

Sintesis Kitosan Nanopartikel dengan Metode Sonokimia, Gelasi Ionotropik, dan Kompleks Polielektrolit

Marlina Daeng Talu'mu¹⁾

1) *Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Universitas Sulawesi Tenggara*

Abstract

The aims of this research are to find out how to prepare chitosan nanoparticles by sonochemical method; ionotropic gelation; and polyelectrolyte complexes and the influence of variations in methods of preparation of chitosan nanoparticles to chitosan nanoparticles characteristics that include particle size and functional group. Techniques of data collection was conducted by means of the observation of characteristics of chitosan nanoparticles. The results shows that the variation of the method of making an impact on the characteristics of chitosan nanoparticles preparation. The particle size of nanochitosan synthesized by sonochemical, ionotropic gelation, and polyelectrolyte complex is 800, 500, 600 nm, respectively. Analysis of functional groups of chitosan nanoparticles by FTIR shows the absorption characteristic spectrum of the nanochitosan.

Key Word : Chitosan, nanoparticles, sonochemical, ionotropik gelation, polyelectrolite complex.

Abstrak

Penelitian ini bertujuan mengetahui cara pembuatan nanopartikel kitosan melalui metode sonokimia; gelasi ionotropik; dan kompleks polielektrolit, dan pengaruh variasi metode pembuatan nanopartikel kitosan terhadap karakteristik nanopartikel kitosan yang meliputi ukuran partikel dan gugus fungsi. Teknik pengumpulan data dilakukan dengan cara pengamatan terhadap karakteristik nanopartikel kitosan yang dihasilkan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa variasi metode pembuatan memberikan pengaruh terhadap karakteristik nanopartikel kitosan yang dihasilkan. Ukuran partikel yang dihasilkan dengan ketiga metode masing-masing adalah 800 nm, 500 dan 600 nm. Analisa gugus fungsi nanopartikel kitosan dengan FTIR menunjukkan karakteristik serapan spektrum kitosan.

Kata kunci : Kitosan, nanopartikel, sonokimia, gelasi ionotropik, kompleks polielektrolit.

**Penulis Korespondensi/corresponding author: Telp, +628524 1806 275
E-mail: dg.talumu@gmail.com*

1. Pendahuluan

Teknologi nano adalah ilmu rekayasa dan modifikasi dalam penciptaan material, struktur fungsional, maupun piranti dalam skala nanometer (nanomaterial), sehingga material menjadi lebih efektif, efisien dan berdaya guna. Sifat – sifat istimewa material yang meliputi sifat fisis, kimiawi, maupun biologi muncul ketika kelompok atom atau molekul menyusun dirinya ke dalam skala nanometer. Sifat-sifat tersebut ternyata bergantung pada ukuran, bentuk (morfologi), kemurnian permukaan, maupun topologi material.

Menurut Arryanto dkk. (2007); Wahyudi dkk. (2010), dengan ukuran partikel yang sangat halus ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), nanomaterial memiliki sifat-sifat khas dari unsur yang dapat direkayasa, sehingga pemanfaatannya telah merambah di berbagai bidang kehidupan manusia, seperti kesehatan, informasi, transportasi, industri, energi, dan lain-lain.

Salah satu material yang mendapat perhatian dalam nanoteknologi karena memiliki sifat yang khas, adalah kitosan. Kitosan adalah polisakarida yang diperoleh melalui deasetilasi kitin. Kitosan melalui nanoteknologi dapat dimodifikasi menjadi nanopartikel melalui beberapa metode, antara lain metode sonokimia yakni dengan menggunakan instrumen ultrasonik

(Yau dan Zhigang, 2007), metode mikroemulsi, metode difusi pelarut emulsifikasi, metode kompleks polielektrolit (*polyelectrolyte complex-PEC*), metode kompleks koaservasi, metode evaporasi pelarut, dan melalui metode kopresipitasi (Tiyaboonchai, 2003; Mohanraj & Chen, 2006 serta Napgal *et al.*, 2010).

Aplikasi nanopartikel kitosan di berbagai bidang sangat ditentukan oleh karakteristik nanopartikel kitosan itu sendiri, seperti ukuran, bentuk, kemurnian permukaan, maupun topologi material. Sedangkan karakteristik kitosan salah satunya dipengaruhi oleh metode pembuatannya.

