



ARTICLE

Sintesis dan Karakteristik Hidrogel Berbasis Kitosan/Polivinil Alkohol dengan Penambahan Oksida Logam Sebagai Agen Antibakteri

Riri Uswatun Annifah¹, Mita Nurhayati¹, Fitri Khoerunnisa^{1,*}

¹Program Studi Kimia, Universitas Pendidikan Indonesia, Setiabudi 229 Bandung 40154

*Koresponden E-mail: fitri@upi.edu

ABSTRAK

Hidrogel superabsorben (HS) merupakan jaringan hidrofilik tiga dimensi (3D) dari rantai polimer, yang dapat menyerap cairan hingga ratusan kali beratnya sendiri dan mempertahankan jaringan strukturnya tetap utuh. Kinerja HS yang unggul ditentukan oleh pemilihan bahan, teknik sintesis dan karakteristiknya. Artikel ini bertujuan untuk mengkaji teknik sintesis serta karakteristik dari Hidrogel superabsorben (HS) berbasis kitosan (CS)/polivinil alkohol (PVA) dengan penambahan oksida logam sebagai agen antibakteri. Metode penelitian yang digunakan yaitu metode studi literatur dari berbagai sumber dalam situs database jurnal seperti sciencedirect.com dan googlescholar.com yang terindeks scopus pada kuartil 1. Secara khusus, berbagai metode sintesis dan karakteristik hidrogel berdasarkan data XRD, FTIR, SEM, uji swelling, sifat mekanik serta sifat antibakteri hidrogel direview secara komprehensif. Hasil review berupa evaluasi berbagai metode sintesis dan karakteristik hidrogel komposit (pola interaksi antar prekursor hidrogel, derajat kristalinitas, struktur morfologi, swelling ratio, sifat mekanik, serta aktivitas antibakteri). Studi literatur yang dilakukan diharapkan dapat memberikan informasi terkait metode sintesis dan karakteristik hidrogel komposit yang dapat diaplikasikan sebagai antibakteri

Kata kunci: hidrogel, kitosan, PVA, oksida logam, antibakteri

Diterima 27 Feb 2022
 Diperbaiki 30 Mar 2022
 Diterbitkan 25 Apr 2022

ABSTRACT

Superabsorbent hydrogels (HS) are three dimensional (3D) hydrophilic networks of polymer chains, which can absorb and retain liquids up to hundreds of times their own weight and keep the tissue intact. The superior performance of HS is due to the selection of materials, synthesis techniques and characteristics. This article aims to examine and review the synthesis technique and characteristics of chitosan (CS)/polyvinyl alcohol (PVA)-based superabsorbent hydrogels with the addition of metal oxides as antibacterial agents. The research method used was the method of studying literature from various sources in journal database sites such as sciencedirect.com and googlescholar.com which are indexed by Scopus in quartile 1. Specifically, various synthesis methods and hydrogel characteristics based on XRD, FTIR, SEM, swelling test, mechanical properties and antibacterial properties of hydrogel was systematically reviewed. The review results consisted of evaluation of the synthesis methods and the characteristics of the hydrogel composite in the form of interaction patterns between hydrogel precursors, degree of crystallinity, morphological structure, swelling ratio, mechanical properties, and antibacterial activity. This literature study is expected to provide insight regarding the synthesis methods and characteristics of hydrogel composites that can be applied as an e antibacterial agent

Keywords: hydrogel, chitosan, PVA, metal oxide, antibacterial

PENDAHULUAN

Penelitian mengenai hidrogel sangat berkembang pesat bahkan hidrogel menjadi salah satu material gel polimer yang sangat populer dalam aplikasi industri maupun kehidupan sehari-hari, seperti pada proses pemurnian minyak, pemurnian air, pertanian, pengobatan, dan tekstil. Secara khusus, hidrogel telah banyak dimanfaatkan untuk memproduksi berbagai bahan penyerap air atau cairan seperti sanitary diapers, media tanam tumbuhan, media penyerap zat warna, media proses pemekatan, bahan pembalut luka, dan kemasan makanan [1]. Keunikan sifat hidrogel yang bersifat hidrofilik dan dapat menyerap atau menyimpan cairan dengan kapasitas absorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan material lain (kertas, selulosa dan kapas), menjadikan hidrogel sebagai material yang sangat menarik dan menjanjikan untuk diaplikasikan sebagai superabsorben [2].

Ditinjau secara struktur, hidrogel superabsorben merupakan material tiga dimensi yang memiliki kemampuan mengembang (swelling), namun tidak dapat larut dalam air dikarenakan adanya *crosslinker* atau ikat silang yang dapat berinteraksi secara ikatan ionik atau ikatan hidrogen dengan molekul air. Secara umum, hidrogel superabsorben dapat dibuat dari polimer (alami maupun sintesis), yang mempunyai gugus hidrofilik yang memiliki afinitas tinggi terhadap air (seperti polivinil alkohol, poliamino, polietilen oksida, polianilin dan lain-lain). Namun, superabsorben berbasis polimer ini umumnya memiliki kecenderungan kapasitas absorpsi yang relatif kecil, dan menunjukkan respon yang sensitif terhadap perubahan pH dan suhu lingkungan [3].

Kitosan merupakan biopolimer produk N-deasetilasi kitin dengan derajat deasetilasi sekitar 70-98%. Kitosan memiliki sifat fisika, kimia dan biologi yang dibutuhkan untuk material hidrogel superabsorben yaitu biokompatibilitas, biodegradabilitas dan toksisitas rendah. Kitosan dapat membentuk jaringan tiga dimensi dan memerangkap sejumlah zat cair di dalam jaringan polimer tersebut [4].

