

## FORMULASI HIDROGEL DARI POLIVINIL PIROLIDON DAN $\kappa/\iota$ -KARAGINAN UNTUK BAHAN PEMBALUT LUKA

### *Hydrogel Formulation from Polyvinyl Pyrrolidone and $\kappa/\iota$ -Carrageenan as Raw Materials for Wound Dressing*

Bagus S.B. Utomo\*, Dina Fransiska dan Muhamad Darmawan

Pusat Penelitian dan Pengembangan Daya Saing Produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan,  
Jl. K.S. Tubun Petamburan VI, Jakarta Pusat, Indonesia

\* Korespondensi Penulis: bagus\_sbu@yahoo.com

Diterima: 28 Januari 2016; Disetujui: 30 Mei 2016

#### ABSTRAK

Karaginan merupakan hidrokolid yang dihasilkan dari rumput laut merah (Rhodophyceae),  $\kappa$ -karaginan dihasilkan dari *Eucheuma cottonii* dan  $\iota$ -karaginan dari *Eucheuma spinosum*. Kedua jenis karaginan tersebut sangat berlainan sifat fungsionalnya yang dapat dimanfaatkan untuk pembuatan hidrogel sebagai bahan pembalut luka. Sifat hidrogel yang dimanfaatkan adalah kemampuannya mengekang air dan biokompatibel terhadap tubuh yaitu bersifat lembut, memiliki fleksibilitas tinggi, tidak dapat ditembus mikroba, mudah dilalui oksigen dan mudah disterilkan terutama dengan radiasi sinar gamma. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan formulasi campuran  $\iota$ - dan  $\kappa$ -karaginan dalam pembuatan hidrogel untuk bahan pembalut luka. Metoda yang dipakai meliputi ekstraksi dan karakterisasi  $\iota$ - dan  $\kappa$ - karaginan, formulasi  $\iota$ - dan  $\kappa$ - karaginan dalam pembuatan hidrogel dan karakterisasinya. Dari hasil penelitian diperoleh formulasi hidrogel terbaik dengan perbandingan  $\iota$ - dan  $\kappa$ - karaginan 3:2 yang mempunyai daya serap air 3,40%, nilai elongasi 100%, tegangan tarik 0,33 kg/cm<sup>2</sup>, nilai fraksi gel 98,53% dan kelengketan terhadap kulit paling rendah.

**KATA KUNCI:** *Eucheuma cottonii*, *Eucheuma spinosum*, hidrogel, karaginan, rumput laut

#### ABSTRACT

*Carrageenan is a hydrocolloid extracted from red seaweed (Rhodophyceae),  $\kappa$ -carrageenan is produced from *Eucheuma cottonii* and  $\iota$ -carrageenan from *Eucheuma spinosum*. These carrageenans have different functional properties which are suitable for hydrogel processing as raw material for wound dressing formulation as it is able to protect skin from dryness as well as bio-compatible to human body. The characteristics of the hydrogel is very soft, having a high flexibility, able to retain moisture and protect wound from mycrobies infection, is able to accommodate oxygen transfer, and easy to be sterilized especially with gamma ray. This study aims to find out the best proportion of  $\iota$ - and  $\kappa$ -carrageenan in hydrogel producing for wound dressing formulation. Methods of the study include extraction and characterisation of  $\iota$ - and  $\kappa$ -carrageenan, formulation of  $\iota$ - and  $\kappa$ -carrageenan in hydrogel processing and gel fraction analysis. Results showed that hydrogel formulation using carrageenan proportion of  $\iota$ - and  $\kappa$ -carrageenan 3:2 was the best, having a water holding capacity of 3,40%, elongation value of 100%, tensile strength of 0.33 kg/cm<sup>2</sup>, gel fraction value of 98.53% and having the lowest stickiness to the skin.*

**KEYWORDS:** *Eucheuma cottonii*, *Eucheuma spinosum*, hydrogel, carrageenan, seaweed

#### PENDAHULUAN

Hidrogel adalah salah satu jenis makromolekul polimer hidrofilik yang berbentuk jaringan berikatan silang, mempunyai kemampuan mengembang dalam air (*swelling*), serta memiliki daya difusi air yang tinggi. Oleh karena sifat fisik yang khas tersebut, pada awalnya hidrogel disintesis untuk digunakan sebagai matriks pelepasan/ pelepasan obat, kontak lensa,

immobilisasi enzim dan sel (Erizal, 2006; Erizal, Hasan, Silvia dan Rahayu, 1997; dan Kumakura & Kaetsu 1984). Lebih jauh, sesuai dengan perkembangan teknologi dan kebutuhan akan bahan baru yang dapat diaplikasikan di bidang kesehatan, aplikasi hidrogel pada beberapa tahun belakangan ini diteliti dan dikembangkan untuk aplikasi di bidang biomedis (Kaetsu, 1995; Maolin, Hongfei dan Yoshii, 2000; Rosiak, Ulanski, Pajewski & Yoshii, 1995;

Tamada, Seko & Yoshii, 2004; Yoshii, Zhanshan, Isobe, Shinozaki & Makuuchi, 1999).

Salah satu aplikasi hidrogel dengan prospek yang menjanjikan adalah untuk pembalut luka bakar. Hal ini didasarkan pada sifat fisik lainnya dari hidrogel yaitu kemampuannya dalam mengekang air, bersifat sebagai pembasah permukaan dan biokompatibel terhadap tubuh (Anon., 1992). Hidrogel juga mempunyai beberapa keuntungan antara lain bersifat lembut, mempunyai kandungan air yang tinggi, tidak dapat ditembus mikroba, memiliki fleksibilitas tinggi, mudah disterilkan, dan mudah dilalui oleh oksigen. Dalam pembuatannya, hidrogel harus dalam keadaan steril karena berhubungan langsung dengan luka sehingga infeksi dapat dihindari. Metoda sterilisasi dapat dilakukan dengan menggunakan panas maupun iradiasi untuk membunuh bakteri dan jamur (AAMI, 2001).

Hidrogel dapat dibuat dari berbagai bahan, antara lain *polyurethane membranes* dengan *glycidyl tri ethyl ammonium chloride* (GTEAC) sebagai bahan antibakteri (Yari, Yeganeh, Bakhsi & Gharibi, 2014), kitin dan kitosan (Jayakumar, Prabakaran, Kumar, Nair & Tamura, 2011); kitosan sebagai *polyelectrolyte kation* dan  $\gamma$ -*poly (glutamic acid)* ( $\gamma$ -PGA) sebagai *polyelectrolyte anion* (Tsao et al., 2011). Selain itu pembalut luka juga dapat dibuat dari gelatin, alginat dan boraks (Balakrishnana, Mohanty, Umashankar, & Jayakrishnan, 2005). Sedangkan Hu, Gu, Hu, Deng dan Wang (2016) membuat hidrogel dari *polyvinyl alcohol* (PVA) dan *Carbon Dot Nanocomposite*. Selain itu hidrogel juga dapat dibuat dari *PVA-clay nanocomposite* (Kokabi, Sirousazar & Hassan, 2007) yang merupakan kombinasi PVA dan *organoclay*. *Sorbans Hydrogel* pembalut luka yang sudah banyak di pasaran menggunakan bahan kalsium alginat, bahan ini membentuk gel yang lunak jika kontak dengan cairan dari luka (Anon., 2016).

