

# Hidrogel dengan Sifat Terbiodegradasi Terkawal Berasaskan Selulosa dengan Ekstrak Bawang Putih

(Hydrogel with Controlled Biodegradability Properties Based on Cellulose with Garlic Extract)

NURFARISAH DAMIA ZAMRUDDIN<sup>1</sup>, KUSHAIRI MOHD SALLEH<sup>1</sup>, SARANI ZAKARIA<sup>2,\*</sup> & SIVAPREYAN PUNITHAN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Bahagian Teknologi Biosumber, Pusat Pengajian Teknologi Industri, Universiti Sains Malaysia, 11800 Gelugor, Pulau Pinang, Malaysia*

<sup>2</sup>*Jabatan Fizik Gunaan, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia*

*Diserahkan: 18 Mei 2024/Diterima: 16 Disember 2024*

## ABSTRAK

Kajian terhadap bahan alternatif seperti hidrogel berasaskan selulosa wujud akibat keperluan bahan lestari yang mendesak. Walau bagaimanapun, sifat mekanikal dan biodegradasi hidrogel selulosa yang lemah mendorong kepada keperluan bahan lain bagi mengatasi masalah ini. Oleh itu, kajian ini memfokuskan kepada perubahan sifat fizikal, peningkatan sifat kimia dan pemanjangan tempoh biodegradasi hidrogel selulosa dengan menggunakan epiklorohidrin (ECH) sebagai agen paut silang kimia dan ekstrak bawang putih sebagai bahan antibakteria. Didapati kepekatan paut silang pada 10% ECH memberikan nilai peratusan penyerapan air tertinggi sebanyak 656.05%, menjadikan 10% ECH sebagai peratusan optimum untuk digabungkan dengan ekstrak bawang putih. Pada 10% ekstrak bawang putih memberikan kesan perencatan biodegradasi yang terbaik dengan peratusan penurunan nilai berat yang terendah sebanyak 34.27% serta nilai penyerapan airnya yang tinggi, melebihi ~500%. Oleh itu, hidrogel berasaskan selulosa yang telah diubah suai boleh digunakan dalam aplikasi yang melibatkan penggunaan air dan penahan air untuk jangka masa yang panjang yang dalam kajian ini ia merujuk kepada berapa lama hidrogel boleh kekal bertahan di dalam tanah seperti untuk aplikasi pertanian.

Kata kunci: Antibakteria; biodegradasi terkawal; penyerapan air

## ABSTRACT

The study of cellulose-based hydrogels arises from the pressing need for sustainable materials. However, the weak mechanical and biodegradation properties of cellulose hydrogels necessitate the need of other materials to overcome this problem. Therefore, this study aims to enhance the mechanical properties extending the biodegradation period of cellulose hydrogels by using epichlorohydrin (ECH) as a chemical crosslinking agent and garlic extract as an antibacterial material. It was found that a 10% ECH crosslinking concentration provided highest percentage of water absorption which is 656.05%, making the 10% ECH the optimal percentage to combine with garlic extract. At 10%, garlic extract concentration had a greater inhibitory effect on biodegradation with a lowest weight percentage value of 34.27% and high water absorption value exceeding ~500%. Therefore, the modified cellulose-based hydrogels can be used in applications involving the water usage and water retention for long-term purposes which is that refers in this experiment to the how long the hydrogel can remain effective in the soil, such as for agricultural applications.

Keywords: Antibacterial; controlled biodegradation; water absorption

## PENGENALAN

Terdapat banyak kepentingan hidrogel kepada kehidupan. Hidrogel telah mendapat perhatian yang ketara dalam bidang seperti bioteknologi dan perubatan kerana ciri unik seperti bio-serasi, kemampuan menyerupai tisu lembut dan potensi untuk penghantaran bahan ubat terkawal (Salleh et al. 2021). Selain itu, dalam penyembuhan luka, hidrogel memainkan peranan penting kerana sifatnya yang mengekalkan kelembapan (Zhang et al. 2023). Hidrogel juga menjadi medium alternatif dalam pertanian

kerana kebolehan yang unik bagi mengekalkan air dan melepaskannya sebagai tindak balas kepada keperluan tumbuhan yang menggalakkan penggunaan sumber air yang cekap terutamanya di kawasan kontang dan separa kontang (Liu et al. 2020). Hidrogel juga berfungsi sebagai pengangkutan yang berkesan untuk pelepasan baja terkawal, racun perosak dan pengawal selia pertumbuhan tumbuhan lain (Armira et al. 2021).

Selulosa adalah bahan semula jadi yang boleh didapati di dinding sel organisma seperti tumbuh-

tumbuhan, alga, serta dihasilkan oleh bakteria dan kulat tertentu. Molekul selulosa terdiri daripada rangkaian linear unit D-glukosa  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) yang berfungsi sebagai pelopor untuk pembentukan hidrogel kerana kelebihannya yang bio-serasi dan biodegradasi serta mempunyai kumpulan hidroksil reaktif (Mohd Salleh et al. 2021). Kumpulan hidroksil ini membantu dalam proses paut silang semasa sintesis hidrogel yang memberikan kestabilan struktur kepada rangkaian hidrogel. Selain itu, kerana sifat semula jadi selulosa yang boleh dilaraskan dan boleh lentur, ia boleh dimanipulasi untuk menunjukkan pelbagai tahap keupayaan pembengkakan, kekuatan mekanikal serta tindak balas terhadap rangsangan, menjadikan hidrogel berasaskan selulosa sesuai untuk aplikasi yang berbeza (Reduwan Billah et al. 2018). Sumber selulosa asli yang sering digunakan untuk menghasilkan hidrogel adalah linter kapas. Hal ini disebabkan oleh ketulenannya kerana kapas mengandungi lebih daripada 90% selulosa (Hemmati, Jafari & Taheri 2019). Oleh itu, linter kapas berfungsi sebagai sumber selulosa asli yang sangat baik kerana peratusan selulosanya yang tinggi. Linter kapas mudah diperolehi iaitu daripada penanaman kapas kerana kebiasaannya linter kapas merupakan hasil sampingan pemprosesan kapas, yang biasanya menjadi sisa atau aplikasi bernilai rendah. Oleh itu, menggunakan linter kapas sebagai sumber selulosa asli yang mampan dilihat sebagai kos efektif (Abd El-Sayed, El-Sakhawy & El-Sakhawy 2020). Walau bagaimanapun, selulosa asli perlu dilarutkan untuk mempelbagaikan aplikasinya. Salah satu pelarut biasa yang boleh digunakan untuk melarutkan selulosa asli adalah larutan akueus NaOH/urea kerana kaedah ini merupakan kaedah yang cekap serta mesra alam (Salleh et al. 2019). Setelah selesai dilarutkan, selulosa dapat dijana semula ke dalam pelbagai produk dan boleh digunakan dalam pelbagai aplikasi. Walau bagaimanapun, penggunaan selulosa asli tidak menghasilkan hidrogel dengan penyerapan air yang tinggi, maka selulosa asli perlu digandingkan dengan bahan lain. Oleh itu, penggunaan selulosa terbitan dipilih untuk mengisi jurang tersebut.

