

**MEMBRAN *BLEND* KITOSAN/POLI VINIL ALKOHOL (PVA):  
PENGARUH KOMPOSISI MATERIAL BLEND, pH,  
DAN KONSENTRASI BAHAN PENGIKAT SILANG**

Bambang Piluharto<sup>1\*</sup>, Achmad Sjaifullah<sup>1</sup>, Istiqomah Rahmawati<sup>2</sup>,  
Erix Nurhianto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,

<sup>2</sup>Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik,

Universitas Jember

\*email: bampito.fmipa@unej.ac.id

Received 19 Oktober 2017

Accepted 28 Nopember 2017

**Abstrak**

Membran *blend* biodegradabel dengan kestabilan termal dan mekanik yang berasal dari gabungan kitosan dan PVA telah dihasilkan melalui dua tahapan. Pada tahap pertama dilakukan proses pelarutan kitosan dan poli vinil alkohol dan selanjutnya pencampuran kitosan/PVA dan asam oksalat sebagai agen pengikat silang. Asam asetat dan air dipilih sebagai pelarut untuk kitosan dan PVA. Beberapa variasi dalam proses seperti perbandingan konsentrasi kitosan : PVA, konsentrasi agen pengikat silang dan pH buffer, dijadikan sebagai parameter pada penelitian ini. Kerapatan hidrogel dan kuat tarik mengalami kenaikan seiring dengan peningkatan konsentrasi agen pengikat silang dan PVA dengan konsentrasi kitosan paling rendah. Namun derajat *swelling* memiliki trend yang berbeda dimana naiknya derajat *swelling* diperoleh seiring dengan peningkatan konsentrasi kitosan dengan kondisi konsentrasi agen pengikat silang dan PVA paling rendah. Keberhasilan proses *blending* dan ikat silang ditunjukkan dari hasil spektra infra merah dimana analisa spektrum infra merah dari hidrogel kitosan murni dan hidrogel kitosan/PVA menunjukkan kenaikan intensitas serapan pada daerah amida ( $1600\text{ cm}^{-1}$  sampai  $1670\text{ cm}^{-1}$ ), hal ini menguatkan dugaan terbentuknya ikatan silang antara asam oksalat sebagai *crosslinker* dengan kitosan.

**Kata kunci:** membran *blend*, kitosan/PVA, asam oksalat, pengikat silang.

**Abstract**

Biodegradable blend membranes with thermal and mechanical stability based on combination of chitosan and PVA have been produced through two stages. In the first stage, chitosan and PVA are dissolved and further mixing chitosan/polyvinyl alcohol with oxalic acid as crosslinking agents. Acetic acid and water are selected as solvents for chitosan and PVA. Some variations in the process such as comparison of chitosan:PVA concentration, concentration of crosslinking agent and pH of buffer, are used as parameters in this study. The hydrogel density and tensile strength increased with increasing concentration of crosslinking agent and PVA with the lowest concentration of chitosan. However, the degree of swelling has a distinct trend in which the increase of degree of swelling is obtained along with the increase of chitosan concentration with the lowest concentration of crosslinking agent and PVA. The success of the blending and crosslinking process is shown by the results of infrared spectra where infrared spectrum analyzes from purified chitosan hydrogels and chitosan/chloride hydrogels show an increase in absorption intensity in the amide area ( $1600$

$\text{cm}^{-1}$  to  $1670 \text{ cm}^{-1}$ ), this reinforces the alleged crosslinking formation between oxalic acid as crosslinker and chitosan.

**Keywords:** *blend membrane, chitosan: PVA, crosslinker.*

## Pendahuluan

Kitosan merupakan polisakarida linier, hasil dari deaseilasi kitin. Kitosan memiliki kelarutan yang tinggi pada asam lemah dan hidrofilitas yang tinggi didasarkan pada adanya gugus amino dan hidroksil di kerangka kitosan (Abraham, *et al.*, 2016, Ramasamy dan Shanmugam, 2015, Huang *et al.*, 2015, Montoya, *et al.*, 2010). Namun demikian sifat ini berdampak pada sifat mekanik yang lemah. Upaya mengatasi kelemahan ini, beberapa modifikasi telah dilakukan melalui berbagai teknik antara lain *blending*, komposit dan *grafting* (Parida, *et al.*, 2011, Zhang *et al.*, 2012, Hu, *et al.*, 2013). Polivinil alkohol (PVA) adalah salah satu polimer yang digunakan sebagai material *blending* untuk kitosan untuk meningkatkan kestabilan termal dan mekanik. Sifat-sifat PVA seperti mudah larut dalam air, kestabilan mekanik dan fleksibel, mudah dibentuk menjadi film dan tidak beracun, menjadi dasar pilihan penggunaan PVA untuk aplikasi di dunia medis, kosmetik dan pertanian (Parida *et al.*, 2011, Marin *et al.*, 2014).