Dalam penelitian ini dibuat hidrogel kombinasi antara *polyvinyl pyrrolidone* (PVP) yang merupakan polimer yang tidak toksik dan banyak digunakan dalam bidang kesehatan, farmasi, serta kosmetika (Wade & Weller, 1994) dengan  $\kappa$ -karaginan dan  $\iota$ -karaginan. Kegunaan  $\kappa$ -karaginan dalam sintesis hidrogel ini adalah untuk menaikkan viskositas larutan PVP dan untuk mengekang air, sehingga diperoleh suatu sistem padatan campuran PVP-karaginan yang mudah dalam penanganannya pada *shaping* (membentuk produk) yang diinginkan dalam proses iradiasi. Hal ini merupakan salah satu keunggulan dari aplikasi radiasi selain untuk reaksi polimerisasi/kopolimerisasi maupun sterilisasi produk yang dapat berlangsung secara simultan.

Berdasarkan sifat yang dapat memberikan efek pendinginan dan kelembaban dari air yang dikekang

oleh hidrogel, selayaknyalah hidrogel dapat digunakan untuk menyembuhkan luka bakar. Makalah ini memaparkan hasil penelitian formulasi  $\iota$ - dan  $\kappa$ -karaginan untuk membuat hidrogel dengan karakteristik mutu yang optimal sebagai bahan pembalut luka.

## BAHAN DAN METODE

### Bahan

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah rumput laut jenis *Eucheuma spinosum* sebagai penghasil  $\iota$ -karaginan dan *E. cottonii* sebagai penghasil  $\kappa$ -karaginan yang diperoleh dari Nusa Penida, Bali. Bahan kimia yang digunakan adalah *polyvinyl pyrrolidone* (PVP) buatan Fluka, kasa steril, plester, NaOH, KOH, *celite*, kertas pH, air dan isopropil alkohol (IPA). Peralatan yang digunakan adalah *waterbath*, oven, dan alat pengukur kekuatan tarik (*Instron tester* model R-1).

### Metode

#### Ekstraksi dan karakterisasi $\iota$ - dan $\kappa$ - karaginan

Proses ekstraksi  $\iota$ - dan  $\kappa$ - karaginan mengikuti prosedur yang dilakukan oleh Peranginangin, Sinurat & Darmawan (2013). Pada proses ekstraksi  $\iota$ -karaginan, rumput laut *E. spinosum* dicuci sampai bersih, kemudian ditambahkan NaOH sebanyak 8% dengan perbandingan rumput laut : air = 1 : 6 (b/v), dan dipanaskan pada suhu 60 °C selama 2 jam. Rumput laut dicuci sampai pH=7 (pH netral), kemudian dipanaskan pada suhu 85 °C selama 2 jam dengan perbandingan rumput laut : air = 1 : 20 (b/v). Pada 1 jam pertama proses pemanasan, ditambahkan *celite* sebanyak 3%, kemudian disaring menggunakan *filter press*. Filtrat yang dihasilkan dipresipitasi menggunakan IPA dengan perbandingan filtrat  $\iota$ -karaginan : IPA = 1 : 2 (v/v) sampai terbentuk serat. Serat yang dihasilkan dikeringkan di bawah sinar matahari dan setelah kering ditepungkan.

Pada proses ekstraksi  $\kappa$ -karaginan, bahan baku yang digunakan adalah rumput laut *E. cottonii*, sedangkan ekstraksinya sama dengan ekstraksi  $\iota$ -karaginan sampai pada tahap menghasilkan filtrat  $\iota$ -karaginan. Filtrat yang dihasilkan kemudian dipresipitasi menggunakan KCl 1% dengan perbandingan filtrat  $\iota$ -karaginan : KCl 1% = 1 : 2 (v/v) sampai terbentuk gel. Gel yang terbentuk dihancurkan, dikeringkan di bawah sinar matahari, kemudian ditepungkan.

Karaginan yang diperoleh dikarakterisasi melalui pengamatan parameter yang meliputi berat molekul,

struktur kimia (*fourier transform infrared spectroscopy/ FTIR*), logam berat, rendemen (Marine Colloid Inc 1977), kadar air (SNI-01-2354.2-2006), kadar abu (SNI-01-2354.1-2006), kadar abu tidak larut asam (AOAC, 1995), kadar sulfat (AOAC, 1995), viskositas (JECFA, 2007) dan kekuatan gelnya (Marine Colloids, 1978).

**Analisis FTIR**

Sebanyak 2 mg sampel karaginan dimasukkan ke dalam botol kecil dan ditambahkan 200 mg KBr, kemudian diaduk hingga homogen. Campuran kemudian ditempatkan diatas *die*, ditekan selama beberapa menit sampai terbentuk pelet. Pelet kemudian dimasukkan ke tempat sampel dan diukur sarapannya pada panjang gelombang 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ .

**Analisis berat molekul**

Sampel  $\iota$ - dan  $\kappa$ -karaginan sebanyak 1 mg dilarutkan dalam akuades. Sample kemudian dianalisis dengan menggunakan *matrix assisted laser desorption ionisation-time of flight/mass spectrometry* (MALDI-TOF/MS) dan dibandingkan dengan  $\iota$ - karaginan standard dan  $\kappa$ -karaginan standar.

**Formulasi  $\iota$ - dan  $\kappa$ -karaginan dalam pembuatan hidrogel**

Proses pembuatan hidrogel karaginan dapat dilihat pada Gambar 1. Hidrogel yang dibuat adalah PVP- $\iota$ - dan  $\kappa$ -karaginan dengan cara melarutkan polimer PVP dan  $\iota$ - dan  $\kappa$ - karaginan hingga homogen. Sebanyak 50 ml larutan PVP dalam akuades dengan konsentrasi 15% (b/v) ditambahkan ke dalam 50 ml larutan  $\iota$ - dan  $\kappa$ -karaginan 2% dengan proporsi sesuai Tabel 1 dalam keadaan dipanaskan pada suhu 80 °C sambil diaduk hingga larutan homogen. Campuran dituang pada pengemas wadah plastik ukuran 10x10x 0,3  $\text{cm}^3$ , dan

didiamkan pada suhu kamar hingga terbentuk gel ( $\pm 1$  jam). Selanjutnya wadah yang telah mengandung hidrogel disimpan dalam *chilling room*. Sampel diiradiasi sinar- $\gamma$  pada dosis 25 kGy dengan laju dosis 5 kGy/jam (AAMI, 2001) dalam iradiator IRKA PATIR BATAN. Tujuan iradiasi pada dosis 25 kGy adalah untuk sintesis dan sterilisasi hidrogel secara simultan. Hidrogel hasil iradiasi selanjutnya dikarakterisasi sifat fisiko-kimianya. Percobaan formulasi dilakukan dengan 3 ulangan.

Proses pembuatan hidrogel dari karaginan dapat dilihat pada Gambar 1. Parameter yang diukur adalah fraksi gel, daya serap air, dan tegangan tarik.

