

Studi kandungan air dan derajat pengembangan hidrogel dengan variasi durasi *freeze-thaw* dan jumlah *cycle*

Dhewa Edikresnha^{1,2,a}, Tri Suciati^{3,b}, dan Khairurrijal Khairurrijal^{1,2,c}

¹Kelompok Keilmuan Fisika Material Elektronik, Departemen Fisika
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

²Pusat Penelitian Biosains dan Bioteknologi
Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

³Kelompok Keilmuan Farmasetika, Sekolah Farmasi ITB,
Kelompok Keilmuan Fisika Nuklir dan Biofisika,
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

^{a)} edikresnha.dhewa@gmail.com

^{b)} tri.suciati@fa.itb.ac.id

^{c)} krijal@fi.itb.ac.id (corresponding author)

Abstrak

Hidrogel adalah struktur jaringan tiga dimensi yang diproduksi dari polimer hidrofilik. Hidrogel dapat diproduksi dengan metode freeze-thaw, dimana persilangan antar rantai polimer dilakukan pada siklus pembekuan hingga -25 °C dan pencairan pada suhu ruang serta tidak melibatkan reaksi kimia. Makalah ini melaporkan tentang derajat pengembangan dari hidrogel polivinilalkohol (PVA) yang dibuat dengan variasi jumlah cycle dan durasi freeze-thaw, serta juga menganalisis fraksi polimer yang dikandung oleh sampel hidrogel tersebut. Dari hasil eksperimen, dapat ditunjukkan bahwa setiap hidrogel mengalami derajat pengembangan serta kadar air yang bergantung kepada jumlah cycle dan freeze-thaw yang dilakukan. Hasil ini dapat diteliti lebih lanjut sehingga hidrogel yang dibuat dapat dimanfaatkan secara optimum untuk berbagai macam aplikasi.

Kata-kata kunci: Hidrogel, Polivinilalkohol, Cycle, Freeze-thaw, Derajat pengembangan

PENDAHULUAN

Hidrogel adalah struktur polimer yang menunjukkan kemampuan untuk mengembang dalam air dan sebagian besarnya tersusun atas air (> 20%) dalam strukturnya, tetapi tidak larut dalam air [1]. Hidrogel terdiri atas jaringan polimer tiga dimensi, dengan ikatan silang antar rantai polimernya serta dapat menyerap sejumlah besar air di dalam jaringannya. Jaringan polimer ini sering dihubungkan secara silang (*cross-linked*) melalui interaksi kimia atau fisika. Ikatan silang Hidrogel yang dibuat secara kimiawi biasanya melibatkan proses termal, fotoinisiator, dan radiasi dengan menggunakan radikal bebas sedangkan ikatan silang secara fisik berasal menghasilkan ikatan hidrogen dalam skala molekul [2].

Salah satu cara termudah untuk mensintesis hidrogel adalah dengan menggunakan metode *freeze-thaw*, yang sudah terbukti berhasil dengan menggunakan polimer PVA $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$. Dalam kondisi *freezing*/pembekuan, rantai-rantai polimer menjadi berdekatan dan membentuk interaksi yang kuat sedangkan dalam kondisi *thawing* rantai polimer bergerak bebas dan diikuti oleh proses penyusunan ulang rantai polimer yang bergerak saling menjauh. Rantai polimer kemudian berdekatan kembali dalam proses *freezing*nya dengan membawa sejumlah molekul air dimana dalam setiap proses *freezing* ikatan antar rantai polimer semakin kuat. Dengan menambah

cycle maka jumlah ikatan silang semakin besar [3]. Penggunaan PVA sendiri untuk hidrogel memiliki beberapa keuntungan, diantaranya tidak beracun, tidak bersifat karsinogenik, bioadesif, dan mudah diproduksi [4]. Secara umum, dalam proses *freeze-thaw* terjadi proses pemisahan fase dalam larutan prekursor menjadi fase yang kaya PVA dan fase yang kaya air yang merupakan adalah mekanisme yang penting dalam proses gelasi dari hidrogel PVA. Beberapa peneliti telah membuktikan adanya proses pemisahan fase melalui pencitraan mikrostruktur PVA [5]. Jumlah *cycle* dan durasi *freeze-thaw* menjadi dua parameter proses yang signifikan dalam penentuan sifat dari hidrogel yang dihasilkan. Secara mikroskopis, dapat disimpulkan bahwa sifat dari hidrogel bergantung pada tiga hal selama proses pembentukannya; ikatan hydrogen antar rantai polimer, pembentukan kristal-kristal polimer, serta proses pemisahan fase [6].