*Blending* kitosan/PVA telah banyak dikaji dan dikembangkan dalam berbagai aplikasi. Karakteristik sifat dari material *blend* kitosan/PVA yang telah dilakukan meliputi sifat mekanik, termal, morfologi dan kesensitifitasnya terhadap pH (Muchandini *et al.*, 2016). Dalam pembuatan *blend* kitosan/PVA banyak menggunakan bahan lain untuk mendukung sifat yang diinginkan. Salah satu bahan yang digunakan adalah bahan pengikat silang (*crosslinker*). Bahan ini sering ditambahkan bertujuan untuk meningkatkan sifat mekaniknya. Bahan pengikat silang yang banyak digunakan untuk kitosan adalah glutaraldeida (GD). Dalam aplikasinya untuk sistem hantaran

obat (*drug delivery*), Sionkwska, 2011, telah membuat matriks kitosan/PVA dengan bahan ikat silang glutaraldeida. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa banyaknya ikat silang meningkatkan kestabilan mekanik dari matriks.

Selain GD, material lain yang digunakan sebagai bahan pengikat silang adalah asam oksalat. Adanya gugus dikarboksilat memungkinkan asam oksalat untuk bereaksi dengan gugus amina ( $-\text{NH}_2$ ) dan gugus hidroksil ( $-\text{OH}$ ) dalam kerangka kitosan (Sailakshmi *et al.*, 2013, Berger *et al.*, 2004, Sun *et al.*, 2017). Penelitian ini akan difokuskan pada kajian sifat fisika dan kimia dari material *blend* kitosan/PVA dengan ikat silang asam oksalat. Pengaruh komposisi material *blend*, pH dan konsentrasi bahan pengikat silang akan dikaji pengaruhnya pada sifat-sifat struktur, densitas, swelling dan sifat mekaniknya.

## Metode penelitian

### Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain neraca analitik, oven, penjepit, stirer magnetik, selotip, mikrometer, pH meter, peralatan gelas, Shimadzu material tester model SM-500N-168, spektrofotometer FTIR Perkin Elmer 1600 series, dan desikator. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi: asam asetat glasial, PVA dengan berat molekul  $\pm 117 \text{ kDa}$  dan derajat hidrolisis 100%, kitosan dengan derajat asetilasi  $\pm 85\%$ , aquades, asam oksalat, asam sitrat, asam borat, dan trisodium ortofosfat.

### Prosedur Penelitian

Preparasi larutan kitosan dilakukan dengan dilarutkan 1 g kitosan dalam asam asetat 10% sampai volume 100 mL diaduk

(T ruang) selama satu malam. Larutan disaring dan dibiarkan selama  $\pm 4$  jam untuk menghilangkan gelembung udara. Preparasi larutan PVA dibuat dengan dilarutkan 15 gram PVA dalam air 100 mL, kemudian direfluks pada temperatur 120 °C selama 60 menit disertai dengan pengadukan. Preparasi asam oksalat dilakukan dengan melarutkan (0,05, 0,1 dan 0,15) gram asam oksalat dalam air sampai volume 10 mL. Preparasi hidrogel kitosan/PVA dilakukan dengan teknik inversi fasa yaitu presipitasi dengan penguapan pelarut.

Modifikasi hidrogel dilakukan dengan menggunakan variasi komposisi yang tertera pada tabel 1. Hidrogel kitosan/PVA dibuat dengan cara dicampurnya larutan PVA dengan kitosan disertai pengadukan selama  $\pm 30$  menit pada 80 °C. Penambahan agen pengikat silang (asam oksalat) dilakukan dengan pengadukan perlahan-lahan. Larutan poliblend dibiarkan selama beberapa saat untuk menghilangkan gelembung udara. Kemudian larutan hidrogel dicetak pada plat kaca temperatur 40°C. membran kemudian dikeringkan pada temperatur 85°C selama 24 jam

**Tabel 1.** Optimasi konsentrasi hidrogel kitosan/PVA

Rasio kitosan- PVA	Crosslinking agent (asam oksalat % w/v)
1:0	-
1:1	0,5
	1
	1,5
1:3	0,5
	1
	1,5
3:1	0,5
	1
	1,5

Membran *blend* yang dihasilkan dianalisis sifat fisikokimianya melalui analisis sifat fisik yakni uji kerapatan, uji *swelling*, dan uji mekanik serta analisis sifat kimia melalui analisis FTIR.

