak terbentuk ikatan ester akibat reaksi antara CMC dan CA.

Dari ketiga sumber diatas, ketiganya telah berhasil melakukan sintesis SAP berbasis CMC dengan *crosslinker* CA. Parameter keberhasilan tersebut merupakan terbentuknya ikatan ester, hal ini ditunjukkan dengan banyaknya *peak* yang mewakili gugus karboksil. Banyaknya gugus karboksil disini mungkin juga

disebabkan oleh CMC yang mempunyai setidaknya satu gugus karboksil, serta CA yang mempunyai tiga gugus karboksil. Demitri (2008) juga melakukan pengujian FTIR ditengah proses reaksi sehingga dapat terlihat *peak* yang menunjukkan gugus anhidrida siklik.

Untuk penampakan morfologi permukaan telah dilakukan oleh Saputra (2015) dan dapat dilihat pada **Gambar 4.1** dibawah.



Gambar 4.1 Hasil Pengujian SEM, a). CMC-CA10%, b). CMC-CA15% (Saputra, 2015).

Dari gambar diatas dapat dilihat bahwa kedua gambar mempunyai struktur yang berpori. Gambar a) memiliki pori besar dan pori kecil yang merata, sedangkan pada gambar b) terlihat pori-pori kecil mendominasi strukturnya. Munculnya pori-pori yang ukurannya beragam ini disebabkan oleh tingkat ikatan *crosslink* yang terbentuk. Semakin tinggi konsentrasi *crosslinker* akan membuat struktur menjadi lebih rumit karena banyak ikatan *crosslink* yang terjadi, hal ini tentu juga terjadi pada permukaan

struktur sehingga pori yang terbentuk akan semakin kecil. Pori-pori kecil pada konsentrasi *crosslinker* 15% akan menghambat proses difusi air kedalam dan keluar struktur SAP. Sementara itu pada konsentrasi *crosslinker* 10%, adanya pori-pori besar akan mempermudah proses difusi, serta pori-pori kecil berfungsi untuk memperkuat strukturnya sehingga air tidak mudah berdifusi keluar (Hashem, 2013).

Gugus karboksil pada CA juga membantu meningkatkan sifat hidrofilik, sehingga dapat lebih banyak menampung air. Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengetahui pengaruh crosslinker CA terhadap kemampuan penyerapan dari SAP, data tersebut tersedia pada **Tabel 4.2**.

Tabel 4.2 Hasil Pengujian *Swelling* dengan *crosslinker* CA.

Ref	Konsentrasi Crosslinker	Waktu perendaman	Hasil SR
Demitri, 2008	10%	24 jam	60000%
	20%		40000%
Saputra, 2015	10%	1 jam	1400%
	15%		900%
Capanema, 2017	10%	1 jam	5000%
	15%		500%
	20%		250%
	25%		125%

Dari tabel diatas, dapat dilihat ketiga sumber tersebut menghasilkan hidrogel superabsorben pada setidaknya satu sampel karena dapat menyerap lebih dari 10 kali dari berat keringnya. Perbedaan dari nilai SR masing-masing sumber mungkin terletak pada perbedaan spesifikasi bahan dasar serta metode sintesis SAP, seperti misalnya perbedaan derajat substitusi dari CMCNa yang digunakan ataupun perbedaan durasi reaksi *crosslinking* pada masing-masing jurnal. Untuk hasil SR dari Demitri (2008), hasil SR yang lebih besar disebabkan oleh durasi perendaman. Hasil dari

Saputra (2015) dan Capanema (2017) juga tidak menunjukkan penyerapan maksimal dalam durasi 1 jam tersebut, jadi diperkirakan jika durasi perendaman lebih dari 1 jam, nilai SR masih dapat meningkat. Meskipun demikian, dapat terlihat bahwa konsentrasi CA yang rendah menghasilkan nilai SR yang lebih tinggi, jumlah *crosslinker* yang optimal membuat struktur menjadi lebih kuat dan dapat berekspansi lebih besar daripada sampel dengan konsentrasi CA yang lebih banyak. Terlalu banyak CA dalam campuran akan meningkatkan terjadinya ikatan *crosslink*. Hal ini menyebabkan struktur SAP menjadi semakin kaku dan kuat sehingga tidak dapat melakukan ekspansi dengan baik. Peristiwa inilah yang mengurangi kemampuan penyerapan dan penyimpanan air pada konsentrasi CA yang lebih tinggi. Hasil *swelling ratio* yang didapat oleh Saputra (2015) juga sesuai dengan hasil pengujian SEM dimana morfologi permukaan sampel dengan konsentrasi CA 10% menyerapa air dengan lebih baik karena distribusi ukuran pori yang merata.

Capanema (2017) juga telah melakukan pengujian untuk mengetahui pengaruh konsentrasi *crosslinker* CA pada degradasi SAP.

Tabel 4.3 Hasil pengujian Degradasi (Media air, 25°C, 24jam) (Capanema, 2017).

Konsentrasi CA	Degradasi
10%	58%
15%	45%
20%	42%
25%	36%

Seperti yang terlihat pada **Tabel 4.3**, dalam durasi pengujian selama 24 jam, sampel yang paling banyak terdegradasi adalah sampel dengan konsentrasi *crosslinker* 10%, kemudian laju degradasi akan semakin menurun jika konsentrasi *crosslinker* ditingkatkan menjadi 15%, 20%, hingga 25%. Dari data tersebut dapat dilihat bahwa konsentrasi *crosslinker* yang lebih tinggi akan

membuat struktur polimer menjadi lebih kuat, sehingga proses pemisahan ikatan-ikatan kimia oleh air akan terjadi dengan lebih lambat. Degradasi dari sampel tersebut juga dipengaruhi oleh ikatan kimia yang terbentuk antara CMC dan CA, yaitu katan ester. Polimer dengan ikatan ester, jika didiamkan dalam air dalam waktu yang lama akan mengalami *bulk degradation*, laju degradasi pada *bulk degradation* akan terus meningkat sehingga mempercepat peristiwa degradasi. *Bulk degradation* akan dibahas lebih lanjut pada subbab Pembahasan.

Untuk itu, dengan pertimbangan kemampuan penyerapan air dari ketiga sumber, serta kecepatan degradasi yang dilaporkan oleh Capanema (2017), CA merupakan agen *crosslinker* yang sangat baik untuk membuat SAP berbasis CMC. Ikatan ester yang terbentuk antara CA dan CMC tidak hanya membantu dalam kemampuan penyerapan, namun juga dalam kemampuan degradasi.

4.1.2 Epichlorohydrin (ECH)

Epichlorohydrin merupakan bahan yang telah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi, seperti pembuatan resin epoksi, gliserol, dan lain-lain. Keberadaan gugus alkil halida dan epoksi yang reaktif dengan gugus hidroksil membuatnya menjadi kandidat yang baik untuk menjadi *crosslinker* dalam pembuatan SAP. Dalam reaksi *crosslink*, gugus alkil halida dan gugus epoksi dari ECH akan bereaksi dengan gugus hidroksil (OH) dari selulosa. Reaksi *crosslink* dilakukan dalam media pelarut NaOH yang dapat membantu merombak struktur ECH sehingga dapat berfungsi sebagai *crosslinker*.