Berdasarkan uraian di atas, maka dalam penelitian ini akan dikaji bagaimana karakteristik kitosan dalam bentuk nanopartikel (nanopartikel kitosan) yang dibuat melalui variasi metode, antara lain metode sonokimia, gelasi ionotropik dan kompleks polielektrolit.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan dan Alat Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kitosan produk dari Sigma-Aldrich, *alginate sodium salt*, natrium tripolifosfat, detergen, serta bahan-bahan kimia untuk analisis laboratorium.

Alat yang digunakan adalah Neraca analitik, *stop watch*, *ultrasonic bath*, oven, *freeze dryer*, *stirrer*, *magnetic stirrer*, Spektroskopi FT-IR, SEM, viskosimeter Ostwald, tanur, oven, pH meter, sentrifuges dingin, desikator, dan botol aquades, serta alat-alat gelas yang biasa digunakan dalam laboratorium analitik.

2.2 Prosedur Kerja

2.2.1 Pembuatan nanopartikel kitosan metode sonokimia (Yau and Zhigang, 2007)

Kitosan sebanyak 3 gram dilarutkan ke dalam 300 ml asam asetat 1% kemudian ditetesi dengan ± 60 tetes $\text{NH}_{3(p)}$ 37% sambil diaduk dengan *stirrer* dengan kecepatan 200 rpm. Gel putih kitosan yang terbentuk tersebut selanjutnya dimasukkan dalam *ultrasonic bath* selama ± 60 menit, diliofilisasi dan dihaluskan hingga terbentuk serbuk nanopartikel kitosan.

2.2.2 Pembuatan nanopartikel kitosan metode gelasi ionotropik

Kitosan sebanyak 3 gram dilarutkan ke dalam 300 ml asam asetat 1% kemudian ditambahkan larutan tripolifosfat (TPP) 0,84% sebanyak 60 ml sambil diaduk dengan *stirrer* dengan kecepatan 1200 rpm pada suhu ruang. Emulsi kitosan yang terbentuk tersebut selanjutnya ditambahkan asam asetat hingga pH emulsi mencapai 3,5. Suspensi yang terbentuk diliofilisasi dan dihaluskan

hingga terbentuk serbuk nanopartikel kitosan.

2.2.3 Pembuatan nanopartikel kitosan metode kompleks polielektrolit

Larutan kitosan 1% (b/v) dibuat dengan melarutkan 3 g kitosan ke dalam 300 ml asam asetat 1% sambil di aduk menggunakan *stirrer*. Selanjutnya ditimbang 3 g alginat dan dilarutkan dalam 300 ml aquadest. Kedua larutan polimer kemudian dicampur dan ditambahkan 4 ml HCl 32%. Selanjutnya ditambahkan larutan NaOH 1N sampai diperoleh pH = $\pm 5,28$. Selanjutnya kompleks polielektrolit yang terbentuk di sentrifugasi pada 10.000 rpm selama 30 menit pada suhu 4°C kemudian di dispersikan kembali dengan 40 ml aquades, selanjutnya diliofilisasi dan dihaluskan hingga terbentuk serbuk nanopartikel kitosan.

2.2.4 Karakterisasi kitosan dan nanopartikel kitosan

Karakterisasi kitosan dan nanopartikel kitosan yang terbentuk meliputi viskositas menggunakan metode viskosimeter, bobot molekul rata-rata (Mv) menggunakan persamaan *Mark-Houwink-Sakurada*, analisa ukuran dan morfologi partikel menggunakan SEM, gugus fungsi menggunakan spektroskopi FT-IR, kadar air, serta kadar abu.

2.3 Teknik Pengumpulan Data

Teknik pengumpulan data dalam penelitian ini dilakukan secara langsung

dengan cara pengamatan terhadap karakteristik kitosan nanopartikel yang dihasilkan.

3. Hasil Dan Pembahasan

3.1 Karakterisasi kitosan dan nanopartikel kitosan

Penentuan viskositas dan bobot molekul rata-rata (Mv), serta analisa ukuran dan morfologi partikel, gugus fungsi, kadar air dan kadar abu dilakukan untuk mengetahui karakter kitosan sebelum modifikasi dan nanopartikel kitosan sebagai hasil modifikasi. Karakteristik nanopartikel kitosan yang dibuat dari metode sonokimia, gelasi ionotropik dan kompleks polielektrolit dibandingkan satu sama lain. Karakteristik kitosan dan nanopartikel kitosan yang dibuat dari beberapa metode dapat dilihat pada Tabel 1.