## Hasil dan Pembahasan

### Hidrogel Kitosan/PVA

Secara umum hidrogel kitosan/PVA dalam bentuk membran yang telah dibuat mempunyai ketebalan yang bervariasi. Membran kitosan murni mempunyai ketebalan rata-rata 0,04 mm, sedangkan membran kitosan/PVA mempunyai ketebalan antara 0,05 mm sampai 0,15 mm. Semakin banyak fraksi volume PVA, ketebalan membran semakin bertambah. Sedangkan trend kerapatan membran kitosan/PVA antara 0,1307 g/cm<sup>3</sup> sampai 0,1638 g/cm<sup>3</sup>. Kenampakan secara fisik hidrogel kitosan/PVA terlihat transparan dan tidak berwarna, hal ini dapat dilihat pada gambar 1.



**Gambar 1.** Keadaan fisik hidrogel kitosan/PVA

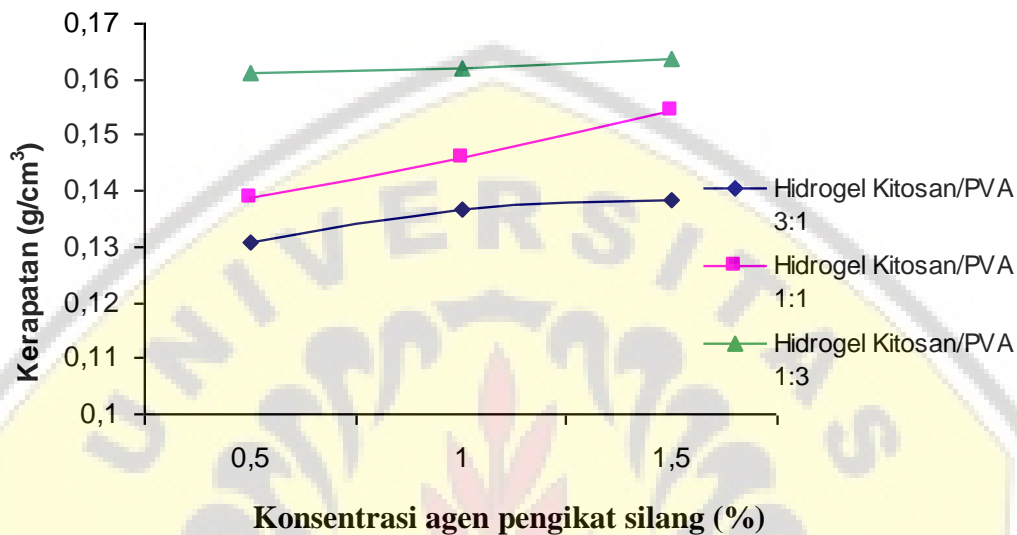
Pencetakan membran dilakukan dengan cara penguapan pelarut dan dilakukan pada temperatur transisi gelas PVA yaitu 85 °C (Stevens, 2004). Pada temperatur ini PVA akan mengalami penataan rantai. Penataan rantai dilakukan dengan cara pembentukan ikatan hidrogen antara gugus hidroksil PVA dengan gugus karbonil dari amida hasil ikatan silang antara kitosan dengan asam oksalat. Selain itu PVA yang berfungsi sebagai *interpenetrating network* (IPN) akan mengisi rongga hidrogel, sehingga strukturnya menjadi rapat. Secara kualitatif, ikatan kimia serta penataan rantai yang terjadi akan menyebabkan kekuatan mekanik yang lebih kuat jika dibandingkan dengan kitosan murni. Hal inilah yang menyebabkan ketebalan membran

semakin bertambah seiring dengan penambahan PVA dalam larutan cetak.

#### Hasil Uji Kerapatan

Trend kurva kerapatan pada gambar 2 menunjukkan bahwa terjadi kenaikan nilai kerapatan dari konsentrasi agen pengikat silang 0,5 % sampai 1,5 %. Hal ini

menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi agen pengikat silang maka ikatan silang yang terjadi antara kitosan dengan asam oksalat akan semakin banyak, sehingga rongga atau pori pada hidrogel akan semakin kecil dan rapat. Dengan demikian volume rongga hidrogel akan berkurang.



**Gambar 2.** Trend Kerapatan Hidrogel Kitosan/PVA Terhadap Variasi Konsentrasi agen pengikat silang

Perubahan kerapatan juga terjadi dengan adanya perubahan komposisi kitosan dan PVA. Dari gambar 3, menunjukkan bahwa kecenderungan kerapatan hidrogel kitosan/PVA bertambah seiring dengan bertambahnya komposisi PVA serta berkurangnya komposisi kitosan. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan komposisi PVA mengakibatkan semakin banyak ikatan hidrogen yang terbentuk antara gugus hidroksil dari PVA dengan gugus karbonil dari amida yang terbentuk dari ikatan silang antara kitosan dengan asam oksalat. Selain itu bertambahnya kerapatan juga disebabkan oleh molekul PVA yang mengisi rongga atau pori hidrogel kitosan/PVA.