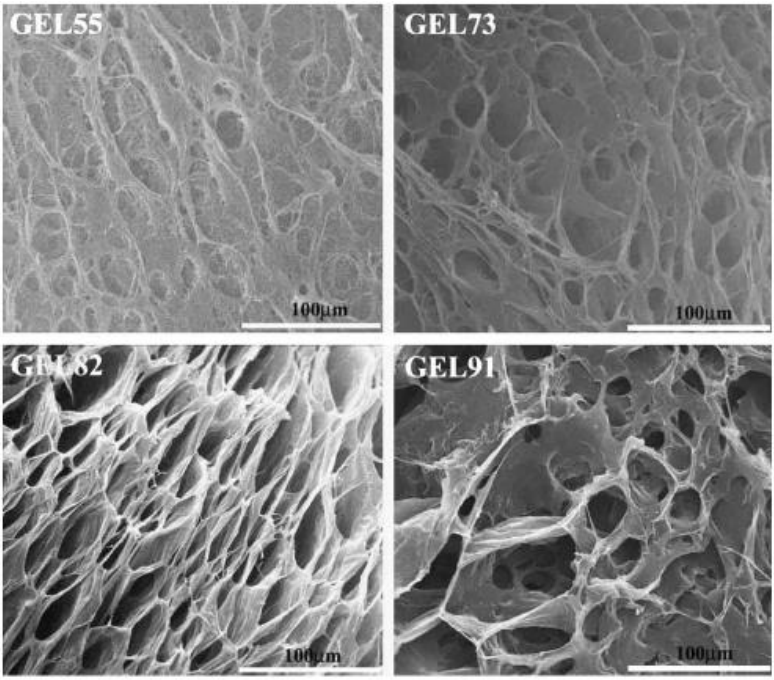
Tabel 4.4 merupakan data *wavenumber*-*wavenumber* yang menjadi karakteristik pada SAP CMC-ECH. Perbedaan utama antara **Tabel 4.4** dengan tabel *wavenumber* sebelumnya adalah *wavenumber* 1000-1200cm^{-1} yang menunjukkan ikatan ether yang terbentuk antara CMC dan ECH.

Tabel 4.4 *Wavenumber* karakteristik SAP CMC-ECH.

Wavenumber	Deskripsi *Wavenumber*	Ref		
		Chang, 2010	Tang, 2013	Salleh, 2019
3000-3600cm^{-1}	Gugus hidroksil (OH)	✓	✓	✓
1400-1600cm^{-1}	Gugus karboksil (COO^-)	✓	✓	✓
1000-1200	Gugus ether (R-O-R')	✓	✓	✓

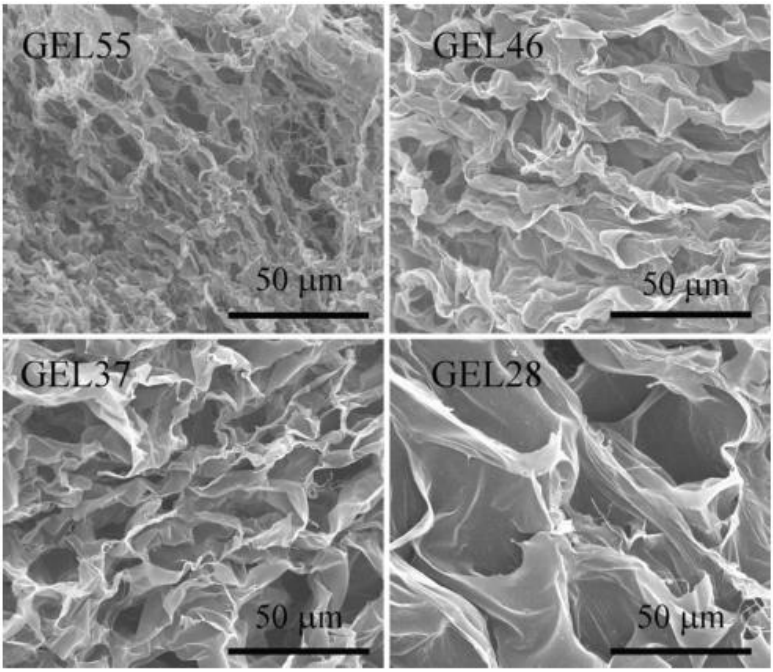
Chang (2010) telah melakukan pengujian FTIR pada 5 sampel yaitu a) selulosa; b). CMC-Selulosa 6:4; c). 7:3; d). 8:2; dan e). 9:1. Dari hasil tersebut, terlihat pada sampel a) sampai e) terdapat *peak* pada *wavenumber* 3000-3600cm^{-1} yang berarti terdapat gugus OH yang melimpah yang berasal dari selulosa dan juga CMC. Pada gambar diatas juga terlihat perbedaan antara sampel a yang merupakan selulosa dengan sampel lainnya yang merupakan campuran selulosa dan CMC, yaitu pada sampel b, c, d, dan e terdapat *peak* 1400-1600cm^{-1} yang menunjukkan gugus karboksil dari CMC yang telah berhasil di*crosslink* dengan selulosa. Kemudian juga terdapat *peak* pada *wavenumber* 1000-1200cm^{-1} yang berarti terdapat ikatan ether dalam struktur SAP, hal ini juga menunjukkan keberhasilan *crosslink* CMC oleh ECH. Serupa dengan sumber sebelumnya, Tang (2013) juga melakukan pengujian FTIR pada 5 sampel, yaitu a) Chitin; b). CMC-Chitin 5:5; c). 6:4; d). 7:3; dan e). 8:2. Dari hasil tersebut juga terlihat perbedaan antara sampel a dengan sampel lainnya, terutama pada daerah *wavenumber* 1400-1600cm^{-1}. Pada sampel a, daerah tersebut menunjukkan gugus asetil amina (-NH-CO-CH_3) yang merupakan karakteristik dari chitin. Pada daerah *wavenumber* 3000-3500cm^{-1} juga sedikit berbeda dengan penelitian sebelumnya dikarenakan gugus OH yang ada pada chitin lebih sedikit jika

dibandingkan dengan selulosa. Pada penelitian ini juga terdapat ikatan ether yang ditunjukkan pada *wavenumber* 1000-1200cm^{-1}. Selain itu, Salleh (2019) juga melakukan pengujian FTIR pada 3 sampel, yaitu FTIR a). Selulosa; b). CMC; dan c). Selulosa-CMC pada hasil ini terlihat jelas karakteristik dari sampel a dan b tercampur pada sampel c, serta pada sampel c terlihat *peak* pada *wavenumber* 1000-1200cm^{-1} yang semakin bertambah. Dengan munculnya ketiga karakteristik utama tersebut dalam hasil pengujian FTIR, ketiga penelitian diatas terlihat telah berhasil membuat SAP bebasis CMC dengan mengunakan *crosslinker* ECH.



Gambar 4.2 Hasil pengujian SEM dengan variasi rasio CMC-Selulosa, 5:5, 7:3, 8:2, dan 9:1 (Chang, 2010).

Gambar 4.2 merupakan hasil pengujian morfologi *cross-section* dari penelitian dari Chang (2010). Dari gambar diatas dapat dilihat bahwa struktur dari SAP memiliki pori-pori dengan berbagai ukuran. Dapat dilihat juga bahwa dengan penambahan CMC, maka ukuran pori-pori semakin besar. Chang (2010) melaporkan bahwa gugus karboksil mempunyai gaya elektrostatis yang kuat sehingga menyebabkan struktur SAP menjadi berpori. Karena itulah dengan penambahan CMC, ukuran pori-pori yang terbentuk semakin besar Pori-pori yang terjadi mempermudah air untuk diserap, dan semakin besar pori-pori tersebut maka akan semakin mudah untuk menyerap air.



Gambar 4.3 Hasil pengujian SEM dengan variasi rasio Chitin-CMC, 5:5, 4:6, 3:7, dan 2:8 (Tang, 2013).

Pengujian SEM dari SAP yang dibuat oleh Tang (2013) juga menghasilkan penampakan morfologi yang serupa dengan penelitian sebelumnya (**Gambar 4.3**). Tang (2013) juga menyatakan bahwa chitin bertindak sebagai *backbone* yang berfungsi untuk memperkuat struktur, sementara CMC berfungsi untuk mempermudah penyerapan air.

Tabel 4.5 menyediakan hasil penelitian dari ketiga sumber tentang pegaruh ECH sebagai crosslinker terhadap kemampuan penyerapan.

Tabel 4.5 Hasil pengujian swelling dengan crosslinker ECH.