Viskositas kitosan standar pada konsentrasi 0,1% b/v diperoleh nilai sebesar 5,5668 cps. Nilai perhitungan viskositas yang diperoleh, jauh berbeda dengan nilai yang tercantum dalam kemasan yakni sebesar > 200.000 cps yang tergolong kitosan dengan viskositas yang sangat tinggi. Nilai viskositas dari kitosan yang cukup tinggi ini disebabkan sifat fisika-kimia larutan kitosan seperti pH, kerapatan, tegangan permukaan, konduktifitas dan viskositas dipengaruhi oleh bobot molekul kitosan terlarut

(Tarbojevich dan Cosani, 1996). Dari hasil perhitungan dengan menggunakan persamaan *Mark-Houwink-Sakurada*, diperoleh Mv kitosan yang digunakan dalam penelitian untuk dimodifikasi menjadi kitosan nanopartikel adalah sebesar 1.305.196,04 Da yang tergolong kitosan BM tinggi karena berasal dari cangkang kepiting.

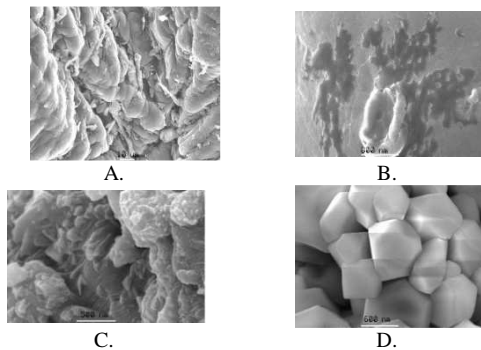
Tabel 1. Karakteristik kitosan dan nanopartikel kitosan yang dibuat dari beberapa metode

Parameter	Karakteristik kitosan standar	Karakteristik nanopartikel kitosan		
		Sonokimia	Gelasi ionotropik	Kompleks polielektrolit
- Bentuk partikel	Butiran, amorf berlapis	Serbuk, bulat	Serbuk, kristal tak teratur	Serbuk, kristal tak teratur
- Ukuran partikel	10 µm	800 nm	500 nm	600 nm
- Kadar air	0,46 %	3,44 %	3,14 %	4,64 %
- Kadar abu	0,20 %	1,14 %	0,52 %	1,95 %
- Viskositas	5,5668 cps	-	-	-

Variasi metode pembuatan nanopartikel kitosan menunjukkan bahwa terdapat pengaruh terhadap karakteristik kitosan yang dihasilkan. Nanopartikel kitosan yang diperoleh dari tiga metode menunjukkan ukuran dan morfologi partikel yang berbeda satu sama lain (Gambar 1). Dengan metode sonokimia, diperoleh ukuran partikel kitosan nano sebesar 800 nm dengan bentuk partikel yang bulat namun menggumpal yang diduga akibat kurangnya amonium (NH₃) yang ditambahkan sebagai pengemulsi larutan. Dari metode gelasi ionotropik dan kompleks polielektrolit diperoleh ukuran

partikel masing-masing 500 dan 600 nm dengan morfologi nampak seperti kristal-kristal dengan bentuk yang tidak teratur.

Ukuran partikel nanopartikel kitosan yang diperoleh dari ke tiga metode terlihat masih cukup besar walaupun masih berada dalam kisaran nanometer (nm). Hal ini disebabkan karena kitosan standar yang dimodifikasi mempunyai bobot molekul (BM) yang cukup besar. Menurut Kuo *et al.* (2009) dan Wu *et al.* (2005) bahwa semakin besar BM kitosan yang dimodifikasi, ukuran partikel kitosan nano yang dihasilkan akan semakin besar pula.