Pada struktur kitosan tidak terdapat ion hidrogen yang dapat bebas bergerak, sehingga kitosan dalam keadaan kering memiliki konduktivitas elektrik yang rendah. Oleh karena itu, dilakukan plastisasi untuk menambah jumlah muatan yang tidak beraturan sehingga dapat meningkatkan konduktivitas dari elektrolit polimer padat. PVA dapat dipilih sebagai alternatif polimer yang dapat dikompositkan dengan kitosan karena memiliki toksisitas rendah, tingkat biodegradasi yang cukup tinggi dan afinitas terhadap air yang cukup baik [5].

Aplikasi hidrogel berbasis CS/PVA menunjukkan potensi besar untuk berbagai aplikasi, terutama aplikasi biomedis seperti pembalut luka dan pengemasan makanan. Penggunaan hidrogel berbasis CS/PVA pada bidang-bidang tersebut mengharuskan hidrogel memiliki sifat antibakteri untuk mencegah kontaminasi maupun infeksi. Sifat

antibakteri sebetulnya sudah dimiliki oleh CS, tetapi aktivitasnya masih perlu ditingkatkan. Peningkatan sifat antibakteri dapat dilakukan dengan mengkombinasikan hidrogel berbasis CS/PVA dengan agen antibakteri lain, seperti oksida logam. Beberapa oksida logam seperti ZnO[6]–[8], CuO[9], ZnO-SiO₂[10] dilaporkan memiliki sifat antibakteri yang baik.

Aktivitas antibakteri oksida logam yang diinkorporasikan pada CS/PVA dapat ditingkatkan dengan cara mengubahnya ke dalam ukuran nanopartikel sebagai efek dari modifikasi luas permukaan menjadi signifikan. Selain itu, penyisipan nanopartikel logam ke dalam matriks polimer yang bersifat hidrofobik dapat membentuk ikatan yang kuat dengan gugus polar pada polimer sehingga dapat meningkatkan sifat mekanik matriks polimer. Keberadaan gugus hidrofilik yang berlimpah pada permukaan nanopartikel oksida logam juga dapat meningkatkan kapasitas absorpsi dari matriks polimer tersebut [11].

Tujuan dari studi literatur ini adalah untuk mengkaji metode sintesis dan karakteristik hidrogel berbasis CS/PVA dengan penambahan oksida logam serta aplikasinya sebagai agen antibakteri dengan menggunakan metode studi literatur dari berbagai sumber referensi yang terdapat dalam situs database jurnal seperti sciencedirect.com dan googlescholar.com yang terindeks scopus pada kuartil 1. Artikel review ini diharapkan dapat menjadi alternatif sumber informasi terkait metode sintesis dan karakteristik hidrogel komposit berbasis CS/PVA dengan penambahan oksida logam.

METODE

Metode yang digunakan dalam penulisan artikel ini adalah literatur review dengan mencari literatur berupa artikel jurnal internasional pada periode 2017-2022. Selain itu, pencarian data menggunakan situs jurnal online seperti Scienccedirect menggunakan kata kunci "PVA", "chitosan", "metal oxide" dan "antibacterial" dalam pencarian. Hasil penelusuran artikel disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Jumlah artikel berdasarkan kata kunci

| Database | Kata Kunci | Jumlah Artikel |
|---------------|--|----------------|
| | <i>Synthesis AND Characterization PVA/CS/metal oxide</i> | 711 |
| ScienceDirect | <i>PVA AND Chitosan AND "metal oxide"</i> | 444 |
| | <i>PVA AND Chitosan AND "metal oxide" Antibacterial</i> | 156 |
| | Total | 1311 |

Pada tahapan identifikasi menggunakan kata kunci yang telah disiapkan, dilakukan pencarian judul dan

abstrak pada database. Kemudian artikel dengan isu relevan diseleksi berdasarkan periode 5 tahun terakhir yang terindeks scopus pada kuartil 1 dan 2. Selanjutnya, menelaah abstrak serta mengkaji relevansi artikel Dengan topik review yang ditentukan.

Berdasarkan tahapan review di atas, diperoleh 5 artikel yang relevan dengan topik yang dipilih, yaitu sintesis dan karakteristik hidrogel CS/PVA dengan penambahan oksida logam sebagai agen antibakteri. Artikel yang menjadi rujukan utama pada review ini disajikan pada Tabel 2. Kajian terkait penggunaan bahan kitosan, polimer dan oksida logam dalam sintesis hidrogel dilakukan berdasarkan teknik sintesis dan karakteristik yang beragam pada 5 artikel penelitian yang relevan.

Tabel 2. Artikel rujukan yang digunakan

| Judul | Pustaka |
|--|---------|
| <i>Antibacterial and wound healing properties of chitosan/poly(vinyl alcohol)/zinc oxide beads (CS/PVA/ZnO)</i> | [6] |
| <i>Nanocomposite framework of chitosan/polyvinyl alcohol/ZnO: Preparation, characterization, swelling and antimicrobial evaluation</i> | [7] |
| <i>Incorporation of ZnO nanoparticles into heparinized polyvinyl alcohol/chitosan hydrogels for wound dressing application</i> | [8] |
| <i>Fabrication of Chitosan/PVA/GO/CuO patch for potential wound healing application</i> | [9] |
| <i>Antimicrobial packaging efficiency of ZnO-SiO₂ nanocomposites infused into PVA/CS film for enhancing the shelf life of food products</i> | [10] |

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis hidrogel CS/PVA dengan penambahan beberapa oksida logam seperti ZnO [6]–[8], CuO [9], dan ZnO-SiO₂ [10] akan dibahas secara sistematis. Selain itu, karakteristik hidrogel hasil sintesis yang diperoleh menggunakan beberapa metode karakterisasi (FTIR, XRD, SEM, uji swelling dan sifat mekanik) dan penggunaannya sebagai agen antibakteri dijelaskan secara komprehensif.

3.1. Sintesis Hidrogel

Pemilihan metode sintesis hidrogel akan menentukan karakteristik hidrogel. Hidrogel berbasis CS/PVA dengan penambahan oksida logam yang disintesis dengan berbagai metode dan rasio komposisi yang berbeda disajikan pada Tabel 3. Secara khusus, oksida logam yang ditambahkan pada matriks polimer berupa nanopartikel,

yang ditunjukkan untuk seperti karakteristik struktur, fisika, kimia dan mekanik hidrogel.

