

## PENGARUH SUHU REAKSI PADA POLIMERISASI HIDROGEL BERBASIS KITOSAN

Lik Anah<sup>1\*</sup>, Nuri Astrini<sup>1</sup> dan Agus Haryono<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Pusat Penelitian Kimia (P2K) - LIPI

<sup>1</sup>Jl. Cisitua-Sangkuriang, Komplek LIPI Bandung 40135

<sup>2</sup>Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan

\*E-mail: [likanah@yahoo.com](mailto:likanah@yahoo.com)

Diterima: 16 November 2015    Diperbaiki: 16 Desember 2015    Disetujui: 08 Januari 2016

### ABSTRAK

**PENGARUH SUHU REAKSI PADA POLIMERISASI HIDROGEL BERBASIS KITOSAN.** Polimer hidrogel kitosan-g-poli(asam akrilat) telah dipreparasi dalam larutan melalui polimerisasi radikal bebas (*free radical polymerization*) menggunakan *benzoyl peroxide* (BPO) sebagai inisiator dan *methylenebisacrylamide* (MBA) sebagai agen ikatan silang (*crosslinking agent*). Percobaan dilangsungkan dalam reaktor gelas leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor, *waterbath* dan pengaduk mekanik di bawah kondisi *inert atmosphere*. Sebagai variabel tetap dalam proses kopolimerisasi cangkok (*grafted copolymerization*) monomer asam akrilat pada kitosan adalah ratio asam akrilat (AA) terhadap kitosan (CTS) = 7,2; konsentrasi BPO 2,44% w/w; konsentrasi MBA 2,44% w/w, agitasi 200 rpm dan waktu reaksi 3 jam. Suhu polimerisasi divariasikan pada 30, 50, 70, dan 90°C. Kemampuan penyerapan air (*water absorbency*) oleh kopolimer cangkok (*graft copolymer*) hidrogel kitosan-g-poli(asam akrilat) (CTS-g-PAA) diuji melalui analisa *swelling ratio* dalam air distilat dan larutan NaCl 9%. Hasil percobaan menunjukkan bahwa proses polimerisasi pada suhu 90 °C memberikan hasil kapasitas *swelling* (*swelling capacity*) tertinggi yaitu sebesar 41,68 g/g dalam air distilat dan 42,55 g/g dalam larutan NaCl 9%. Hasil analisa *FT-IR* menunjukkan bahwa pada hidrogel CTS-g-PAA telah terjadi enam puncak baru pada bilangan gelombang 1577, 1404, 1172, 1076, 713, dan 632 cm<sup>-1</sup>. Hasil analisa morfologi permukaan menggunakan *SEM* menunjukkan bahwa hidrogel CTS-g-PAA memiliki struktur yang porous dan lebih kompak daripada kitosan murni.

**Kata kunci:** Hidrogel, Kitosan, Asam akrilat, Polimerisasi radikal bebas, *Benzoyl peroxide*

### ABSTRACT

#### **THE EFFECT OF TEMPERATURE ON CHITOSAN BASED HYDROGEL POLYMERIZATION.**

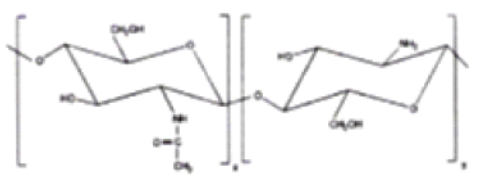
The grafted copolymer chitosan-g-poly(acrylic acid) has been prepared in aqueous solution by free radical polymerization using benzoyl peroxide (BPO) as initiator and methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinking agent. The experiment has been conducted using 1 L stirred batch reactor of glass in electric waterbath with condenser and mechanical agitation under inert atmosphere. The grafted copolymerization of monomer acrylic acid onto chitosan has been carried out with fixed condition i.e. : ratio of acrylic acid (AA) to chitosan (CTS) = 7.2; concentration of BPO 2.44% w/w; concentration of MBA 2.44% w/w; speed of mechanical agitation 200 rpm and 3 hours of reaction time but varied in temperature. The temperature has been varied at 30, 50, 70 and 90°C. The water absorption capacities of CTS-g-PAA hydrogel was determined. The result of the experiment showed that the graft copolymer CTS-g-PAA produced at 90 °C had the highest water retention capacity of 41.68 g/g in distillate water and 42.55 g/g in 9% aqueous NaCl solution. The results of FT-IR analysis showed that for CTS-g-PAA hydrogel has six peaks of wavelength numbers at 1577, 1404, 1172, 1076, 713, and 632 cm<sup>-1</sup>. The results of morphology analysis using SEM showed that CTS-g-PAA hydrogel has phorous structure and more compact than pure chitosan.

