

LAPORAN HASIL PENELITIAN

**SINTESIS HIDROGEL POLI(VINIL ALKOHOL)-LIGNIN DARI
LINDI HITAM DAN POTENSINYA SEBAGAI MATRIKS
PELEPASAN TERKONTROL IMIDAKLOPRID**

**BETTY MARITA SOEBRATA
ERIZAL
FIKI NURLAILA
GUSTINI SYAHBIRIN**



**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT PERTANIAN BOGOR
2021**

SINTESIS HIDROGEL POLI(VINIL ALKOHOL)-LIGNIN DARI LINDI HITAM DAN POTENSINYA SEBAGAI MATRIKS PELEPASAN TERKONTROL IMIDAKLOPRID

**Betty Marita Soebrata
Erizal
Fiki Nurlaila
Gustini Syahbirin**

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Pertanian Bogor

ABSTRAK

Limbah hasil samping produksi pulp disebut lindi hitam. Komponen mayor lindi hitam ialah lignin sekitar 46% yang dapat fraksinasi menggunakan asam sulfat 6 M menghasilkan lignin sekitar 85%. Lignin hasil isolasi dari lindi hitam dapat dimanfaatkan sebagai bahan hidrogel. Penelitian ini bertujuan mengisolasi lignin dari lindi hitam, menyintesis hidrogel poli(vinil alkohol)-lignin dan mempelajari karakteristik hidrogel poli(vinil alkohol)-lignin dengan variasi dosis iradiasi gama sebagai alternatif pelepasan terkendali imidakloprid. Pembuatan hidrogel dilakukan dengan proses beku-leleh dan dilanjutkan iradiasi gama. Campuran PVA-lignin yang mengandung imidakloprid berbagai konsentrasi (450, 600, dan 800 ppm) dibeku-lelehkan dan diiradiasi gama berbagai dosis (0, 5, 10, dan 15 kGy). Fraksi gel tertinggi didapatkan pada hidrogel tanpa iradiasi, yaitu 89,80%, sedangkan daya serap air tertinggi didapatkan pada hidrogel dengan dosis 5 kGy yaitu sebesar 225.3348 % pada jam ke-24. Pelepasan imidakloprid terbaik diperoleh dari hidrogel dengan dosis 10 kGy. Pelepasan tersebut telah melebihi LD₅₀ imidakloprid yaitu 410 ppm.

Kata kunci: hidrogel, imidakloprid, iradiasi, lignin, poli(vinil alkohol)

PENDAHULUAN

Roadmap Industri Hasil Hutan dan Perkebunan tahun 2017 (Roadmap IHHP) menyebutkan bahwa kebutuhan bahan baku pulp sebesar 8.140.000 ton/tahun, sedangkan data dari Kementerian Perindustrian, enam perusahaan besar pulp dan kertas memiliki total kapasitas produksi sebesar 10.057.000 ton/tahun (APKI 2017). Total produksi yang besar tersebut menghasilkan limbah yang besar. Limbah hasil samping produksi pulp disebut lindi hitam.

Komponen mayor lindi hitam ialah lignin sekitar 46% yang dapat diendapkan ketika lindi hitam diberikan perlakuan asam (Sjostrom 1993). Menurut penelitian Alekhina *et al.* (2015) fraksinasi lindi hitam menggunakan asam sulfat 6 M

menghasilkan lignin sekitar 85%. Lignin hasil isolasi dari lindi hitam dapat dimanfaatkan sebagai bahan hidrogel (Ciolacu *et al.* 2012 dan Chowdury 2014). Hidrogel yang terbuat dari polimer alam memiliki sifat biokompatibel dan biodegradabel, namun tidak memberikan sifat mekanik yang cukup baik dan mungkin mengandung patogen. Oleh karena itu, lignin hasil isolasi lindi hitam ini akan dipadukan dengan polimer lain untuk membentuk hidrogel.

Poli(vinil alkohol) merupakan salah satu polimer sintetik yang dapat didegradasi dan mudah didapat. Penambahan gugus hidroksi dari poli(vinil alkohol) diharapkan dapat meningkatkan kemampuan daya serap hidrogel. PVA juga mudah membentuk ikatan silang dengan sendirinya maupun dengan polimer lain. Taut silang yang terjadi akan membentuk struktur tiga dimensi yang memungkinkan zat-zat lain masuk ke dalam matriks PVA dan memungkinkan terjadinya imobilisasi zat bioktif (Erizal dan Rahayu 1998).

Hidrogel yang digunakan sebagai sistem pelepasan terkendali sangat bermanfaat, khususnya dalam bidang pertanian. Hidrogel sebagai sistem pelepasan terkendali mampu membantu pelepasan pestisida secara terkendali sehingga akan meninggalkan sedikit residu pada lingkungan. Penggunaan insektisida oleh petani sangat dipengaruhi oleh ketersediaan kemasan di pasaran, karena petani tidak pernah menakar secara pasti. Lebih parahnya, petani meningkatkan dosis penggunaan ketika anjuran tidak lagi mampu mengendalikan wereng batang coklat. Penggunaan insektisida yang berlebihan dapat menyebabkan penumpukan residu dan mengindikasikan resistensi (Surahmat 2015). Salah satu jenis insektisida yang banyak digunakan petani ialah imidakloprid.

Imidakloprid merupakan insektisida neonikotinoid pertama yang terdaftar untuk penggunaan komersial. Imidakloprid memiliki spektrum-luas insektisida dengan sistem dan aktivitas yang sangat baik. Insektisida ini memiliki koefisien partisi oktanol-air yang rendah, yang tidak mengakumulasi dalam jaringan biologis dan tekanan uapnya terlalu rendah sehingga tidak mudah menguap ke atmosfer (Sheet 2014). Imidakloprid mampu bertahan dengan waktu paruh selama 39 hari di permukaan tanah. Molekul imidakloprid juga masih terdeteksi di dalam pot yang ditanami tanaman kapas setelah 21 hari aplikasinya dan sekitar 1.8-6.8% diserap oleh tanaman (EL-Hamady *et al.* 2008). Oleh karena itu, pelepasan imidakloprid secara terkontrol akan sangat membantu dalam bidang pertanian. Pelepasan terkendali imidakloprid dapat dilakukan dengan melakukan penahanan imidakloprid (imobilisasi) dalam suatu bahan yang dapat menyerap, seperti hidrogel.

Sintesis hidrogel dilakukan dengan metode beku-leleh dan iradiasi gama. Metode ini dipilih karena mudah dikontrol dan tidak membutuhkan inisiator (Erizal *et al.* 2015). Sintesis hidrogel dengan kombinasi beku-leleh yang dilanjutkan dengan iradiasi gama dapat meningkatkan fraksi gel dibandingkan proses iradiasi saja (Erizal dan Abidin 2011). Penelitian ini bertujuan mengisolasi lignin dari lindi hitam, menyintesis hidrogel poli(vinil alkohol)-lignin dari lindi hitam dan mempelajari karakteristik hidrogel poli(vinil alkohol)-lignin dengan variasi dosis iradiasi gama sebagai alternatif pelepasan terkendali imidakloprid.