Tabel 3. Metode sintesis hidrogel berbasis CS/PVA dengan penambahan oksida logam

| Sistem Komposit | Metode Sintesis | Suhu (°C) | Jenis Hidrogel | Komposisi | | | Ref. |
|------------------------------|------------------------|------------|----------------|---------------|-----------|--------------------|------|
| | | | | Kitosan (wt%) | PVA (wt%) | Oksida logam (wt%) | |
| CS/PVA | Sol-gel | - | Beads | 4 | 4 | 4 | [6] |
| /ZnO | <i>Solution mixing</i> | 25 | Film | 20 | 10 | 3,5 | [7] |
| CS/PVA /nZnO | freeze-thaw | -20 dan 25 | Film | 2 | 10 | 1 | [8] |
| CS/PVA /GO-CuO | sol-gel | 25 | Film | 1 | 3 | 2 | [9] |
| CS/PVA /ZnO-SiO ₂ | | 25 | Film | 6 | 4 | 5 | [10] |

Berdasarkan klasifikasi sistem hidrogel, terdapat empat format umum dari bahan hidrogel yaitu bahan mentah untuk hidrogel 3D, microgels atau bentuk beads, brush layers dan thin films. Thin film hidrogel menggabungkan keunggulan struktur jaringan yang kuat, sehingga bentuk thin film lebih banyak digunakan daripada bentuk lain sesuai dengan Tabel 3.

Tabel 3 menunjukkan beberapa metode sintesis hidrogel. Secara khusus, metode sol-gel merupakan metode yang paling banyak digunakan untuk mensintesis hidrogel karena proses ini dapat menghasilkan material dengan kemurnian dan kekuatan yang lebih tinggi [6], [9], [10]. Terdapat beberapa keunggulan dari metode sol gel diantaranya homogenitas hasil yang tinggi, senyawa yang dihasilkan memiliki kemurnian yang tinggi dan suhu yang digunakan relative rendah. Diantara keunggulan dari teknik sol-gel tadi, ada juga beberapa kelemahan dari metode sol gel antara lain, prekursor yang digunakan mahal, waktu yang dibutuhkan lama, dan menghasilkan zat sisa berupa hidroksil dan karbon.

Metode freeze-thaw atau siklus pembekuan-pencairan merupakan metode pembuatan hidrogel secara fisik. Ada beberapa keunggulan dari metode freeze-thaw diantaranya ramah lingkungan, hal ini disebabkan karena kurangnya penggunaan pelarut dalam proses sintesis. Metode sintesis ini juga membuat kekuatan mekanik lebih baik karena hidrogel yang dibuat secara fisik mempunyai rantai polimer yang dihubungkan melalui ikatan non kovalen [7]. Namun penggunaan suhu tinggi pada proses sintesis dengan metode freeze-thawing dapat merusak dan modifikasi permukaan [8].

Solution mixing merupakan metode paling sederhana, metode dimulai dari pelarutan polimer dalam pelarut yang sesuai dengan nanopartikel bersama-sama dengan penguapan pelarut atau pengendapan [12]. Metode ini

baik untuk mendapatkan komposit biopolimer yang stabil, namun tidak ramah lingkungan karena menggunakan sejumlah besar pelarut dan penghilangan pelarut adalah salah satu masalah kritis [13].

Penggunaan kitosan dengan penambahan polimer PVA memberikan peran yang menarik karena sifatnya yang mudah larut dalam air dan mengandung sejumlah besar gugus hidroksida. Penambahan polimer dapat memperkecil ukuran pori, dan menurunkan nilai kristalinitas hidrogel. Di sisi lain, penambahan nanopartikel oksida logam ke dalam CS/PVA akan meningkatkan kristalinitas dan sifat antibakteri hidrogel. Dari tiga metode sintesis yang digunakan, metode sintesis sol-gel merupakan metode dengan efisiensi tinggi dan dapat dilakukan pada suhu relative rendah.

3.2. Karakteristik hidrogel

Karakteristik hidrogel bertujuan untuk mengetahui pola interaksi antar prekursor hidrogel, derajat kristalinitas, struktur morfologi, swelling ratio dan sifat mekanik serta aktivitas antibakteri hidrogel. Tabel 4 merepresentasikan karakteristik struktur dan morfologi dari hidrogel berbasis CS/PVA dengan penambahan oksida logam.

Tabel 4. Karakteristik Struktur dan Morfologi Hidrogel berbasis CS/PVA dengan penambahan oksida logam