**Pengujian fraksi gel**

Hidrogel hasil iradiasi dipotong menjadi 3 bagian berbentuk kubus dengan ukuran 2 x 2 x 0,5  $\text{cm}^3$ , dikeringkan didalam oven pada suhu 60 °C selama 24 jam, kemudian ditimbang ( $W_0$ ). Hidrogel kering kemudian dikemas dalam kawat kasa *stainless steel* ukuran 300 *mesh*. Selanjutnya, kawat kasa yang mengandung hidrogel direndam dalam aquades pada suhu 70 °C dalam *shaker* dan digoyang dengan kecepatan 100 rpm selama 24 jam untuk menghilangkan bahan pengotor lain selain karaginan (*impurities*). Setelah selesai perendaman, hidrogel dikeluarkan dari *shaker* dan dikeringkan kembali didalam oven pada suhu 60 °C hingga berat konstan. Hidrogel ditimbang kembali ( $W_1$ ), dan fraksi gel dihitung dengan persamaan berikut:

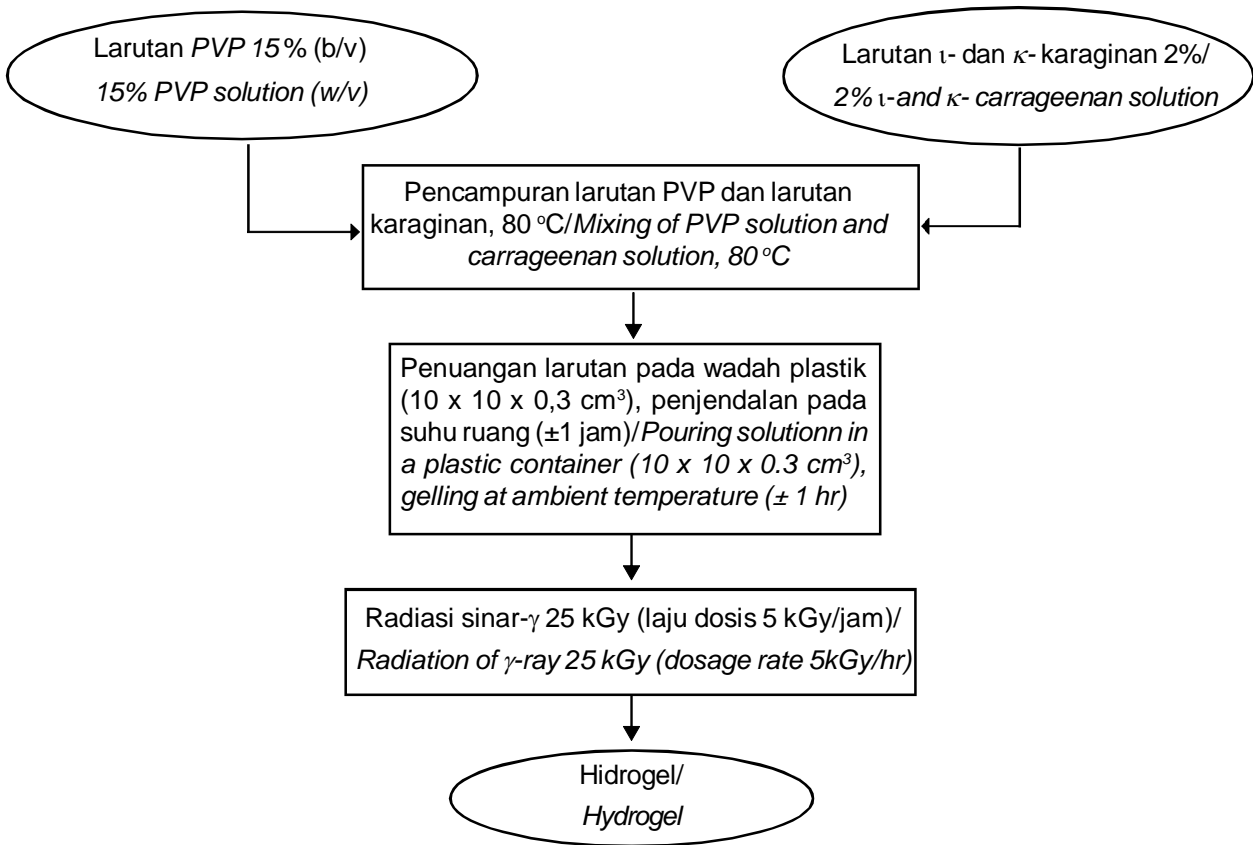
$$\text{Fraksi gel} = W_1 / W_0 \times 100\%$$

$W_0$ = berat kering hidrogel awal (g)

$W_1$ = berat kering hidrogel setelah pencucian (g)

Tabel 1. Perbandingan campuran  $\iota$ - dan  $\kappa$ -karaginan dalam pembuatan hidrogel  
 Table 1. Proportion of  $\iota$ - and  $\kappa$ -carageenan in the hydrogel processing

Kode/Codes	Perbandingan/Proportion	
	$\iota$ -karaginan/ <i><math>\iota</math>-carrageenan</i>	$\kappa$ -karaginan/ <i><math>\kappa</math>-carrageenan</i>
H1	0	10
H2	1	9
H3	2	8
H4	3	7
H5	4	6
H6	5	5
H7	6	4
H8	7	3
H9	8	2
H10	9	1
H11	10	0



Gambar 1. Alur proses pembuatan hidrogel karaginan  
Figure 1. Processing diagram of carrageenan hydrogel

### Pengujian daya serap air

Hidrogel hasil iradiasi dipotong menjadi 3 bagian berbentuk kubus dengan ukuran 2 x 2 x 0,5 cm<sup>3</sup>, dikeringkan di dalam oven pada suhu 60 °C selama 24 jam, kemudian direndam dalam aquades selama 24 jam. Selanjutnya hidrogel dikeluarkan dari bejana perendaman, air yang menempel di permukaan hidrogel basah dikeringkan dengan kertas tisu, dan hidrogel ditimbang ( $W_b$ ). Selanjutnya hidrogel dikeringkan di dalam oven pada suhu 60 °C selama 24 jam dan hidrogel kering ditimbang kembali ( $W_k$ ). Daya serap air dihitung dengan persamaan berikut :

$$\text{Daya serap air} = \frac{W_b - W_k}{W_k} \times 100\%$$

$W_b$  = berat hidrogel setelah *swelling* (g)

$W_k$  = berat hidrogel kering (g)

### Pengujian tegangan tarik

Pengujian tegangan tarik dilakukan dengan menggunakan alat *Instron tester* model R-1 buatan Toyoseki, Jepang dengan kecepatan 30 mm/menit pada suhu 32 °C berdasarkan metode yang tertera dalam *American standard testing and material*

(ASTM). Hidrogel dengan ketebalan berkisar 0,2 x 3 x 5 cm<sup>3</sup>, dicetak dengan alat *dumbbell* untuk mendapatkan bentuk standar pengukuran. Selanjutnya kedua ujung hidrogel dengan bentuk *dumbbell* tersebut, dijepit dengan alat penjepit dan mesin dinyalakan sehingga terjadi proses penarikan pada salah satu posisi penjepit. Besarnya tegangan tarik hidrogel diukur pada saat hidrogel putus. Tegangan tarik hidrogel dihitung berdasarkan persamaan berikut :

$$\text{Tegangan Tarik} = F/A$$

F = Beban dari alat hingga bahan putus (kg)

A = Luas penampang bahan (cm<sup>2</sup>)

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Karakteristik Rumput Laut

Bahan baku rumput laut untuk kegiatan penelitian ini adalah jenis *E. spinosum* dan *E. cottonii* yang diperoleh dari Nusa Penida, Bali. Banyak daerah membudidayakan rumput laut sebagai mata pencaharian, salah satunya adalah Nusa Penida. Pulau

yang merupakan sebuah kecamatan dan bagian dari Kabupaten Klungkung, Provinsi Bali ini hampir semua penduduknya bekerja sebagai petani rumput laut. Salah satu faktor yang menunjang berkembangnya budidaya rumput laut di Nusa Penida adalah arus laut yang sesuai untuk budidaya. Rumput laut atau yang sering disebut oleh penduduk Nusa Penida sebagai "Bulung" banyak dibudidayakan sebagai komoditas yang bernilai ekonomis tinggi. Sebagai bahan penelitian rumput laut yang digunakan sudah dalam bentuk kering/setengah jadi.