METODE

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan selama penelitian adalah spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR) (Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, US), irradiator IRPASENA-PAIR, autoklaf, spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu Pharmaspec UV-1700, Kyoto, Jepang), oven, sentrifuga (Hermle, Baden-Württemberg, Jerman), neraca analitik (Precisa XT 220 A, Zurich, Swiss), pH meter, vortex, dan alat-alat gelas lainnya. Bahan-bahan yang digunakan, yaitu lindi hitam, H₂SO₄ 6 M, larutan imidakloprid, dan poli(vinil alkohol).

Isolasi Lignin dari Lindi Hitam

Prosedur mengacu pada Alekhina *et al.* 2015. Lindi hitam sebanyak 50 g ditambahkan H₂SO₄ 6 M secara perlahan sampai pH sekitar 2 pada suhu kamar. Campuran tersebut kemudian didiamkan selama 24 jam pada suhu ruang. Endapan lignin dipisahkan dengan cara disentrifuse, kemudian dicuci dengan air deionisasi hingga netral. Lignin yang telah netral dikeringkan dalam oven pada suhu 80 °C sampai didapat bobot yang konstan.

Penentuan gugus fungsi dengan FTIR

Sebanyak 1 mg lignin dicampur dengan 300 mg KBr, kemudian dibuat pelet dan dianalisis menggunakan spektrofotometer FTIR pada bilangan gelombang 4000-400 cm⁻¹.

Sintesis Hidrogel Lignin-PVA

Prosedur mengacu pada Erizal dan Abidin 2011. Polivinil alkohol (PVA) dilarutkan dalam akuades (10% w/v) menggunakan *autoclave* pada 121°C selama 90 menit. Larutan ditambahkan 1% lignin, kemudian diaduk hingga homogen. Campuran tersebut dimasukkan ke dalam plastik polipropilen (PP) dengan ukuran 20 cm x 10 cm dan ditutup hingga kedap udara selanjutnya dibekukan dalam *freezer* selama 18 jam. Hidrogel kemudian dilelehkan. Proses beku leleh dilakukan hingga 3 siklus, kemudian hidrogel diiradiasi dengan sinar gama pada dosis 0, 5, 10, dan 15 kGy. Hidrogel hasil iradiasi kemudian dikarakterisasi.

Uji gugus fungsi dengan FTIR

Hidrogel hasil iradiasi dikeringkan ke dalam oven pada suhu 120°C selama 1 jam dan digerus halus. Serbuk hidrogel kemudian dicampur dengan KBr dan digerus bersamaan dengan perbandingan 1:200. Pengujian spektrum infra merah dilakukan pada bilangan gelombang 4000-500 cm⁻¹ dengan spektrofotometer Shimadzu Prestige 21.

Penentuan fraksi gel

Prosedur mengacu pada Erizal *et al.* 2018. Hidrogel PVA-lignin yang telah dibuat dipotong menjadi 1x1 cm dan dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam. Hidrogel kering ditimbang(Wa) kemudian direndam dalam aquades selama 24 jam pada suhu kamar. Hidrogel dikeringkan kembali dengan oven pada suhu 60°C hingga berat konstan (Wb).

$$\text{Fraksi gel} = \frac{W_b}{W_a} \times 100\%$$

Keterangan:

Wa = berat hidrogel sebelum perendaman

Wb = berat hidrogel keing setelah perendaman 24 jam

Penentuan daya serap air hidrogel

Prosedur mengacu pada Erizal *et al.* 2018. Sampel hidrogel dipotong-potong hingga diperoleh ukuran 2 cm x 2 cm x 0,5 cm. Hidrogel kemudian dikeringkan di dalam oven bersuhu 60°C hingga bobot konstan. Hidrogel kemudian direndam dalam air suling selama 24 jam pada suhu kamar. Hidrogel dikeluarkan setiap 2 jam selama 8 jam dan pada jam ke-24 kemudian permukaannya dikeringkan dengan kertas saring/tissue dan ditimbang bobotnya (W_s). Hidrogel kemudian dikeringkan ke dalam oven pada suhu 60°C hingga bobot konstan dan ditimbang bobot keringnya (W_k). Pengujian dilakukan sebanyak 2 kali pengulangan.

$$\text{Daya serap air} = \frac{W_s - W_k}{W_k} \times 100\%$$

Keterangan:

W_s = bobot hidrogel setelah perendaman (g)

W_k = bobot hidrogel kering (g)

Penentuan panjang gelombang maksimum imidakloprid

Larutan imidakloprid diencerkan menjadi 1 ppm dan dilakukan pengukuran panjang gelombang pada 200-300 nm dengan spektrofotometer UV-Vis.

Pembuatan kurva kalibrasi imidakloprid

Larutan imidakloprid dibuat pada konsentrasi 0.1, 5, 10, 15, 20, 25, dan 30 ppm kemudian dilakukan pengukuran absorbansi pada panjang gelombang maksimum yang telah diperoleh.

Pembuatan imidakloprid dalam matriks hidrogel lignin-PVA

Larutan lignin-PVA yang telah dibuat sebanyak 2 mL dimasukkan ke dalam vial 3 mL dan ditambahkan imidakloprid 1 mL dengan konsentrasi 450, 600, dan 800 ppm pada masing-masing vial. Campuran diaduk hingga homogen. Vial ditutup dengan penutup karet dan dibekukan dalam *freezer* selama 18 jam, kemudian dilelehkan. Siklus beku-leleh dilakukan 3 kali ulangan. Sebanyak 27 vial diiradiasi gama dengan dosis 5 kGy, 10 kGy, dan 15 kGy.

Pengujian pelepasan terkontrol imidakloprid

Prosedur mengacu pada Sun *et al.* 2016. Hidrogel yang telah mengandung imidakloprid direndam ke dalam 100 mL akuades pada suhu kamar. Larutan sampel uji diambil setiap 1 jam selama 10 jam dan dilanjutkan 72, 144, dan 216 jam. Setiap pengukuran larutan diambil 5 mL dan larutan ditambahkan 5 mL akuades baru agar volumenya tetap. Larutan tersebut ditetapkan konsentrasinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

Uji gugus fungsi dengan FTIR

Hidrogel hasil iradiasi dikeringkan di dalam oven pada suhu 120°C selama 1 jam dan digerus halus. Serbuk hidrogel kemudian dicampur dengan KBr dan digerus bersamaan dengan perbandingan 1:200. Pengujian spektrum infra merah dilakukan pada bilangan gelombang 4000-500 cm^{-1} dengan spektrofotometer Shimadzu Prestige 21.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Lindi Hitam

Pencirian lindi hitam dilakukan untuk mengetahui sifat fisik dan kimia dari lindi hitam yang digunakan untuk penelitian. Sifat fisik dari lindi hitam yaitu berwarna hitam pekat dan berbau busuk. Warna hitam pekat dari lindi hitam disebabkan oleh adanya bahan organik dan anorganik yang larut atau terendapkan dalam proses pemasakan pulp. Bahan organik tersebut diantaranya zat ekstraktif dan lignin yang terdegradasi, sedangkan bahan anorganik berupa senyawa-senyawa sulfida, seperti Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}$, Na_2S , NaHS . Adanya senyawa-senyawa sulfida ini dikarenakan lindi hitam yang dihasilkan dari pembuatan pulp proses kraft dengan menggunakan larutan NaOH dan Na_2S (Syahbirin *et al.* 2012).

Bau busuk pada lindi hitam disebabkan adanya senyawa sulfida dan senyawa organik yang larut pada lindi hitam akibat terdegradasinya asam lemak menjadi asam lemak berantai pendek seperti asam butirat, senyawa hasil degradasi karbohidrat, dan terbentuknya asam format dan asam asetat (Syahbirin *et al.* 2012). Hasil pencirian lindi hitam terlihat pada Tabel 1.