Ref.	Bahan dasar	Rasio bahan dasar	Konsentrasi crosslinker	Waktu perendaman	Hasil SR (x100%)
Chang, 2010	CMC-Selulosa	5:5	10%	7 hari	200
		6:4			300
		7:3			400
		8:2			800
		9:1			1000
Tang, 2013	Chitin-CMC	5:5	5%	7 hari	250
		4:6			500
		3:7			900
		2:8			1350
Salleh 2019	Selulosa-CMC	CMC 1,25%	7,5%	5 hari	20,5
		CMC 1,50%			21
		CMC 1,75%			22
		CMC 2,00%			15,5
		CMC 2,25%			14,5
		CMC 2,50%			11,5

Dari penelitian Chang (2010) dan Tang (2013) dapat dilihat pengaruh konsentrasi ECH terhadap kemampuan penyerapan, yaitu dengan konsentrasi ECH 5% dihasilkan kemampuan penyerapan yang lebih baik daripada dengan konsentrasi 10%. Hasil ini mungkin juga dipengaruhi oleh keberadaan chitin, gugus asetil amina pada chitin dikenal dapat dengan mudah membentuk ikatan hydrogen yang dapat meningkatkan kekuatan struktur, dengan begitu juga kemampuan ekspansi struktur SAP juga meningkat sehingga meningkatkan kemampuan penyerapan. Dari penelitian Salleh (2019) dapat disimpulkan bahwa CMC berperan besar dalam meningkatkan sifat penyerapan dari SAP. Hal ini juga dapat dikaitkan dengan hasil penelitian dari Chang (2010) dimana dengan penambahan rasio CMC seiring menurunkan rasio selulosa dapat meningkatkan sifat penyerapan dari SAP. Hasil tersebut juga sesuai dengan morfologi *cross-section* sebelumnya dimana keberadaan CMC menyebabkan ukuran pori menjadi lebih besar sehingga dapat dengan mudah menyerapa air. Secara teori, seperti *crosslinker* pada umumnya, semakin banyak konsentrasinya dalam campuran, maka sifat penyerapan dari SAP tersebut akan menurun. Hal ini dibuktikan oleh hasil penelitian Chang (2010) dan Tang (2013) yang menggunakan ECH dengan konsentrasi 10% dan 5%, dan kedua penelitian tersebut menggunakan metode sintesis yang serupa. Jika hasil pengujian *swelling* dari keduanya dibandingkan, akan terlihat bahwa Tang (2013) dengan konsentrasi 5% menghasilkan *swelling ratio* yang lebih besar. Meskipun demikian, Salleh (2019) dengan konsentrasi ECH sebanyak 7,5% menghasilkan *swelling ratio* yang paling rendah dari ketiganya. Hal ini mungkin disebabkan oleh perbedaan metode yang digunakan dalam sintesis SAP. Karena kurangnya penelitian yang berfokus pada variasi konsentrasi ECH, maka tidak dapat disimpulkan konsentrasi yang tepat untuk hasil yang optimal dalam pembuatan SAP.

Untuk *crosslinker* ECH tidak dilakukan pengujian degradasi, hal ini mungkin disebabkan oleh karakter ECH murni yang berbahaya, sehingga tidak dianjurkan untuk aplikasi yang

bersinggungan dengan tubuh manusia atau aplikasi produk sekali pakai karena limbah yang dihasilkan kurang dapat dikontrol dan berbahaya jika terlepas ke lingkungan.

4.1.3 Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether (PEGDE)

Pengujian FTIR untuk SAP berbasis CMC dengan *crosslinker* PEGDE telah dilakukan oleh Xiao (2014) dengan membandingkan antara empat sampel, yaitu sampel SAP, PEGDE, CMC, dan Selulosa, seperti yang tertera pad **Tabel 4.6**

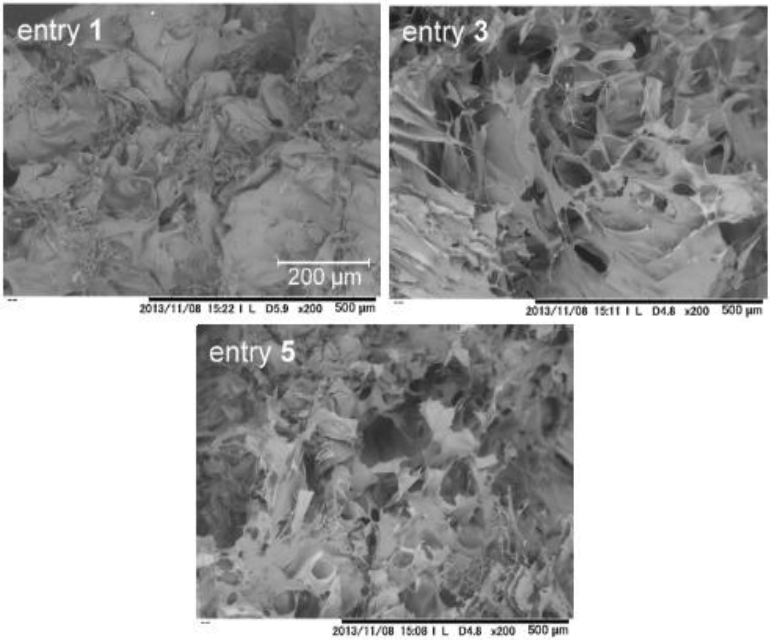
Tabel 4.6 *Wavenumber* karakteristik SAP CMC-PEGDE.

Wavenumber	Deskripsi *Wavenumber*	Xiao (2014)			
		SAP	PEGDE	CMC	Selulosa
3000-3600cm^{-1}	Gugus hidroksil (OH)	✓		✓	✓
1400-1600cm^{-1}	Gugus karboksil (COO^-)	✓		✓	
1000-1200	Gugus ether (R-O-R')	✓	✓		

Pada kurva SAP terdapat *peak* OH pada *wavenumber* 3000-3500cm^{-1} yang merupakan gabungan dari gugus hidroksil pada CMC dan selulosa. Kemudian *peak* COO pada *wavenumber* 1400-1600cm^{-1} dari CMC juga terdapat pada kurva SAP. Pada kurva SAP juga terlihat *peak* pada *wavenumber* 1000-1200cm^{-1} yang menunjukkan ikatan ether (-O-) yang terjadi antara CMC dengan PEGDE, dari *peak-peak* tersebut dapat disimpulkan bahwa CMC telah berhasil di*crosslink* dengan menggunakan PEGDE.

Pada **Gambar 4.4**, terlihat bahwa pada Entry 3 dan 5 terdapat struktur berpori, sedangkan pada Entry 1 tidak terlihat demikian. Hal ini berarti konsentrasi PEGDE 5% dalam campuran tidak memungkinkan untuk membentuk struktur berpori sehingga menghambat proses penyerapan air. Sementara itu, konsentrasi

PEGDE 25% terbentuk struktur berpori namun terlihat ukuran pori menjadi relatif kecil karena terlalu banyak reaksi *crosslink* yang terjadi. Berbeda dengan kedua sampel sebelumnya, konsentras PEGDE sebanyak 15% menunjukkan ukuran pori yang lebih besar dari sampel dengan konsentrasi 25%, ukuran pori yang lebih besar membuatnya lebih mudah menyerap dan menyimpan air dalam jumlah banyak, hal ini juga sesuai dengan hasil pengujian *swelling* oleh Kono (2014) sebelumnya dimana penyerapan air meningkat hingga konsentrasi PEGDE 15%, sementara dengan penambahan lebih lanjut, kemampua penyerapan akan menurun.



Gambar 4.4 Hasil pengujian SEM *cross-section*. Entry 1: PEGDE 5%, Entry 3: PEGDE10%, dan Entry 5: PEGDE 25% (Kono, 2014).

Pengaruh PEGDE sebagai crosslinker terhadap kemampuan penyerapan SAP dapat dilihat pada **Tabel 4.7**

Tabel 4.7 Hasil pengujian swelling dengan crosslinker PEGDE.

Ref.	Bahan dasar	Rasio bahan dasar	Konsentrasi crosslinker	Waktu perendaman	Hasil SR (x100%)
Xiao 2001	CMC	15g	n=1	24 jam	20
			n=2		40
			n=4		300
			n=9		450
Kono 2014	CMC	5,0g	5%	48jam	375
			10%		850
			15%		1425
			20%		1025
			25%		650
Xiao 2014	CMC-selulosa	9:1	3%	24jam	210
			4%		180
			5%		90

Xiao (2001) melakukan sintesis SAP berbasis CMC dengan menggunakan *crosslinker* PEGDE dengan memvariasikan derajat polimerisasi dari PEGDE. Penelitian tersebut membuahkan hasil bahwa dengan semakin panjang rantai PEGDE maka kemapuan penyerapan akan semakin meningkat, visualisasi dari pernyataan tersebut dapat dilihat pada **Gambar 2.1** sebelumnya.