**Keywords:** Hydrogel, Chitosan, Acrylic acid, Free radical polymerization, Benzoyl peroxide

## PENDAHULUAN

Polimer alam dan sintetis dapat dimodifikasi secara kimia untuk memperoleh bahan dengan sifat fisik dan kimia yang berbeda. Modifikasi polisakarida yang mengandung gugus karboksil sebagai grup anionik merupakan cara yang tepat untuk preparasi gel ionotropik. Gel tersebut adalah produk yang memiliki kemampuan interaksi dengan logam kation polivalen. Gel ini dapat menyerap air atau larutan encer garam logam dan membengkak (*swell*), tetapi tidak ikut larut dalam cairan tersebut. Dan material dengan kapasitas yang besar dalam menyimpan air (*water retention*) disebut sebagai hidrogel [1,4,12,14]. Diantara berbagai cara modifikasi, kopolimerisasi cangkok (*graft copolymerization*) merupakan teknik modifikasi yang tepat dan menarik [3].

Pada proses pencangkokan kitosan (*grafting chitosan*) akan terjadi pembentukan turunan fungsional melalui ikatan kovalen dari molekul yang tercangkok pada batang tubuh kitosan (*chitosan backbone*). Pada Gambar 1, struktur kitosan memiliki dua gugus reaktif yaitu gugus amino bebas dan gugus hidroksil yang dapat dicangkok [8,9,15]. Penggunaan polisakarida alam untuk preparasi hidrogel telah mendapat perhatian luar biasa karena memiliki sifat hidrophilik yang merupakan karakteristik paling disenangi untuk berbagai aplikasi [6].



Gambar 1. Struktur Kitosan [13].

Kitosan (*poly-β-(1→4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose*) adalah polisakarida nitrogenus (berbasis amino) yang dihasilkan melalui deasetilasi-N pada kitin (*poly-β-(1→4)-N-acetyl-D-glucosamine*) yang merupakan senyawa aslinya. Kitin adalah salah satu biopolimer alami yang paling banyak jumlahnya, terdapat di dalam media laut terutama dalam kulit udang, kepiting, udang besar, siput, kulit luar serangga dan dinding sel mikroorganisma. Kitosan digambarkan dengan mudah sebagai material yang berprospek bagus, tidak hanya karena sifat-sifat fisika yang dimilikinya seperti struktur makromolekular, tidak beracun, biokompatibel, biodegradabel, *avirulence* dan penggunaannya dalam banyak bidang seperti bioteknologi, kedokteran, membran, kosmetik, industri makanan, agrikultur tetapi juga potensial untuk proses adsorpsi [2,5,7, 9,15].

Ketika monomer anionik seperti *acrylic acid* dan monomer *acrylonitrile* dicangkokkan pada kitosan dengan penambahan agen ikatan silang (*crosslinking agent*), maka hidrogel ampholitik yang mengandung muatan kationik dan anionik dapat dipreparasi. Jadi dengan memasukkan muatan anionik (  $-\text{COO}^-$  ) pada

kitosan, maka hidrogel dengan kemampuan *swelling* pada berbagai pH dapat dipreparasi [10]. Kopolimerisasi cangkok monomer *vinyl* pada polisakarida adalah cara yang efisien untuk preparasi hidrogel. Karena keberadaan gugus fungsional sepanjang rantai polimer, maka material hidrogel polimer tersebut menjadi sensitif terhadap kondisi lingkungan sekitar sehingga disebut sebagai "*intelligent material*" atau "*smart material*". Sebagai contoh, penangkapan air (*water uptake*) ke dalam material hidrogel adalah sensitif terhadap suhu, pH, kekuatan ionik dalam larutan *swelling* [10].