Gambar 1. Foto SEM kitosan dan nanopartikel kitosan

Keterangan :

- A. Kitosan standar
- B. Nanopartikel kitosan yang dibuat melalui metode sonokimia
- C. Nanopartikel kitosan yang dibuat melalui metode gelasi ionotropik
- D. Nanopartikel kitosan yang dibuat melalui metode kompleks polielektrolit

Spektrum IR kitosan standar dan nanopartikel kitosan yang dibuat melalui variasi metode menunjukkan karakteristik serapan puncak-puncak bilangan gelombang (cm^{-1}) dari kitosan yakni: pita lebar pada daerah bilangan gelombang $3750 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gabungan gugus $-\text{NH}$ (amina) dan gugus $-\text{OH}$ (hidroksil) karena berada pada daerah yang sama. Menurut Watson (1999) vibrasi *stretching* gugus $-\text{OH}$, menghasilkan pita yang sangat lebar karena ikatan hidrogen sehingga menutupi pita-pita lain pada daerah bilangan gelombang $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. Namun pita gugus $-\text{NH}$ masih dapat terlihat cukup jelas meskipun berada di puncak *stretching* $-\text{OH}$ lebar. Supratman (2010) menerangkan bahwa vibrasi *stretching* $-\text{NH}$ menimbulkan serapan disebelah kiri serapan $-\text{CH}$ alifatik pada $3125 - 3570 \text{ cm}^{-1}$. Munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang $1400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ menandakan adanya gugus $-\text{CN}$. Puncak serapan pada $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan glikosida antar monomer (Silverstein *et al.*, 2005).

Hasil analisa kadar air didapatkan kitosan hasil modifikasi memiliki kadar air dan kadar abu yang lebih tinggi dibandingkan kitosan sebelum modifikasi. Tabel 1. Menunjukkan kadar air dan kadar abu dari kitosan dan nanopartikel kitosan dari ketiga metode pembuatan. Variasi metode pembuatan memberikan pengaruh terhadap kadar air nanopartikel kitosan yang dihasilkan. Nanopartikel kitosan yang diperoleh melalui metode kompleks polielektrolit memiliki kadar air yang lebih tinggi dari nanopartikel kitosan yang diperoleh melalui dua metode lainnya maupun dengan kitosan standar.

Tabel 2. Interpretasi spektrum FT-IR kitosan standar dan kitosan nanopartikel

No.	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)				Literatur	Gugus Fungsional (tipe vibrasi)
	Hasil Analisis					
	K	K NPS	K NPG	K NPKP		
1.	3445,59	3645,21	3434,98	3497,67	3650 – 3200 3800 - 2700 3125 - 3570	Vibrasi <i>stretching</i> –OH Bebas (Sastrohamidjojo, 2001) Vibrasi <i>stretching</i> –OH (Silverstein <i>et al.</i> , 2005) Vibrasi <i>stretching</i> N-H amina disebelah kiri C-H alifatik (Supratman, 2010)
2.	2880,49	-	-	-	3000 – 2850	Vibrasi <i>stretching</i> –CH ₂ , sp ³ (Silverstein <i>et al.</i> , 2005)
3.	1654,81	1642,27	1660,6	1628,77	1650 – 1580 1850 – 1600	Vibrasi <i>bending</i> N-H amina primer (Silverstein <i>et al.</i> , 2005) Vibrasi <i>stretching</i> gugus COO ⁻ (Silverstein <i>et al.</i> , 2005)
4.	1558,38	1510,16	1572,84	-	1550 -1481	Vibrasi <i>bending</i> gugus NH ₃ ⁺ (Silverstein <i>et al.</i> , 2005)
5.	1377,08 1319,22	1331,76 1303,79	1211,21	1306,68 1256,54	1400 – 1000	Vibrasi <i>stretching</i> C-N amida
6.	1153,35 1081,99 896,84	1233,39 1148,24 1048,53 1048,24 1015,45 971,09 898,77	1156,25 1101,28 1021,24 892,98 808,12	1150,46 1091,63 1030,88 946,98 894,91	1300 – 1000 1300 - 800 1260 – 1050 1260 – 1000 1040 – 910 1000 – 870 910-710	Vibrasi <i>stretching</i> –C-O-C (glikosida) Vibrasi <i>stretching</i> –C-C-O (Silverstein <i>et al.</i> , 2005) Vibrasi <i>stretching</i> –CO-(eter), (Supratman, 2010) Vibrasi <i>stretching</i> –CO alkohol (Silverstein <i>et al.</i> , 2005) Vibrasi <i>stretching</i> P-OH (Silverstein <i>et al.</i> , 2005) Vibrasi <i>stretching</i> P-O-P (Silverstein <i>et al.</i> , 2005) Vibrasi <i>stretching</i> –NH ₂ primer (Supratman, 2010)
7.	-	789,8 746,4 583,43	651,89 618,14 562,21	-	800 – 666	Vibrasi <i>stretching</i> N – H dari amina primer (Silverstein <i>et al.</i> , 2005)