Crosslinker dengan rantai polimer yang lebih panjang akan memungkinkan struktur SAP untuk lebih merenggang daripada rantai yang lebih pendek. Sementara penelitian oleh Kono (2014) dan Xiao (2014) memvariasikan konsentrasi *crosslinker* dalam campuran sebelum pemanasan. Kedua penelitian tersebut menemukan konsentrasi PEGDE yang optimal adalah 15% untuk Kono (2014), dan 3% untuk Xiao (2014), jika dilakukan penambahan konsentrasi *crosslinker* lebih lanjut akan terjadi penurunan dalam kemamuan penyerapan. Perbedaan dalam

konsentrasi yang optimal ini mungkin terjadi karena perbedaan metode yang digunakan untuk sintesis SAP serta perbedaan bahan dasar yang digunakan. Sementara perbedaan jumlah air yang dapat diserap disebabkan oleh perbedaan durasi perendaman pada saat pengujian.

Tabel 4.8 Pengujian Degradasi (Enzim Selulase, 40°C, 48jam) (Kono, 2014).

Konsentrasi PEGDE	Degradasi
5%	62%
10%	58%
15%	47%
20%	33%
25%	28%

Tabel 4.8 diatas menunjukkan hasil pengujian degradasi SAP oleh enzim selulase yang telah dilakukan oleh Kono (2014). Seperti yang terlihat pada data tersebut, konsentrasi PEGDE berpengaruh terhadap kecepatan degradasi. Pada sampel dengan konsentrasi PEGDE 5% telah terdegradasi sebanyak 62% dalam waktu 48jam, sementara itu dengan penambahan konsentrasi PEGDE lebih lanjut akan mengurangi kemampuan degradasi hingga hanya 28% terdegradasi dalam 48jam pada sampel PEGDE 25%. Semakin tinggi konsentrasi PEGDE, maka akan semakin banyak terjadi reaksi *crosslink* dengan CMC, dengan begitu strukturnya akan terdegradasi dalam waktu yang lebih lama.

Untuk *crosslinker* PEGDE, dalam hal karakteristik pengujian FTIR dapat dibilang serupa dengan *crosslinker* ECH. Keduanya terlihat membentuk ikatan ether dengan CMC. Dalam hal kemampuan penyerapan, sampel hydrogel dari ketiga sumber diatas menunjukkan potensi untuk menjadi superabsorben karena telah memenuhi syarat yaitu dapat menyerap air dan mengembang hingga 10-1000 kali dari berat keringnya.

4.2 Pembahasan

4.2.1 FTIR

Tabel 4.9 Perbandingan Hasil Pengujian FTIR.

Wave number (cm^{-1})	Deskripsi *Wavenumber*	Citric Acid					Epichloro hydrin			PEGDE			
		Demitri, 2008			Saputra, 2015	Capanema, 2017	Chang, 2010	Tang, 2013	Salleh, 2019	Xiao 2104			
		CA	CMC-CA	CMC-CA						SAP	PEGDE	CMC	Selulosa
3000-3600	Gugus hidroksil (OH)				✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓
1400-1600	Gugus karboksil (COO^-)		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	
1600-1800	Gugus ester (R-COO-R')	✓		✓	✓	✓							
1000-1200	Gugus ether (R-O-R')						✓	✓	✓	✓	✓		

Dari pengujian FTIR telah terlihat bahwa masing-masing *crosslinker* sudah berhasil dalam melakukan ikatan *crosslink* dengan CMC (**Tabel 4.9**). Untuk *crosslinker Citric Acid* ikatan yang terbentuk adalah ikatan ester. Hal ini ditandai dengan munculnya *peak* pada *wavenumber* 1600-1800cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus ester karbonil (C=O) dalam struktur polimer tersebut. Sementara itu untuk *crosslinker Epichlorohydrin* (ECH) dan *Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether* (PEGDE), ikatan *crosslink* yang terbentuk adalah ikatan ether (-O-). Ikatan tersebut ditandai dengan adanya *peak* pada *wavenumber* 1000-1200cm^{-1} pada hasil pengujian FTIR. Kedua ikatan ini menjadi parameter

awal apakah penelitian tersebut dapat membentuk SAP atau tidak. Kedua ikatan tersebut juga akan sangat memengaruhi kemampuan penyerapan, morfologi, serta degradasi dari SAP.

4.2.2 Morfologi

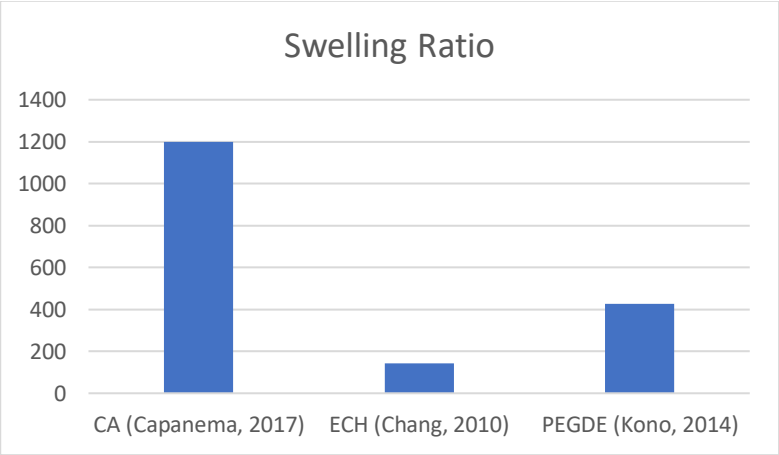
Dari data-data diatas, dapat diketahui bahwa penampakan permukaan SAP adalah berpori. Pori-pori inilah yang memfasilitasi air untuk memasuki struktur SAP, dimana struktur pori berukuran besar akan mempermudah penyerapan air, dan struktur pori berukuran kecil akan membantu memperkuat SAP tersebut. Variasi dari ukuran pori ini dipengaruhi oleh dua faktor, yaitu jumlah ikatan *crosslink* yang terbentuk dan jumlah CMC yang digunakan. Hal ini dapat dilihat dari hasil pengujian SEM oleh Saputra (2015) dimana semakin banyak reaksi *crosslink* yang terjadi, maka pori-pori yang terbentuk akan didominasi oleh pori-pori berukuran kecil sehingga akan memperlambat masuknya air kedalam SAP. Dalam penelitian tersebut juga terlihat bahwa konsentrasi *crosslinker* yang lebih tinggi akan menurunkan kemampuan penyerapan. Sementara itu dari hasil pengujian SEM oleh Chang (2010) dan Tang (2013) dapat dilihat perubahan ukuran pori menjadi lebih besar dengan penambahan CMC, hal ini disebabkan oleh gaya elektrostatis yang dimiliki oleh CMC membuat pori menjadi lebih besar. Ukuran pori yang besar ini akan mempermudah air untuk memasuki struktur SAP, sehingga pori yang berukuran besar akan meningkatkan kemampuan penyerapan air.

4.2.3 Swelling

Tabel 4.10 Perbandingan pengaruh jenis *crosslinker* terhadap *Swelling Ratio.*

Crosslinker	Bahan Dasar	Konsentrasi Crosslinker	Waktu perendaman	Hasil SR (g/g)	Ref
Citric Acid	NaCMC	10%	24 jam	600	Demitri, 2008

		10%	1 jam	14	Saputra, 2015
		10%	1 jam	50	Capanema, 2017
Epichloro hydrin	CMC-Selulosa	10%	7 hari	1000	Chang, 2010
Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether	CMC	10%	48jam	850	Kono 2014



Gambar 4.5 Perbandingan *swelling ratio* setelah konversi durasi penyerapan menjadi 24 jam.

Dari **Tabel 4.10** diatas dapat dilihat pengaruh masing-masing *crosslinker* dengan konsentrasi yang sama terhadap *swelling ratio*. Terlihat bahwa *crosslinker* yang menghasilkan *swelling ratio* yang lebih besar adalah *crosslinker* ECH. Namun hasil ini juga dapat dipengaruhi oleh metode sintesis, penambahan bahan dasar Selulosa, ataupun durasi pengujian *swelling* itu sendiri. Akan tetapi, jika dilakukan konversi *swelling ratio* menjadi 24 jam (**Gambar 4.5**), terlihat bahwa SAP dengan *crosslinker*

citric acid hasil penelitian Capanema (2017) memiliki hasil *swelling ratio* paling yang tinggi. Hal ini disebabkan oleh struktur molekul dari *citric acid* itu sendiri yang mempunyai gugus karboksil yang dapat meningkatkan sifat hidrofilik.