Berdasarkan analisis mutu rumput laut yang meliputi kadar air, *clean anhydrous weed* (CAW) dan pengotor (*impurities*), diperoleh hasil seperti yang disajikan pada Tabel 2.

Kadar air *E. spinosum* maupun *E. cottonii* lebih tinggi dari kadar air standar yang telah ditetapkan dalam SNI No. 2690.1.2009 yaitu maksimal 35%. Tingginya kadar air pada bahan baku yang digunakan kemungkinan disebabkan oleh proses pengeringan yang kurang maksimal dan kondisi cuaca selama pengeringan. Menurut Winarno (1996), nilai kadar air

dari rumput laut dapat dipengaruhi oleh proses pengeringannya.

CAW memberikan informasi mengenai kebersihan rumput laut dari kotoran, pasir, dan batu karang yang melekat. Berdasarkan Tabel 2 dapat diketahui bahwa nilai CAW yang diperoleh yaitu berturut-turut sebesar 54,67% untuk *E. spinosum* dan 49,50% untuk *E. cottonii*. Nilai tersebut memberikan arti bahwa kurang lebih separuh rumput laut bersih dan bebas dari kotoran. Hasil tersebut sesuai dengan persyaratan mutu rumput laut kering berdasarkan SNI No. 2690.1.2009 yaitu minimal 30%. Karakteristik mutu  $\iota$ - dan  $\kappa$ -karaginan hasil ekstraksi dapat dilihat pada Tabel 3.

Kombinasi antara viskositas dan *gel strength* dari kedua karakteristik  $\iota$ - dan  $\kappa$ -karaginan tersebut yang menjadi penentu baik atau tidaknya hidrogel yang dihasilkan, sedangkan karakter yang lain sebagai informasi pendukung.

$\kappa$ -karaginan mempunyai nilai rendemen lebih tinggi dibandingkan  $\iota$ -karaginan. Proses pemisahan  $\kappa$ -karaginan menggunakan larutan KCl 1% sebanyak

Tabel 2. Parameter mutu rumput laut

Table 2. Quality parameters of seaweeds

Parameter/Parameters	Rumput laut kering/Dry seaweed	
	<i>E. spinosum</i>	<i>E. cottonii</i>
Kadar air/Moisture content (%)	38.85	36.66
Rumput laut kering bersih/Clean anhydrous weed (CAW) (%)	54.67	49.50
Cemaran/Impurities (%)	3.11	4.65

Tabel 3: Karakteristik mutu  $\iota$ - dan  $\kappa$ -karaginan

Table 3. Quality characteristics of  $\iota$ - and  $\kappa$ -carrageenan

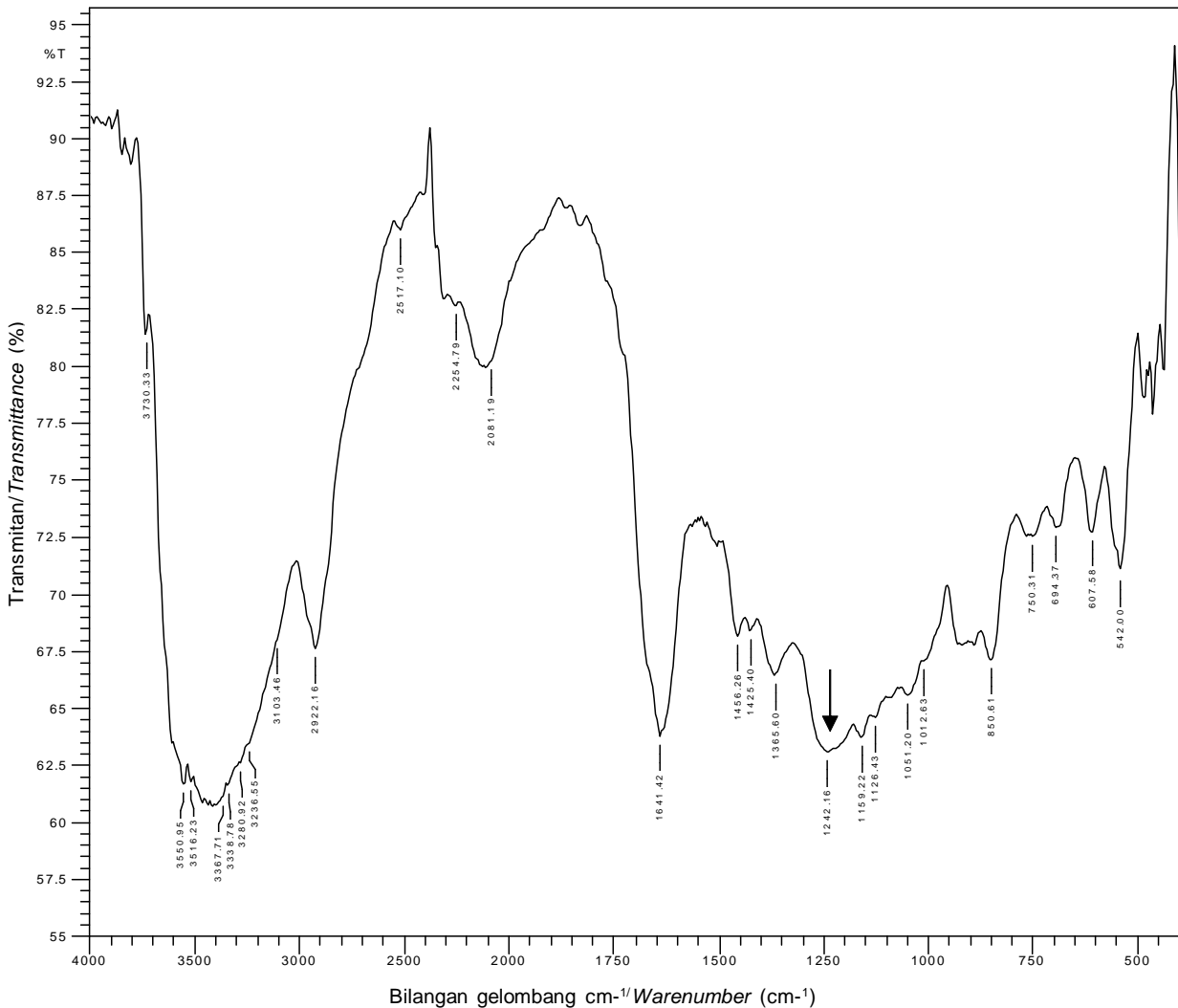
Parameter/Parameters	Karaginan/carrageenan	
	$\iota$ -	$\kappa$ -
Rendemen/Yield (%)	19.15	31.24
Kadar air/Moisture content (%)	11.93	10.76
Kadar abu/Ash content (%)	23.73	24.30
Kadar abu tak larut asam/Acid-insoluble ash (%)	0.33	0.17
Kadar Sulfat/Sulphate content (%)	29.17	17.36
Logam berat/Heavy metal (mg/kg)		
- Timbal/Lead (Pb)	< 0.042	< 0.042
- Kadmium/Cadmium (Cd)	< 0.003	< 0.003
- Timah/Tin (Sn)	< 0.800	< 0.800
- Merkuri/Mercury (Hg)	< 0.005	< 0.005
- Arsen/Arsenic (As)	< 0.003	< 0.003
Viskositas/Viscosity (Cp)	206.08	15.18
Kekuatan gel/Gel strength (g/cm <sup>2</sup> )	43.70	981.88

satu kali volume pelarut. Proses pemisahan dengan menggunakan KCl menyebabkan ketidakmurnian karaginan yang dihasilkan. Hal ini diduga terjadi karena kation  $K^+$  dari larutan KCl akan bersenyawa dengan rangkaian polimer karaginan sehingga akan memberikan tambahan berat pada rendemen karaginan yang dihasilkan. Rendahnya rendemen  $\iota$ -karaginan yang dihasilkan diduga karena sifat etanol yang tidak dapat mengendapkan senyawa lain selain karaginan seperti kotoran-kotoran yang berukuran kecil dan mineral yang terdapat dalam molekul karaginan, sehingga diperoleh karaginan yang lebih murni.