Hipotesis dalam penelitian ini adalah mengajukan penjelasan bahwa kitosan mampu meningkatkan penyembuhan luka goresan karena berkaitan dengan sifat biodegradabilitasnya. *Macrophage* memproduksi *lysozyme* untuk menghidrolisa kitosan dan turunannya menjadi oligomer yang menghasilkan oksida nitrat, senyawa oksigen, interferon dan interleukin-1. *Macrophage* yang aktif meningkatkan produksi *lysozyme*, *chitinase*, dan *N-acetyl-β-D-glucosaminidase* yang mempercepat depolimerisasi menjadi monomer. Ketersediaan monomer aminosugar menjadi fibroblast yang berkembang biak dibawah pengaruh interleukin-1 untuk bergabung dengan *chondroitin-4* dan 6-sulfat, *hyaluronan*, dan keratin sulfat memandu susunan deposisi kolagen dan mempercepat penyembuhan luka. Keseluruhan sifat-sifat ini termasuk biodhesivitas telah menjadikan kitosan sebagai biomaterial yang sangat bagus untuk mengatasi luka dan goresan kulit (*wound healing and scar*).

Modifikasi kitosan secara kimia memberikan sifat-sifat yang menguntungkan dan telah memikat perhatian banyak peneliti pada akhir-akhir ini. Kitosan yang diproses cangkok (*graft*) dengan monomer *vinyl* menggunakan berbagai tipe inisiator telah dikembangkan sebagai material baru yang menjanjikan memiliki banyak keuntungan. Walaupun banyak polimer cangkok kitosan yang telah disintesis, pencangkokan monomer akrilik pada kitosan telah diterima dalam banyak kepentingan untuk diterapkan dalam bidang kedokteran, industri dan agrikultur. Kombinasi kimiawi kitosan dan polimer berbasis akrilik adalah metoda yang menjanjikan untuk preparasi material baru. Dikarenakan untuk perbaikan sifat-sifat fisika dan kimia, material baru ini banyak memiliki potensi untuk diterapkan dalam banyak bidang. Dalam beberapa tahun terakhir ini, metoda proses kopolimerisasi cangkok monomer akrilik seperti *methyl methacrylate* (MAA), *2-hydroxyethyl methacrylate* (HEMA), *3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate* (TMSPM), *methyl acrylate* (MA), (*N,N-dimethyl amino)ethyl methacrylate* (DMA), *butyl acrylate* (BA), dan *sodium acrylate* (SA) pada kitosan dan turunan-turunannya menggunakan inisiator radikal bebas, radiasi- $\gamma$ , dan transisi ion logam telah banyak dilaporkan. Meskipun demikian, sampai saat ini belum ada review komprehensif yang dilaporkan tentang kopolimerisasi cangkok monomer akrilik pada kitosan dan turunan-

turunannya. Aplikasi material baru ini secara khusus ditekankan untuk diterapkan dalam bidang *drug delivery carrier*, *wound-healing agent*, *seed coating*, *absorbent*, dan *finishing agent* [15].

Dalam tulisan ini disampaikan penelitian yang bertujuan mempelajari sintesis dan karakterisasi hidrogel kitosan-g-poly(acrylic acid) menggunakan BPO sebagai inisiator dan MBA sebagai agen ikatan silang pada berbagai suhu reaksi.