Dalam kemampuan penyerapan, faktor yang memengaruhi bukan hanya bahan dasar ataupun ikatan *crosslink*, tetapi juga metode yang digunakan seperti temperatur reaksi dan jenis pelarut yang digunakan. Topik-topik tersebut tidak dibahas pada review ini, karena itu, akan sulit menentukan *crosslinker* yang lebih baik. Walaupun demikian, ketiga jenis *crossliker* yang telah dibahas sudah menunjukkan potensi untuk dapat disebut Superabsorben, karena menurut hasil pengujian *swelling*, ketiga *crosslinker* ini sudah dapat menyerap dan menyimpan air hingga 10-1000 kali berat keringnya.

4.2.4 Degradasi

Tabel 4.11 Perbandingan kemampuan degradasi *crosslinker* CA (durasi 24 jam) dan PEGDE (48 jam).

Konsentrasi	Degradasi	
	CA	PEGDE
5%		62%
10%	58%	58%
15%	45%	47%
20%	42%	33%
25%	36%	28%

Seperti yang terlihat pada **Tabel 4.11**, CA dan PEGDE memberikan pengaruh yang sama terhadap kemampuan degradasi, dimana semakin tinggi konsentrasi akan memperlambat laju degradasi. Penyebabnya adalah dengan meningkatnya *crosslinker*, maka akan memperkuat struktur SAP, dalam pengujian degradasi, hal ini berarti pelepasan ikatan kimia akan terjadi dengan laju yang lebih lambat. Jika kedua *crosslinker* dibandingkan, terlihat bahwa laju degradasi dari PEGDE terjadi lebih lambat daripada CA dengan konsentrasi yang sama. Hal ini dipengaruhi oleh ikatan

yang terbentuk dalam struktur masing-masing sampel SAP, dimana pada SAP yang terbuat dari CMC dan CA membentuk ikatan ester, sementara CMC dan PEGDE membentuk ikatan ether. Ikatan ester dan ikatan ether merupakan dua ikatan kimia yang hidrofilik, namun sifat hidrofilik dari ikatan ester lebih tinggi daripada ikatan ether. Sifat hidrofilik ini akan sangat memengaruhi sifat SAP untuk terdegradasi. SAP yang lebih hidrofilik akan lebih mudah untuk terdegradasi, perbandingannya dapat dilihat pada **Tabel 4.12** dibawah.

Tabel 4.12 Tabel perbandingan kemampuan degradasi pada konsentrasi *crosslinker* 10%.

Crosslinker	Konsentrasi	Temperatur	Durasi	Degradasi	Ref
CA	10%	25°C	24 jam	58%	Capanema, 2017
PEGDE		40°C	48 jam	58%	Kono, 2014

Dapat dilihat pada kedua jenis *crosslinker* dengan konsentrasi 10%, terlihat sampel dengan *crosslinker* CA memiliki laju degradasi dua kali lebih cepat daripada sampel dengan *crosslinker* PEGDE. Sampel dengan *crosslinker* CA mengalami degradasi sebanyak 58% dalam waktu 24 jam, sementara sampel dengan *crosslinker* PEGDE juga mengalami degradasi 58% namun dalam durasi yang lebih lama yaitu 48 jam. Hal ini terjadi karena ikatan ester (C=O) memicu terbentuknya pori dalam struktur SAP, struktur berpori akan mempermudah jalannya difusi, sehingga terjadi *bulk degradation*. *Bulk degradation* terjadi pada polimer yang hidrofilik dan mudah larut dalam air seperti polyester, struktur pori yang terbentuk oleh ikatan ester memengaruhi permeabilitas permukaan dari SAP sehingga air lebih mudah terdifusi ke dalam struktur SAP. Saat dihadapkan dengan air dalam jumlah banyak dalam waktu tertentu akan terjadi pemisahan ikatan

ester secara uniform dari dalam struktur sehingga terjadi *bulk degradation*. *Bulk degradation* memiliki laju degradasi yang meningkat, hal ini disebabkan oleh degradasi yang terjadi di permukaan tidak uniform. Bagian permukaan yang sudah terdegradasi akan membentuk struktur berpori yang akan mempermudah difusi lebih lanjut untuk terjadi degradasi di dalam struktur. *Bulk degradation* juga tidak terlalu mengubah dimensi dari polimer, namun mengubah sifat fisik dari polimer tersebut karena perubahan struktur bagian dalam.

Mekanisme tersebut tidak terjadi pada ikatan ether (-O-), untuk ikatan ether, mekanisme degradasi yang terjadi ialah *surface degradation*. *Surface degradation* adalah degradasi yang menyerang hanya pada permukaan polimer. Dengan begitu, laju degradasi akan tetap konstan, sehingga degradasi pada ikatan ether akan terjadi relatif lebih lambat jika dibandingkan dengan ikatan ester.

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

BAB V
KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari pembahasan tersebut, dapat ditarik beberapa kesimpulan bahwa:

1. *Crosslinker* memberikan pengaruh yang berbeda terhadap gugus fungsi dan ikatan kimia yang terbentuk. Untuk *crosslinker* CA, ikatan kimia yang terjadi dengan CMC merupakan ikatan ester, sedangkan untuk *crosslinker* ECH dan PEGDE, ikatan kimia yang terjadi adalah ikatan ether. Kedua ikatan tersebut telah dipastikan dengan pengujian FTIR. Selain itu, *crosslinker* memengaruhi morfologi dari SAP dalam hal pembentukan pori, semakin banyak konsentrasi *crosslinker* akan membuat pori-pori menjadi lebih kecil. Telah diketahui juga bahwa ikatan ester berperan dalam pembentukan pori untuk meningkatkan sifat pernyerapan air.
2. *Crosslinker* dapat meningkatkan kemampuan penyerapan, tentunya dengan konsentrasi yang optimal. Dengan konsentrasi yang terlalu sedikit, ikatan *crosslink* yang terjadi tidak akan cukup untuk mempertahankan air. Sementara terlalu banyak ikatan *crosslink* akan membuat struktur terlalu kaku dan tidak cukup ruang untuk menyimpan air sehingga kemampuan penyerapan menurun. Untuk kemampuan penyerapan, *Citric acid* terlihat memiliki nilai tertinggi, yaitu dapat menyerap air hingga 1200 kali.
3. Dalam hal degradasi, SAP dengan *crosslinker* yang terlalu sedikit akan mempermudah SAP untuk larut dalam air atau kurang stabil, namun konsentrasi *crosslinker* yang lebih tinggi akan memperkuat struktur SAP sehingga menjadi lebih stabil dalam air. Dalam hal ini, *citric acid* terlihat memiliki laju degradasi yang paling cepat dengan 58% terdegradasi dalam durasi 24 jam.

4. Dengan mempertimbangkan keberadaan gugus fungsi hidrofilik, morfologi, sifat penyerapan, dan kemampuan degradasi yang telah dibahas, maka jenis *crosslinker* yang paling optimal digunakan untuk membuat SAP berbasis CMC ialah *crosslinker Citric Acid* (CA).

5.2 Kritik

Terdapat beberapa kritik secara umum mengenai keseluruhan sumber jurnal yang telah dibahas dalam review ini, antara lain:

1. Beberapa jurnal mencamtumkan pembahasan, namun tidak didukung dengan visualisasi berupa gambar, tabel, ataupun grafik.
2. Terdapat gambar yang kurang jelas pada beberapa jurnal sehingga tidak dapat digunakan sebagai data.

DAFTAR PUSTAKA

Anastassiadis, S., Morgunov, I. G., Kamzolova, S. V. & Finogenova, T. V., 2008. "Citric Acid Production Patent Review". **Recent Patents on Biotechnology**, pp. 107-123.

Asl, S. A., Mousavi, M. & Labbafi, M., 2017. "Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose from Sugarcane Bagasse". **Journal of Food Processing & Technology**, 8(687).

Bao, Y., Ma, J. & Sun, Y., 2012. "Swelling Behaviors of Organic/Inorganic Composites Based on Various Cellulose Derivatives and Inorganic Particles". **Carbohydrate Polymers**, Volume 88, pp. 589-595.