Untuk aplikasi media penghantaran obat, penggunaan metode fisis seperti *freeze-thaw* merupakan suatu keuntungan karena tidak adanya tambahan zat kimia sebagai *cross-linker* yang berpotensi mengganggu proses penyembuhan. Sebelumnya, pernah diteliti mengenai derajat pengembangan dari hidrogel dengan variasi durasi waktu *thawing*/pencairan dan jumlah *cycle* [6]. Tetapi dalam penelitian tersebut, hidrogel tidak didehidrasi terlebih dahulu dan tidak ada variasi durasi *freezing*. Dalam makalah ini, kami meneliti efek variasi durasi *freezing* dan *thawing* sekaligus beserta variasi jumlah siklusnya terhadap derajat pengembangan hidrogel. Penelitian ini merupakan studi awal dalam penelitian hidrogel sebagai media penghantaran obat dan makanan fungsional sehingga didapatkan kombinasi durasi *freeze-thaw* dan jumlah siklus yang optimum.

METODE

Bubuk PVA dengan berat molekul 89 kg/mol diperoleh dari Sigma Aldrich sedangkan air akuades didapatkan dari PT Brataco. Bubuk PVA (10 wt%) dilarutkan dengan menggunakan pengaduk magnetik dalam air akuades pada suhu 90 °C hingga larut sempurna kemudian larutan PVA tersebut dimasukkan ke dalam pot salep. Setelah suhu larutan PVA mencapai suhu ruang, larutan PVA kemudian dimasukkan ke dalam *freezer* untuk mengalami proses pembekuan (*freezing*) pada suhu -25 °C dan *thawing* pada suhu ruang (sekitar 27 °C). Jumlah *cycle* yang digunakan adalah 2, 4 dan 6 *cycles* dengan durasi *freeze/thaw* 17 jam/7 jam, 18 jam/6 jam, dan 19 jam/5 jam.

Hidrogel yang sudah jadi kemudian ditimbang massanya lalu dipanaskan pada suhu 60 °C untuk menguapkan air yang terkandung didalamnya. Hidrogel dipanaskan hingga mencapai massa konstan. Dari rasio antara massa setelah pemanasan dengan massa sebelum pemanasan maka didapatkan fraksi polimer dalam gel sehingga bisa digunakan untuk menentukan kandungan airnya. Persamaan untuk fraksi massa polimer ditunjukkan oleh persamaan (1).

$$\text{Fraksi massa polimer} = \frac{\text{massa setelah penguapan}}{\text{massa sebelum penguapan}} \quad (1)$$

Dalam dua penelitian ini, dilakukan dua tipe pengujian derajat pengembangan, yang dinamakan uji derajat pengembangan secara langsung (*direct swelling degree*) dan uji derajat pengembangan tidak langsung (*indirect swelling degree*). Hidrogel yang sudah kering kemudian direndam di dalam air akuades untuk diukur derajat pengembangannya massanya pada jam ke 0, 12, 24, 36, 48, 60, dan 72. Pengujian penambahan massa pada hidrogel yang sudah dikeringkan kemudian direndam dalam air selanjutnya disebut sebagai uji *indirect swelling degree* atau uji derajat pengembangan secara tidak langsung. Selain uji derajat pengembangan yang telah disebutkan, dilakukan juga uji derajat pengembangan secara langsung (*direct swelling degree*) dengan merendam secara langsung hidrogel hasil produksi dalam air akuades tanpa proses pengeringan terlebih dahulu. Massa hidrogel diukur pada menit ke 0, 90, 180, 360, 720, dan 1440. Tidak seperti uji derajat pengembangan tidak langsung, pengukuran derajat pengembangan secara langsung (*direct swelling degree*) tidak bisa dilakukan dalam rentang beberapa hari karena hidrogel masih mengandung air sehingga tidak mampu menyerap lebih banyak air seperti akan nampak dalam hasil. Metode pengukuran derajat pengembangan ini mirip dengan metode untuk menginvestigasi derajat pengembangan pada serat [7]. Besar derajat pengembangan, baik yang langsung maupun tidak langsung, ditunjukkan oleh persamaan (2)

$$\text{Derajat pengembangan (\%)} = \frac{\text{massa setelah perendaman} - \text{massa sebelum perendaman}}{\text{massa sebelum perendaman}} \times 100\% \quad (2)$$