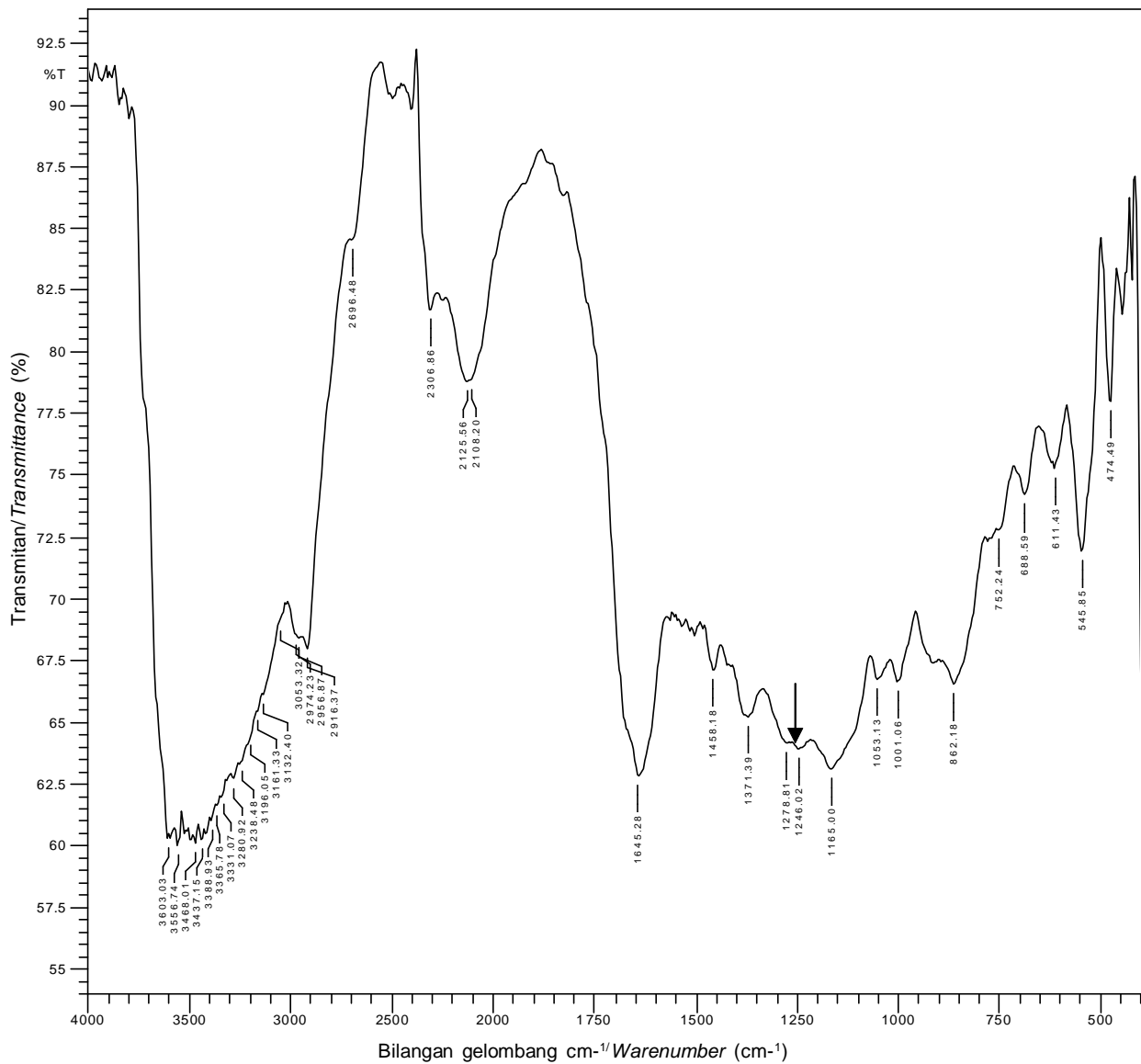
Viskositas  $\iota$ -karaginan yang diperoleh lebih tinggi dibandingkan viskositas  $\kappa$ -karaginan, hal ini kemungkinan dipengaruhi oleh sulfat karena sulfat dapat menyebabkan larutan menjadi kental. Adanya sulfat akan menyebabkan terjadinya gaya tolak-

menolak antar kelompok ester yang bermuatan sama dengan molekul air yang terikat dalam karaginan. Kandungan sulfat yang ada pada  $\kappa$ -karaginan (17,36%) lebih rendah dibandingkan  $\iota$ -karaginan (29,17%). Menurut Glicksman (1983)  $\kappa$ -karaginan mengandung sulfat 28% atau kurang dan  $\iota$ -karaginan mengandung sulfat 30% atau lebih, sehingga menyebabkan viskositas pada  $\iota$ -karaginan lebih tinggi.  $\kappa$ -karaginan mempunyai kekuatan gel yang lebih tinggi dibanding  $\iota$ -karaginan dikarenakan kandungan sulfat yang ada pada  $\iota$ -lebih tinggi, di mana tingginya kadar sulfat menyebabkan putusnya ikatan 3,6 anhidro-D-galaktosa sehingga kekuatan gelya menurun. Tingginya kadar sulfat menyebabkan viskositas karaginan meningkat dan konsistensi gelya menurun.

Karaginan yang diperoleh selanjutnya diidentifikasi untuk menentukan kisaran serapan panjang



Gambar 2. Spektrum infra merah  $\kappa$ -karaginan  
 Figure 2. Infra red spectrum of  $\kappa$ -carrageenan



Gambar 3. Spektrum infra merah  $\iota$ -karaginan  
 Figure 3. Infra red spectrum of  $\iota$ -carrageenan

gelombang untuk analisa gugus fungsi karakter spesifik  $\iota$ - atau  $\kappa$ - karaginan. Hasil identifikasi gugus fungsi dengan FTIR dapat dilihat pada Gambar 2 dan 3.

Hasil analisis gugus fungsional  $\iota$ -karaginan dan  $\kappa$ -karaginan menggunakan FTIR menunjukkan bahwa spektrum ini memiliki sebaran puncak serapan pada beberapa panjang gelombang yang menunjukkan gugus-gugus fungsional tertentu. Spektrum spektroskopi pada Gambar 2 dan 3 menunjukkan adanya serapan pada panjang gelombang 1246,02  $\text{cm}^{-1}$  ( $\iota$ -karaginan) dan 1242,16  $\text{cm}^{-1}$  ( $\kappa$ -karaginan) yang menunjukkan adanya gugus O=S=O dari ester sulfat. Menurut *The Joint FAO/WHO*

*Expert Commite on Food Additivies* (2007) gugus ester sulfat ditunjukkan pada panjang gelombang 1220-1260  $\text{cm}^{-1}$ . Hasil penelitian lainnya tentang karaginan menyatakan bahwa ester sulfat ditunjukkan pada panjang gelombang 1240-1260  $\text{cm}^{-1}$  (Velde, 2002).