#### Hasil Uji Derajat Swelling

Pengaruh variasi konsentrasi asam oksalat, komposisi kitosan dan PVA dan variasi pH larutan terhadap derajat

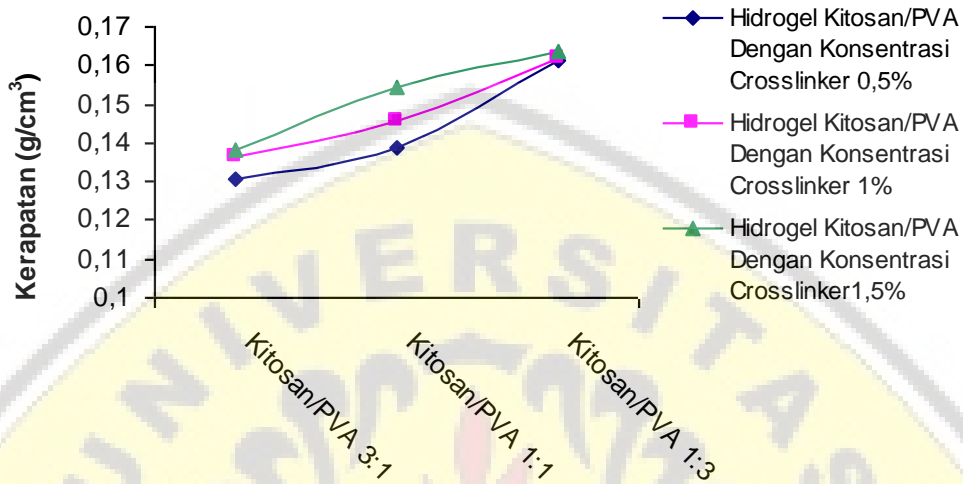
*swelling* dapat dilihat pada gambar 4, 5, dan 6. Pada gambar 4 dan 5 terlihat kecenderungan derajat *swelling* berkurang dengan bertambahnya konsentrasi asam oksalat sebagai *crosslinker* dan bertambahnya komposisi PVA serta berkurangnya komposisi kitosan.

Fenomena derajat *swelling* ini berhubungan dengan kerapatan. Kerapatan yang tinggi disebabkan oleh molekul PVA yang mengisi rongga hidrogel. Selain itu dengan bertambahnya konsentrasi asam oksalat, jumlah ikatan silang yang terbentuk juga semakin banyak, akibatnya air akan sulit berdifusi ke dalam hidrogel. Menurut Berger *et al* (2004), mekanisme *swelling* pada hidrogel yang sensitif terhadap perubahan pH, diawali dengan protonasi gugus amina kitosan ketika pH lingkungan sekitarnya asam. Protonasi menyebabkan meningkatnya tolakan elektrostatis (*electrostatic repulsions*). Pada keadaan seperti ini terjadi disosiasi

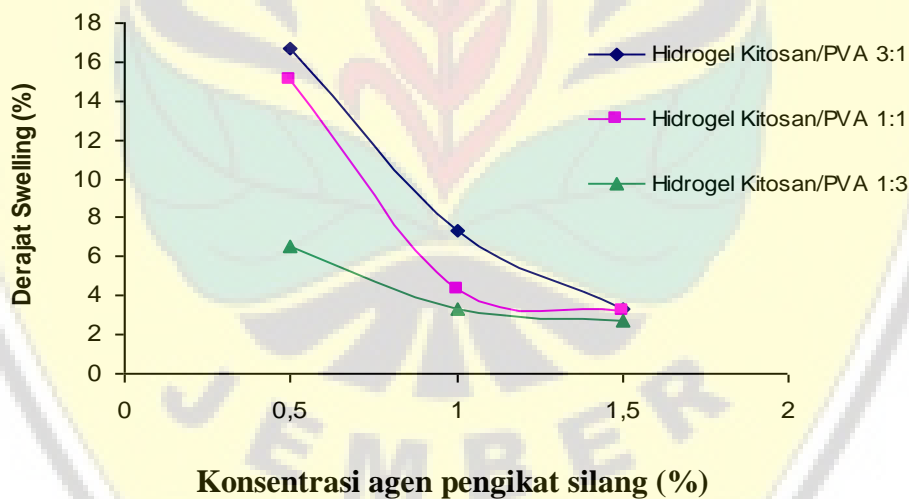


ikatan hidrogen yang merupakan interaksi sekunder dalam hidrogel. Akibatnya struktur hidrogel menjadi lebih terbuka dan air akan lebih mudah berdifusi kedalam hidrogel. Pada gambar 6 menunjukkan derajat *swelling* pada hidrogel kitosan/PVA yang dipengaruhi

oleh pH lingkungan. Kondisi ini membuktikan bahwasanya pada pH asam dimana terjadi protonasi gugus amina dari kitosan, maka derajat *swelling* hidrogel mempunyai nilai yang lebih besar jika dibandingkan derajat *swelling* pada pH basa.