Buchholz, F., 2006. "Superabsorbent Polymers". Dalam: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. s.l.:s.n.

Budyk, Y. & Fullana, A., 2019. "Hydrothermal Carbonization of Disposable Diapers". **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 7(5).

Capanema, N. S., 2018. "Superabsorbent Crosslinked Carboxymethyl Cellulose for Potential Wound Dressing Application". **International Journal of Biological Macromolecules**, Volume 106, pp. 1218-1234.

Chang, C., 2010. "Superabsorbent Hydrogels Based on Cellulose for Smart Swelling and Controllable Delivery". **European Polymer Journal**, Volume 46, pp. 92-100.

Chuyu Chang, L. Z., 2011. "Cellulose-based Hydrogels: Present Status and Application Prospects". **Carbohydrate Polymers**, 84(1), pp. 40-53.

Demitri, C. et al., 2008. "Novel Superabsorbent Cellulose-Based Hydrogels Crosslinked with Citric Acid". **Journal od Applied Polymer Science**, Volume 110, pp. 2453-2460.

Dieter Hofmann, M. E.-C. K. K. A. L., 2009. "Knowledge-Based Approach towards Hydrolytic Degradation of Polymer

Based Biomaterials". **Advanced Materials**, Volume 21, pp. 3237-3245.

Elliott, M., 2004. **Superabsorbent Polymers**.

EPST, 2011. "Degree of Substitution". Dalam: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. s.l.:John Wiley & Sons, p. 726.

Ghorpade, V. S., Yadav, A. V. & Dias, R. J., 2016. "Citric Acid Crosslinked Cyclodextrin/Hydroxypropylmethyl Cellulose Hydrogel Films for Hydrophobic Drug Delivery". **International Journal of Biological Macromolecules**, Volume 93, pp. 75-86.

Han, M. et al., 2011. "Bioethanol from Optimized Pretreatment of Cassava stem". **Korean Journal of Cemical Engineering**, 28(1), pp. 119-125.

Hashem, M., Sharaf, S., El-Hady, M. A. & Hebeish, A., 2013. "Synthesis and Characterization of Novel Carboxymethylcellulose Hydrogels and Carboxymethylcellulolse-Hydrogel-ZnO-Nanocomposites". **Carbohydrate Polymers**, Volume 95, p. 421–427.

Hennink, W. & Nostrum, C. v., 2002. "Novel Crosslinking Methods to Design Hydrogels". **Advanced Drug Delivery Reviews**, pp. 13-36.

Hirakawa, B., 2014. "Epichlorohydrin". Dalam: **Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)**. s.l.:s.n., pp. 431-432.

Hofmann, D., Entrialgo Castano, M., Kratz, K. & Lendlein, A., 2009. "Knowledge-Based Approach towards Hydrolytic Degradation of Polymer-Based Biomaterials". **Advanced Materials**, Volume 21, pp. 3237-3245.

Hubbe, M. A. et al., 2013. "Enhanced Absorbent Products Incorporating Cellulose and Its Detivatives: A Review". **BioResources**, pp. 6556-6629.

Kadajji, V. G. & Betageri, G. V., 2011. "Water Soluble Polymers for Pharmaceutical Applications". **Polymers**, pp. 1973-2009.

Kamal, N., 2010. "Pengaruh Bahan Aditif CMC (Carboxyl Methyl Cellulose) terhadap Beberapa Parameter pada Larutan Sukrosa". **Jurnal Teknologi**, 1(17), pp. 78-84.

Kang, H., Liu, R. & Huang, Y., 2016. "Cellulose-Based Gels". **Macromolecular Chemistry and Physics**.

Karimi, M. & Naimi-Jamal, M. R., 2018. "Carboxymethyl Cellulose as a Green and Biodegradable Catalyst for The Solvent-free Synthesis of Benzimidazoloquinazoline Derivatives". **Journal of Saudi Chemical Society**.

Klemp, W. V., 1991. "Tapeless SUper-Absorbent Disposable Diaper". **United States Patent**.

Kono, H., 2013. "Characterization and Bisphenol A Adsorption Capacity of β-cyclodextrin–carboxymethylcellulose-based Hydrogels". **Carbohydrate Polymers**, Volume 98, pp. 784-792.

Kono, H., 2014. "Characterization and Properties of Carboxymethyl Cellulose Hydrogels Crosslinker by Polyethylene Glycol". **Carbohydrate Polymers**, Volume 106, pp. 84-93.

Kosemund, K. et al., 2009. "Safety Evaluation of Superabsorbent Baby Diapers". **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, 53(2), pp. 81-89.

Laftah, W. A., Hashim, S. & Ibrahim, A. N., 2011. "Polymer Hydrogels: A Review". **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 50(14), pp. 1475-1486.

Li, Y.-Y., Wang, B., Ma, M.-G. & Wang, B., 2018. ”Review of Recent Dvelopment on Preparation, Properties, and Applications of Cellulose-Based Functional Materials". **International Journal of Polymer Science**.

Lu, X. et al., 2006. "Ethylene Glycol Diglycidyl Ether as a Protein Cross-linker: A Case Study for Cross-linking of Hemoglobin". **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, p. 767 – 775.

Maitra, J. & Shukla, V. K., 2014. "Cross-Linking in Hydrogels - A Review". **American Journal of Polymer Science**, 4(2), pp. 25-31.

Masuda, F., 1994. "Trends in The Development of Superabsorbent Polymers for Diapers". Dalam: **Superabsorbent Polymers**. Kyoto, Japan: American Chemical Society, pp. 88-98.

Nordin, N. A., Rahman, N. A., Talip, N. & Yacob, N., 2018. "Citric Acid Cross-Linking of Carboxymethyl Sago Starch Based Hydrogel for Controlled Release Application". **POLYCHAR 25 - World Forum on Advanced Materials**, 382(1).

Obele, C. M., Ewulonu, C. M. & Ogbuagu, J. O., 2017. "Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose from Cassava Stem (Manihot Esculenta)". **Lignocellulose**, 6(2), pp. 109-118.

Rouif, S., 2005. "Radiation Cross-linked Polymers: Recent Developments and New Applications". **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, 236(1-4), pp. 68-72.

Salleh, K. M., 2019. "Superabsorbent Hydrogel from Oil Palm Empty Fruit Bunch Cellulose and Sodium Carboxymethylcellulose". **International Journal of Biological Macromolecules**, Volume 131, pp. 50-59.

Saputra, A., 2015. "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROGEL FROMSYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROGEL FROM CELLULOSE DERIVATIVES OF WATER HYACINTH (Eichhornia crassipes) THROUGH CHEMICAL CROSS-LINKING METHOD BY USING CITRIC ACID". **Journal of Engineering Science and Technology, Issue Special Issue on SOMCHE 2014 & RSCE 2014 Conference**, pp. 75-86.

Sikka, M. P. & Midha, V. K., 2019. "The Role of Biopolymers and Biodegradable Polymeric Dressings in Managing Chronic

Wounds". Dalam: **Advanced Textiles for Wound Care**. s.l.:s.n., pp. 463-488.

Siritientong, T. & Aramwit, P., 2015. "Characteristics of Carboxymethyl Cellulose/Sericin Hydrogels and The Influence of Molecular Weight of Carboxymethyl Cellulose". **Macromolecular Research**.

Sumada, K., 2011. "Kajian Proses Isolasi α-selulosa dari Limbah Batang Tanaman Manihot Esculenta Cranz yang Efisien". **Jurnal Teknik Kimia**.

Tang, H., 2014. "Swelling Behaviors of Superabsorbent Chitin/Carboxymethylcellulose Hydrogels". **J Mater Sci** , Volume 49, pp. 2235-2242.

Uliniuc, A., Hamaide, T., Popa, M. & Băcăiță, S., 2013. "Modified Starch Based Hydrogels Crosslinked with Citric Acid and Thir Use ad Drug Delivery Systems for Levofloxacin". **Soft Materials**, 11(4), pp. 483-493.

VanGinkel, C. G. & Gayton, S., 1996. "The Biodegradability and Toxicity of Carbocymethyl Cellulose (DS 0.7) and Intermediates". **Environmental Toxicology and Chemistry**, 15(3), pp. 270-274.