Apabila selulosa telah diubah suai secara penggantian ester ataupun eter, sifat kimia dan kualiti selulosa juga akan berubah. Tidak seperti selulosa asli, selulosa terbitan seperti ester selulosa, digunakan sebagai pemekat dan agen pengemulsi dalam sektor makanan, farmasi dan kosmetik. Ester selulosa termasuk natrium karboksimetil selulosa (NaCMC), etil selulosa (EC), hidroksietil selulosa (HEC) dan metil selulosa (MC). Bagi NaCMC, ia adalah selulosa terbitan yang selalu digunakan sebagai agen pemekat dan penstabil. NaCMC adalah eter selulosa yang larut air yang dihasilkan oleh selulosa yang bertindak balas dengan natrium monokloroasetat dalam medium alkali. NaCMC adalah polimer polisakarida yang bio-serasi, boleh biodegradasi dan perekat yang hebat bagi permukaan biologi (Akalin & Pulat 2018b). Juga dikenali sebagai polielektrolit, NaCMC menunjukkan kepekaan terhadap

perubahan dalam pH dan kekuatan ion, menjadikannya selulosa terbitan yang 'pintar'. Kumpulan hidroksil reaktif pada rantai polimer menjadikannya ia mudah untuk membentuk hidrogel NaCMC. Malah, penambahan NaCMC meningkatkan caj elektrostatik dalam rangkaian hidrogel berasaskan selulosa yang mempunyai kesan berganda terhadap keupayaannya untuk membengkak (Akalin & Pulat 2018a).

Terdapat banyak cara untuk menghasilkan hidrogel, sama ada paut silang fizikal atau kimia. Walau bagaimanapun, terdapat beberapa masalah jika hidrogel terbentuk menggunakan paut silang fizik. Hidrogel akan mudah terdegradasi dengan sifat mekanik yang lemah kerana interaksi fizik berbalik yang akan berlaku. Hidrogel yang dihasilkan oleh paut silang fizik dihasilkan oleh molekul belitan serta daya sekunder seperti interaksi ion, ikatan-H atau hidrofobik dan tanpa menggunakan agen pautan silang atau perubahan kimia (Bashir et al. 2020). Oleh itu, bagi mengatasi masalah ini dan seterusnya mencapai objektif kajian, hidrogel boleh dibentuk menggunakan paut silang kimia yang terhasil daripada ikatan kovalen yang kekal dan tidak berbalik. Melalui cara ini, hidrogel yang disediakan menggunakan agen paut silang kimia dijangka dapat menghasilkan hidrogel dengan sifat mekanikal dan ketahanan yang lebih baik terhadap degradasi (Bashir et al. 2020). Agen paut silang yang akan digunakan dalam kajian ini adalah epiklorohidrin (ECH). Meskipun ECH didapati toksik, namun ketoksikan pada hidrogel dapat dihapuskan dengan proses pembilasan yang telah dibuktikan oleh Garnica-Palafox et al. (2014) bahawa ketoksikan ECH didapati hilang sepenuhnya dalam kedua-dua ujian transformasi Fourier inframerah (FT-IR) dan gema magnetik nuklear (NMR).

Hidrogel berasaskan selulosa mudah terdedah kepada biodegradasi, maka bahan tambah lain diperlukan untuk meningkatkan daya tahan hidrogel berasaskan selulosa kepada bakteria. Bahan semula jadi seperti ekstrak bawang putih terbukti mempunyai sifat anti-mikrob yang baik dan akan mengurangkan sifat biodegradasi hidrogel NaCMC. Kesan sifat antibakteria daripada ekstrak bawang putih terhadap kedua-dua bakteria Gram-positif dan Gram-negatif seperti *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Klebsiella*, *Proteus*, *Bacillus* dan *Clostridium* telah didokumentasikan dengan baik dalam satu kajian oleh Madineh et al. (2017). Bawang putih adalah toksik kepada bakteria berasid seperti *Mycobacterium TB* dan cekap terhadap *Helicobacter* (Choo et al. 2020). Komponen organosulfur dalam bawang putih memberikan sifat anti bakteria. Alisin, bahan utama ekstrak bawang putih digunakan sebagai ubat anti mikrob yang boleh meningkatkan tahap ketahanan pada bakteria (Bhatwalkar et al. 2021). Alisin berupaya untuk meresap membran sel mikrob, merendahkan struktur sel, menjejaskan ekspresi gen mikrob dan berinteraksi dengan enzim yang mengandungi tiol untuk menyebabkan tekanan oksidatif (Girish et al. 2019).

Kajian ini akan menganalisis dan mencirikan kesan ECH sebagai agen paut silang kimia serta kesan ekstrak bawang putih sebagai bahan antibakteria pada sifat fizikal, kimia dan biodegradasi hidrogel berasaskan selulosa. Hidrogel berasaskan selulosa yang diubah suai ini boleh digunakan dalam pertanian sebagai takungan air dan juga sebagai medium pembajaan pokok.

#### BAHAN DAN METODOLOGI

##### BAHAN

Selulosa (pulpa linter kapas) dengan kandungan  $\alpha$ -selulosa (>95%) disediakan oleh Universiti Tiangong, China. NaCMC (Mw = 700,000 dan DS = 0.7) dan ECH (>99%) dibekalkan oleh Sigma Aldrich. Natrium hidroksida (NaOH) (Mw = 60.06 g/mol) dan urea (Mw = 40 g/mol) diperolehi daripada R & M. Semua bahan digunakan seperti yang diterima. Sementara itu, bawang putih pula dibeli daripada Pasaraya Lotus Pulau Pinang.

