



Synthesis Nanochitosan: The Effect of Acid Formic and Tripolyphosphate Concentration to Diameter and Polydispersity Index of Nanochitosan Particles

Panca Nugrahini F*, Nurul Desfajaya, dan Yolanda Sefriantina

Program Studi Teknik Kimia, FT, UNILA, Bandar Lampung
Jalan Prof. Dr. Sumantri Brojonegoro No. 1, Gedong Meneng, Rajabasa, Kota Bandar Lampung - 35145

*E-mail: nurul.desfajaya@windowslive.com

Abstract

Chitosan nanoparticles were made using acid solvents (formic acid) and crosslinking agents (tripolyphosphate) by ionic gelation. This method based on electrostatic interactions between the cations of the chitosan amine group and the polyanion of the crosslinking agent. Nanochitosan were prepared by using formic acid solvents (26, 32, and 36 mmol) and tripolyphosphate crosslinking agents (1.2, 1.8, and 2.4 mmol) with 3% (w/v) chitosan. The samples characterization using PSA (Particle Size Analyzer). The nanochitosan has particles size 36.24 – 212.12 nm. It can used for antimicrobial agents in food packaging, drug delivery, and adsorb the metals in water treatment. Chitosan nanoparticles having small particle diameters and low polydispersity indexes can only be obtained if the use of acid format concentration is inversely proportional to the concentration of the tripolyphosphate crosslinking agent.

Keywords: Chitosan nanoparticles, formic acid, tripolyphosphate, gelation ionic, PSA

Pendahuluan

Sintesis nanokitosan merupakan pembuatan partikel kitosan berukuran 10^{-9} dengan metode yang bervariasi, salah satunya yaitu metode gelasi ionik. Pada metode ini, jenis pelarut dan agen ikatan silangnya mempengaruhi hasil yang didapatkan seperti yang telah dilakukan Kusri dkk. (2015) melaporkan bahwa dari jenis asam monokarboksilat yang digunakan sebagai pelarutnya dalam sintesis nanokitosan yaitu asam asetat, asam laktat, dan asam formiat didapatkan ukuran partikel dan indeks polidispersitas yang berbeda dimana pelarut yang menggunakan asam formiat menghasilkan ukuran nanopartikel terkecil diantara yang lain yaitu 50-100 nm pada saat 26 mmol. Karena penelitian ini menggunakan agen ikatan silang berupa potassium persulfate yang memiliki sifat toksik, maka penggantian pada agen ikatan silangnya perlu diganti dengan yang lebih aman. Untuk itu, penggantian agen ikatan silang *potassium persulfate* ini perlu digantikan dengan *tripolyphosphate*. Oleh karena itu, perlu dilakukan sintesis nanokitosan menggunakan *crosslinker* yang berbeda dari penelitian sebelumnya untuk menyelidiki pengaruhnya terhadap ukuran partikel dan indeks polidispersitas yang dihasilkan dengan mengambil hasil terbaik dari masing-masing penelitian terdahulu yaitu Kusri dkk. (2014) dengan hasil terbaik yang didapatkan dari pelarut asam formiat dan peneliti terdahulu dari Singh dkk.(2014) dan Mardiyati dkk. (2012) dengan penggunaan *Tripolyphosphate*-nya.

Metode Penelitian

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah bubuk kitosan 3% (w/v) (Derajat Deasetilasi 85,87% dengan ukuran partikel awal 595000 nm), Aquades, Asam Formiat (26, 32, 38 mmol), *Tripolyphosphate* / TPP (1,2; 1,8; 2,4 mmol), batu es. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas ukur (10 ml, 250 ml, dan 1000 ml), gelas erlenmeyer (200 ml), pipet, cawan petris, kertas label, *stopwatch*, *hot plate*, *magnetic stirrer*, dan timbangan digital.

Prosedur Percobaan

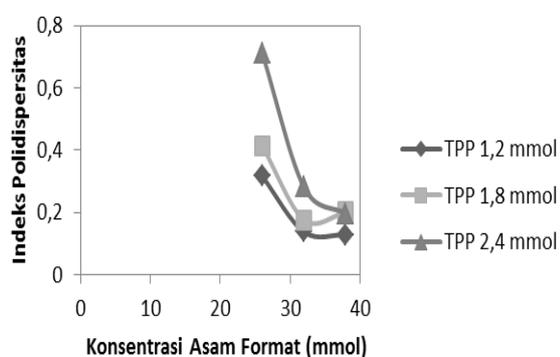
Membuat larutan kitosan dengan cara menambahkan bubuk kitosan ke dalam larutan asam formiat untuk masing-masing konsentrasi. Tambahkan larutan *Tripolyphosphate* ke dalam larutan kitosan. Proses gelasi ionik ini berlangsung dengan kecepatan pengadukan 800 rpm pada suhu 70°C selama 60 menit. Setelah itu, masukkan sampel