Tabel 1 Hasil pencirian lindi hitam

Parameter	Hasil
Warna	Hitam pekat
Bau	Bau busuk
pH	13.00
Kadar Air	64.48%
Padatan total	35.52%

Lindi hitam yang digunakan pada penelitian ini memiliki nilai pH sebesar 13.00. Nilai tersebut cukup tinggi dan bersifat basa. Menurut Sjostrom 1995, lindi hitam proses kraft bersifat basa memiliki pH sekitar 12-13, yang disebabkan karena pada proses pembuatan pulp digunakan larutan basa kuat yaitu NaOH dan Na_2S . Kadar air yang diperoleh pada lindi hitam adalah sebesar 64.48%. Padatan total yang diperoleh dari lindi hitam sebesar 35.52%. Padatan total adalah residu yang diperoleh dari hasil penguapan lindi hitam pada suhu 105°C hingga bobot residu tersebut konstan. Padatan total dihitung untuk mengetahui kandungan lignin hasil isolasi dari lindi hitam.

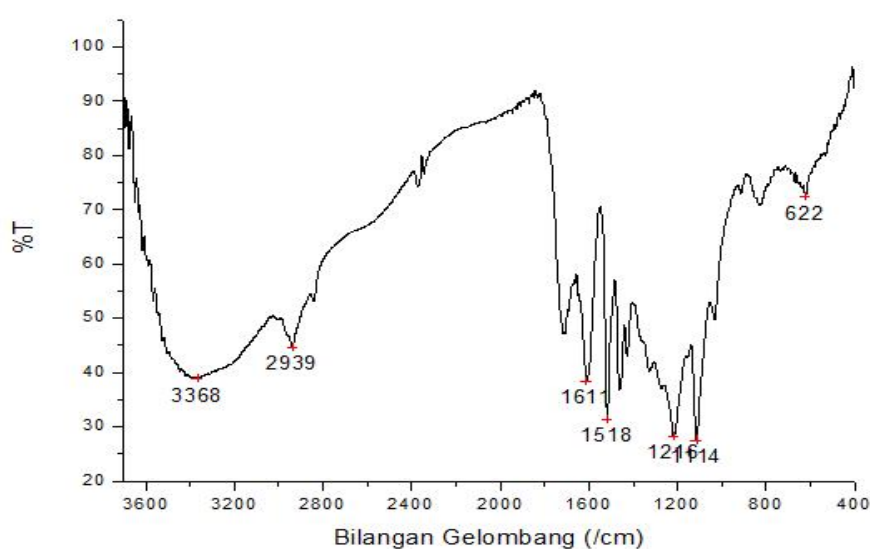
Isolat Lignin dari Lindi Hitam

Isolasi lignin merupakan tahap pemisahan lignin. Terdapat beberapa teknik isolasi lignin dari lindi hitam, tetapi pada prinsipnya sama yaitu diawali dengan proses pengendapan padatan. Menurut Syahbirin 2012, pengendapan lignin dalam larutan sisa pemasakan pulp terjadi sebagai akibat terjadinya reaksi kondensasi pada unit-unit penyusun lignin (para-koumaril alkohol, koniferil alkohol, dan sinapil alkohol) yang semula larut akan terpolimerisasi dan membentuk molekul yang lebih besar. Pada penelitian ini digunakan larutan H_2SO_4 20% untuk mengendapkan lignin yang terdapat dalam lindi hitam. Menurut Kim *et al.* 1987, penambahan asam kuat pada larutan sisa pemasak pulp dapat menyebabkan terjadinya degradasi polisakarida, dekomposisi kompleks lignin-karbohidrat dan meningkatnya bobot molekul lignin karena adanya reaksi polimerisasi.

Rendemen dan Karakterisasi Isolat Lignin

Rendemen isolat lignin yang didapat dari perhitungan adalah sebesar 60.81%. Isolat lignin yang didapat berwarna coklat tua dan tidak berbau. Isolat lignin yang telah diperoleh selanjutnya diidentifikasi gugus fungsinya menggunakan *Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy* (FTIR). Identifikasi gugus fungsi bertujuan mengetahui gugus fungsi yang ada pada lignin hasil isolasi. Spektrum FTIR lignin hasil isolasi disajikan pada Gambar 1.

Gambar 1 menunjukkan hasil identifikasi gugus fungsi lignin kraft yang memiliki serapan panjang gelombang mirip dengan lignin *Aldrich*. Pita serapan 3368 cm^{-1} pada lignin kraft dan $3430,62\text{ cm}^{-1}$ pada lignin *Aldrich* merupakan uluran O-H. Nilai serapan O-H yang berada pada kisaran $3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ ini sesuai dengan Silverstein (2005). Pita serapan 2939 cm^{-1} pada lignin kraft dan $2930,17\text{ cm}^{-1}$ pada lignin *Aldrich* merupakan uluran C-H dari gugus metil. Menurut Silverstein (2005), vibrasi ulur C-H untuk gugus metil berada pada bilangan gelombang $3000\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$, hal tersebut juga sesuai dengan penelitian Luong *et al.* (2011) terhadap lignin kraft.



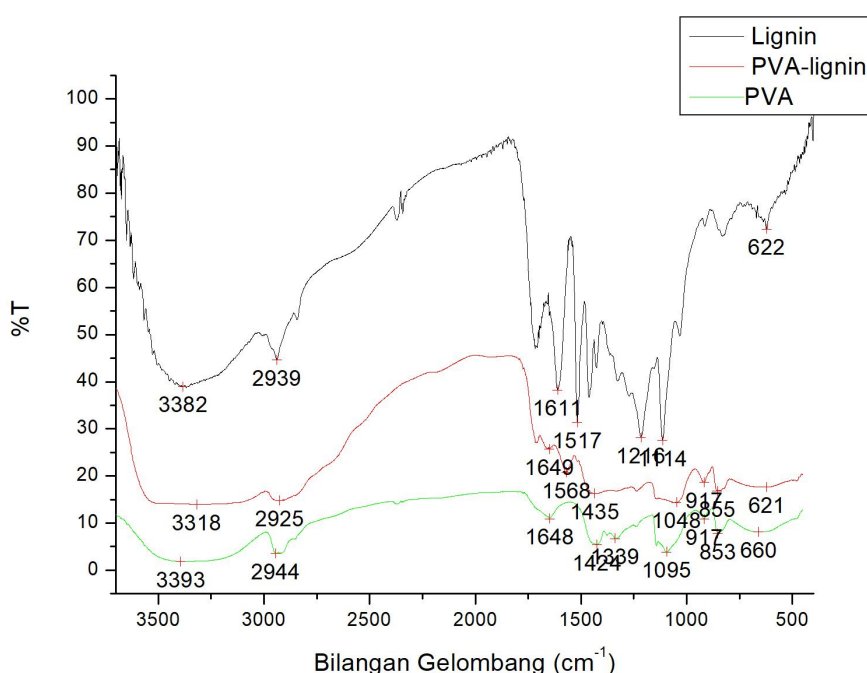
Gambar 1 Spektrum FTIR lignin kraft

Dua pita serapan pada bilangan gelombang 1611 cm^{-1} dan 1518 cm^{-1} merupakan vibrasi cincin aromatik. Vibrasi cincin aromatik tersebut merupakan ciri khas dari lignin yang berada pada kisaran bilangan gelombang $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$.