##### PENYEDIAAN PENGEKSTRAKAN BAWANG PUTIH

Kaedah pengekstrakan yang dijalankan adalah berdasarkan kajian lepas oleh Sharifi, Darabi dan Akbarloo (2003) dan Nazari et al. (2014) dengan beberapa pengubahsuaian. Beberapa ulas bawang putih dikupas, dibasuh dan kemudian ditambahkan dengan air suling dengan nisbah 1:2 dari segi berat untuk dikisar. Kertas penapis Whatman No. 4 dikeringkan dan ditimbang sebelum digunakan. Hasil kisar kemudiannya ditapis menggunakan kertas penapis Whatman dengan kaedah penapisan sedutan. Hasil turasan (ekstrak bawang putih) yang dikumpulkan dalam kelalang *Buchner* dipindahkan ke dalam bekas kaca untuk disimpan didalam peti sejuk dan ditutup dengan parafilm.

##### PENYEDIAAN LARUTAN AKUEUS NaOH/UREA DAN PELARUTAN SELULOSA

Larutan NaOH/urea/air pada nisbah 7:12:81 berdasarkan berat disediakan dan dilarutkan sepenuhnya. Larutan akueus NaOH/urea kemudian disejukkan sehingga mencapai suhu -12.5 °C. Sementara itu, 2 g pulpa linter

kapas (selulosa asli) yang telah ditimbang dimasukkan ke dalam larutan dan dikacau dengan pengacau bilah pada 1200 putaran per minit (ppm) selama 5 minit. Larutan kini dikenali sebagai larutan selulosa disimpan pada suhu bilik untuk proses selanjutnya.

##### PEMBENTUKAN HIDROGEL BERASASKAN SELULOSA TANPA DAN DENGAN EKSTRAK BAWANG PUTIH

Sebanyak 1.5 g NaCMC ditambah perlahan-lahan ke dalam larutan tersebut dan dikacau sehingga terlarut sepenuhnya. Kemudian, ECH ditimbang dan dimasukkan mengikut peratusan yang telah ditetapkan serta dikacau secara mekanikal pada 500 ppm selama 20 minit. Apabila ECH terlarut sepenuhnya, larutan tersebut segera diletakkan ke dalam tiub emparan dan diemparkan pada 3000 ppm selama 3 minit pada suhu bilik untuk dinyahgas. Kemudian, sampel dimasukkan sebanyak 15 g ke dalam setiap bekas silinder yang berdiameter ~4 cm dan dimaterikan dengan parafilm dan disimpan di dalam peti sejuk selama dua hari pada suhu 4 °C atau sehingga ia menjadi gel sepenuhnya. Kaedah yang sama digunakan untuk hidrogel berasaskan selulosa dengan penambahan ekstrak bawang putih. Peratusan ekstrak bawang putih yang berbeza ditambah selepas kepekatan ECH telah dioptimumkan berdasarkan sifat penyerapan air yang terbaik. Hidrogel dengan kepekatan ECH sebanyak 10% telah dipilih sebagai kepekatan optimum. Jadual 1 menunjukkan segala peratusan bahan yang digunakan adalah berdasarkan berat peratus kepada berat pelarut akueus NaOH/urea iaitu 100 g dan pengekodan untuk semua sampel dalam kajian ini.

##### PENCIRIAN HIDROGEL

##### PENYERAPAN AIR, PERUBAHAN DIMENSI DAN PERUBAHAN PH

Untuk proses pembilasan, isi padu tetap 400 mL air dimasukkan ke dalam setiap bekas dan air ditukar setiap 24 jam dengan jumlah yang sama selama 5 hari bagi proses pemerhatian dan perekodan data. Untuk setiap 24 jam, berat dan dimensi hidrogel (ketebalan dan lebar) dan pH air hidrogel yang terendam direkod.

JADUAL 1. Parameter dan kod sampel hidrogel berasaskan selulosa yang dihasilkan dalam kajian ini

Kod sampel	Selulosa (%)	NaCMC (%)	ECH (%)	Ekstrak Bawang Putih (%)
CNE5			5.0	-
CNE7.5			7.5	-
CNE10			10.0	-
CNEG5	2.0	1.5	10.0	5.0
CNEG7.5			10.0	7.5
CNEG10			10.0	10.0

Penyerapan air dikira dengan menggunakan Persamaan (1):

$$\text{Penyerapan air (\%)} = \frac{b-a}{a} \times 100\% \quad (1)$$

dengan a ialah berat asal hidrogel sebelum direndam dan b ialah berat hidrogel selepas setiap 24 jam.

Perubahan dimensi menggunakan Persamaan (2):

$$\text{Perubahan dimensi (\%)} = \frac{d-c}{c} \times 100\% \quad (2)$$

dengan c ialah lebar/ketebalan hidrogel asal sebelum direndam dan d ialah lebar/ketebalan hidrogel selepas setiap 24 jam.

Dimensi digunakan untuk mengira isi padu hidrogel dengan menggunakan Persamaan (3):

$$\text{Isi padu} = \pi r^2 h \quad (3)$$

dengan  $r^2$  adalah luas hidrogel dan h adalah ketinggian/ketebalan hidrogel.

Perubahan isi padu menggunakan Persamaan (4):

$$\text{Perubahan isi padu (\%)} = \frac{f-e}{e} \times 100\% \quad (4)$$

dengan e ialah isi padu hidrogel asal sebelum direndam dan f ialah isi padu hidrogel selepas setiap 24 jam.

#### UJIAN DEGRADASI

Ujian degradasi ini telah diolah dan dijalankan berdasarkan kajian oleh Nie et al. (2004). Hidrogel NaCMC dan hidrogel NaCMC dengan ekstrak bawang putih yang telah neutral digunakan bagi ujian degradasi. Sebanyak 200 g tanah dan kira-kira dalam 40 mL air ditambah dalam bekas plastik segi empat tepat (1000 mL) dan digaul sehingga sebatu bagi mendapatkan tanah yang lembap. Kandungan kelembapan tanah dikekalkan pada sekitar 50%-60% dengan mengukur kandungan lembapan setiap hari. Perubahan berat sampel telah direkodkan setiap 24 jam selama 10 hari.