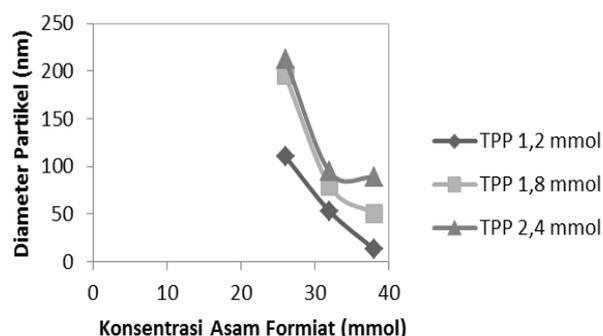
ke dalam gelas ukur yang berisi air es selama 60 menit kemudian pisahkan larutan kitosan dengan pelarutnya. Sampel siap di karakterisasi menggunakan PSA (*Particles Size Analyzer*).

Hasil dan Pembahasan

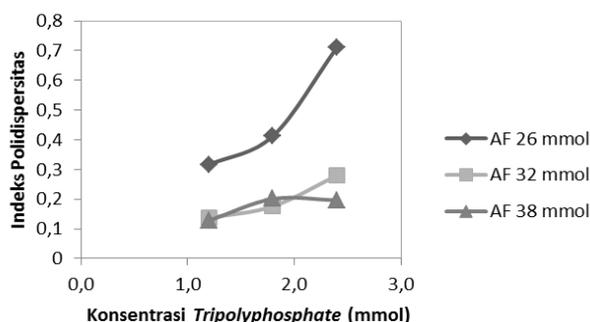
Karakterisasi sampel dilakukan menggunakan *Particle Size Analyzer Beckman Coulter*. Dari hasil penelitian yang telah diperoleh, maka dilakukan plot untuk mengetahui hubungan masing-masing variabel yaitu pelarut Asam Formiat dan *crosslinker Tripolyphosphate* terhadap perolehan diameter partikel dan indeks polidispersitas.



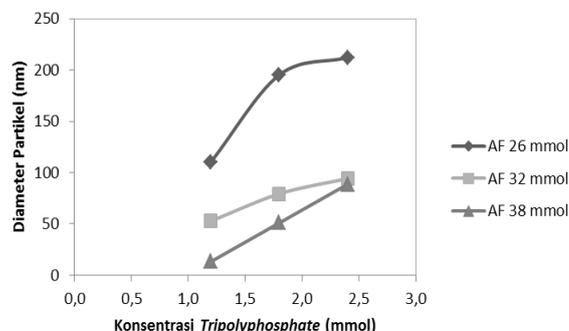
Gambar 1. Grafik Hubungan IP dengan Konsentrasi Asam Formiat



Gambar 2. Grafik Hubungan Diameter Partikel dengan Konsentrasi Asam Formiat



Gambar 3. Grafik Hubungan IP dengan Konsentrasi *Tripolyphosphate*



Gambar 4. Grafik Hubungan Diameter dengan Konsentrasi *Tripolyphosphate*

Gambar 1 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi Asam Formiat yang digunakan, maka indeks polidispersitas partikel yang dihasilkan akan semakin rendah dimana rendahnya angka polidispersitas ini berarti cenderung ke arah terbentuknya monodispersitas yang menunjukkan kestabilan partikel yang baik untuk jangka panjang dan persebaran yang homogen dari partikel nanokitosan. Perolehan indeks polidispersitas yang rendah ini disebabkan karena tingginya konsentrasi Asam Formiat yang menyebabkan interaksi antar ion yang kuat diantara keduanya sehingga rantai panjang kitosan terdegradasi dengan baik dan merata dan saat terjadi proses sambung silang atau *crosslinking* masing-masing *Tripolyphosphate* akan menempel pada tiga molekul NH_3^+ . Hal ini juga sesuai dengan penelitian sebelumnya bahwa kontrol ukuran partikel oleh ikatan silang (*crosslinked*) yang tanpa merusak monodispersitasnya dapat dimungkinkan untuk diperoleh dengan cara penambahan konsentrasi media pelarut (Choi dkk, 2002).

Gambar 2 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi Asam Formiat yang digunakan, maka diameter partikel yang diperoleh semakin kecil. Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian sebelumnya bahwa selain meningkatkan *yield* yang lebih tinggi, naiknya konsentrasi Asam Asetat juga dapat menurunkan ukuran partikel (Salma, 2013). Hal ini disebabkan karena kemampuan biodegradasinya tergantung dari jumlah gugus amino yang terprotonasi dalam rantai kitosan. Semakin banyak kadar asam yang digunakan, maka akan semakin banyak ikatan glikosidik yang terputus atau tereduksi (Hafez, 2014). Selain itu, mengingat Derajat Deasetilasi Kitosan yang digunakan pada penelitian ini cukup tinggi yaitu 85,87%, maka interaksi antar ion dan ikatan hidrogennya cukup kuat dimana semakin tinggi derajat deasetilasi kitosan semakin tinggi maka gugus asetil kitosan semakin rendah



sehingga interaksi antar ionnya dapat menjadi semakin kuat (Matheis, 2016). Pemutusan ikatan 1,4 glikosidik pada kitosan ini akan menyebabkan penurunan berat molekul pada kitosan yang berarti ukuran partikelnya menjadi semakin kecil.