Verhoff, F. H., 2005. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial CHemistry**. Weinheim: s.n.

Walsh, T., 2011. "The Plastic Piping Industry in North America". Dalam: **Applied Plastics Engineering Handbook**. Houston, Texas: Elsevier, pp. 585-602.

World Bank Group, 2018. **Hotspot Sampah Laut Indonesia**. [Online].

Xiao, M., Hu, J. & Zhang, L., 2014. "Synthesis and Swelling Behaviour of Biodegradable Cellulose-based Hydrogels". **Advanced Materials Research**, pp. 352-356.

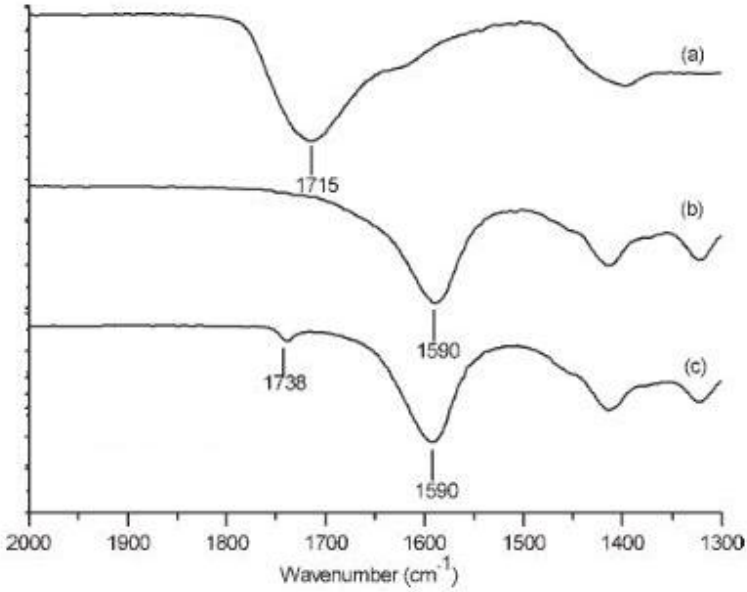
Xiao, Y. & Meshitsuka, G., 2001. "Development of High-retention Water ABsorbent from Cellulosic Materials: Water Absorbent From Bleached Kraft Pulp". **J Wood Sci**, pp. 394-399.

Xie, X., Liu, Q. & Cui, S. W., 2006. "Studies on The Granular Structure of Resistant Starches (Type 4) from Normal, High Amylose and Waxy Corn Starch Citrates". **Food Research International**, pp. 332-341.

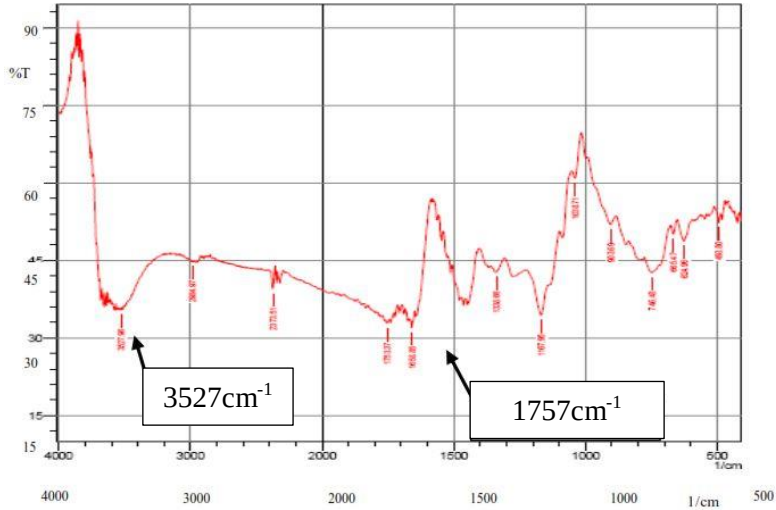
Zohuriaan-Mehr, M. J. & Kabiri, K., 2008. "Superabsorbent Polymer Materials: A Review". **Iranian Polymer Journal**, 17(6), pp. 451-477.

LAMPIRAN

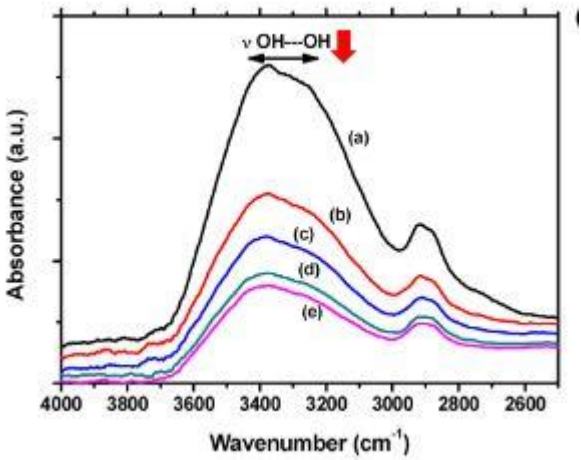
1. Hasil pengujian FTIR *crosslinker* CA

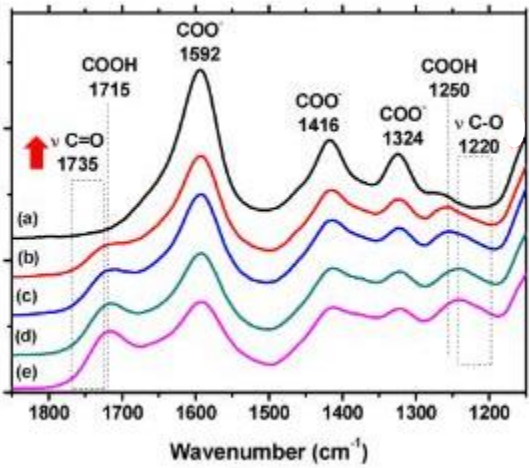


Hasil pengujian FTIR a). *Citric Acid* (CA); b). Campuran CMC-CA10% sebelum pemanasan; c). Campuran CMC-CA10% setelah pemanasan 80°C selama 5 jam
(Demitri 2008)



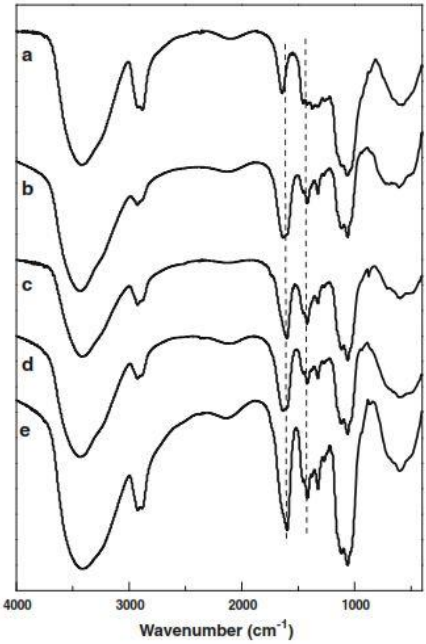
Hasil pengujian FTIR CMC dengan *crosslinker* CA (Saputra 2015)



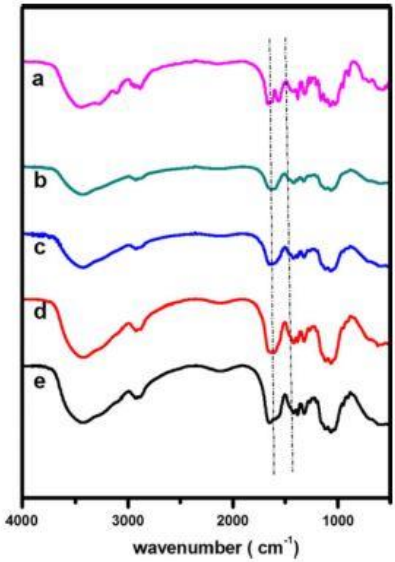


Hasil pengujian FTIR pada (a). CMC; (b). CMC-CA10%; (c). CMC-CA15%; (d). CMC-CA20%; (e). CMC-CA25%