#### HASIL UJI KAJI DAN PERBINCANGAN

##### PENYERAPAN AIR DAN PERUBAHAN ISI PADU

Rajah 1(a) menunjukkan perubahan penyerapan air untuk hidrogel setiap 24 jam masa pembilasan. Secara teori, penyerapan air dalam hidrogel adalah fenomena apabila hidrogel yang bersifat hidrofilik boleh menyerap, membengkak dan mengekalkan sejumlah besar air atau larutan akueus lain di dalam strukturnya. Hal ini disebabkan oleh kehadiran kumpulan berfungsi hidrofilik selulosa atau segmen dalam rangkaian polimer. Komponen hidrofilik

ini mempunyai sifat afiniti yang kuat terhadap air dan berinteraksi dengan molekul air melalui ikatan hidrogen dan interaksi lemah yang lain yang membolehkan hidrogel menyerap air. Proses penyerapan air dalam hidrogel boleh dikaitkan dengan dua mekanisme utama: penyebaran dan osmosis (Kalhapure et al. 2016). Penyebaran berlaku apabila molekul air bergerak dari kawasan berkepekatan tinggi (di luar hidrogel) ke kawasan berkepekatan rendah (di dalam hidrogel), didorong oleh kecerunan kepekatan. Osmosis pula adalah sebaliknya yang melibatkan pergerakan molekul air merentasi membran separa telap (hidrogel) untuk menyamakan kepekatan bahan larut pada kedua-dua belah membran.

Berdasarkan Rajah 1(a) bagi sampel hidrogel selulosa asli-NaCMC-ECH (CNE), apabila kepekatan ECH meningkat, penyerapan air juga meningkat. CNE10 menunjukkan bacaan penyerapan air sebanyak 656.05%. Penyerapan air yang tinggi pada peratusan ECH yang lebih tinggi berlaku kerana kesan kimianya yang berganda dan struktur rangkaian yang dihasilkan. ECH bertindak sebagai paut silang untuk membentuk rangkaian tiga dimensi yang sangat saling berkait dan mampu menampung lebih banyak molekul air, dengan itu ia meningkatkan kapasiti penyerapan air hidrogel (Winarti et al. 2018). Oleh itu, disebabkan kajian ini memfokuskan potensi hidrogel kepada pertanian, maka hidrogel CNE10 yang mempunyai penyerapan air tertinggi digunakan untuk perbandingan kesan berat peratusan ekstrak bawang putih yang berbeza.

Secara umumnya, CNEG mempunyai penyerapan air yang lebih rendah berbanding CNE, kecuali bagi sampel CNEG10. Namun, perubahan kapasiti penyerapan air dilihat meningkat dengan pertambahan peratusan ekstrak bawang putih. Perubahan kapasiti menyerap air yang berbeza pada peratusan ekstrak bawang putih yang berbeza berkemungkinan kerana ia mengandungi sebatian sulfur dan enzim yang boleh mempengaruhi struktur dan sifat hidrogel (Tavares, Santos & Zapata Noreña 2021). Sebatian ini berpotensi berinteraksi dengan matriks polimer hidrogel dan mempengaruhi keupayaannya untuk menyerap air. Walau bagaimanapun, CNEG10 mempunyai penyerapan air tertinggi disebabkan oleh komponen hidrofilik yang wujud dalam ekstrak bawang putih. Bawang putih mengandungi pelbagai sebatian bioaktif, terutamanya dalam bentuk sebatian organosulfur dan sebatian fenol. Sebatian fenol daripada bawang putih mempunyai satu atau lebih kumpulan hidroksil yang bertindak sebagai penderma hidrogen untuk meneutralkan radikal bebas. Oleh itu, kumpulan hidroksil (-OH) tersebut mampu meningkatkan penyerapan air (Subroto et al. 2021). Selain itu, ekstrak bawang putih mempunyai banyak polisakarida yang menyumbang kepada pembengkakan hidrogel kerana keupayaan mereka untuk menarik air (Jiang et al. 2022). Apabila ia berada di dalam matriks hidrogel, komponen yang mampu menyerap air ini meningkatkan kapasiti penyerapan air hidrogel itu sendiri.



Apabila hidrogel menyerap air, semestinya ia akan mengalami perubahan dimensi dan isi padu yang disebabkan oleh pembengkakan hidrogel. Secara umumnya, semakin tinggi penyerapan air, semakin tinggi perubahan dimensi dan isi padu hidrogel berasaskan selulosa. Hal ini kerana hidrogel terdiri daripada rantai polimer yang mempunyai keupayaan untuk menyerap dan mengekalkan sejumlah besar air kerana sifat hidrofilik (Peppas & Hoffman 2020). Apabila molekul air memasuki matriks hidrogel dan mereka berinteraksi dengan rantai polimer, ia menyebabkan hidrogel membengkak. Pembengkakan berlaku disebabkan oleh penghidratan yang terlampau pada rantaian polimer di dalam hidrogel kerana apabila kapasiti air meningkat, berlaku tekanan dalaman yang memaksa hidrogel untuk membesar secara pembengkakan bagi membolehkan air tak terikat kekal berada di dalam struktur tiga dimensi hidrogel (Kalhapure et al. 2016).

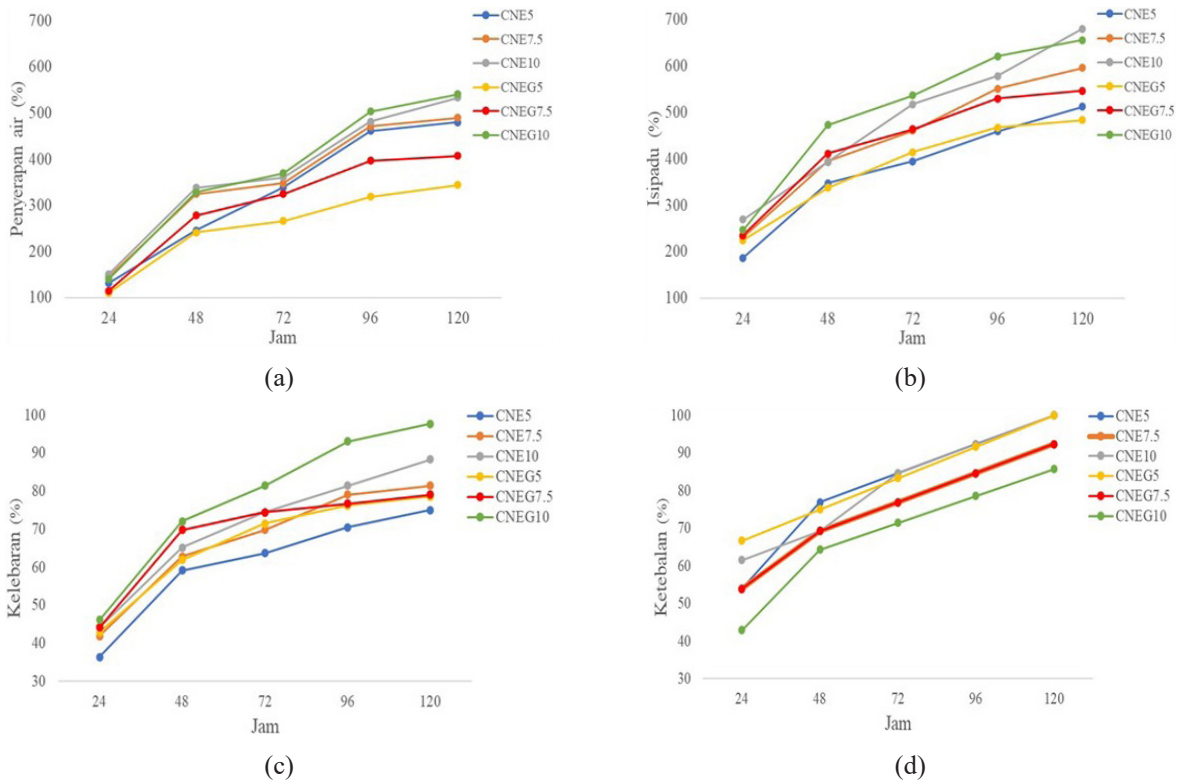
Rajah 1(b) dan 1(c) menunjukkan perubahan dimensi antara hidrogel berasaskan selulosa dalam lebar dan ketebalan manakala Rajah 1(d) adalah perubahan isi padu hidrogel. Daripada graf tersebut dapat disimpulkan bahawa semakin tinggi kepekatan ECH atau ekstrak bawang putih, semakin tinggi perubahan isi padu hidrogel. Hubungan antara penyerapan air dan perubahan isi padu hidrogel adalah sejajar. Hidrogel boleh menyerap kuantiti air yang banyak berbanding dengan berat kering mereka. Proses ini,