Pita serapan 1216 cm^{-1} pada lignin kraft dan $1216,15\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi cincin guaiasil, sementara penelitian Ciolacu *et al.* (2012), mendapatkan nilai serapan 1220 cm^{-1} untuk vibrasi cincin guaiasil dari pohon daun jarum yang berasal dari ENEA, Italy. Nilai tersebut juga tidak berbeda jauh dari hasil penelian Syahbirin (2009) yang mendapatkan nilai serapan 1214 cm^{-1} untuk vibrasi cincin guaiasil pada lignin kraft. Pita serapan 1114 cm^{-1} pada lignin kraft dan $1043,50\text{ cm}^{-1}$ pada lignin *Aldrich* merupakan pita serapan untuk uluran eter dari lignin. Hal tersebut sesuai dengan penelian Luong *et al.* (2011) yang menunjukkan nilai 1115 cm^{-1} untuk uluran eter lignin kraft. Serapan pada bilangan gelombang 622 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus CS yang terbentuk dari proses *kraft pulping* (Luong *et al.* 2011).

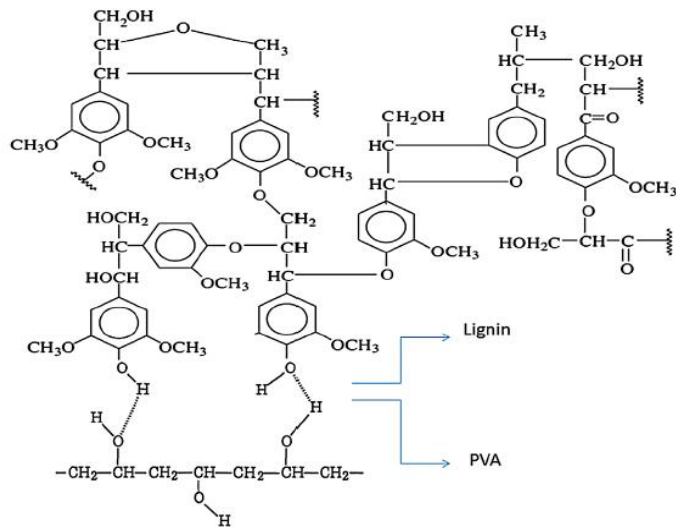
Spektrum FTIR Poli(vinil alkohol)-Lignin

Pencirian spektrum FTIR hidrogel poli(vinil alkohol)-lignin dilakukan untuk mengetahui adanya interaksi diantara kedua bahan tersebut. Spektrofotometer FTIR digunakan karena merupakan alat analisis yang sangat efektif untuk mempelajari interaksi antara polimer. Pencirian spektrum FTIR dilakukan pada hidrogel tanpa iradiasi atau yang hanya melalui proses beku-leleh dan hidrogel dengan iradiasi gama 5 kGy.



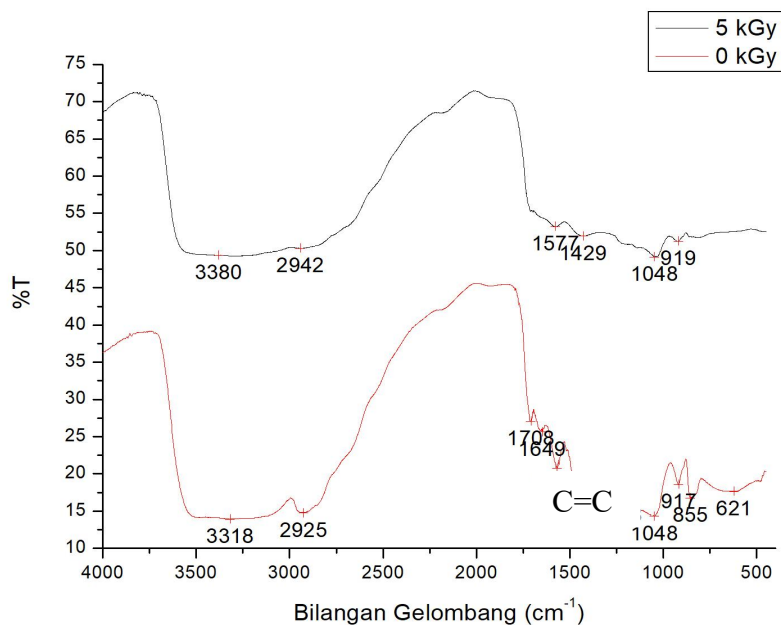
Gambar 2 Spektrum FTIR lignin, perpaduan PVA-lignin, dan PVA

Gambar 2 menunjukkan spektrum lignin (hitam), perpaduan PVA-lignin (merah), dan PVA (hijau) yang tidak dilakukan paparan iradiasi pada masing-masing komponen. Spektrum IR PVA terdiri dari gugus OH pada bilangan gelombang 3393 cm^{-1} , gugus CH_2 pada 2944 cm^{-1} , dan gugus $\text{C}=\text{C}$ pada 1648 cm^{-1} . Spektrum PVA-lignin relatif sama dengan spektrum PVA. Hal tersebut disebabkan larutan PVA yang lebih dominan dibandingkan lignin. Pita serapan vibrasi ulur O-H pada paduan hidrogel PVA-lignin teramati pada bilangan gelombang 3318 cm^{-1} . Adanya pergeseran pita serapan O-H ini mengindikasikan terjadinya ikatan hidrogen baru yang terbentuk baik di dalam PVA atau diantara PVA dan lignin. Pergeseran bilangan gelombang menjadi lebih kecil daripada PVA menunjukkan hasil pembentukan ikatan hidrogen baru dengan lignin. Hasil tersebut sesuai dengan hasil penelitian Kubo dan Kadla (2003), serta Korbag dan Saleh (2016). Adanya pembentukan ikatan intermolekuler hidrogen diantara grup hidroksil dari PVA dan lignin disajikan dalam Gambar 3.



Gambar 3 Perpaduan poli(vinil alkohol)-lignin (Korbag dan Saleh 2016)

Pengujian pengaruh iradiasi terhadap campuran PVA-lignin disajikan pada Gambar 4. Spektrum hitam merupakan spektrum IR hidrogel dengan dosis iradiasi gama 5 kGy sedangkan spektrum merah merupakan spektrum IR hidrogel tanpa iradiasi gama. Spektrum hidrogel dengan iradiasi menunjukkan puncak serapan pada 3380 cm^{-1} yang merupakan gugus OH, gugus CH_2 pada 2942 , dan C-O pada 1048 cm^{-1}