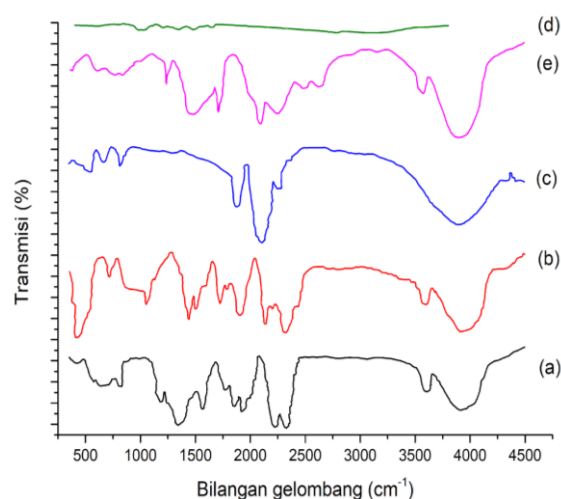
| Sistem Komposit | Karakteristik | | | | | Ref |
|-----------------|-----------------------|---------------|-----------------|--------------------|---|-----|
| | Kristalinitas | | Interaksi Kimia | Morfologi Partikel | | |
| | Struktur Kristal | Jarak Kristal | | | | |
| CS/PVA /ZnO | Kristal | 0,8031 | Crosslinking | CS/PVA | Struktur nanoflowers, ukuran pori kecil, bertekstur kasar, aglomerasi | [6] |
| | Heksagonal (wurtzite) | | Vibrasi ulur | O-H | | |
| | | | | C-O | | |
| | | | | C=O | | |
| | | | Vibrasi tekuk | NH ₂ | | |
| | | | Stretching | ZnO | | |
| CS/PVA /ZnO | Kristal | - | Crosslinking | CS/PVA | ukuran pori kecil, bertekstur kasar, aglomerasi | [7] |
| | Heksagonal (wurtzite) | | Vibrasi ulur | O-H | | |
| | | | | C-O | | |
| | | | | Vibrasi tekuk | | |
| | | | Stretching | ZnO | | |
| | | | | C-O | | |
| CS/PVA /nZnO | Kristal | - | Vibrasi ulur | O-H | ukuran pori lebih besar | [8] |
| | Heksagonal (wurtzite) | | | C-O | | |
| | | | Vibrasi tekuk | N-H | | |
| | | | Stretching | Zn-O | | |
| | | | | C-O | | |
| CS/PVA/ GO-CuO | Kristal | 0,2401 | Vibrasi ulur | O-H | Struktur jari, bertekstur kasar | [9] |
| | Monoklinik | | | C-O | | |
| | | | | C=C | | |

| | | | | | | | |
|------------------------------|-------------------------------|--------|---------------|------------|--|------|--------|
| | | | | C-O-C | | | |
| | | | | C=O | | | |
| | | | Vibrasi tekuk | N-H | | | |
| | | | Stretching | Cu-O | | | |
| | | | | C-O | | | |
| CS/PVA/ ZnO-SiO ₂ | Kristal Heksagonal (wurtzite) | 0,7184 | Vibrasi ulur | O-H | nanopartikel bentuk bulat (sferis). Aglomerasi | [10] | |
| | | | | C-O-C | | | |
| | | | | C=O | | | |
| | | | | Stretching | | | Zn-O |
| | | | | | | | O-Si-O |

Note: a: Kitosan; b: CS/PVA; c: Oksida logam; d: CS/PVA/Oksida logam; e: GO; f: GO/CuO; g: PVA

3.2.1. Interaksi Kimia pada Hidrogel Komposit

Spektra FTIR dapat digunakan untuk mengetahui interaksi kimia antar prekursor polimer hidrogel (CS dan PVA), crosslinker (Glutaraldehyd) dan oksida logam (ZnO, CuO dan ZnO-SiO₂). Gambar 1 menunjukkan spektra FTIR dari CS/PVA dengan penambahan oksida logam berbeda. Interaksi kimia yang berlangsung secara dominan pada



Gambar 1. Spektra FTIR (a) CS (b) CS/PVA (c) CS/PVA/ZnO (d) CS/PVA/CuO (e) CS/PVA/ZnO-SiO₂ [6]–[10]

Penambahan PVA pada kitosan dapat diidentifikasi dengan pemunculan serapan pada bilangan gelombang 1148 cm⁻¹, yang menunjukkan pembentukan cincin asetal melalui ikatan silang antara CS dan PVA [6]. Selain itu, pita serapan pada kisaran 3125 – 3550 cm⁻¹ berasal dari ikatan hidrogen yang terjadi antara atom hidrogen -OH dan -NH₂ dalam kerangka kitosan dan atom oksigen dari gugus karbonil pada struktur glutaraldehyd (crosslinker), yang menunjukkan pembentukan ikatan silang CS/PVA dibuktikan dengan munculnya serapan pada 1095 cm⁻¹ [7].

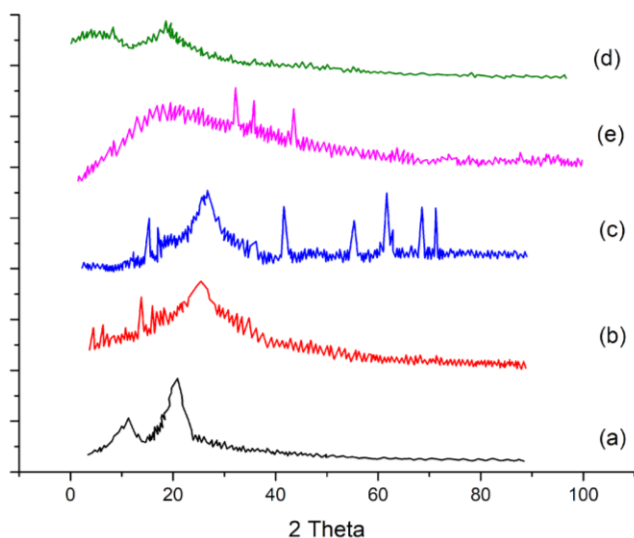
Selanjutnya, interaksi antara CS/PVA dan oksida logam ZnO ditandai dengan pergeseran bilangan gelombang O-H (3304 cm⁻¹ ke 3258 cm⁻¹) yang berikatan dengan

pembentukan ikatan hidrogen intramolekul dan interaksi ZnO dengan matriks CS/PVA [8] Selain itu, stretching O-H dan N-H pada 3519 – 3584 cm^{-1} disebabkan oleh interaksi -OH pada PVA dan -OH pada -NH₂ pada CS melalui ikatan hidrogen antar molekul.

Adapun interaksi antara CS/PVA dan oksida logam CuO ditunjukkan dengan terbentuknya puncak serapan pada bilangan gelombang 1450 cm^{-1} dan 1103 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur dari gugus C=O dan vibrasi ulur gugus C=C (Venkataprasanna et al., 2020). Kemudian interaksi pada polimer CS/PVA dengan oksida logam ZnO-SiO₂ ditandai dengan pergeseran bilangan gelombang dari 3125 cm^{-1} ke 1700 cm^{-1} . Hal ini mengindikasikan bahwa gugus -OH dan -NH pada polimer CS/PVA tanpa penambahan oksida logam memiliki ikatan hidrogen intramolekul lebih banyak dibandingkan dengan CS/PVA/oksida logam.