yang dirujuk sebagai bengkak, menyebabkan peningkatan dimensi hidrogel (Salleh et al. 2018).

Tahap bengkak berkait rapat dengan sifat struktur hidrogel, seperti ketumpatan paut silang dan kandungan kumpulan hidrofilik. Proses ini boleh dibalikkan; apabila diletakkan dalam persekitaran yang kering, hidrogel melepaskan air yang diserap dan saiznya akan mengecut. Selain itu, pH juga boleh menjejaskan perubahan ini. Pengionan kumpulan berfungsi dalam hidrogel mengakibatkan perubahan pH boleh mempengaruhi tingkah laku pembengkakan. Kumpulan pengionan tertentu boleh menarik atau mengeluarkan molekul air berdasarkan nilai pH, menyebabkan hidrogel meningkat atau berkurangan dalam saiz. Secara keseluruhan, CNEG10 mempunyai perubahan isi padu yang tertinggi yang bermaksud ia adalah hidrogel terbaik daripada yang lain daripada segi penyerapan air.

#### PERUBAHAN pH

Rajah 2 menunjukkan graf perubahan pH yang berlaku kepada hidrogel bagi tempoh rendaman selama 5 hari. Umumnya, perubahan pH hidrogel berkaitan dengan pengionan kumpulan asid karboksilik yang terdapat dalam komponen karboksimetil selulosa (Shin et al. 2021). Kumpulan asid karboksilik biasanya mengion dengan



RAJAH 1. Graf perubahan (a) penyerapan air, (b) lebar, (c) ketebalan dan (d) isi padu hidrogel pada setiap 24 jam selama 5 hari

perubahan dalam pH dan pengionan ini boleh menjejaskan keseluruhan cas dan tingkah laku pembengkakan hidrogel. Pada nilai pH yang rendah, kumpulan asid karboksilik biasanya diprotonasi, menyebabkan persekitaran yang lebih berasid. Proton ini boleh menjana penolakan elektrostatik antara kumpulan bercas dalam hidrogel, menyebabkan hidrogel menyerap lebih banyak air dan membengkak (Shin et al. 2021). Dalam kajian ini, pelarut yang digunakan ialah larutan akueus NaOH/urea. Maka, hidrogel yang dihasilkan dalam kajian ini sudah semestinya mempunyai nilai pH yang tinggi. Oleh itu, perubahan hidrogel perlu dicerap bagi menghubungkan sifat ini dengan sifat yang lain.

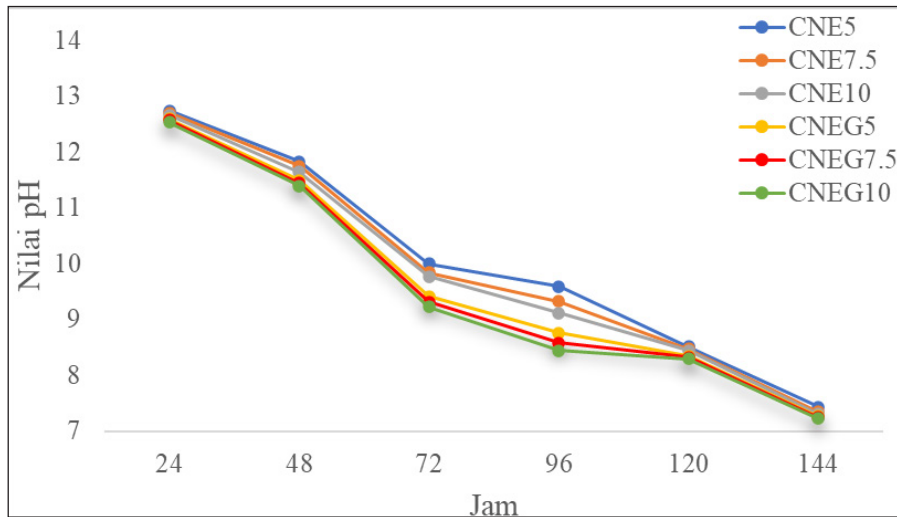
Hidrogel boleh menyerap sejumlah besar air dan melepaskannya secara beransur-ansur kepada tumbuh-tumbuhan, membuktikan bahawa ia berguna terutamanya di kawasan yang terdedah kepada kemarau (El-Aziz, Ibrahim & Fahmy 2022). Daripada Rajah 2, CNE mengambil masa yang lebih lama untuk mencapai pH neutral daripada CNEG. Walau bagaimanapun, CNE10 mempunyai perubahan pH yang lebih cepat daripada CNE5 dan CNE7.5. Hal ini disebabkan oleh kepekatan ECH yang lebih tinggi menyebabkan penyerapan air yang lebih tinggi kerana proses osmosis berlaku dengan lebih berkesan dan cepat pada permukaan separa telap hidrogel. Maka, sampel hidrogel pada kapasiti penyerapan air yang tinggi dalam Rajah 1(a) didapati mempunyai penurunan pH yang lebih tinggi seperti yang ditunjukkan pada Rajah 2. Bagi sampel CNEG, corak perubahan pada Rajah 2 yang ditunjukkan adalah selari dengan justifikasi yang diberikan, namun apabila dibandingkan dengan sampel CNE, kesemua sampel CNEG lebih ketara penurunan pH-nya. Terdapat penyelidikan yang terhad mengenai kesan khusus ekstrak bawang putih terhadap perubahan pH hidrogel berasaskan selulosa. CNEG10 mempunyai perubahan pH terpanjang antara yang lain. Ekstrak bawang putih mengandungi beberapa sebatian bioaktif seperti alisin dan sulfida yang boleh mencetuskan perubahan pH apabila dimasukkan ke dalam hidrogel. Sebatian bioaktif boleh diionkan dan boleh memperkenalkan atau menyerap proton, sekali gus menjejaskan pH. Tahap kesan ini bergantung kepada kepekatan mereka dalam matriks hidrogel (Zhang et al. 2023). Sebagai contoh, ekstrak bawang putih mengandungi sebatian sulfur dan enzim yang berpotensi berinteraksi dengan penunjuk pH yang digunakan dalam hidrogel atau mempengaruhi keadaan pengionan kumpulan asid karboksilik dalam hidrogel (Alpaslan et al. 2021). Oleh kerana sifat antimikrob ekstrak bawang putih, ia boleh menyebabkan nilai pH dikurangkan lebih cepat daripada hidrogel tanpa ekstrak bawang putih iaitu CNE. Penurunan pH yang ketara pada sampel CNEG juga membuktikan bahawa ekstrak bawang putih bukan sahaja berada di dalam matrik hidrogel malahan berinteraksi secara kimia pada kadaran yang selari dengan berat peratus yang digunakan.