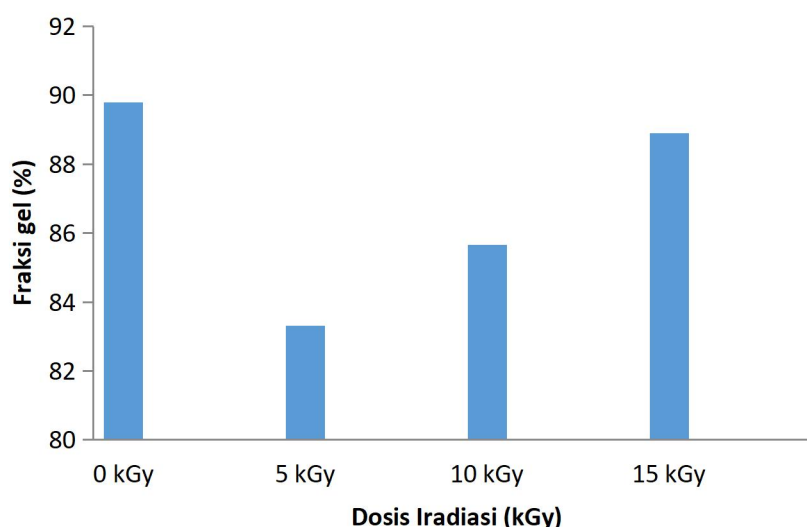
Gambar 4 Spektrum FTIR hidrogel PVA-lignin tanpa iradiasi gama dan dengan iradiasi gama 5 kGy

Spektrum hidrogel tanpa iradiasi terdiri atas gugus OH pada 3318 cm^{-1} , CH_2 pada 2925 cm^{-1} , C=C pada 1649 cm^{-1} , dan C-O pada 1048 cm^{-1} . Pada spektrum hasil iradiasi menunjukkan serapan OH yang bergeser ke kiri menunjukkan bertambahnya ikatan antara PVA maupun PVA-lignin akibat proses iradiasi. Pada spektrum hasil iradiasi juga menunjukkan bahwa gugus-gugus yang mewakili lignin hampir hilang. Hal tersebut mengindikasikan bahwa sebagian lignin mengalami degradasi ketika

diiradiasi. Pemberian iradiasi memungkinkan PVA-yang lebih peka terhadap iradiasi-saling berikatan silang membentuk struktur jaringan semi IPN (*interpenetrating network*) dan lignin berinterpenetrasi ke dalam jaringan PVA yang bertautan satu dengan lainnya saling menganyam.

Fraksi gel

Fraksi gel menunjukkan banyaknya bahan awal dari polimer yang diubah menjadi hidrogel pada proses polimerisasi. Fraksi gel juga menunjukkan kerapatan ikatan silang dalam hidrogel. Penentuan fraksi gel pada penelitian ini dilihat berdasarkan variasi dosis iradiasi, seperti yang tersaji pada Gambar 5.



Gambar 5 Hubungan dosis iradiasi dengan fraksi gel

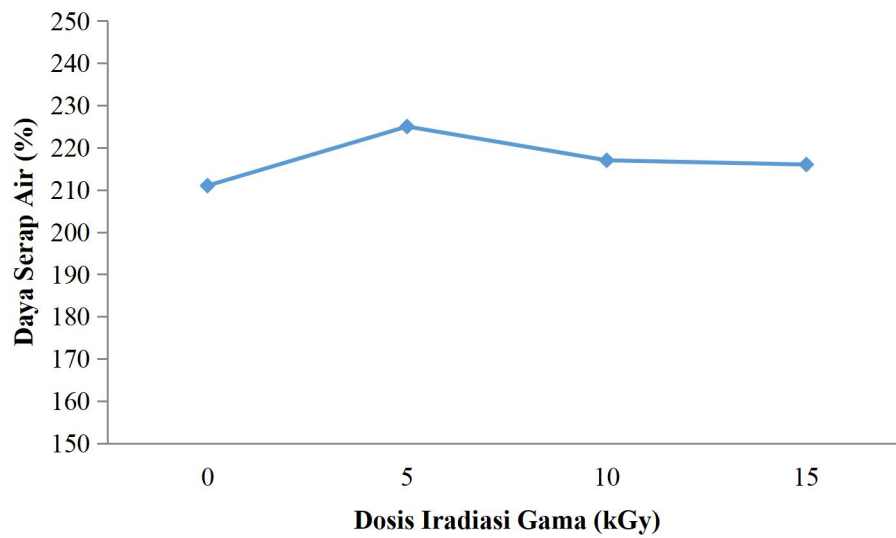
Gambar 5 tersebut disajikan pengaruh dosis iradiasi terhadap fraksi gel hidrogel PVA-lignin yang telah melalui proses beku-leleh dan dilanjutkan dengan iradiasi gama serta hidrogel yang hanya melalui proses beku leleh. Kenaikan dosis iradiasi 5 hingga 20 kGy menyebabkan kenaikan fraksi gel dari hidrogel menjadi 88.8987 %. Hidrogel yang terbuat dari larutan PVA ini umumnya sulit mencapai fraksi 100 %. Hal tersebut dikarenakan adanya oksigen dalam air/lingkungan dari sistem yang mengganggu reaksi polimerisasi. Hasil fraksi gel yang meningkat dari kenaikan dosis iradiasi menunjukkan kerapatan ikatan silang hidrogel yang juga meningkat (Erizal dan Rahayu 1998).

Berdasarkan Gambar 5 juga terlihat bahwa hidrogel yang melalui proses beku-leleh dan dilanjutkan dengan iradiasi memiliki fraksi gel yang lebih rendah dibandingkan hidrogel yang hanya melalui proses beku-leleh. Hal tersebut diduga karena sulitnya membentuk campuran PVA/lignin yang homogen sebelum iradiasi. Ketercampuran keduanya yang buruk menyebabkan campuran PVA/lignin yang disiapkan sangat lemah dan fraksi gel yang didapatkan menjadi rendah (Zhai *et al.* 2002). Ditinjau dari struktur kimianya, PVA memiliki ikatan rangkap. Ikatan rangkap ini memiliki kepekaan terhadap iradiasi yang lebih besar dibandingkan struktur lignin sehingga lebih dahulu mengalami reaksi. Oleh karena itu, PVA yang pertama kali membentuk ikatan silang dan memungkinkan jaringan lain terdegradasi (Erizal 2010).

Daya Serap Air

Daya serap air merupakan parameter yang penting pada *controlled release fertilizer* (CRF) selain fraksi gel. Daya serap air ini berhubungan dengan kemampuan difusi air ke dalam matriks hidrogel melalui pori-pori yang membantu pestisida lepas dari hidrogel. Hubungan kemampuan hidrogel menyerap air terhadap dosis iradiasi gama disajikan pada Gambar 6.

Daya serap air hidrogel meningkat seiring meningkatnya waktu perendaman



Gambar 6 Hubungan dosis iradiasi gama terhadap daya serap air hidrogel

dari waktu pertama hingga waktu ke-24. Pada jam pertama daya serap air terjadi secara cepat, karena saat hidrogel kering mulai terendam, air segera berpenetrasi ke dalam pori hidrogel dan pembengkakan terjadi dengan cepat. Laju absorpsi air menurun pada jam selanjutnya dan semakin kecil yang menandakan bahwa hidrogel telah jenuh. Hasil tersebut sesuai dengan penelitian Tamat *et al.* (2008).