3.2.2. Kristalinitas dan Struktur Morfologi Hidrogel

Karakterisasi XRD digunakan untuk mengetahui kristalinitas dan struktur morfologi hidrogel komposit, dimana sinar X dikenakan pada hidrogel dengan panjang gelombang tertentu akan menghasilkan pola difraksi gelombang untuk bidang yang berjarak d dan sudut 2θ yang memenuhi persamaan Bragg.



Gambar 2. Difraktogram XRD (a) CS (b) CS/PVA (c) CS/PVA/ZnO (d) CS/PVA/CuO (e) CS/PVA/ZnO-SiO₂ [6]–[10]

Gambar 2 dan Tabel 4 menunjukkan difraktogram X-ray untuk CS, CS/PVA, CS/PVA/ZnO, CS/PVA/CuO dan CS/PVA/ZnO-SiO₂. Secara khusus, puncak khas dengan intensitas tertinggi untuk CS ditemukan pada $2\theta = 20^\circ$ yang merupakan puncak difraksi khas untuk CS semikristalin dan kristal amina I (-N-CO-CH₃). Selain itu puncak difraksi pada $2\theta = 10^\circ$ menandakan kristal amina II (-NH₂) [6]. Prekursor polimer CS yang digunakan untuk hidrogel bersifat semikristalin. Adapun puncak difraksi intensitas tertinggi untuk PVA ditemukan pada $2\theta = 19,4^\circ$, yang menunjukkan kristal murni PVA dengan lattice structure (101),

mengindikasikan bahwa PVA bersifat kristalin. Sifat kristalin PVA murni merupakan hasil interaksi intermolekul.

Penambahan oksida logam ZnO pada matriks polimer CS/PVA mengakibatkan perubahan jarak antar bidang pada polimer hidrogel, sehingga mempengaruhi derajat kristalinitas hidrogel tersebut. Penambahan nanopartikel ZnO pada CS/PVA memberikan puncak difraksi baru pada $2\theta = 15,01^\circ; 17^\circ; 26,56^\circ; 41,75^\circ; 55,37^\circ; 61,78^\circ; 68,64^\circ$ dan $71,34^\circ$ dengan rata-rata jarak antar bidang kristal 0,8031 Å [6]–[8] yang menunjukkan interaksi antar ZnO dan CS/PVA. Dengan demikian dapat dinyatakan bahwa penambahan ZnO pada matriks hidrogel CS/PVA menyebabkan penurunan jarak antar bidang dengan jarak kristal 0,8000 Å sehingga meningkatkan kristalinitas.

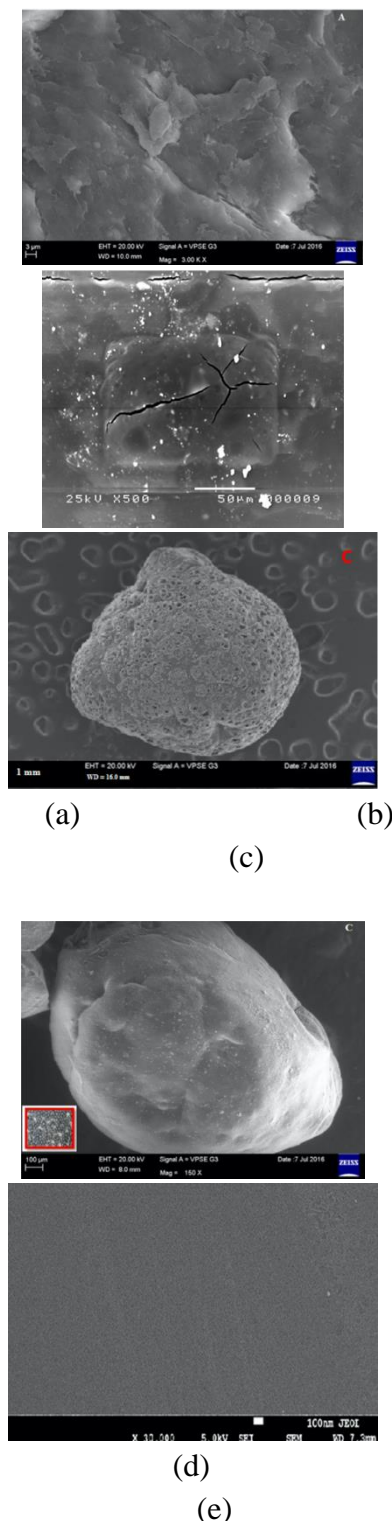
Penambahan oksida logam CuO pada matriks polimer CS/PVA mengakibatkan perubahan jarak antar bidang pada polimer hidrogel, sehingga mempengaruhi derajat kristalinitas hidrogel tersebut. Penambahan CuO pada CS/PVA memberikan puncak difraksi baru pada $2\theta = 22,7^\circ; 29,2^\circ; 32,3^\circ; 32,8^\circ; 46,5^\circ; 51,7^\circ; 56,6^\circ; 60,2^\circ; 65,0^\circ; 66,9^\circ; 71,5^\circ$ dan $74,6^\circ$ dengan rata-rata jarak antar bidang kristal 0,240 Å [9] yang menunjukkan interaksi antar CuO dan CS/PVA. Dengan demikian dapat dinyatakan bahwa penambahan ZnO pada matriks hidrogel CS/PVA menyebabkan penurunan jarak antar bidang dengan jarak kristal 0,240 sehingga meningkatkan kristalinitas.