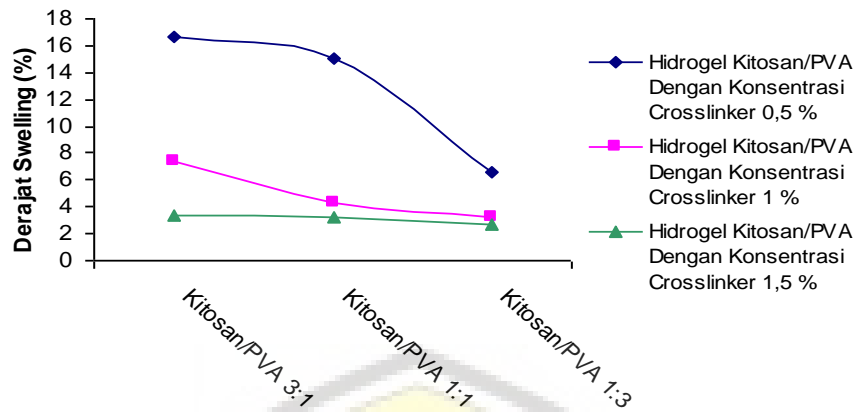
Gambar 3. Trend Kerapatan Hidrogel Kitosan/PVA Terhadap Komposisi Kitosan/PVA



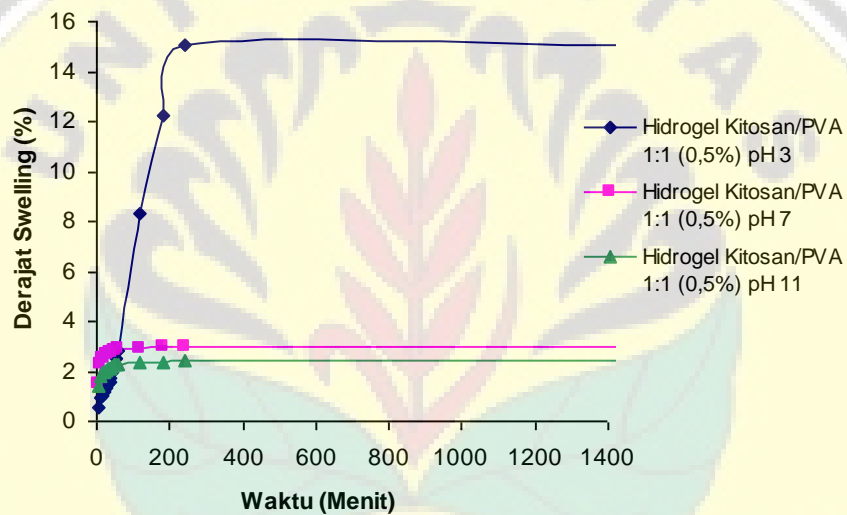
Gambar 4. Trend Derajat *Swelling* Hidrogel Kitosan/PVA Terhadap Variasi Konsentrasi *Crosslinker* Pada pH 3

Pada gambar 7 menunjukkan trend kekuatan tarik yang bertambah besar dengan bertambahnya konsentrasi agen pengikat silang. Hal ini disebabkan dengan bertambahnya konsentrasi agen pengikat silang maka ikatan silang yang terbentuk akan semakin banyak. Namun bertambahnya konsentrasi agen pengikat silang hanya memberikan kontribusi yang

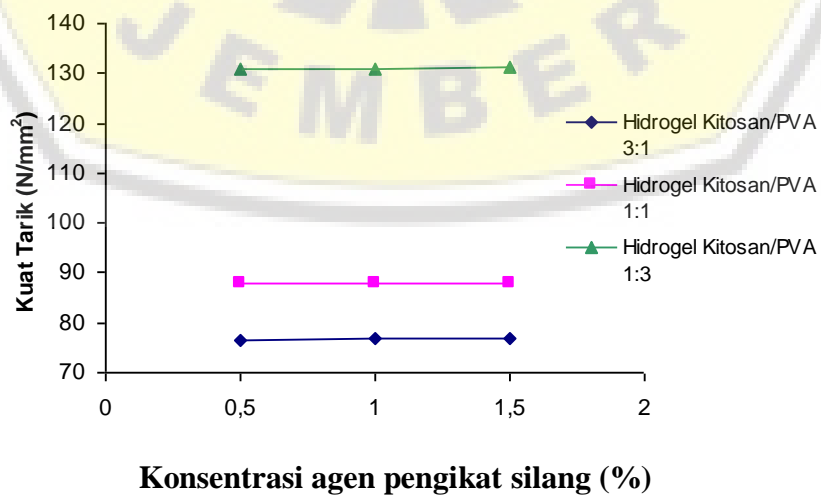
kecil pada kekuatan tarik hidrogel pada komposisi PVA dan kitosan yang sama. Bahkan pada beberapa variasi, bertambahnya konsentrasi agen pengikat silang tidak menyebabkan kekuatan tarik hidrogel bertambah. Hal ini diduga konsentrasi agen pengikat silang yang diberikan relatif kecil jika dibandingkan dengan konsentrasi PVA.