Tabel 2 Hasil pengujian daya serap air

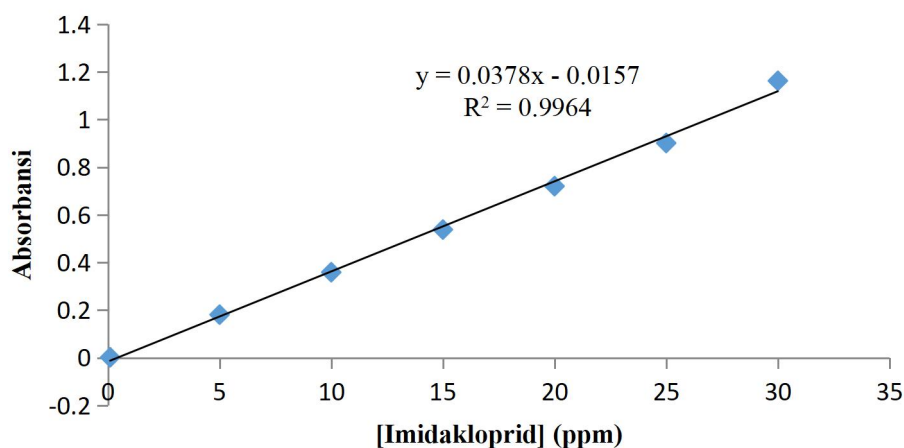
Dosis	Jam ke-	Bobot hidrogel (g)		Daya serap air (%)		Rerata Daya Serap Air (%)
		1	2	1	2	
0 kGy	0	0,0657	0,0349	0	0	0
	2	0,1784	0,0859	171,5373	146,1318	158,8345
	4	0,195	0,1016	196,8037	191,1175	193,9606
	6	0,204	0,1066	210,5023	205,4441	207,9732
	8	0,2021	0,1086	207,6104	211,1748	209,3926
	24	0,2045	0,1108	211,2633	217,4785	214,3709
5 kGy	0	0,0194	0,0174	0	0	0
	2	0,0647	0,0523	233,5052	200,5747	217,0399
	4	0,0658	0,0528	239,1753	203,4483	221,3118

	6	0,0648	0,0528	234,0206	203,4483	218,7344
	8	0,0657	0,0535	238,6598	207,4713	223,0655
	24	0,0658	0,0542	239,1753	211,4943	225,3348
10 kGy	0	0,0172	0,0169	0	0	0
	2	0,0493	0,0546	186,6279	223,0769	204,8524
	4	0,0499	0,0562	190,1163	232,5444	211,3303
	6	0,0494	0,0542	187,2093	220,7101	203,9597
	8	0,0503	0,0551	192,4419	226,0355	209,2387
	24	0,0514	0,0568	198,8372	236,0947	217,4659
	0	0,0272	0,021	0	0	0
15 kGy	2	0,0817	0,0622	200,3676	196,1905	198,2791
	4	0,0836	0,0638	207,3529	203,8095	205,5812
	6	0,0828	0,0631	204,4118	200,4762	202,4440
	8	0,0843	0,0634	209,9265	201,9048	205,9156
	24	0,0864	0,0664	217,6471	216,1905	216,9188

Tabel 2 menunjukkan bahwa hidrogel tanpa iradiasi daya serap air meningkat dari 158.8345 % menjadi 214.3709 %, pada hidrogel dengan dosis iradiasi 5 kGy daya serap air meningkat dari 217.04 % menjadi 225.33 %, pada hidrogel dengan dosis iradiasi 10 kGy daya serap air meningkat dari 204.85 % menjadi 217,47 %, sedangkan pada hidrogel dengan dosis iradiasi 15 kGy daya serap air meningkat 198.28 % menjadi 216.92 %. Hal tersebut menunjukkan bahwa meningkatnya dosis iradiasi menyebabkan kemampuan hidrogel menyerap air menurun. Meningkatnya dosis iradiasi menyebabkan kerapatan ikatan silang hidrogel meningkat yang disertai kemampuan menyerap air menurun (Tamat *et al.* 2008; Erizal 2018). Nilai yang tinggi dari daya serap air hidrogel PVA-lignin diharapkan sejumlah besar imidakloprid terlepas dari matriks.

Uji Pelepasan Imidakloprid dari Hidrogel PVA-Lignin

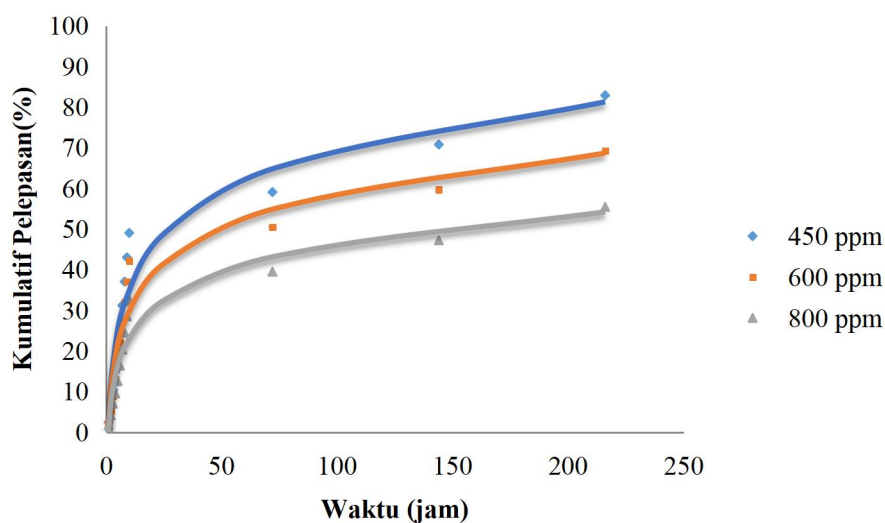
Uji pelepasan imidakloprid dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Sebelum mengukur pelepasan imidakloprid dilakukan pengukuran spektrum absorpsi imidakloprid dan kurva standar. Pengukuran spektrum absorpsi imidakloprid dilakukan pada konsentrasi yang sangat kecil yaitu sekitar 1 ppm. Hasil pengukuran didapatkan puncak absorpsi berada pada 268,5 nm. Hasil tersebut sesuai dengan penelitian Wang *et al.* (2017) yang menggunakan UV3600 yaitu 269 nm.



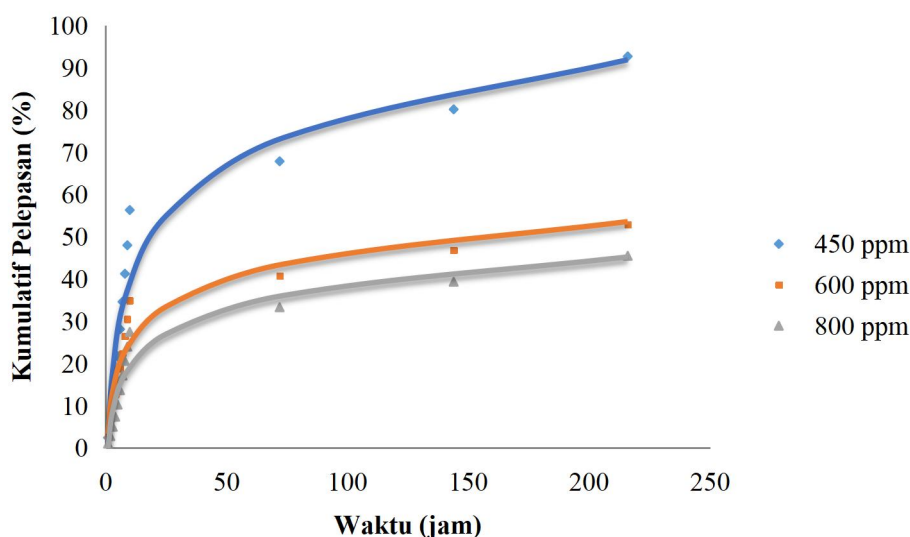
Gambar 7 Hubungan linearitas antara konsentrasi imidakloprid dengan absorbansi pada 268,5 nm

Untuk menganalisis keterhubungan antara konsentrasi imidakloprid dan absorbansi dibuat kurva standar Hasil kurva standar disajikan pada Gambar 7, yang diperoleh dari konsentrasi 0.1 hingga 30 ppm imidakloprid terhadap absorbansinya pada panjang gelombang 268,5 nm. Koefisien korelasi yang dihasilkan sebesar 0.9964. Dan persamaan regresinya ialah $y = 0.0378x - 0.0157$.