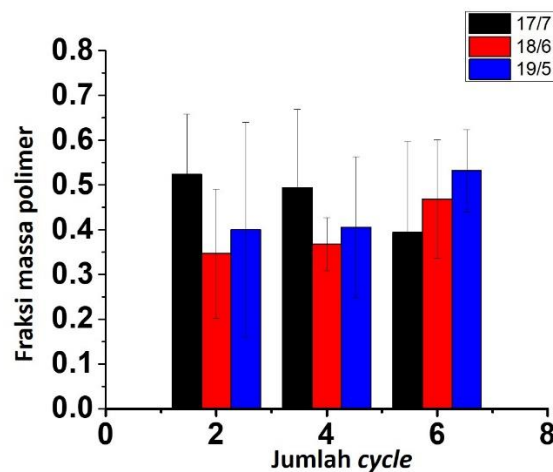
HASIL DAN DISKUSI

Hidrogel yang dihasilkan dari satu *cycle freeze-thaw* tidak memiliki struktur yang kuat dan cenderung menyerupai bubuk ketika dikeluarkan dari pot salep. Semakin besar pengulangan *cycle*, semakin kokoh hidrogel yang dihasilkan. Hal ini dapat dilihat pada gambar 1. Dari laporan sebelumnya, jika diuji dengan menggunakan uji tarik, maka semakin besar *cycle* semakin besar pula *Ultimate Tensile Strength* atau kekuatan tarik maksimum dari hidrogel. Hal ini disebabkan oleh bertambahnya ukuran *crystallites* dalam hidrogel yang menyebabkan kekuatan hidrogel bertambah [8].



Gambar 1. Hasil hidrogel yang dibuat dengan jumlah cycle satu hingga enam dengan durasi *freeze-thaw* 17/7 jam

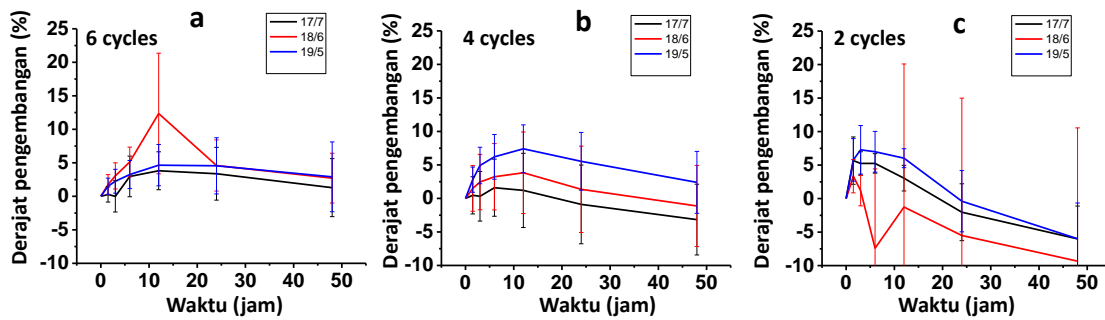
Untuk kasus hidrogel yang dihasilkan melalui proses *freeze-thaw* dengan durasi *freeze/thaw* 17/7 jam, fraksi massa polimer mengecil (jumlah kandungan air dalam hidrogel semakin besar) dengan bertambahnya *cycle* sedangkan hal sebaliknya terjadi untuk hidrogel 18/6 dan 19/5 (gambar 2). Dari uji fraksi massa polimer, dapat dibuktikan bahwa kandungan air dalam hidrogel melebihi 20%.