Serapan pada bilangan gelombang 850-863  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus C-O-S dari D-galaktosa-4-sulfat. Ikatan glikosidik  $\beta$ (1-4) dapat terlihat dari adanya serapan pada bilangan gelombang 1051  $\text{cm}^{-1}$  dan 1053  $\text{cm}^{-1}$ .

Berat molekul (BM) dari  $\iota$ - dan  $\kappa$ -karaginan dapat dilihat pada Gambar 4 dan 5. Hasil identifikasi BM pada standar  $\iota$ - karaginan menunjukkan fragmen (m/z) pada 346,8, 411,8 dan 500,8. Sedangkan pada

Tabel 4. Panjang gelombang ι- dan κ-karaginan

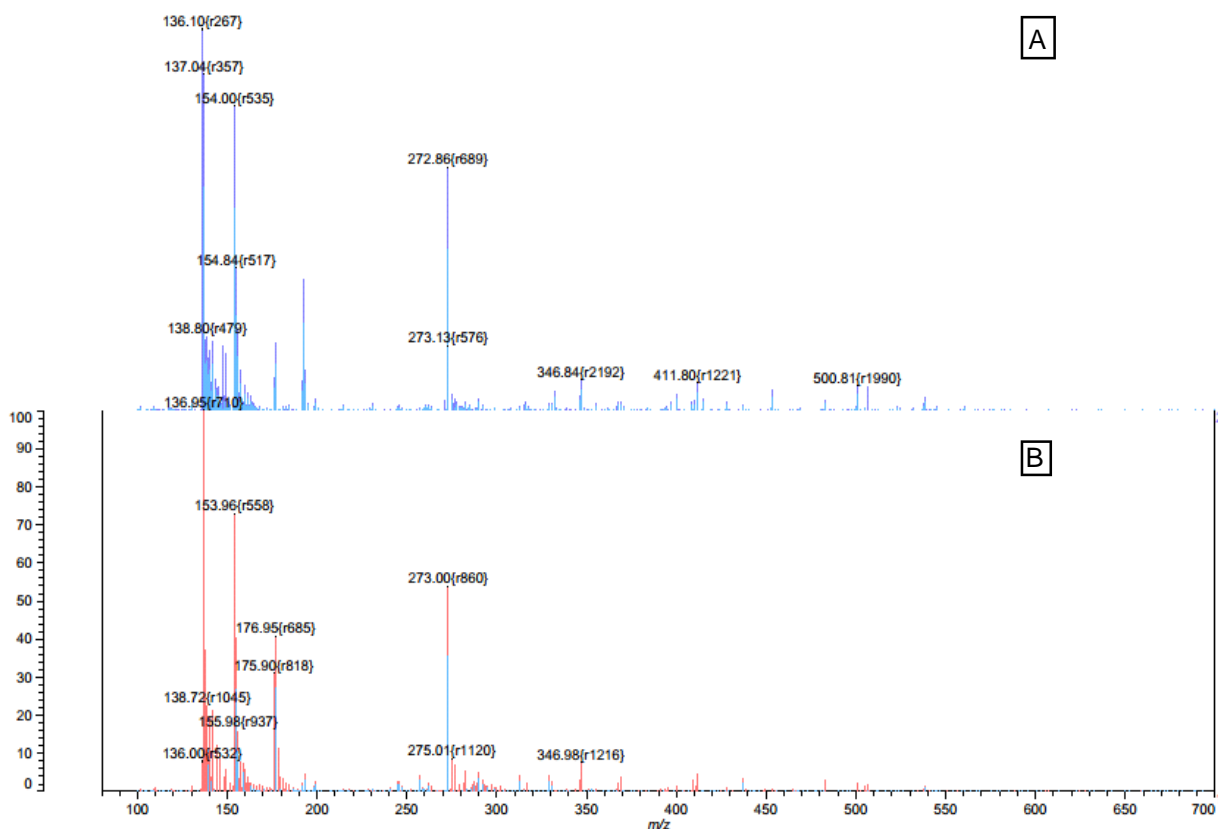
Table 4. Wavelength of ι- and κ-carrageenan

Panjang gelombang/Wavelength(cm <sup>-1</sup> )		Gugus/Groups
ι-Karaginan/ι-Carrageenan	κ-Karaginan/κ-carrageenan	
862.18	850.61	D-galaktosa-4-sulfat/D-galactose-4-sulphate
1246.02	1242.16	Ester sulfat/sulphate ester
1053.13	1051.20	Ikatan glikosidik/glycosidic bond
2974.23	2922.16	CH <sub>2</sub>

ι-karaginan hasil penelitian ditunjukkan oleh fragmen 346,9. Berdasarkan fragmen yang dihasilkan dari sampel ι-karaginan terdapat monomer galaktosa terikat sulfat, sedangkan pada ι- standar terdapat galaktosa dan terikat 2 sulfat. Dari data tersebut dapat diestimasikan bahwa struktur ι-karaginan hasil penelitian dan ι-karaginan standar belum sama, hal ini kemungkinan disebabkan oleh metode ekstraksi yang berbeda dan penambahan basa pada saat ekstraksi sehingga terjadi pemutusan ikatan akibat dari terjadinya hidrolisis. Hal ini juga didukung dari

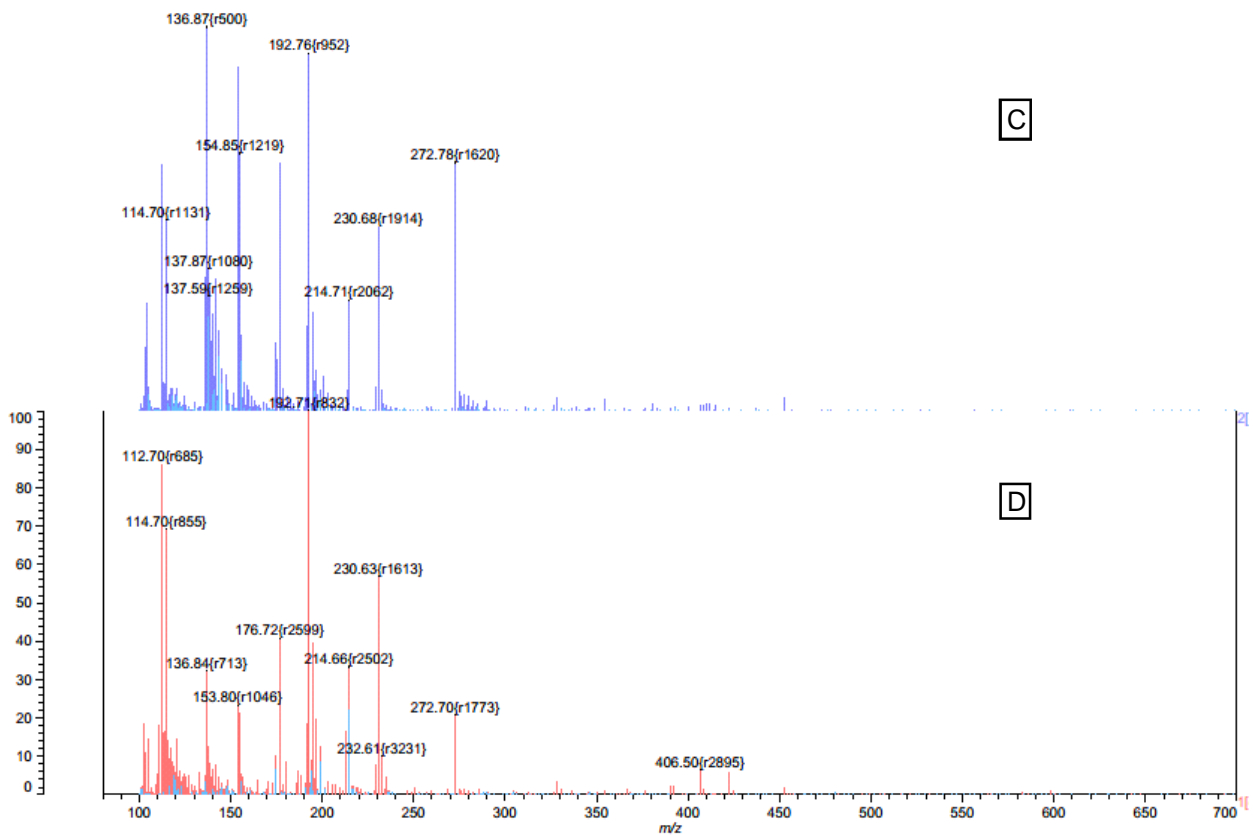
data spektra FTIR di mana serapan pada bilangan gelombang ι-karaginan 1246.02 cm<sup>-1</sup> tidak terlalu tajam, yang menunjukkan daerah spesifik untuk ester sulfat.