Pelepasan imidakloprid yang dilakukan pada larutan air disajikan pada Gambar 8 hingga Gambar 11. Gambar tersebut menunjukkan hubungan waktu perendaman dengan kumulatif imidakloprid yang lepas. Semakin lama waktu perendaman semakin banyak imidakloprid yang lepas. Gambar tersebut juga menunjukkan semakin besar konsentrasi imidakloprid dalam hidrogel semakin kecil pelepasannya. Hasil tersebut sesuai dengan penelitian Chowdury *et al.* (2014) Hal tersebut karena hidrogel semakin padat sehingga difusi air semakin sulit.



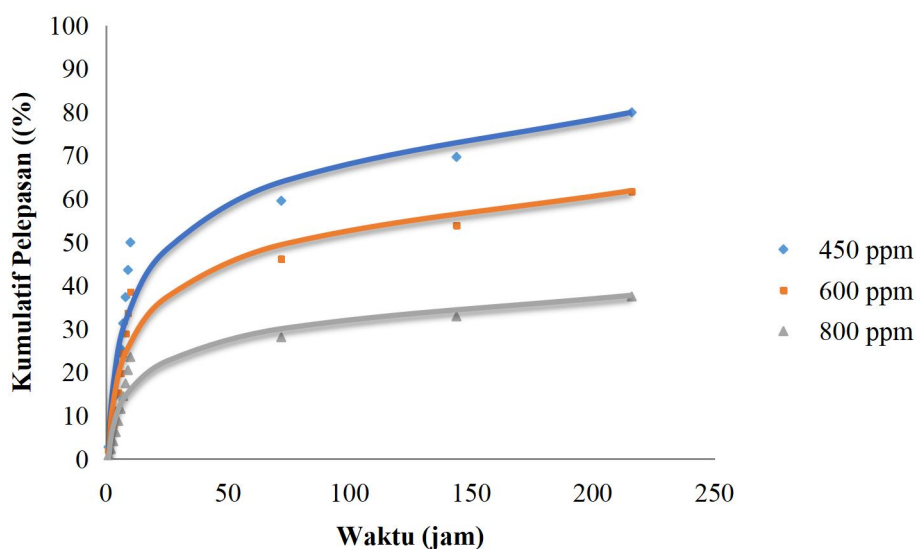
Gambar 8 Profil pelepasan imidakloprid dari hidrogel tanpa iradiasi



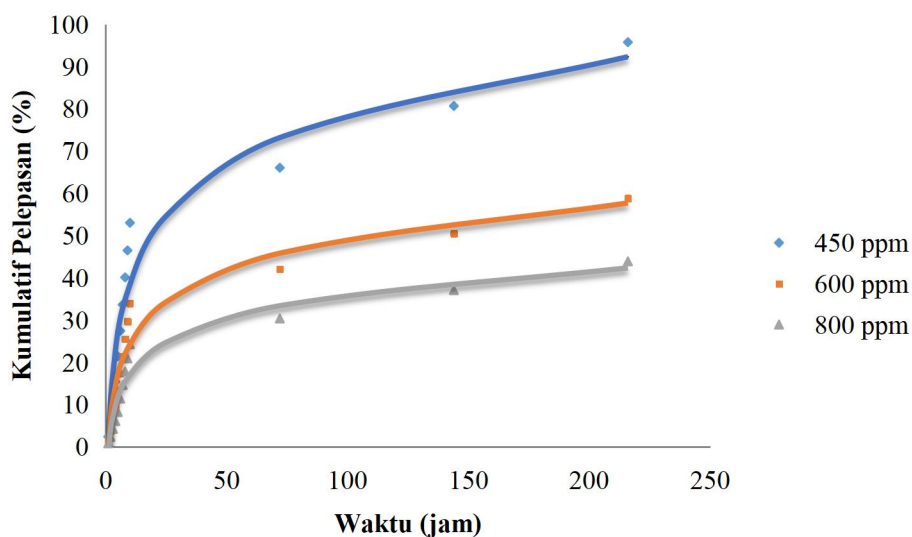
Gambar 9 Profil pelepasan imidakloprid dari hidrogel dengan dosis 5 kGy

Kemampuan pelepasan insektisida dari keempat hidrogel beragam dosis iradiasi menunjukkan tidak adanya *burst effect*, yaitu pelepasan obat secara tidak terkontrol yang berasal dari permukaan hidrogel. Hal tersebut mengindikasikan bahwa

insektisida tersalut secara sempurna di dalam hidrogel. Pelepasan insektisida dari hidrogel dimulai dari yang terkecil sekitar 1 % dan terus terlepas secara eksponensial. Ditinjau dari dosis iradiasi, semakin meningkat dosis iradiasi pelepasan insektisida mengalami penurunan sesuai dengan daya serap air hidrogel. Hal tersebut tidak sesuai pada hidrogel dengan dosis 15 kGy yang seharusnya memiliki daya lepas paling kecil. Hal tersebut diduga dosis yang paling tinggi memengaruhi ikatan silang dalam hidrogel.



Gambar 10 Profil pelepasan imidakloprid dari hidrogel dengan dosis 10 kGy



Gambar 11 Profil pelepasan imidakloprid pada hidrogel dengan dosis 15 kGy

Pelepasan imidakloprid 450 ppm terbaik dari hidrogel dengan dosis 5 kGy, sedangkan imidakloprid 600 dan 800 ppm paling baik terlepas dari hidrogel tanpa iradiasi yaitu 69,217 % dan 55,439 %. Pelepasan tersebut telah melebihi LD₅₀ imidakloprid yaitu 410 ppm. Pelepasan terbaik diperoleh pada hidrogel dengan dosis 10 kGy karena menghasilkan pelepasan yang konstan. Hasil pelepasan memakan waktu hingga 9 hari. Hidrogel ini mampu mengurangi residu dalam tanah namun

diduga kurang mampu membunuh wereng sehingga perlu dicobakan pada lahan pertanian.

Hasil pelepasan imidakloprid pada matriks hidrogel PVA-lignin ini memberikan hasil lebih baik dibanding hasil penelitian Chowdury et al. (2014) karena hidrogel ini tidak berbentuk serbuk sehingga tidak menimbulkan polusi dan penelitian Memarizadeh et al. (2014) yang menggunakan PEG dan PCA memakan waktu hingga 30 hari.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Isolasi lignin dari lindi hitam dapat dilakukan menggunakan larutan H_2SO_4 6 M. Isolat yang diperoleh menunjukkan kemiripan dengan lignin *Aldrich*. Hal tersebut menandakan bahwa lignin yang diperoleh sesuai. Sintesis hidrogel PVA-lignin dapat dilakukan dengan perpaduan proses beku-leleh dan dilanjutkan dengan iradiasi maupun tanpa iradiasi. Hasil sintesis hidrogel menunjukkan bahwa hidrogel tanpa iradiasi memiliki fraksi gel yang paling besar sedangkan hidrogel dengan iradiasi 5 kGy memiliki daya serap air yang paling besar. Pelepasan terkendali yang dilakukan menggunakan hidrogel PVA-lignin dapat digunakan untuk mengurangi residu insektisida imidakloprid pada tanah namun belum tentu mampu membunuh wereng karena waktu pelepasan yang mencapai LD_{50} sekitar 9 hari.