## METODE PERCOBAAN

### Bahan dan Alat

Polimer alam kitosan *pure analysis* (pa) diperoleh dari Sigma-Aldrich dan monomer sintesis *acrylic acid* teknis didapatkan dari E-Merck. Methylenebisacrylamide (MBA) sebagai agen ikatan silang (*crosslinking agent*) didapat dari Sigma Aldrich, dan inisiator *benzoyl peroxide* (BPO) diperoleh dari E-Merck. Bahan kimia lainnya seperti asam asetat, NaOH, ethanol, aceton diperoleh dari P.D. Bratacho. Percobaan akan dilangsungkan dalam alat reaktor gelas leher tiga kapasitas 1L. Alat pendukung percobaan meliputi kondensor gelas, *electric stirrer hotplate*, pengaduk mekanik, *beaker glass* dan *water bath*.

### Cara Kerja

Preparasi Kopolimerisasi Cangkok Hidrogel Kitosan-g-Poly(Acrylic Acid)

Preparasi polimerisasi dilakukan dengan menyiapkan larutan asam asetat 1% (v/v) yang berfungsi sebagai pelarut kitosan. Kemudian larutan kitosan dibuat dengan menimbang 1 g serbuk kitosan yang dilarutkan dalam 50 mL larutan asam asetat 1%, diaduk pada suhu ruang lalu dimasukkan ke dalam reaktor gelas leher tiga kapasitas 1 L.

Menyiapkan inisiator dengan menimbang 0,2 g BPO dan dilarutkan dalam aquades untuk kemudian dicampur dengan larutan kitosan di dalam reaktor. Monomer *vinyl acrylic acid* ditimbang sebanyak 7,2 g yang dilarutkan dalam 90 mL aquades, diaduk sampai larut lalu dituang ke dalam reaktor.

*Methylenbissacrylamide* (MBA) sebagai agen ikatan silang disiapkan dengan menimbang 0,2 g MBA, dilarutkan dalam aquades sampai larut lalu dimasukkan ke dalam reaktor. Selanjutnya dilakukan pengusiran oksigen dengan mengalirkan gas N<sub>2</sub> ke dalam reaktor.

Suhu reaksi diatur sesuai dengan kondisi proses yang diinginkan dimana pada penelitian ini suhu reaksi divariasikan masing-masing pada 30, 50, 70, dan 90°C selama periode waktu 3 jam pada pengadukan 200 rpm.

Setelah proses selesai, larutan dalam reaktor dituang ke dalam *beaker glass* dan dinetralkan dengan menambahkan 6 N larutan NaOH. Kemudian dilakukan pencucian menggunakan larutan *aceton* lalu dikeringkan

di dalam oven pada suhu 60°C sampai beratnya konstan.

### Penentuan Water Absorbency Melalui Uji Swelling

Uji *swelling* hidrogel dilakukan dengan menimbang contoh sebanyak ± 0,2 g yang diisikan ke dalam kantong nilon yang telah ditimbang sebelumnya. Kemudian melakukan perendaman contoh masing-masing ke dalam aquades dan larutan garam NaCl 9% pada pH 7 selama 30 menit pada suhu ruang. Setelah itu contoh diangkat dan ditiriskan untuk menghilangkan sisa air. Contoh yang telah mengembang (*swollen*) selanjutnya ditimbang, dan *ratio swelling* ditentukan dengan menggunakan rumus sebagai berikut :

$$\text{Ratio swelling (g/g)} = [(W_s - W_d)/(W_d)] \times 100$$

Dimana:

W<sub>s</sub> = Berat contoh yang mengembang (*swollen*)

W<sub>d</sub> = Berat contoh kering sebelum perendaman

### Karakterisasi

#### FT-IR

Spektra *FT-IR* dari produk kopolimer cangkok (*grafted copolymer*) hidrogel kitosan-g-poly(*acrylic acid*) CTS-g-PAA ditentukan dengan menggunakan *spectrophotometer*, dalam rentang bilangan gelombang 400 cm<sup>-1</sup> – 4200 cm<sup>-1</sup> dan dalam kondisi padat (*solid state*) menggunakan pelletisasi KBr.