Hasil analisis κ-karaginan menggunakan MALDI-TOF/MS menunjukkan bahwa dimer κ-karaginan hasil penelitian terlihat dengan adanya fragmen pada puncak m/z 406,5. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa κ-karaginan hasil penelitian hampir sama dengan κ-karaginan standar walaupun puncak 406,5



Gambar 4. Berat molekul ι-karaginan (B) dibandingkan dengan standar ι-karaginan (A)  
 Figure 4. Molecular weight of ι-carrageenan (B) compared to ι-karaginan standard (A)





Gambar 5. Berat molekul  $\kappa$ -karaginan (D) dibandingkan dengan standar  $\kappa$ -karaginan (C)  
 Figure 5. Molecular weight of  $\kappa$ -carrageenan (D) compared to  $\kappa$ -karaginan standar (C)

pada  $\kappa$ -karaginan standar terlalu kecil. Gonçalves, Ducatti, Grindley, Duarte, & Nosedab (2010) menyatakan bahwa gugus G4SA-G4S-AOH sebagai ciri  $\kappa$ -karaginan muncul pada puncak m/z 405. Fragmen  $\kappa$ -karaginan hasil penelitian ini juga mirip dengan puncak m/z 403 pada penelitian Ekeberg & Knutsen (2001) yang menunjukkan gugus anion bermuatan tunggal anhidro-galaktosa-4-sufat dari  $\kappa$ -karaginan. Demikian juga seperti yang dilaporkan oleh Anastuyk et al. (2011) yang menyebutkan bahwa puncak (m/z) 403,1 adalah gugus anhidro-galaktosa-4-sufat. Pergeseran puncak ini kemungkinan disebabkan karena kondisi pengukuran yang tidak persis sama.

#### Pembuatan Hidrogel dari $\kappa$ - dan $\iota$ - Karaginan

Polivinilpirolidon (PVP) merupakan salah satu jenis polimer yang relatif peka terhadap radiasi, dan pada umumnya dipakai sebagai bahan dasar untuk sintesis bahan biomaterial. Namun demikian, PVP mempunyai kelemahan jika diiradiasi dalam larutan air akan menghasilkan matriks yang mengandung gelembung-gelembung udara hasil radiolisis dari air. Ditinjau dari

segi penampilannya produk ini relatif tidak memenuhi syarat untuk komersialisasi. Untuk mengatasi hal ini, ke dalam larutan PVP ditambahkan karaginan yang larut dan menyerap air, sehingga viskositas larutan naik dan pengaruh radiolisis air pada proses iradiasi dapat dieliminasi. Hasil iradiasi dari campuran PVP karaginan pada dosis iradiasi 25 kGy menghasilkan hidrogel yang transparan. Karakteristik fisiko-kimianya disajikan pada Tabel 5.

Tabel 5 memperlihatkan bahwa formulasi hidrogel H5 (0,8  $\iota$  : 1,2  $\kappa$ -) hasil iradiasi 25 kGy mempunyai daya serap air sebesar 3,40%. Dalam aplikasinya, kemampuan daya serap air yang relatif tinggi dari hidrogel sangat berguna untuk menyerap eksudat dari luka basah dan kandungan air yang dikekang dengan jumlah relatif besar berguna untuk pembasah dan pendingin luka. Hidrogel H5 memiliki nilai elongasi dan tegangan tarik yang lebih baik yaitu sebesar 100% dan 0,33 kg/cm<sup>3</sup>. Hal ini secara fisik menunjukkan bahwa hidrogel ini tidak rapuh, aman serta nyaman jika ditempelkan serta tidak menyebabkan kerusakan pada kulit ketika diangkat dari tempat luka. Selain itu hidrogel mempunyai nilai fraksi gel yang relatif tinggi

Tabel 5. Karakteristik dari beberapa formula hidrogel karaginan

Table 5. Characteristics of carrageenan hydrogel formula

Formula	Elongasi/ <i>Elongation</i> (%)	Kekuatan tarik/ <i>Tensile strength</i> (kg/cm <sup>2</sup> )	Fraksi gel/ <i>Gel fraction</i> (%)	Daya serap air/ <i>Water holding capacity</i> (%)
H1	13.33	0.21	97.3	3.33
H2	76.67	0.32	94.29	3.09
H3	96.67	0.21	97.37	3.01
H4	66.67	0.18	91.67	3.08
H5	100.00	0.33	98.53	3.40
H6	16.67	0.26	96.97	3.31
H7	83.33	0.06	94.74	3.15
H8	33.33	0.05	96.43	3.24
H9	133.33	0.08	96.43	2.85
H10	43.33	0.22	96.88	2.73
H11	400.00	0.33	96.97	2.53

berkisar 98,53%, hal ini menunjukkan bahwa sebagian besar matrik PVP karaginan terbentuk akibat ikatan silang.

Menurut Nikitina (1963), salah satu hal yang sangat penting agar terjadi ikatan silang dalam reaksi polimerisasi radikal adalah mengaktifkan molekul polimer yang saling berdekatan satu dengan lainnya secara serentak. Hal ini disebabkan faktor waktu paruh polimer radikal yang relatif pendek.

Mekanisme reaksi ikatan silang yang terjadi pada polietilen,  $-(CH_2)_n$ , akibat iradiasi pada prinsipnya adalah terbentuknya radikal H akibat induksi radiasi yang mempunyai energi cukup besar untuk menarik atom H lainnya dari molekul terdekat. Molekul-molekul radikal yang terbentuk dalam proses ini selanjutnya bergabung membentuk makromolekul yang lebih besar. Pembentukan ikatan silang pada PVP dengan  $-ι$  dan  $-κ$ -karaginan terjadi dari pembentukan radikal bebas pada rantai  $-CH_2-$  backbone molekul PVP akibat induksi radiasi, yang selanjutnya radikal atom H menarik atom H dari rantai  $-CH_2-$  backbone molekul karaginan sehingga terbentuk radikal karaginan. Kedua radikal polimer ini kemudian membentuk ikatan silang. Terjadinya ikatan silang dalam reaksi kopolimerisasi akan menyebabkan perubahan pada sifat fisiko-kimia dari hidrogel khususnya pada tegangan tarik yang nilainya akan relatif lebih besar dibanding hidrogel yang terbentuk hanya oleh salah satu komponen yang tidak berikatan silang (Lorna, Fumio, Alumanda & Tamikazu, 2000).