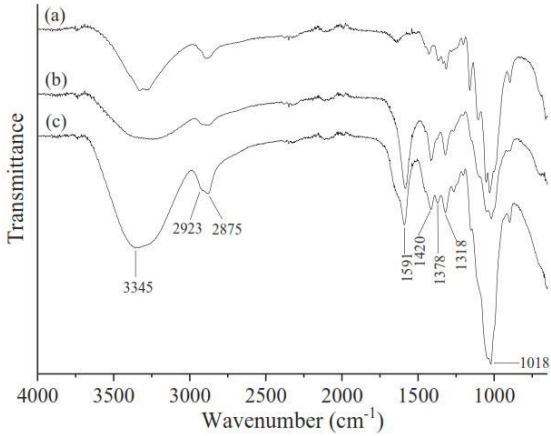
2. Hasil pengujian FTIR *crosslinker* ECH



Hasil Pengujian FTIR, a) selulosa; b). CMC-Selulosa 6:4; c). 7:3; d). 8:2; e). 9:1 (Chang, 2010)

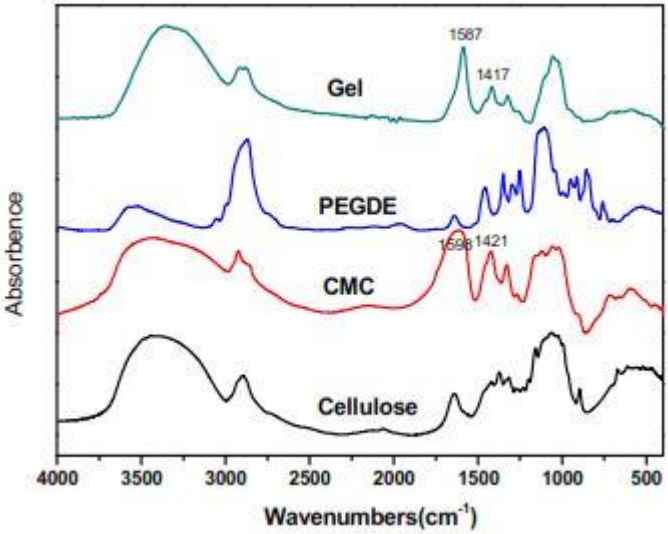


Hasil Pengujian FTIR, a) Chitin; b). CMC-Chitin 5:5; c). 6:4; d). 7:3; e). 8:2 (Tang, 2013)



Hasil Pengujian FTIR a). Selulosa; b). CMC; c). Selulosa-CMC (Salleh, 2019)

3. Hasil pengujian FTIR *crosslinker* PEGDE



Hasil pengujian FTIR (Xiao, 2014)

UCAPAN TERIMA KASIH

Puji syukur hanya bagi Tuhan Yesus Kristus, karena telah menemani, menuntun, menopang, dan menjadi sahabat penulis, bukan hanya saat menjalani Tugas Akhir, tetapi juga sepanjang hidup penulis. Penulis juga ingin mengucapka terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Kedua Orang Tua, Yudhy Hernawan Kurnianto. dan juga Lidya Ruskanti, adik-adik (Gavin dan Gibson), dan seluruh keluarga besar GH yang tanpa henti memberikan doa, kasih sayang, dorongan, dan motivasi untuk penulis.
2. Bapak Sigit Tri Wicaksono, S.Si., M.Si., Ph. D selaku Ketua Departemen Teknik Material dan Metalurgi FTIRS ITS.
3. Ibu Amaliya Rasyida, S.T., M.Sc. selaku dosen pembimbing 1 Tugas Akhir yang telah membimbing, membantu serta memberikan ilmu dan saran kepada penulis dalam pengerjaan tugas akhir.
4. Dr. Eng. Hosta Ardhyananta ST., M.Sc. selaku Kaprodi Departemen Teknik Material FTIRS ITS dan dosen pembimbing 2 Tugas Akhir.
5. Bapak Haniffudin Nurdiansyah, S.T., M.T. selaku dosen wali yang telah membantu penulis selama menjalani pendidikan di Departemen Teknik Material FTI-ITS.
6. Ria Natasha dan Sakinah Mirfa Solehudin Putri, rekan-rekan topik TA Superabsorbent yang telah berbagi, waktu canda, ilmu, dan kepanikan selama satu tahun ini.
7. Zizi, Agoy, Putra, Hardina, Rosa, Cici, Zahra, dan Hangga sebagai Member Lab Inovasi serta Bobby, Cut dan Mas Maul sebagai member bayangan
8. Mas Rendi sebagai PKK, Yosapat, Feliks, Putra, dan Erick sebagai teman-teman Kelompok Kecil pertama serta Mas Aldo, Henokh, Aim, Jojo, Jordi, Edwin dan Deric, Kelompok Kecil saya yang kedua yang telah menemani dari Mahasiswa Baru, menjadi teman diskusi dan teman tumbuh bersama dalam Kristus.

9. Teman-teman Sie. Pembinaan, Bang Ronald dan Mbak Irene sebagai Koor dan Wakoor, Aim, Henokh, Vayo, Kezia, Titius, Verlin, Dantob, Mayshel, dan Magda yang telah menerima Penulis dan membuat penulis bertumbuh lebih lagi pada tahun kedua
10. Teman-teman Pembinaan Uuutayaang, Verlin sebagai koor dan partner, Yosi, Gabi, Mira, Yemi, Ian, Godi, Andre, Niko, Nathan, dan Hana sebagai staff yang membantu Penulis untuk lebih lagi bertumbuh di tahun ketiga
11. Delon, Aldrin, Bonar, Joshua, dan Ryan, AKK yang telah menerima dan mempercayai Penulis sebagai PKK
12. Teman-teman dan kakak-kakak SC-KSB-Koor-Wakoor-Staff PKMBK SKUY dan PKMBK SABHI, PKK 2018, CHOIR Natal 2017 sampai Paskah 2019, dan keluarga besar PMK yang telah memberikan tempat pelayanan bagi Penulis selama di ITS.
13. Mas Ronald, Mas Bayuzen, Mas Yohannes, Mas Amir, Mas Nabil, dan Mas David selaku fungsio dan Henokh, Kevin, Farid, Mar'i, Adhy, Monica, dan Fakhri selaku teman-teman staff RISTEK 17/18, yang telah mempercayakan kepengurusan RISTEK selanjutnya
14. Tadeus, Adit, Kevin, dan Ninik selaku fungsio dan Omet, Abel Anggra, Urva, Baim, Akbar selaku Staff RISTEK 18/19 yang telah sabar, supportif, dan bersedia dipimpin selama kepengurusan.
15. Najib, Agoy, Na'il, Erick, Tetty, Nadira, Nanta, Bagas, Omyog, Rio, Fira, Beggy, Hangga, Iqbal, dan Monge selaku teman-teman BPH-PI-Dir HMMT Rapi 18/19 dan teman-teman fungsio dan staff RAPI yang tidak bisa disebutka satu per satu
16. Nanda, Ari, Nopal, Na'il, Agoy, Aden, Fajar, Mahesa, Bayu, Ucup yang telah menemani selama 2 tahun dibawah atap yang sama.
17. Aim, Daus, Dirra, Dani, Rifdah, Vania, Yoshi, Lala, dan Arul para Kwek dan Bro yang telah menemani dari masa SMA saat

orang lain belajar, hingga menjadi teman saat liburan semester di masa Kuliah ini

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

BIODATA PENULIS

Gary Nathaniel Reynara, dilahirkan di Kabupaten Bogor pada hari Selasa tanggal 30 Nopember 1999. Anak pertama dari tiga bersaudara dari pasangan Yudhy Hernawan Kurnianto dan Lidya Ruskanti. Peneliti menyelesaikan pendidikan di Sekolah Dasar di SDN 05 Gunung Putri di Kecamatan Gunung Putri Kabupaten Bogor pada tahun 2011. Pada tahun itu juga penulis melanjutkan Pendidikan di SMP Puspanegara Yayasan Indocement Kecamatan Citeureup dan tamat pada tahun 2014 kemudian melanjutkan Sekolah Menengah Atas di SMAN 3 Bogor pada tahun 2014 dan seslesai pada tahun 2016. Pada tahun 2016 penulis melanjutkan pendidikan di Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, tepatnya pada Program Studi S1 Teknik Material dan Metalurgi Fakultas Teknologi Industri hingga akhirnya menuliskan Laporan Tugas Akhir ini.