#### UJIAN DEGRADASI

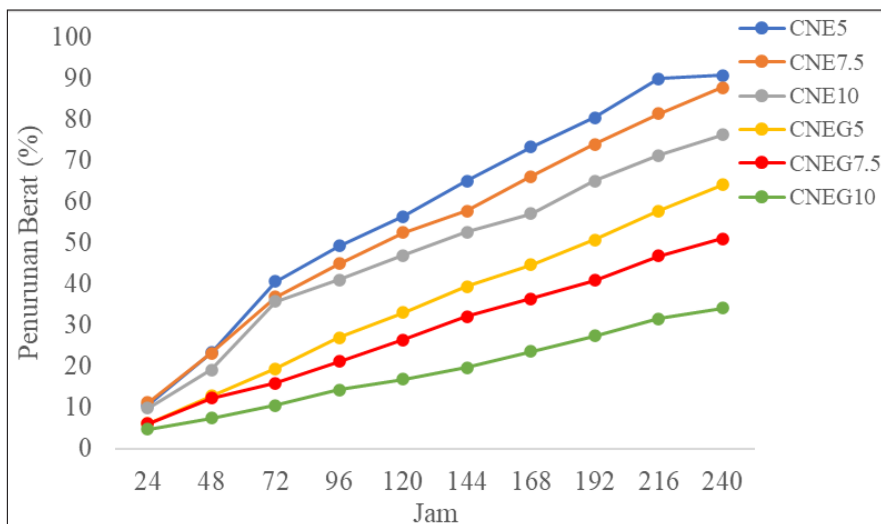
Ujian degradasi melibatkan proses menguburkan hidrogel ke dalam tanah simulasi untuk menilai kemerosotan mereka dari masa ke masa berdasarkan perubahan asas berat. Tujuan ujian ini adalah untuk mengkaji keadaan yang mungkin dihadapi oleh hidrogel apabila digunakan dalam aplikasi berasaskan tanah, seperti kegunaan pertanian atau alam sekitar. Ujian ini juga untuk menunjukkan bagaimana hidrogel CNEG berinteraksi secara berbeza dengan tanah daripada hidrogel CNE. Rajah 3 menunjukkan penurunan berat setiap hidrogel selama 10 hari.

Berdasarkan Rajah 3, CNE menunjukkan penurunan berat lebih cepat berbanding CNEG. Keputusan yang ditunjukkan selari dengan peratusan ECH kerana semakin tinggi peratus ECH yang digunakan, semakin kurang peratusan penurunan beratnya. Hal ini berkemungkinan kerana epiklorohidrin (ECH) menunjukkan sifat antimikrob apabila digunakan sebagai agen paut silang dalam hidrogel dan bahan polimer lain. ECH boleh membentuk ikatan glisidil eter antara kumpulan hidroksil pada polisakarida, meningkatkan kekuatan mekanikal dan keberkesanan antimikrob bahan yang dihasilkan. Aktiviti antimikrob ini sebahagiannya disebabkan oleh keupayaan ECH untuk mengganggu membran sel mikrob (Aunina et al. 2023).

Bukan itu sahaja, Rajah 3 juga menunjukkan peratusan penurunan berat semakin berkurangan apabila peratus ekstrak bawang putih bertambah di dalam hidrogel (CNEG). Hal ini kerana, penambahan ekstrak bawang putih kepada hidrogel berasaskan selulosa boleh mempengaruhi ujian degradasi. Ekstrak bawang putih sangat berkesan melawan bakteria atas beberapa sebab, terutamanya disebabkan oleh komposisi kimianya yang unik seperti alisin dan sebatian lain yang mengandungi sulfur. Hal ini kerana ekstrak bawang putih mengandungi alisin yang boleh menembusi membran sel bakteria dan mengganggu strukturnya. Ini menyebabkan kandungan sel bakteria bocor dan membawa kepada kematian sel. Alisin telah terbukti berkesan melawan spektrum luas bakteria, termasuk kedua-dua jenis Gram-positif dan Gram-negatif. Julat aktiviti yang luas ini menjadikannya agen antibakteria yang serba boleh dan berpotensi mempengaruhi ujian degradasi hidrogel (Kshirsagar et al. 2018). Kehadiran ekstrak bawang putih dalam hidrogel boleh menghalang atau melambatkan kemerosotan struktur tiga dimensi hidrogel yang terdiri daripada jaringan paut silang selulosa asli dan NaCMC kerana keupayaannya untuk membunuh atau menghalang pertumbuhan mikroorganisma tersebut (Borlinghaus et al. 2014). Di samping itu, ekstrak bawang putih mengandungi pelbagai sebatian bioaktif, termasuk enzim dan sebatian sulfur organik yang berpotensi untuk berinteraksi dengan matriks hidrogel dan menjejaskan tingkah laku degradasinya, mensasarkan tapak dalam sel bakteria dengan mengganggu enzim dan protein penting bakteria yang menjadikannya sukar untuk bakteria memakan struktur hidrogel yang dihasilkan dalam kajian ini (Bhatwalkar et al. 2021).