## KESIMPULAN

Bahan pembalut luka hidrogel PVP karaginan dapat disintesis, disterilkan dan dibentuk secara simultan menggunakan iradiasi gamma pada dosis 25 kGy. Dari beberapa formula hidrogel yang dibuat, formula hidrogel dengan perbandingan  $-ι$  dan  $-κ$ -karaginan 2 : 3 memiliki karakteristik fisiko-kimia yang paling baik dibandingkan dengan formula lainnya dengan nilai elongasi cukup tinggi yaitu 100%, kekuatan tarik 0,33 kg/cm<sup>2</sup>, fraksi gel 98,53% dan daya serap air 3,40%.

## DAFTAR PUSTAKA

- [AAMI]. Association for the Advancement of Medical Instrumentation. (2001). *Sterilization of Health Care Products Radiation Sterilization Substance of 25 kGy as Sterilization Dose-V Dmax. Technical Information Report (TIR-27)*, MC Lean, Virginia, USA.
- Anonim. 2016. <http://www.rehabmart.com/product/sorbsan-hydrogel-wound-dressing-31259.html> diakses 4 Des 2016
- Anonim. 1992. *Specialty Plastic for Biomedical and Pharmaceutical Applications*. 319-325.
- Anastyuk, S. D., Barabanova, A. O., Correc, G., Nazarenko, E. L., Davydova, V. N., Helbert, W., ... Yermak, I. M. (2011). Analysis of structural heterogeneity of  $ββββ$ -carrageenan oligosaccharides from *Tichocarpus crinitus* by negative-ion ESI and tandem MALDI mass spectrometry. *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 546–554. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.081>.

- Balakrishnana B., Mohanty, M. Umashankar, P.R. and Jayakrishnan, A. 2005. Evaluation of an in situ forming hydrogel wound dressing based on oxidized alginate and gelatin. *Biomaterials*, 26(32), 6335–6342
- Ekeberg, D., & Knutsen, S. H. (2001). Negative-ion electrospray ionisation – mass spectrometry ( ESI – MS ) as a tool for analysing structural heterogeneity in kappa-carrageenan oligosaccharides, 334, 49–59.
- Erizal. (2006). Imobilisasi Eugenol pada Matriks TMPT dengan Induksi Radiasi. *Jurnal Materi Indonesia*., Edisi Khusus, 124-128.
- Erizal, Hasan, R., Silvia, S., & Rahayu, C. (1997). Pengekangan Obat dalam Matriks Hidrogel PVA-ko-NIPAAm Hasil Iradiasi, *Risalah Pertemuan Ilmiah Penelitian dan Pengembangan Aplikasi Isotop dan Radiasi*. 121-128.
- Glicksman. (1983). *Food Hydrocolloids*. Vol 2. CRC Press. Florida. p 208
- Gonçves, A. G., Ducatti, D. R. B., Grindley, T. B., Duarte, M. E. R., & Nosedab, M. D. (2010). ESI-MS differential fragmentation of positional isomers of sulfated oligosaccharides derived from carrageenans and agarans. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 21(8), 1404–1416. <http://doi.org/10.1016/j.jasms.2010.03.045>
- Hu, M., Gu, X., Hu, Y., Deng, Y. & Wang, C. (2016). PVA/Carbon Dot Nanocomposite Hydrogels for Simple Introduction of Ag Nanoparticles with Enhanced Antibacterial Activity. *Macromolecular Materials and Engineering*, 301(11), 1352–1362.
- Jayakumar, R., Prabakaran, M. Kumar, S. P.T. Nair, S.V. & Tamura, H. (2011). Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications. *Biotechnology Advances*, 29(3), 322–337.
- Kaetsu, I. (1995). Radiation Synthesis and Fabrication for Biomedical Application. *Radiation Physics and Chemistry*, 40, 1025.
- Kokabi, M., Sirousazar, M., & Hassan, Z.M. (2007). Macromolecular Nanotechnology: PVA-clay nanocomposite hydrogels for wound dressing. *European Polymer Journal*, 43(3), 773–781
- Kumakura, M. & Kaetsu, I. (1984). Immobilization of Cells by Radiation Copolymerization of Hydrophobic and Hydrophilic Monomers, *Acta Chimica Hungaria*, 116(4), 345-351.
- Lorna, R., Fumio, Y., Alumanda, D. R., & Tamikazu, K. (2000). *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 273, 63-68.
- Maolin, Z., Hongfei, H., & Yoshii, F. (2000). Effect of KC on the Properties of PVP/KC Blend Hydrogel Synthesized by Gamma —Irradiation Technology. *Radiat. Phys. Chem.*, 57, 459-464.
- Maolin, Z., Yoshii, F., Kume, T., & Hashim, K., 2002. Synthesis of PVA/Starch Grafted Hydrogels by Irradiation. *Carbohydrate Polymer*, 50, 295-303.
- Mayet, N., Choonara, Y.E., Kumar, P., Tomar, L.K., Tyagi, C., Du Toit, L.C., & Pillay, V., 2014. A Comprehensive Review of Advanced Biopolymeric Wound Healing Systems. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 103(8), 2211–2230
- Nikitina, T.S., 1963. *Effect Ionizing Radiation on High Polymers*. Gordon and Breach, New York, 1-11.
- Peranginangin, R., Sinurat, E., & Darmawan, M. (2013). *Memproduksi karaginan dari rumput laut*. Penerbit Penebar Swadaya. Jakarta. 82 hal.
- Rosiak, J.M., Ulanski, P., Pajewksi, L.A. & Yoshii, F. (1995). Radiation Formation of Hydrogel for Biomedical Purpose. Some remarks and comments. *Radiation Physics Chemistry*, 46(2), 161.
- Tamada, M., Seko, N., & Yoshii, F. (2004). Application of Radiation —Grafted Material for Metal Adsorbent and Crosslinked Natural Polymer for Healthcare Product, *Radiat. Phys. Chem.*, 71, 221-225.
- Tsao, C.H., Chang, C.H., Lin, Y.Y., Wu, M.F. Wang, J.L., Young, T.H., Han, J.L. & Hsieh, K.H. (2011). *Evaluation of chitosan/̄-poly(glutamic acid) polyelectrolyte complex for wound dressing materials*. *Carbohydrate Polymers*, 84(2), 812–819
- Velde. (2002). <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C high resolution NMR spectroscopy of carrageenans: application in research and industry. *Trends in Food Science & Technology*, 13(3), 73-92
- Wade, A., & Weller, P.J. (1994). *Handbook of Pharmaceutical Excipient*, 2<sup>nd</sup> Edition, London. The Pharmaceutical Press. 392.
- Winarno FG. (1996). *Teknologi Pengolahan Rumput Laut*. Pustaka Sinar Harapan. Jakarta.
- Yari, A., Yeganeh, H., Bakhshi, H. & Gharibi, R. (2014). Preparation and characterization of novel antibacterial castor oil-based polyurethane membranes for wound dressing application. *Journal of Biomedical Materials Research*, 102(1), 84-96
- Yoshii, F., Zhanshan, Y., Isobe, K., Shinozaki, K., & Makuuchi, K. (1999). Electron beam crosslinked PEO and PEO/PVA hydrogels for wound dressing, *Radiation Physics and Chemistry*, 55(2),133-138,