Sedangkan penambahan oksida logam ZnO-SiO₂ pada matriks polimer CS/PVA mengakibatkan perubahan jarak antar bidang pada polimer hidrogel, sehingga mempengaruhi derajat kristalinitas hidrogel tersebut. Penambahan ZnO-SiO₂ pada CS/PVA memberikan puncak difraksi baru pada $2\theta = 19,6^\circ; 19,8^\circ; 21,98^\circ$ dan $37,9^\circ$ dengan rata-rata jarak antar bidang kristal 0,7184 Å [10] yang menunjukkan interaksi antar ZnO-SiO₂ dan CS/PVA. Dengan demikian dapat dinyatakan bahwa penambahan ZnO-SiO₂ pada matriks hidrogel CS/PVA menyebabkan penurunan jarak antar bidang dengan jarak kristal 0,718 sehingga meningkatkan kristalinitas.

Dengan demikian, dapat dinyatakan bahwa penambahan PVA pada CS menyebabkan penurunan kristalinitas dan penambahan oksida logam terhadap polimer CS/PVA meningkatkan kristalinitas. Berdasarkan nilai jarak kristal pada Tabel 4 maka dapat disimpulkan bahwa penambahan oksida logam terbaik yang meningkatkan kristalinitas adalah CuO. Hal ini sesuai dengan komposisi hidrogel pada Tabel 3, dimana semakin besar komposisi logam oksida pada hidrogel maka akan meningkatkan kristalinitasnya.

Selain teknik XRD, karakterisasi menggunakan teknik elektron microscopy seperti Scanning Electron Microscope (SEM) atau Transmission Electron Microscopy (TEM) (Gambar 3) dapat digunakan untuk memperoleh informasi terkait struktur morfologi permukaan dan pori hidrogel. Secara khusus, SEM menggambarkan topografi hidrogel baik pada bagian permukaan atau cross-sectional melalui proses scan dengan menggunakan pancaran elektron

berenergi tinggi, sedangkan TEM dapat mendeteksi berbagai sinyal sekunder yang dihasilkan memungkinkan untuk mempelajari fitur morfologi dan kimia bahan skala nano hingga mendekati tingkat atom.



Gambar 3. SEM (a) Chitosan (b) CS/PVA (c) CS/PVA/ZnO (d) CS/PVA/CuO (e) CS/PVA/ZnO-SiO₂ [6]–[10].

Berdasarkan Gambar 3 dan Tabel 4 dapat dinyatakan bahwa Semakin homogen ukuran partikel penyusun/prekursor maka hidrogel yang dihasilkan akan memiliki struktur yang bersifat kristalin, sedangkan sebaliknya akan memberikan struktur yang amorf [14]. Semakin sempit penyebaran ukuran partikel penyusun hidrogel, maka hidrogel akan memiliki permukaan yang rata, sehingga daya adsorpsi hidrogel meningkat karena terjadinya jumlah kontak antara zat aktif yang terdapat pada hidrogel dengan reseptor semakin besar.

Berdasarkan Tabel 1 dapat dinyatakan bahwa komposisi kitosan berpengaruh terhadap morfologi struktur dan ukuran pori, dimana semakin tinggi konsentrasi kitosan maka ukuran porinya semakin kecil. Hal ini disebabkan oleh jarak antar molekul yang semakin rapat. Penambahan PVA dan oksida logam akan menyebabkan ukuran pori menjadi lebih kecil. Perubahan struktur pori membuktikan pengaruh dalam penambahan PVA dan oksida logam. Penambahan oksida logam ZnO (0,31 – 0,35 μm) pada hidrogel CS/PVA mengakibatkan penurunan ukuran pori dan distribusi pori yang kurang homogen [6]–[8]. Penambahan oksida logam CuO pada hidrogel CS/PVA menunjukkan morfologi yang tidak beraturan karena distribusi yang kurang homogen dengan ukuran partikel berkisar 0,2-0,7 μm [9]. Penambahan oksida logam ZnO-SiO₂ pada hidrogel CS/PVA menunjukkan morfologi dengan pori yang lebih besar. Penambahan ZnO bersamaan dengan SiO₂ menyebabkan pergantian kation logam yang diameternya kecil dengan kation logam yang diameternya lebih besar, sehingga permukaan hidrogel menjadi lebih kasar [10].

3.2.3. Swelling rasio hidrogel

Swelling rasio merupakan karakteristik penting dari hidrogel yang digunakan untuk mengetahui kapasitas swelling (akomodasi cairan) pada hidrogel berbasis CS/PVA dengan penambahan oksida logam. Adapun sifat mekanik hidrogel dapat dinyatakan dengan kekuatan tarik (Mpa), perpanjangan putus (%), dan gaya maksimum (N). Swelling rasio dan sifat mekanik hidrogel komposit CS/PVA/oksida logam disajikan pada Tabel 5.

Swelling rasio (rasio pembengkakan) hidrogel dilakukan untuk mengetahui tingkat elastisitas hidrogel superabsorben dari segi pengembangan/ swelling yang diakibatkan oleh absorpsi air/cairan. Terjadinya swelling menunjukkan bahwa hidrogel mampu menyerap medium cair tanpa larut di dalamnya. Semakin banyak rantai yang berikatan silang dalam suatu polimer, maka kemampuan swelling akan menurun dan gel menjadi semakin keras dan kuat. Swelling rasio dapat ditentukan secara gravimetri melalui perubahan massa hidrogel kering dan hidrogel basah.

Berdasarkan data pada Tabel 5 rasio pembengkakan untuk hidrogel CS/PVA lebih besar dibandingkan dengan hidrogel CS/PVA/oksida logam. Hal ini disebabkan karena meningkatnya jumlah PVA dalam struktur hidrogel sehingga CS/PVA memiliki hidrofilitas yang tinggi

sehingga rasio pembengkakan meningkat. Selain itu, dengan meningkatnya konsentrasi CS, struktur hidrogel menjadi lebih longgar dan rantai molekul dapat dengan mudah diperluas sehingga menyebabkan rasio pembengkakan menjadi meningkat.