Saran

Uji pelepasan imidakloprid sebaiknya juga dilakukan pada larutan dengan pH asam dan pH basa sebagai simulasi untuk pelepasan pada pH tanah yang berbeda. Pelepasan imidakloprid juga sebaiknya dicobakan pada lapangan pertanian untuk melihat keberhasilannya membunuh hama wereng.

DAFTAR PUSTAKA

- Asosiasi Pulp dan Kertas Indonesia. 2017. Dampak Penerapan Regulasi Gambut terhadap Kinerja Industri Pulp dan Kertas. Jakarta (ID): Sekretariat APKI
- Alekhina M, Ershova O, Ebert A, Heikkinen S, Sixta H. 2015. Softwood kraft lignin for value-added applications: Fractionation and structural characterization. *Industrial Crops and Products*. 66:220-228. Doi:10.1016/j.indcrop.2014.12.021.
- Chowdury MA. 2014. The controlled release of bioactive compounds from lignin and lignin-based biopolymer matrices. *International Journal of Biological Macromolecules*. 65:136-147. Doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.01.012
- Ciolacu D, Oprea AM, Anghel N, Cazacu G, Cazacu M. 2010. New cellulose-lignin hydrogels and their application in controlled release of polyphenols. *Materials Science and Engineering C*. 32:452-463. Doi:10.1016/j.msec.2011.11.018
- Efriyalina N. 2017. Sintesis dan pencirian hidrogel poli(asam akrilat)-ko-polivinil alkohol dengan teknik iradiasi gama [skripsi]. Bogor(ID): Institut Pertanian Bogor
- El-Hamady SE, Kubiak R, Derbalah AS. 2008. Fate of imidacloprid in soil and plant after application to cotton seeds. *Chemosphere*. 71:2173-2179. Doi:10.1016/j.chemosphere.2007.12.027

- Erizal. 2010. Sintesis dan karakterisasi hidrogel superabsorben poliakrilamida (PAAM) berikatan silang-karaginan hasil iradiasi gamma. *Indo. J. Chem.* 10(1):12-19
- Erizal, Abidin Z. 2011. Sintesis hidrogel campuran poli(vinil alkohol) (PVA)-natrium alginat dengan kombinasi beku-leleh dan radiasi gama untuk bahan pembalut luka. *Jurnal Ilmiah Aplikasi Isotop dan Radiasi.* 7(1):21-28. ISSN:1907-0322.
- Erizal, Lana M, Seyo R, Abbas B. 2015. Sintesis dan karakterisasi hidrogel superabsorben berbasis asam akrilat hasil iradiasi gama. *A Scientific Journal for the Applications of Isotopes and Radiation.* 11(1):27-38. ISSN:1907-0322
- Erizal, Pratiwi EW, Perkasa DP, Noviyantih, Abbas B, Sudirman. 2018. Imobilisasi propanolol HCl pada hidrogel poli(vinil alkohol)-natrium alginat dengan teknik iradiasi gama. *Jurnal Kimia dan Kemasan.* 40(1):47-56. Doi:10.24817/jkk.v40i1.2755
- Erizal, Rahayu C. 1998. Karakterisasi hidrogel poli(vinil alkohol) (PVA) hasil polimerisasi radiasi. *Penelitian dan Pengembangan Aplikasi Isotop dan Radiasi.* 137-144.
- Fu K, Yue Q, Gao B, Sun Y, Zhu L. 2013. Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation. *Chemical Engineering Journal.* 228:1074-1082. Doi:10.1016/j.cej.2013.05.028
- Gao Y, Yue Q, Gao B, Sun Y, Wang W, Li Q, Wang Y. 2013. Preparation of high surface are-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption. *Chemical Engineeing Journal.* 218:345-353. Doi:10.1016/j.cej.2012.09.038
- Korbag I, Saleh SM. 2016. Studies on the formation of intermolecular interactions and structural characterization of polyvinyl alcohol/lignin film. *International Journal of Environmental Studies.* DOI:10.1080/00207233.2016.1143700
- Kubo S, Kadla JF. 2003. The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of poly(vinyl alcohol) and lignin. *Biomacromolecules.* 4(3):561-567.
- Lubis AA. 2007. Isolasi lignin dari lindi hitam (*Black Liquor*) proses pemasakan pulp soda dan pulp sulfat (*kraft*) [skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor
- Luong nd, Binh NTT, Duong LD, Kim DO, Kim DS, Lee SH, Kim BJ, Lee YS, Nam JD. 2011. An eco-friendly and efficient route of lignin extraction from black liquor and a lignin-based copolyester synthesis. *Polym. Bull.* 68:879-890. Doi:10.1007/s00289-011-0658-x
- Prayitno AA. 2017. Hidrogel berbahan dasar asam akrilat dan karagenan sebagai penyerap ion logam Cu(II) [skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor
- Robles JD, Peresin MS, Tamminen T, Rodriguez A, Larraneta E, Jaaskelainen AS. 2018. Lignin-based hydrogels with super-swelling capacities for dye removal. *Biological Macromolecules.* Doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.04.044
- Sheet LP. 2014. Imidaklorid. *Encyclopedia of Toxicology.* 2:1000-1003. Doi:10.1016/B978-0-12-386454-3.00153-6
- Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. 2005. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th ed. Brennan D, editor. New York (US): John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-39362-2
- Sjostrom E. 1993. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications.* 8th ed. San Diego (US): Academic Press, Inc. ISBN:0-12-647481-8.

- Sun Y, Ma Y, Fang G, Ren S, Fu Y. 2016. Controlled pesticide release from porous composite hydrogels based on lignin and polyacrylic acid. *BioResources*. 11(1):2361-2371
- Surahmat EC. 2015. Kerentanan wereng batang coklat, *Nilaparvata lugens* STAL (hemiptera-delphacidae), dari enam lokasi di pulau Jawa terhadap tiga jenis insektisida [tesis]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor
- Syahbirin G. 2009. Pemanfaatan lignin kraft dari lindi hitam pabrik pulp untuk pembuatan natrium lignosulfonat dan sulfonat hidroksimetil fenol lignin asam sulfat sebagai bahan pendispersi [disertasi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Tamat SR, Erizal, Hendriyanto. 2008. Pengaruh Iradiasi Gama dan Konsentrasi Polivinilpirolidon pada Pembuatan Hidrogel serta Kemampuan Imobilisasi dan Pelepasan Kembali Propranolol HCl. ISSN 1411-3481
- Wang X, Ji R, Zhang Y, Yang Y, Fu C, Yang D. 2017. Research on characterization and modeling for ultraviolet degradation of imidacloprid based on absorbance change. *Optik*. 154:315-319. Doi:10.106/j.ijleo.2017.09.110.
- Zhai M, Yoshii F, Kume T, Hashim K. 2002. Syntheses of PVA/starch grafted hydrogels by irradiation. *Carbohydrate Polymers*. 50:295-303