Keterangan:

- K : Kitosan standar
- K NPS : Nanopartikel kitosan yang dibuat melalui metode sonokimia
- K NPG : Nanopartikel kitosan yang dibuat melalui metode gelasi ionotropik
- K NPKP : Nanopartikel kitosan yang dibuat melalui metode kompleks polielektrolit

Hasil analisa kadar abu, juga menunjukkan bahwa variasi metode pembuatan memberikan pengaruh terhadap kadar abu nanopartikel kitosan yang dihasilkan. Abu yang terhitung dari kitosan sebelum dan setelah modifikasi berasal dari garam organik, yakni asam asetat yang digunakan sebagai pelarut. Juga berasal dari garam anorganik, yakni nitrat dari NH₃, fosfat yang berasal dari tripolifosfat (TPP), natrium yang berasal dari alginat dan NaOH serta klorida dari HCl.

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian diperoleh kesimpulan sebagai berikut: nanopartikel kitosan dapat dibuat melalui beberapa metode antara lain: dengan perlakuan sonikasi menggunakan ultrasonik (metode sonokimia); penambahan penyambung silang ionotropik TPP (metode gelasi ionotropik); dan pembentukan kompleks polielektrolit dengan penambahan polianionik alginat (metode kompleks polielektrolit). Variasi metode pembuatan memberikan pengaruh terhadap karakteristik nanopartikel kitosan yang dihasilkan.

Analisa gugus fungsi nanopartikel kitosan dengan FTIR menunjukkan karakteristik serapan spektrum kitosan. Analisa ukuran dan morfologi dengan SEM dari metode sonokimia, gelasi ionotropik dan kompleks polielektrolit, berturut-turut: bulat dengan ukuran 800 nm; kristal amorf berukuran 500 dan 600 nm. Sedangkan analisa kadar air dan kadar abu berturut-turut: 3,44 dan 1,14; 3,14 dan 0,52; serta 4,64 dan 1,95 %.

5. Pustaka

- [1] Chattopadhyay, D. P. and M. S. Inamdar (2010). Aqueous Behaviour of Chitosan. *International Journal of Polymer Science, Vol. 2010, Article ID 939536, doi:10.1155/2010/939536*.
- [2] Kuo, S. H., Yea, R. S., and In, C. C. 2009. Preparation and Properties of Nanochitosan. *Polymer Plastics Technology and Engineering*. **48**, pp 1239 - 1243.
- [3] Mohanraj, V. J. and Chen, Y. 2006. Nanoparticles-A Review. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. **5 (1)**, pp 561-573.
- [4] Nagpal, K., Singh, S .K. and Mishra, D. N. 2010. Chitosan Nanoparticles: A Promising System in Novel Drug Delivery. *Chem. Pharm. Bull.* **58(11)**, pp 1423—1430.
- [5] Sastrohamidjojo, Hardjono. 2001. *Spektroskopi Inframerah*. Liberty: Yogyakarta. Hal. 12 – 37.
- [6] Silverstein, R. M., Webster, F. X., dan D. J. Kiemle (2005). *Spectrometric Identification Organik Compounds Seventh Edition*. pp. 72-119. John Wiley & Sons, Inc. and USA.
- [7] Supratman, U. 2010. *Elusidasi Struktur Senyawa Organik: Metode Spektroskopi untuk Penentuan Struktur Senyawa Organik*. Hal: 66-116. WidyaPadjajaran Bandung.
- [8] Tarbojevich, M and A. Cosani. (1996). *Molecular Weight Determination of Chitin and Chitosan*. European Chitin Society: Grottammare, pp 85-108.
- [9] Wahyudi, A., Amalia, D., Sariman dan Rochani, S. 2010. Sintesis Nanopartikel Zeolit Secara Top Down Menggunakan Planetary Ball Mill dan Ultrasonikator. *M & E*, Vol. 8, No. 1, hal 32 – 36.
- [10] Wu, Y., Yang, W., Wang, C., Hu, J., and S. Fu, (2005). Chitosan Nanoparticles as A Novel Delivery System for Ammonium

Glycyrrhizinate. Int. J. of Pharm.
297, pp 235-245.

- [11] Yau, Shan Szeto and Zhigang, Hu (2007). Article Exploring Nanochitosan. ATA Journal for Asia on Textilem & Apparel. China.