#### SEM

*Morfologi* permukaan hidrogel diuji dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Contoh hidrogel dilapisi dengan lapisan tipis dari logam emas *palladium* dan selanjutnya dipantulkan dalam instrumen SEM.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

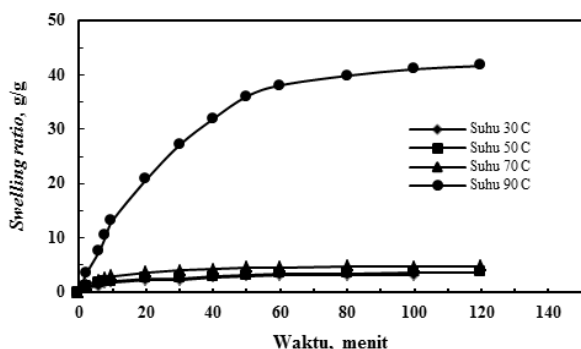
Proses kopolimerisasi cangkok monomer asam akrilat pada kitosan telah dilakukan pada suhu reaksi 30, 50, 70, dan 90°C. Gambar 2 menunjukkan hasil pengaruh masing-masing suhu reaksi tersebut terhadap kemampuan penyerapan air (*water absorbency*) dari hidrogel melalui uji *swelling*.

Hasil percobaan menunjukkan bahwa maksimum *swelling ratio* terjadi pada suhu 90°C. Pada suhu reaksi 30, 50 dan 70°C menunjukkan hasil *swelling ratio* yang jauh lebih rendah dibandingkan dengan suhu reaksi 90°C.

Pada Gambar 2 terlihat bahwa untuk suhu reaksi 90°C dalam waktu *swelling* antara 0 – 60 menit menunjukkan kenaikan *swelling ratio* yang tajam, dan setelah waktu 60 menit sampai dengan 120 menit memperlihatkan kenaikan *swelling ratio* yang perlahan

dan hampir mencapai kesetimbangan *swelling* (*equilibrium swelling ratio*).

Penyerapan air (*water absorbency*) tertinggi oleh hidrogel terjadi pada suhu reaksi 90°C dengan ratio *swelling* mencapai 41,68 gram air per gram hidrogel dalam 60 menit waktu *swelling*. Untuk suhu reaksi 30, 50, 70°C pada Gambar 2 terlihat bahwa *swelling ratio* yang dicapai relatif sangat rendah untuk waktu *swelling* dari 0 – 120 menit dibandingkan dengan proses pada suhu reaksi 90°C.

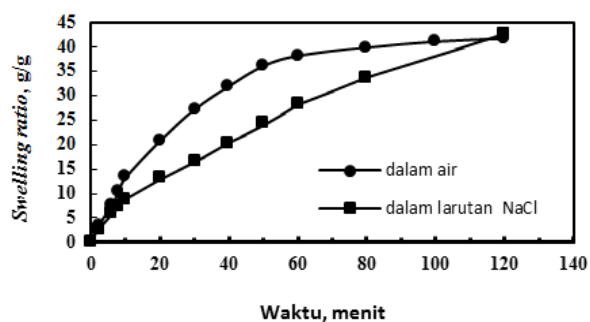


Gambar 2. Kurva *swelling* dalam air pada berbagai suhu polimerisasi

Hal ini karena proses dengan suhu yang lebih tinggi akan membantu meningkatkan terjadinya tumbukan antara inisiator *benzoyl peroxide* (BPO) dengan kitosan sehingga radikal kitosan yang terbentuk ikut meningkat dan berpengaruh pada meningkatnya kopolimerisasi cangkok *polyacrylic acid* (PAA) pada batang tubuh kitosan (*chitosan backbone*) yang pada akhirnya berdampak pada meningkatnya *water absorbency* dari hidrogel CTS-g-PAA [13].