**Gambar 5.** Trend Derajat *Swelling* Hidrogel KITOSAN/PVA Terhadap Komposisi KITOSAN/PVA Pada pH 3



**Gambar 6.** Trend Derajat *Swelling* Hidrogel KITOSAN/PVA Terhadap Variasi pH Larutan

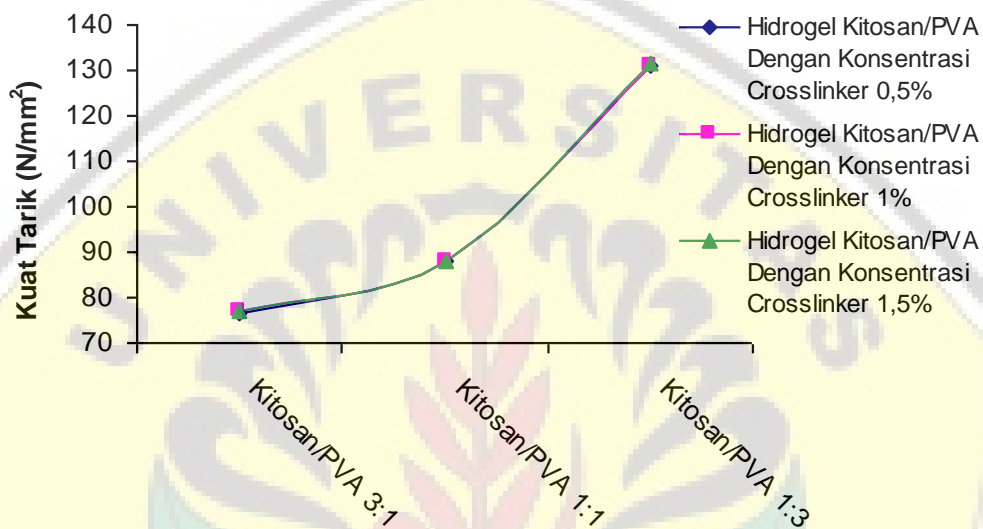


**Gambar 7.** Trend Kuat Tarik Hidrogel KITOSAN/PVA Terhadap Variasi Konsentrasi *Crosslinker*

Hasil Uji Kuat Tarik

Gambar 8 menunjukkan trend kuat tarik bertambah besar dengan bertambahnya komposisi PVA. Hal ini disebabkan dengan bertambahnya komposisi PVA maka ikatan hidrogen yang terbentuk semakin banyak. Disini terjadi penataan rantai polimer yang mengarah pada pengisian daerah amorf pada hidrogel oleh rantai PVA. Pengisian ini mengakibatkan struktur kristalin pada hidrogel bertambah

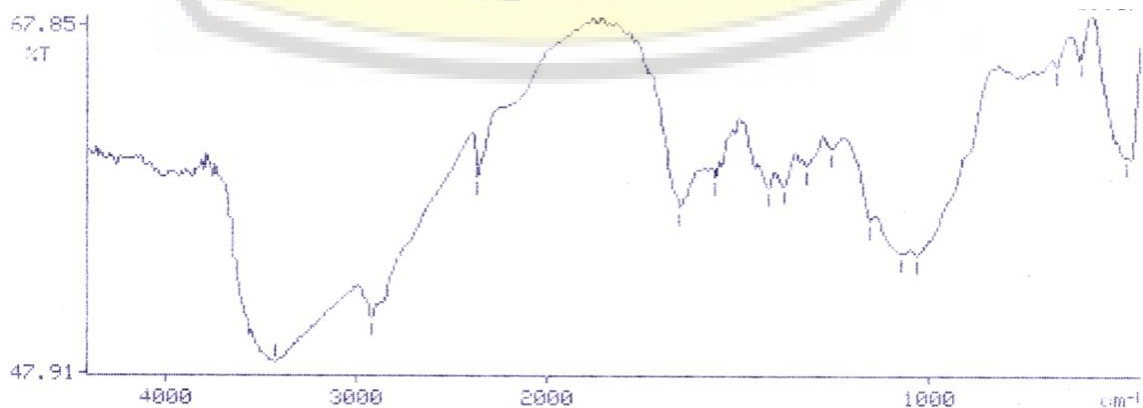
besar. Ketika hidrogel diberi gaya tarik, yang pertama mengalami perubahan adalah daerah amorf, selanjutnya daerah kristalin. Konfigurasi semua rantai hidrogel akan menahan gaya tarik yang diberikan sampai batas maksimal. Oleh karena itu semakin banyak daerah kristalin, kekuatan mekanik hidrogel bertambah besar.