RAJAH 2. Graf perubahan pH bagi hidrogel pada setiap 24 jam selama 5 hari



RAJAH 3. Graf penurunan berat hidrogel sepanjang proses degradasi pada setiap 24 jam

#### KESIMPULAN

Penyelidikan ke atas kesan ECH sebagai agen paut silang dan ekstrak bawang putih sebagai tambahan dalam hidrogel berasaskan selulosa menghasilkan hidrogel yang sejajar dengan objektif utama kajian. Pengaruh ECH sebagai paut silang menghasilkan hidrogel yang dipaut silang secara ikatan kovalen yang lebih kuat pada kepekatan yang lebih tinggi iaitu 10% dan seterusnya membolehkan kapasiti penyerapan air yang lebih tinggi. Di samping itu, campuran di antara ekstrak bawang putih serta selulosa terlarut (selulosa asli dan NaCMC) di dalam akueus NaOH/urea menyebabkan peningkatan ketara dalam perancangan proses biodegradasi hidrogel yang mana menunjukkan berat

akhir yang lebih tinggi berbanding hidrogel tanpa ekstrak bawang putih serta pada kepekatan rendah. Perancangan berlaku kerana kehadiran alisin di dalam ekstrak bawang putih yang mempunyai sifat antibakteria. Dapatan kajian ini jelas menunjukkan peranan setiap bahan dan hidrogel yang terhasil boleh diaplikasikan kepada bidang pertanian atau mana-mana bidang yang memerlukan kapasiti air yang banyak serta biodegradasi terkawal.

#### PENGHARGAAN

Sekalung penghargaan diberikan kepada Kementerian Pendidikan Tinggi (KPT) Malaysia atas dana penyelidikan yang diberikan iaitu Skim Geran Penyelidikan Fundamental

(FRGS) dengan nombor rujukan FRGS/1/2023/STG05/USM/02/10. Terima kasih juga kepada Universiti Sains Malaysia dan Pusat Pengajian Teknologi Industri atas fasiliti kajian yang disediakan.

## RUJUKAN

- Nazari et al. (2014)
- Abd El-Sayed, E.S., El-Sakhawy, M. & El-Sakhawy, M.A.M. 2020. Non-wood fibers as raw material for pulp and paper industry. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 35(2): 215-230. <https://doi.org/10.1515/npprj-2019-0064>
- Akalin, G.O. & Pulat, M. 2018a. Preparation and characterization of nanoporous sodium carboxymethyl cellulose hydrogel beads. *Journal of Nanomaterials* 2018: 9676949. <https://doi.org/10.1155/2018/9676949>
- Akalin, G.O. & Pulat, M. 2018b. Preparation of sodium carboxymethyl cellulose hydrogels for controlled release of copper micronutrient. *Technology, Engineering & Mathematics (EPSTEM)* (2): 25-34.
- Alpaslan, D., Olak, T., Turan, A., Ersen Dudu, T. & Aktas, N. 2021. A garlic oil-based organo-hydrogel for use in pH-sensitive drug release. *Chemical Papers* 75: 5759-5772. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01760-2>
- Armira, N.A.Z., Zulkifli, A., Gunaseelan, S., Palanivelu, S.D., Salleh, K.M., Othman, M.H.C., & Zakaria, S. 2021. Regenerated cellulose products for agricultural and their potential: A review. *Polymers* 13(20): 3586. <https://doi.org/10.3390/polym13203586>
- Aunina, K., Ramata-Stunda, A., Kovrljija, I., Tracuma, E., Merijs-Meri, R., Nikolajeva, V. & Loca, D. 2023. Exploring the interplay of antimicrobial properties and cellular response in physically crosslinked hyaluronic acid/ $\epsilon$ -polylysine hydrogels. *Polymers* 15(8): 1915. <https://doi.org/10.3390/polym15081915>
- Bashir, S., Hina, M., Iqbal, J., Rajpar, A.H., Mujtaba, M.A., Alghamdi, N.A., Wageh, S., Ramesh, K. & Ramesh, S. 2020. Fundamental concepts of hydrogels: Synthesis, properties, and their applications. *Polymers* 12(11): 2702. <https://doi.org/10.3390/polym12112702>
- Bhatwalkar, S.B., Mondal, R., Krishna, S.B.N., Adam, J.K., Govender, P. & Anupam, R. 2021. Antibacterial properties of organosulfur compounds of garlic (*Allium sativum*). *Frontiers in Microbiology* 12: 613077. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.613077>
- Borlinghaus, J., Albrecht, F., Gruhlke, M.C.H., Nwachukwu, I.D. & Slusarenko, A.J. 2014. Allixin: Chemistry and biological properties. *Molecules* 19(8): 12591. <https://doi.org/10.3390/molecules190812591>
- Choo, S., Chin, V.K., Wong, E.H., Madhavan, P., Tay, S.T., Yong, P.V.C. & Chong, P.P. 2020. Review: Antimicrobial properties of allixin used alone or in combination with other medications. *Folia Microbiologica (Praha)* 65(3): 451-465. <https://doi.org/10.1007/s12223-020-00786-5>
- El-Aziz, G.H.A., Ibrahim, A.S. & Fahmy, A.H. 2022. Using environmentally friendly hydrogels to alleviate the negative impact of drought on plant. *Open Journal of Applied Sciences* 12(01): 111-133. <https://doi.org/10.4236/ojapps.2022.121009>
- Garnica-Palafox, I., Sánchez-Arévalo, F., Velasquillo, C., García-Carvajal, Z., García-López, J., Ortega-Sánchez, C., Ibarra, C., Luna-Bárceñas, G. & Solís-Arrieta, L. 2014. Mechanical and structural response of a hybrid hydrogel based on chitosan and poly(vinyl alcohol) cross-linked with epichlorohydrin for potential use in tissue engineering. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* 25: 32-50.
- Girish, V.M., Liang, H., Aguilan, J.T., Nosanchuk, J.D., Friedman, J.M. & Nacharaju, P. 2019. Anti-biofilm activity of garlic extract loaded nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 20: 102009. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2019.04.012>
- Hemmati, F., Jafari, S.M. & Taheri, R.A. 2019. Optimization of homogenization-sonication technique for the production of cellulose nanocrystals from cotton linter. *International Journal of Biological Macromolecules* 137: 374-381. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.241>
- Jiang, X.Y., Liang, J.Y., Jiang, S.Y., Zhao, P., Tao, F., Li, J., Li, X.X. & Zhao, D.S. 2022. Garlic polysaccharides: A review on their extraction, isolation, structural characteristics, and bioactivities. *Carbohydrate Research* 518: 108599. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2022.108599>
- Kalhapure, A., Kumar, R., Singh, V.P. & Pandey, D.S. 2016. Hydrogels: A boon for increasing agricultural productivity in water-stressed environment. *Current Science* 111(11): 1773-1779. <https://doi.org/10.18520/cs/v111/i11/1773-1779>
- Kshirsagar, M., Dodamani, A., Karibasappa, G., Vishwakarma, P., Vathar, J., Sonawane, K., Jadhav, H. & Khobragade, V. 2018. Antibacterial activity of garlic extract on cariogenic bacteria: An *in vitro* study. *AYU (An International Quarterly Journal of Research in Ayurveda)* 39(3): 165-168. [https://doi.org/10.4103/ayu.ayu\\_193\\_16](https://doi.org/10.4103/ayu.ayu_193_16)
- Liu, G., Li, W., Chen, L., Zhang, X., Niu, D., Chen, Y., Yuan, S., Bei, Y. & Zhu, Q. 2020. Molecular dynamics studies on the aggregating behaviors of cellulose molecules in NaOH/urea aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 594: 124663. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124663>
- Madineh, H., Yadollahi, F., Yadollahi, F., Pouria Mofrad, E. & Kabiri, M. 2017. Impact of garlic tablets on nosocomial infections in hospitalized patients in intensive care units. *Electronic Physician* 9(4): 4064-4071. <https://doi.org/10.19082/4064>