Gambar 3 menunjukkan sifat *swelling* (*swelling behavior*) dari contoh copolimer cangkok (*grafted copolymer*) kitosan-g-poly(*acrylic acid*) CTS-g-PAA dalam air distilat (pH 7) dan larutan garam (9% NaCl). Uji *swelling* pada media air dan larutan NaCl dilakukan untuk mengetahui kemampuan material hidrogel CTS-g-PAA dalam menyerap cairan berupa aquades dan larutan elektrolit garam NaCl sebagai superabsorbent. Pada Gambar 3 terlihat bahwa untuk uji *swelling* dalam air distilat menunjukkan kenaikan ratio *swelling* yang tajam yang terjadi pada rentang waktu *swelling* 0 – 60 menit dan ratio *swelling* tertinggi terjadi pada waktu 60 menit yang mencapai 41,68 gram air per gram hidrogel. Dan kenaikannya menjadi perlahan setelah waktu 60 menit sampai dengan 120 menit. Sedangkan untuk uji *swelling* dalam larutan garam NaCl 9%, kurvanya menunjukkan kecenderungan kenaikan ratio *swelling* yang relatif lebih rendah dibandingkan dengan *swelling* dalam air distilat.

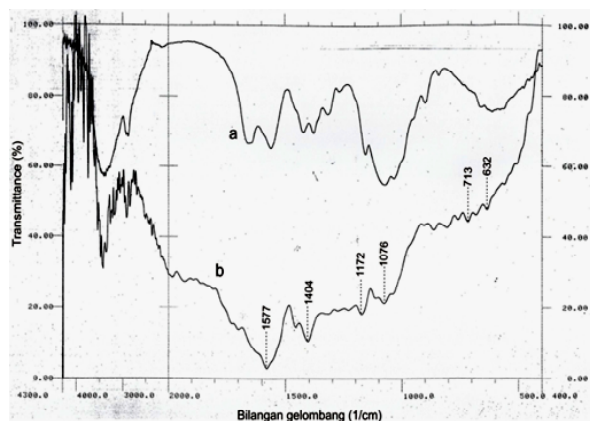
Pola kurva penyerapan air (*water absorbency*) pada Gambar 3 oleh hidrogel yang diuji *swelling* nya dalam air distilat hasilnya lebih tinggi (ratio *swelling* 41,68 g/g) daripada dalam larutan garam 9% NaCl (ratio *swelling* 42,55 g/g). Hal ini terjadi karena dengan



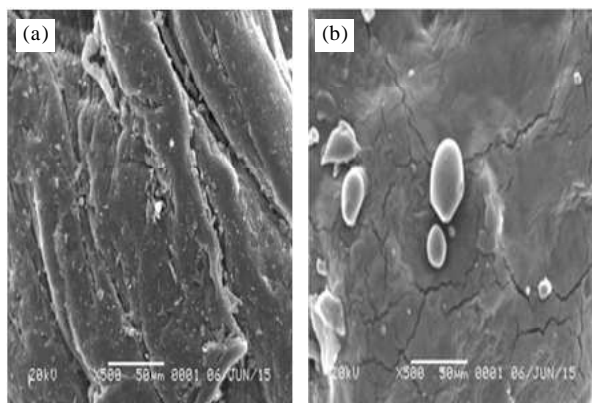
Gambar 3. Kurva *swelling* dalam air dan larutan garam NaCl untuk contoh hidrogel CTS-g-PAA pada proses polimerisasi suhu 90 °C

keberadaan garam NaCl 9% dalam air, menyebabkan tekanan osmotik untuk penembusan air kedalam struktur hidrogel menurun yang berdampak pada berkurangnya kemampuan hidrogel dalam menyerap air atau *swelling* [13].