Tabel 5. Swelling rasio dan sifat mekanik hidrogel CS/PVA dengan penambahan oksida logam

| Sistem Komposit | Swelling Ratio (%) | Sifat Mekanik | | | Ref |
|---------------------------------|--------------------|------------------------|-------------------------|----------------|------|
| | | Tensile Strength (Mpa) | Elongation at break (%) | Max. Force (N) | |
| CS/PVA/ ZnO | - | - | - | - | [6] |
| CS/PVA/ ZnO | 24, 12,16 | 49,8, 90 | - | - | [7] |
| CS/PVA/ nZnO | 7,4, 7,3 | 0,3, 0,16 | 19,17, 256 | 9,36, 5,11 | [8] |
| CS/PVA/ GO-CuO | 50,22, 29 | 35,1, 37,84 | - | - | [9] |
| CS/PVA/ ZnO-SiO ₂ | - | 7,45, 3,75 | 70,6, 80,25 | - | [10] |

Note: a. CS/PVA, b. CS/PVA/Oksida logam

Rasio pengembangan struktur hidrogel (swelling rasio)

3.2.4. Sifat Mekanik

Perilaku pengembangan (swelling) terkait erat dengan sifat struktural dan mekanik hidrogel, oleh karena itu, perilaku elastisnya sangat tergantung pada jumlah cairan yang dapat diserap. Profil kekuatan tarik dari polimer yang disintesis menunjukkan bahwa sifat mekanis hidrogel tidak serupa. Hal ini dapat disebabkan karena perubahan dalam proses pengikatan silang dan polimerisasi atau bahkan kondisi pembengkakan (swelling). Berdasarkan data Tabel 5 dapat dinyatakan kekuatan mekanik dan gaya maksimum yang diterapkan pada hidrogel akan meningkat seiring dengan meningkatnya komposisi oksida logam dalam polimer CS/PVA, sedangkan perpanjangan putus meningkat seiring dengan bertambahnya jumlah nanopartikel pada hidrogel

3.2.5. Aktivitas Antibakteri Hidrogel

Pengujian aktivitas antibakteri hidrogel dapat dilakukan dengan metode difusi agar terhadap bakteri gram positif (*Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*), bakteri gram negative (*Escherichia coli* dan *Pseudomonas aeruginosa*), ragi (*Candida albicans*) dan jamur (*Aspergillus niger*). Data hasil uji aktivitas antibakteri hidrogel disajikan pada Tabel 6.

Berdasarkan Tabel 6 dapat dinyatakan bahwa mekanisme penghambatan pertumbuhan bakteri oleh kitosan (CS), CS/PVA dan CS/PVA/oksida logam berbeda-beda, ditunjukkan dari nilai zona hambat terhadap

berbagai strain mikroorganisme yang bervariasi. Penambahan gugus oksida logam akan memberikan efek penghambatan pada pertumbuhan bakteri. Aktivitas antibakteri dengan penambahan oksida logam dimungkinkan akan lebih tinggi dibandingkan aktivitas antibakteri CS atau CS/PVA karena kekuatan penghambatan pertumbuhan bakteri dihasilkan bukan hanya berasal dari gugus aktif NH³⁺ pada kitosan, namun juga pada gugus oksida logam.

Tabel 6. Aktivitas Antibakteri Hidrogel Berbasis CS/PVA dengan penambahan oksida logam

| Sistem Komposit | Uji Mikroorganisme (Zona hambat) (mm) | | | | | | Ref |
|---------------------------------|--|--|--|---|---|---|------|
| | <i>E. coli</i> | <i>S. aureus</i> | <i>P. aeruginosa</i> | <i>B. subtilis</i> | <i>C. albicans</i> | <i>A. niger</i> | |
| CS/PVA/ ZnO | 10 ^a , 14 ^b , 19 ^d | 12 ^a , 15 ^b , 20 ^d | - | - | - | - | [6] |
| CS/PVA/ ZnO | 19 ^a , 12 ^b , 35 ^c , 21 ^d | 20 ^a , 33 ^c , 22 ^d | 18 ^a , 20 ^d | 12 ^b , 36 ^c , 30 ^d | 23 ^a , 27 ^c , 13 ^d | 11 ^b , 10 ^b , 29 ^c , 14 ^d | [7] |
| CS/PVA/ nZnO | 21 ^b , 24 ^c | 24 ^b , 26 ^c | - | - | - | - | [8] |
| CS/PVA/ GO/CuO | 11,6 ^b , 12 ^c , 34,8 ^d , 8 ^e , 15 ^f | 11,2 ^b , 10 ^c , 29,4 ^d , 8 ^e , 16 ^f | 11,4 ^b , 32 ^d , 7 ^e , 16 ^f | - | - | - | [9] |
| CS/PVA/ ZnO-SiO ₂ | 35 ^d | 37 ^d | - | - | - | - | [10] |

Note: a: Kitosan; b. CS/PVA; c. Oksida logam; d. CS/PVA/Oksida logam; e. GO; f. GO/CuO

Pada nanokomposit dengan oksida logam ZnO dan ZnO-SiO₂ dilakukan pengujian dengan cara yang sama menunjukkan nilai zona bening yang berbeda. Nilai zona bening pada bakteri gram negatif (*Escherichia coli* dan *Pseudomonas aeruginosa*) lebih rendah dibandingkan dengan bakteri gram positif (*Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*). Hal ini menunjukkan bahwa oksida logam ZnO dan ZnO-SiO₂ lebih efisien menghambat bakteri gram negatif daripada bakteri gram positif. Sedangkan untuk oksida logam CuO dengan nilai zona bening lebih besar pada bakteri positif (*Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*). Hal ini menunjukkan bahwa CuO lebih efisien menghambat bakteri *S.aureus* dibanding *E.coli* dan mengindikasikan bahwa CuO lebih rentan terhadap bakteri gram positif dibanding gram negatif.