- Mohd Salleh, K., Zakaria, S., Mostapha, M., Amran, U.A., Wan Nadhari, W.N.A. & Ibrahim, N.A. 2021. Keterlarutan selulosa, pelarut dan produk selulosa yang dijana semula: Suatu ulasan. *Sains Malaysiana* 50(10): 3107-3126. <https://doi.org/10.17576/jsm-2021-5010-23>
- Nie, H., Liu, M., Zhan, F. & Guo, M. 2004. Factors on the preparation of carboxymethylcellulose hydrogel and its degradation behavior in soil. *Carbohydrate Polymers* 58(2): 185-189. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.035>
- Peppas, N.A. & Hoffman, A.S. 2020. 1.3.2E - Hydrogels. In *Biomaterials Science (Fourth Edition)*, edited by Wagner, W.R., Sakiyama-Elbert, S.E., Zhang, G. & Yaszemski, M.J. Massachusetts: Academic Press. hlm. 153-166.
- Reduwan Billah, S.M., Mondal, M.I.H., Somoal, S.H. & Nahid Pervez, M. 2018. Cellulose-based hydrogel for industrial applications, In *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels*, edited by Mondal, M. Polymers and Polymeric Composites: A reference series, Cham, Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-77830-3\\_63](https://doi.org/10.1007/978-3-319-77830-3_63)
- Salleh, K.M., Armir, N.A.Z., Mazlan, N.S.N., Mostapha, M., Wang, C. & Zakaria, S. 2021. Hydrogel and aerogel-based composites: Biodegradable hydrogel and aerogel polymer blend-based composites. In *Biodegradable Polymers, Blends and Composites*, disunting oleh Rangappa, S.M., Parameswaranpillai, J., Siengchin, S. & Ramesh, M., Cambridge: Woodhead Publishing. hlm. 355-388. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823791-5.00019-3>
- Salleh, K.M., Zakaria, S., Sajab, M.S., Gan, S., Chia, C.H., Jaafar, S.N.S. & Amran, U.A. 2018. Chemically crosslinked hydrogel and its driving force towards superabsorbent behaviour. *International Journal of Biological Macromolecules* 118(Part B): 1422-1430. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.159>
- Salleh, K.M., Zakaria, S., Sajab, M.S., Gan, S. & Kaco, H. 2019. Superabsorbent hydrogel from oil palm empty fruit bunch cellulose and sodium carboxymethylcellulose. *International Journal of Biological Macromolecules* 131: 50-59. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.028>
- Sharifi, A.M., Darabi, R. & Akbarloo, N. 2003. Investigation of antihypertensive mechanism of garlic in 2K1C hypertensive rat. *Journal of Ethnopharmacology* 86(2-3): 219-224.
- Shin, Y., Kim, D., Hu, Y., Kim, Y., Hong, I.K., Kim, M.S. & Jung, S. 2021. pH-responsive succinoglycan-carboxymethyl cellulose hydrogels with highly improved mechanical strength for controlled drug delivery systems. *Polymers* 13(18): 3197. <https://doi.org/10.3390/polym13183197>
- Subroto, E., Cahyana, Y., Tensiska, M., Filianty, F., Lembong, E., Wulandari, E., Kurniati, D., Saputra, R.A. & Faturachman, F. 2021. Bioactive compounds in garlic (*Allium sativum* l.) as a source of antioxidants and its potential to improve the immune system: A review. *Food Research* 5(6): 1-11. [https://doi.org/10.26656/FR.2017.5\(6\).042](https://doi.org/10.26656/FR.2017.5(6).042)
- Tavares, L., Santos, L. & Zapata Noreña, C.P. 2021. Bioactive compounds of garlic: A comprehensive review of encapsulation technologies, characterization of the encapsulated garlic compounds and their industrial applicability. *Trends in Food Science and Technology* 114: 232-244. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.05.019>
- Winarti, C., Kurniati, M., Arif, A.B., Sasmitaloka, K.S. & Nurfadila. 2018. Cellulose-based nanohydrogel from corncob with chemical crosslinking methods. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 209: 012043. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/209/1/012043>
- Zhang, W., Liu, L., Cheng, H., Zhu, J., Li, X., Ye, S. & Li, X. 2023. Hydrogel-based dressings designed to facilitate wound healing. *Materials Advances* 5(4): 1364-1394. <https://doi.org/10.1039/d3ma00682d>

\*Pengarang untuk surat-menyurat; email: szakaria@ukm.edu.my