Spektra FT-IR dari kitosan (CTS) dan poly(*acrylic acid*) (PAA) yang tercangkok pada batang tubuh kitosan (*chitosan backbone*) ditunjukkan pada Gambar 4a dan Gambar 4b. Pada Gambar 4b untuk kitosan cangkok (*grafted chitosan*) terlihat bahwa terjadi enam pita serapan baru yaitu pada bilangan gelombang 1577, 1404, 1172, 1076, 713, dan 632  $\text{cm}^{-1}$ . Pada bilangan gelombang 1577  $\text{cm}^{-1}$  yang sesuai dengan  $\text{C}=\text{O}$  yang meregang secara asimetris (*asymmetric stretching*) dalam gugus fungsi karboksilat anion dan diyakinkan kembali oleh puncak tajam lainnya yaitu pada bilangan gelombang 1404  $\text{cm}^{-1}$  yang mengartikan model rentangan simetris (*symmetric stretching*) dari karboksilat anion [11]. Dan dua pita serapan yang terjadi pada 713  $\text{cm}^{-1}$  dan 632  $\text{cm}^{-1}$  juga menunjukkan karakteristik dari PAA. Puncak pada 1076  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan regangan C-O-. Selanjutnya Gambar 4a memperlihatkan bahwa pada bilangan gelombang 1560  $\text{cm}^{-1}$  untuk CTS murni (pita amido II) dengan jelas transmitansinya lebih besar dari spektrum CTS cangkok (CTS-g-PAA) pada Gambar 4b. Hal ini karena terjadi ikatan hidrogen intermolekular dan atau intramolekular atau terjadi secara internal



Gambar 4. Spektra FT-IR : (a). kitosan dan (b). contoh hidrogel CTS-g-PAA pada polimerisasi suhu 90 °C



Gambar 5. Foto SEM (a). kitosan dan (b). hidrogel CTS-g-PAA pada proses polimerisasi suhu 90 °C

pembentukan garam ammonium antara gugus karboksil dari rantai PAA yang tercangkok (*grafted PAA chain*) dengan gugus amino dari CTS. Fenomena ini menandakan bahwa kopolimerisasi cangkok (*grafted copolymerization*) telah terjadi [1].

Karakteristik yang dipandang paling penting adalah morfologi dari mikrostruktur hidrogel. Morfologi permukaan dari contoh dianalisa dengan *scanning electron microscope* (SEM). Gambar 5b menunjukkan foto SEM dari polimer hidrogel kitosan-g-*poly(acrylic acid)* CTS-g-PAA yang didapatkan dari patahan permukaan (*fracture surface*). Hidrogel CTS-g-PAA memiliki struktur yang porous, diduga bahwa pori-pori ini adalah daerah penembusan air dan tempat interaksi dari stimuli eksternal dengan gugus hidrofilik dari kopolimer cangkok (CTS-g-PAA). Hidrogel CTS-g-PAA memiliki struktur yang lebih kompak dibandingkan dengan kitosan murni pada Gambar 5a [11].

S.K.Kim (2014) menyatakan bahwa aplikasi material baru dari kopolimerisasi cangkok monomer akrilik pada kitosan dan turunan-turunannya secara khusus ditekankan yang salah satunya sebagai *wound healing agent* [15]. Jadi untuk penerapan material hidrogel CTS-g-PAA dalam bidang kedokteran yaitu sebagai agen penyembuhan luka (*wound healing agent*) adalah sejalan dengan hipotesis diatas yang menyebutkan bahwa kitosan mampu meningkatkan penyembuhan luka goresan kulit.

## KESIMPULAN

Proses kopolimerisasi cangkok (*grafted copolymerization*) hidrogel kitosan-g-*poly(acrylic acid)* CTS-g-PAA pada suhu reaksi 90 °C telah menunjukkan hasil terbaik. Uji *swelling* dalam air distilat memberikan hasil penyerapan air (*water absorbency*) yang relatif lebih tinggi daripada dalam larutan garam 9% NaCl. Ratio *swelling* tertinggi adalah 41,68 g/g.

Karakterisasi hidrogel CTS-g-PAA melalui analisa FT-IR membuktikan bahwa telah terjadi enam puncak baru yaitu pada bilangan gelombang 1577, 1404, 1172,

1076, 713, dan 632  $\text{cm}^{-1}$ . Puncak baru tersebut menunjukkan bahwa proses cangkok (*graft*) PAA pada batang tubuh CMC telah terjadi.