KESIMPULAN

Berdasarkan berbagai literatur yang telah dikaji, hidrogel berbasis CS/PVA dengan penambahan oksida logam dapat disintesis menggunakan sol-gel, freeze-thaw dan solution mixing dengan komposisi yang bervariasi. Karakteristik hidrogel dengan penambahan oksida logam

menunjukkan peningkatan kristalinitas morfologi pori hidrogel dengan ukuran pori yang lebih kecil, rasio swelling yang menurun (50% menjadi 29%), kekuatan mekanik hidrogel yang meningkat (35,1 Mpa menjadi 37,84 Mpa), serta aktivitas antibakteri dengan penambahan oksida logam menunjukkan tren yang meningkat. Penambahan oksida logam CuO pada hidrogel CS/PVA menunjukkan karakteristik yang paling baik dibandingkan dengan oksida logam lain.

KONTRIBUSI PENULIS

Riri Uswatun Annifah melakukan kajian terkait referensi hidrogel berbasis nanokomposit CS/PVA dengan penambahan oksida logam, penyusunan proposal penelitian, optimasi CS/PVA dan penyusunan artikel ilmiah; Qurratu Aini Alya Adzkie melakukan optimasi CS/PVA, sintesis CuO, penyuntingan naskah dan penyusunan artikel ilmiah; Fatih Izzul Haq melakukan karakterisasi (XRD, FTIR, SEM) hidrogel hasil penelitian; Hisyam Abdul Aziz melakukan kajian terkait uji antibakteri untuk hidrogel serta melakukan uji antibakteri hasil penelitian hingga penarikan kesimpulan; dosen pembimbing, Fitri Khoerunnisa, Ph.D. melakukan supervise serta memberi arahan dalam kajian referensi artikel ilmiah dan pelaksanaan penelitian.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Ibu Fitri Khoerunnisa, Ph.D. selaku pembimbing yang telah memberikan masukan dan saran dalam penyusunan proposal ini. Kemudian kami sampaikan terima kasih kepada program studi Kimia dan Universitas Pendidikan Indonesia yang telah memfasilitasi kami untuk melaksanakan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Erizal, "SINTESIS HIDROGEL SUPERABSORBEN POLI (AKRILAMIDA-KOKALIMUM AKRILAT) DENGAN TEKNIK RADIASI DAN KARAKTERISASINYA," vol. 6, pp. 1–12, Dec. 2010.
- [2] W. A. Laftah, S. Hashim, and A. N. Ibrahim, "Polymer Hydrogels: A Review," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 50, no. 14, pp. 1475–1486, 2011, doi: 10.1080/03602559.2011.593082.
- [3] Deni Swantomo, Kartini Megasari, and Rany Saptajai, "PEMBUATAN KOMPOSIT POLIMER SUPERABSORBEN DENGAN MESIN BERKAS ELEKTRON," *Jornal Forum Nuklir*, vol. 2, no. 2, pp. 143–156, 2008.
- [4] Kartini Afriani, "Sintesis dan karakterisasi hydrogel kitosan nonkovalen," vol. 32, Dec. 2014.
- [5] W.-L. Du, Y.-L. Xu, Z.-R. Xu, and C.-L. Fan, "Preparation, characterization and antibacterial properties against E. coli of chitosan

- nanoparticle loaded copper ions," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 8, p. 85707, Feb. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/8/085707.
- [6] Y. Gutha, J. L. Pathak, W. Zhang, Y. Zhang, and X. Jiao, "Antibacterial and wound healing properties of chitosan/poly(vinyl alcohol)/zinc oxide beads (CS/PVA/ZnO)," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 103, pp. 234–241, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.05.020.
- [7] Z. I. Abdeen, A. F. el Farargy, and N. A. Negm, "Nanocomposite framework of chitosan/polyvinyl alcohol/ZnO: Preparation, characterization, swelling and antimicrobial evaluation," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 250, pp. 335–343, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2017.12.032.
- [8] M. T. Khorasani, A. Joorabloo, A. Moghaddam, H. Shamsi, and Z. Mansoori Moghadam, "Incorporation of ZnO nanoparticles into heparinised polyvinyl alcohol/chitosan hydrogels for wound dressing application," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 114, pp. 1203–1215, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.010.
- [9] K. S. Venkataprasanna *et al.*, "Fabrication of Chitosan/PVA/GO/CuO patch for potential wound healing application," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 143, pp. 744–762, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.029.
- [10] N. A. Al-Tayyar, A. M. Youssef, and R. R. Al-Hindi, "Antimicrobial packaging efficiency of ZnO-SiO₂ nanocomposites infused into PVA/CS film for enhancing the shelf life of food products," *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 25, p. 100523, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodpack.2020.100523>.
- [11] Rosalina, "SINTESIS DAN KARAKTERISASI HIDROGEL SUPERABSORBEN BERBASIS KOMPOSIT POLI (AKRILAMIDA-KO-VINIL ALKOHOL)/GRAFIT OKSIDA," *Skripsi*, Oct. 2015.
- [12] L. Sha, Z. Chen, Z. Chen, A. Zhang, and Z. Yang, "Polylactic Acid Based Nanocomposites: Promising Safe and Biodegradable Materials in Biomedical Field," *International Journal of Polymer Science*, vol. 2016, p. 6869154, 2016, doi: 10.1155/2016/6869154.
- [13] K. Deshmukh, M. Basheer Ahamed, R. R. Deshmukh, S. K. Khadheer Pasha, P. R. Bhagat, and K. Chidambaram, "3 - Biopolymer Composites With High Dielectric Performance: Interface Engineering," in *Biopolymer Composites in Electronics*, K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, J. Kim, J.-J. Cabibihan, and M. A. AlMaadeed, Eds. Elsevier, 2017, pp. 27–128. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809261-3.00003-6>.
- [14] S. Esfandiarpour-Boroujeni, S. Bagheri-Khoulenjani, H. Mirzadeh, and S. Amanpour,

Chemica Isola, Volum 2, Isu 1, April 2022 Hal 99-107

“Fabrication and study of curcumin loaded nanoparticles based on folate-chitosan for breast cancer therapy application,” *Carbohydrate*

Polymers, vol. 168, Jun. 2017, doi:
10.1016/j.carbpol.2017.03.031.