Gambar 2. Grafik massa polimer dalam hidrogel yang dibuat dengan jumlah *cycle* 2, 4, dan 6 dengan durasi *freeze-thaw* 17/7, 18/6, dan 19/5

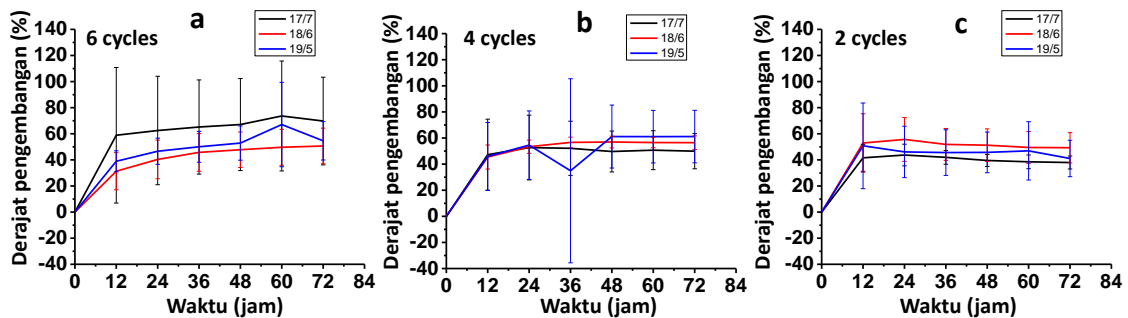
Seperti diketahui, rantai-rantai polimer saling merapat dan membentuk cluster dengan ikatan hidrogen pada saat *freezing*. Ketika proses *thawing*, rantai polimer mengalami relaksasi, bergerak menyebar dan membentuk *cluster* yang lebih besar [3]. Pada hidrogel 17/7, jika jumlah *cycle* yang diperbesar maka yang lama menyebabkan air yang terserap semakin banyak air sehingga fraksi massa polimer semakin mengecil. Hal ini disebabkan karena polimer lebih memiliki waktu untuk menyebar ke sisi luar pot salep dan menyerap air masuk kedalam hidrogel karena lamanya durasi waktu *thawing*.

Hal ini berbeda dengan 18/6 dan 19/5 dimana ada gel terbentuk dengan keras di bagian dalam tetapi menyisakan air di bagian luarnya setelah enam cycles. Waktu *thawing* tidak cukup banyak untuk mencairkan hidrogel setelah waktu bekunya sehingga larutan PVA dalam pot salep tidak semua bertransformasi menjadi hidrogel waktu yang tersedia untuk menyerap air. Gel yang terbentuk menjadi lebih keras karena rantai polimer lebih rapat. Walaupun fraksi massa polimer semakin menurun untuk 17/7, semua gel mengalami densifikasi gel ketika jumlah *cycle* dinaikkan.



Gambar 3. Grafik derajat pengembangan hidrogel secara langsung (*direct swelling degree*) a) untuk hidrogel 6 cycles b) untuk hidrogel 4 cycles c) untuk hidrogel 2 cycles

Dari uji derajat pengembangan tidak langsung (*indirect swelling degree*) pada hidrogel, maka akan dapat dilihat jumlah air dapat diserap oleh gel dan juga dapat diperkirakan seberapa banyak gel yang terlepas dari bentuk *bulk* akibat interaksi dengan air. Pada gambar 3, disajikan data derajat pengembangan hidrogel yang dilakukan secara langsung setelah proses *freeze-thaw* selesai. Pada gambar 3a), hidrogel yang dibentuk dari 6 cycles akan memiliki ikatan antar rantai polimer yang lebih kuat sehingga massa tidak berkurang. Hal sebaliknya terjadi pada gambar 3c) dimana hidrogel terpecah dari bentuk *bulk*nya akibat ikatan antara rantai polimer yang lemah disebabkan jumlah *cycle* yang rendah. Pada gambar 3b), tampak bahwa hidrogel yang terbentuk dari 4 cycles memiliki ikatan yang cukup kuat apabila proses *freezing* berlangsung cukup lama, yakni hidrogel 19/5. Pada hidrogel yang dibentuk pada 6 cycles, dimana untuk semua variasi waktu *freeze-thawing* tidak terdapat pengurangan massa hidrogel, derajat pengembangan dari gel 17/7 secara umum lebih rendah karena besarnya kandungan air yang dimiliki sehingga tidak mampu lagi menyerap air sebanyak gel 18/6 dan gel 19/5.