Analisa morfologi permukaan untuk mikrostruktur hidrogel melalui SEM menunjukkan bahwa hidrogel CTS-g-PAA memiliki struktur yang porous dan lebih kompak dibandingkan dengan kitosan murni.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan rasa terimakasih atas dukungan dana penelitian yang diterima dari Program Mandiri 2015 yang diprakarsai oleh Kedepuitan Ilmu Pengetahuan Teknik – Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia. Juga kepada ibu Hartini Sari Purwani dan ibu Esin Mulyani yang membantu di laboratorium.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. Y.P.Mehrdad, R.Jaime, Q.Raul. "Synthesis and swelling behavior of poly(acrylic acid) grafted chitosan". *Hydrogels based on modified chitosan*, vol. 201, pp. 923-930, 2000.
- [2]. G. Z. Kyzas and D.N. Bikiaris. "Recent Modifications of Chitosan for Adsorption Applications: A Critical and Systematic Review". *Mar Drugs*, vol. 13, pp. 312-337, 2015.
- [3]. A.Salisu, A.A.naim and M.M.Sanagi. "Chemical modification of marine polysaccharide (alginate) by free-radical graft copolymerization". a short review. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol.4, pp.39-44, 2013.
- [4]. Y.Zheng, D.Huang dan A.Wang. "Chitosan-g-poly(acrylic acid) hydrogel with crosslinked polymeric networks for  $\text{Ni}^{2+}$  recovery". *Analytica Chimica Acta*, 687(2), pp. 193-200, 2011.
- [5]. M.A.Abdel Khalek, G.A.Mahmoud and N.A.El-Kelesh. "Synthesis and characterization of poly-methacrylic acid grafted chitosan-bentonite composite and its application for heavy metal recovery". *The Journal of Ore Dressing*, vol.14 - issue 28, pp.1-8, 2012.
- [6]. M.A.Khedr, A.I.Waly, A.I.Hafez, et.al. "Synthesis and Kinetic Study of Chitosan-g-poly(acrylic acid) Nanoparticles. (Part I)". *Australian Journal of Basic and Applied Sci.*, vol. 6(6), pp.174-182, 2012.
- [7]. M.A.Khedr, A.R.G.Gadallah, A.I.Havez, et.al. "Synthesis and kinetic study of chitosan-g-poly(acrylic acid) nanoparticles. Part II". *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 6(13), pp. 372-381, 2012.
- [8]. M.K.Pati and P.Nayak. "Grafting vinyl monomers onto chitosan:IV:Graft copolymerized of acrylic acid onto chitosan using ceric ammonium nitrate as the initiator-characterization and antimicrobial activities". *Materials Sciences And Applications*, vol. 2, pp. 1741-1748, 2011.

- [9]. M.Pati and P.L.Nayak. "Graft copolymerization of methyl acrylate on chitosan: Initiated by ceric ammonium nitrate as the initiator-characteristic and antimicrobial activity". *Advanced and Applied Science Research*, vol.3(3), pp.1646-1654, 2012.
- [10]. M. Sadeghi, M.Yarahmadi. "Synthesis and characterization of superabsorbent hydrogel based on chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylonitrile)". *African Journal of Biotechnology*, vol.10(57), pp.12265-12275, 2011.
- [11]. A. B. Scranton, N.A. Peppas. "Modern hydrogel delivery system: Preface". *Advanced drug delivery reviews*, vol.11(1-2), 1993.
- [12]. R.Hemalatha and P.N.Sudha. "Synthesis and characterization of chitosan based graft co polymer : an efficient adsorbent for dyeing industry waste water". *Appl.Chem.* vol. 40, pp. 5504-5513, 2011.
- [13]. R. Po. "Water absorbent polymers : A patent survey", *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* C34(4), pp. 607, 1994.
- [14]. S.Chauhan. "Modification of chitosan for sorption of metal ions". *Journal of Chemical and Pharmaceutical research*, vol. 7(4), pp. 49-55, 2015.
- [15]. S.K. Kim. *Chitin and Chitosan Derivatives : Advances in Drug & Developments*. CRC Press. Taylor & Francis Group, 2014, pp. 151-164.