Gambar 8. Trend Kuat Tarik Hidrogel Kitosan/PVA Terhadap Komposisi Kitosan/PVA Spektra Infra Merah Hidrogel Kitosan/PVA

Secara umum spektra infra merah (IR) hidrogel kitosan murni dengan spektra infra merah hidrogel kitosan/PVA tidak menunjukkan perubahan yang signifikan. Pada gambar 9, puncak pada 3442 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya serapan N-H stretching, puncak pada 2919 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya C-H stretching,

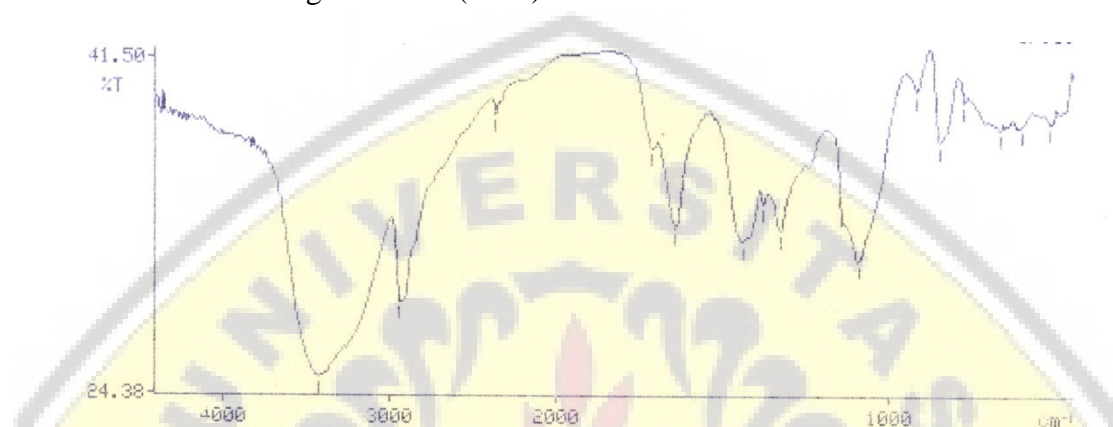
sedangkan puncak pada 1654 cm<sup>-1</sup>, 1560 cm<sup>-1</sup> dan 1319 cm<sup>-1</sup> adalah serapan amida I, amida II dan amida III. Serapan C-O stretching ditunjukkan oleh puncak pada bilangan gelombang 1072 cm<sup>-1</sup>, puncak pada 1378 cm<sup>-1</sup> dan 1419 cm<sup>-1</sup> menunjukkan serapan CH<sub>3</sub> deformasi. (Wafiroh, et al., 2017)



Gambar 9. Spektra Infra Merah Hidrogel Kitosan Murni

Pada gambar 10 terdapat serapan pada daerah  $1713\text{ cm}^{-1}$ , hal ini menunjukkan adanya gugus karbonil asam karboksilat. Munculnya serapan pada daerah tersebut diduga masih terdapat asam asetat sebagai pelarut kitosan yang terjebak dalam hidrogel ketika ikatan silang dalam hidrogel mulai terbentuk. Fenomena yang sama juga terjadi pada penelitian yang dilakukan oleh Wang et al (2004).

Semakin bertambahnya intensitas serapan pada daerah amida ( $1600\text{ cm}^{-1}$  sampai  $1670\text{ cm}^{-1}$ ) antara hidrogel kitosan murni dengan hidrogel kitosan/PVA menguatkan dugaan terbentuknya ikatan silang antara asam oksalat sebagai agen pengikat silang dengan kitosan. Hal ini juga didukung dari data uji derajat *swelling*, uji kerapatan dan uji kuat tarik.



Gambar 10. Spektra Infra Merah Hidrogel Kitosan/PVA 1:1 (0,5%)

### Kesimpulan

Dari Penelitian yang telah dilakukan dapat diperoleh kesimpulan bahwasanya kerapatan hidrogel dan kuat tarik terbesar diperoleh pada hidrogel dengan konsentrasi agen pengikat silang 1,5 % kitosan:PVA 1:3, namun nilai derajat *swelling* paling kecil. Kerapatan hidrogel dan kuat tarik terkecil diperoleh dengan konsentrasi agen pengikat silang 0,5 % kitosan/PVA 3:1, namun derajat *swelling* paling besar. Pengaruh pH terhadap derajat *swelling* menunjukkan penurunan dengan bertambahnya pH buffer pada hidrogel

kitosan/PVA 3:1 (0,5%) serta hidrogel kitosan/PVA 1:3 (1,5%). Analisa spektrum infra merah dari hidrogel kitosan murni dan hidrogel kitosan/PVA menunjukkan kenaikan intensitas serapan yang menunjukkan terbentuknya ikatan silang antara asam oksalat sebagai *crosslinker* dengan kitosan.

### Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih diberikan kepada Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jember yang telah memberi dukungan terhadap kelangsungan dan keberhasilan penelitian.

### Daftar Pustaka

- Abraham, A., P.A. Soloman, and V.O. Rejini. 2016, Preparation of Chitosan-Polyvinyl Alcohol Blends and Studies on Thermal and Mechanical Properties, *Procedia Technology*, 24; 741 – 748
- Berger, J., M. Reist, J. M. Mayer, O. Felt, N. A. Peppas and R. Gurny. 2004, Structure and Interactions in Covalently and Ionically Crosslinked Chitosan Hydrogels for Biomedical applications, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutic*, 57; 19-34



- Hu, H., John H. Xin, H. Hu, A. Chan, and L. He. 2013, Glutaraldehyde–chitosan and poly (vinyl alcohol) blends, and fluorescence of their nano-silica composite films, *Carbohydrate Polymers*, 91; 305– 313
- Huang R, Li W, Lu X, Lei Z, Bian Y, Deng H, Wang H, Li J and Li X. 2015, Biomimetic LBL structured nanofibrous matrices assembled by chitosan/collagen for promoting wound healing, *Journal of Biomaterials*, 53; 58-75
- Marin, E., J. Rojas, and Y. Ciro. 2014, A review of PVA derivatives: Promising Materials of Pharmaceutical and Biomedical Applications, *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 8 (24)
- Montoya, M., Moscoso J., Jatomea M., Ortega H.S., Sandez O.R., Lopez J.L.C., Rios E.M. and Brauer J.M.E. 2010, Jumbo squid (*Dosidicus gigas*) mantle collagen: extraction, characterization, and potential application in preparation of chitosan-collagen biofilms, *Journal Bioresource Technology*, 101; 4212-4219
- Mulchandani, N., N. Shah, and T. Mehta. 2017, Synthesis of Chitosan-Polyvinyl Alcohol Copolymers for Smart Drug Delivery Application, *Polymers & Polymer Composites*, 25; 241-246
- Parida, U.K., A.K Nayak, B.K Binhani, and P. L. Nayak. 2011, Synthesis and Characterization of Chitosan-Polyvinyl Alcohol Blended with Cloisite 30B for Controlled Release of the Anticancer Drug Curcumin, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2; 414-425
- Ramasamy, P. and Shanmugam A. 2015, Characterization and wound healing property of collagen–chitosan film from *Sepia kobeensis*, *Int. J. Biol Macromol*, 74; 93-102
- Sailakshmi, G., T. Mitra, S. Chatterjee, and A. Gnanamani. 2013, Engineering Chitosan Using  $\alpha$ , N-Dicarboxylic Acids—An Approach to Improve the Mechanical Strength and Thermal Stability, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 4; 151-164
- Sionkowska, A. 2011, Current Research on the Blends of Natural and Synthetic Polymers as New Biomaterials:Review, *Journal of Progress in Polymer Science*, 36; 1254-1276
- Stevens, Malcolm. P. 2004, *Kimia Polimer, Terjemahan Lis Sopyan dari Polymer Chemistry : An Introduction*, Jakarta: Pradnya Paramita
- Sun, Y., Y. Fang, A. Chen, Q. You, D. Caili, C. Rui, and Y. Liu. 2017. Gelation Behavior Study of a Resorcinol-Hexamethyleneteramine Crosslinked Polymer Gel for Water Shut-Off Treatment in Low Temperature and High Salinity Reservoirs, *Journal of*
- Wafiroh, S., Wathoniyyah, M., Abdulloh, A., Rahardjo, Y. and Fahmi, M. Z. (2017). Application of glutaraldehyde-crosslinked chitosan membranes from shrimp shellwaste on production of biodiesel from *Calophyllum Inophyllum* oil. *Chemistry and Chemical Technology*, 11(1), 65–70
- Wang, Tao., Mahir turham and Sundaram Gunasekaran. 2004, Selected Properties of pH-Sensitive, Biodegradable Chitosan-Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogel, *Journal of Polymer International*, 53; 27-46
- Zhang, R., Xu, Wenyu, and Jiang, Fuqing. 2012, Fabrication and Characterization of Dense Chitosan/PVA/Poly-lactic-acid Blend Membranes, *Journal of Fibers and Polymers*, 13; 571-575