Gambar 4. Grafik derajat pengembangan hidrogel (*indirect swelling degree*) setelah proses pengeringan a) untuk hidrogel 6 cycles b) untuk hidrogel 4 cycles c) untuk hidrogel 2 cycles

Pada gambar 4, disajikan grafik derajat pengembangan hidrogel tidak langsung (*indirect swelling degree*). Derajat pengembangan dari gel yang sudah dikeringkan tidak mengalami pengurangan massa seperti halnya *direct swelling degree*. Hal ini karena air dalam hidrogel sudah menguap sehingga menyisakan rantai polimer yang berikatan lebih kuat dibandingkan hidrogel yang terisi air. Secara umum, hidrogel yang dihasilkan oleh 2 cycles cenderung yang paling kecil. Ikatan antar rantai polimer yang lemah menyebabkan polimer dalam hidrogel dapat luruh dalam air. Selain itu, hidrogel yang dibentuk dari 2 cycles cenderung berubah menjadi film pasca pemanasan sehingga tidak banyak menyerap air setelah proses perendaman karena sedikitnya pori [4].

Pada 17/7, hidrogel yang dibentuk oleh 6 cycle memiliki derajat pengembangan yang paling besar, hal ini disebabkan karena fraksi massa gel paling rendah sehingga menyisakan banyak ruang kosong yang diisi oleh air ketika proses perendaman. Pada 18/6 dan 19/5, derajat pengembangan tidak terlalu besar karena padatnya gel sehingga daya penyerapan lebih rendah. Hidrogel yang dibentuk oleh 6 cycles memiliki profil derajat pengembangan yang menyerupai pola logaritmik dengan nilai maksimum tertentu.

KESIMPULAN

Durasi freezing yang lama dan thawing yang singkat (hidrogel 19/5 dan 18/6) akan menyebabkan fraksi massa polimer dalam hidrogel semakin besar jika jumlah *cycle* ditambah. Sebaliknya, durasi freezing yang singkat dan thawing yang lebih lama (hidrogel 17/7) akan menyebabkan fraksi massa polimer semakin besar jika jumlah *cycle* ditambah. Semakin kecil jumlah *cycle*, maka gel semakin berwujud bubuk. Gel PVA 10% dengan durasi *freeze-thaw* 17/7 jam dengan 6 *cycles* memiliki derajat pengembangan yang paling besar. Hal ini disebabkan ikatan polimer cukup kuat dengan ruang kosong yang banyak sehingga dapat menyerap air tanpa kehilangan massa yang signifikan.

REFERENSI

1. N.A. Peppas, ed. *Hydrogels in medicine and pharmacy: fundamentals*. Vol. 1. CRC press, 2019.
2. M.F Akhtar, M. Hanif, dan N.M. Ranjha. "Methods of synthesis of hydrogels... A review." *Saudi Pharmaceutical Journal* 24.5 (2016): 554-559.
3. A. Kumar dan S.S. Han. "PVA-based hydrogels for tissue engineering: a review." *International journal of polymeric materials and polymeric biomaterials* 66.4 (2017): 159-182.
4. C.M. Hassan, dan N.A. Peppas. "Structure and applications of poly (vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods." *Biopolymers: PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2000. 37-65.
5. J.L. Holloway, A.M. Lowman, dan G.R. Palmese. "The role of crystallization and phase separation in the formation of physically cross-linked PVA hydrogels." *Soft Matter* 9.3 (2013): 826-833.
6. S.R. Stauffer, dan N.A. Peppas. "Poly (vinyl alcohol) hydrogels prepared by freezing-thawing cyclic processing." *Polymer* 33.18 (1992): 3932-3936.
7. D. Edikresnha, T. Suciati, M.M. Munir dan K. Khairurrijal. "Polyvinylpyrrolidone/cellulose acetate electrospun composite nanofibres loaded by glycerine and garlic extract with in vitro antibacterial activity and release behaviour test." *RSC advances* 9.45 (2019): 26351-26363.
8. G. Siddhi, S. Goswami, dan A. Sinha. "A combined effect of freeze--thaw cycles and polymer concentration on the structure and mechanical properties of transparent PVA gels." *Biomedical Materials* 7.1 (2012): 015006.