Gambar 3 menunjukkan bahwa pada saat konsentrasi Asam Format tertentu, indeks polidispersitas partikel akan semakin naik dengan naiknya konsentrasi *Tripolyphosphate* sehingga pada gambar 4.5. dapat dikatakan bahwa nilai indeks polidispersitas partikel akan berbanding lurus dengan konsentrasi *Tripolyphosphate*. Hal ini dikarenakan kelebihan ion negatif (*Tripolyphosphate*) dapat menyebabkan *swelling* atau pembesaran yang dalam hal ini konsentrasi *Tripolyphosphate* cukup tinggi. *Swelling* terjadi akibat adanya tolakan elektrostatis antar gugus ion yang memiliki muatan sehingga menyebabkan partikel membesar dan partikel dapat membentuk agregat (Yosmarina, 2012). Jika beberapa gugus ion ini mengalami *swelling* sementara gugus yang lain tidak, maka ketidakseragaman partikel akan terbentuk yang akan berpotensi memiliki nilai indeks polidispersitas tinggi.

Gambar 4. Menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi *Tripolyphosphate* yang digunakan, maka ukuran diameter partikel juga akan semakin tinggi. Hal ini dikarenakan meningkatnya konsentrasi *Tripolyphosphate* yang digunakan akan menyebabkan jumlah gugus amina terprotonasi (NH_3^+) semakin banyak yang berikatan silang dengan *Tripolyphosphate*, sehingga interaksi ikatan silang diantara keduanya (Kitosan-TPP) dapat menjadi semakin tinggi dalam membentuk kompleks partikel nanokitosan (Helmi dkk, 2014).

Kesimpulan

Konsentrasi Asam Format dan *Tripolyphosphate* masing-masing saling mempengaruhi diameter partikel dan indeks polidispersitas yang dihasilkan. konsentrasi *Tripolyphosphate* berbanding lurus dengan diameter partikel dan nilai indeks polidispersitas yang dihasilkan. Konsentrasi Asam Format berbanding lurus dengan diameter partikel nanokitosan dan berbanding terbalik dengan indeks polidispersitas yang dihasilkan. Ukuran partikel yang dihasilkan yaitu 36.24 - 212.12 nm yang dapat digunakan sebagai antimikroba pada kemasan makanan di industri makanan, penghantar obat, dan penyerap logam di industri pengolahan air.

Daftar Pustaka

- Choi, J., S.Y.Kwak, S. Kang, S.S.Lee, M.Park, S.Lim, J.Kim, C.R.Cho, S.I.Hong. Synthesis of Highly Crosslinked Monodisperse Polymer Particles: Effect of Reaction Parameters on the Size and Size Distribution. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 2002; 40: 4371.
- Eny K, Ng Sha Shiong, Yosmarina Harahap, Yoki Yulizar, Dianursanti, Rita Arbianti, Aida R. Pudjiastuti. Effect of monocarboxylic acids and potassium persulfate on preparation chitosan nanoparticles. *International Journal of Technology* 2015; 1: 11-21.
- Etik Mardiyati, Sjaikhurizal El Muttaqien, Damai Ria Setyawati. Sintesis nanopartikel kitosan tripolyphosphate dengan metode gelasi ionik: Pengaruh konsentrasi dan rasio volum terhadap karakteristik partikel. *Prosiding pertemuan ilmiah ilmu pengetahuan dan teknologi bahan 2012* :90-93.
- Helmi Nur Laili, Lina Winarti, Lusita Oktora Ruma Kumala S. Preparasi dan Karakterisasi Nanopartikel Kitosan-Naringenin dengan Variasi Rasio Massa Kitosan-Natrium Tripolifosfat. *e-Jurnal Pustaka Kesehatan* 2014; 2 (2): 311.
- Kushagri Singh, Abha Mishra. Water Soluble Chitosan Nanoparticle for the Effective Delivery of Lipophilic Drugs: A Review. *International Journal of Applied Pharmaceutics* 2013; 5 (3).
- Matheis F.J.D.P.Tansale, Ivonne Telussa, Serly J. Sekewael, Robert Kakerissa. Extraction and characterization of chitosan from Windu Shrimp Shell (*Penaeus monodon*) and depolymerization chitosan process with hydrogen peroxide based on heating temperature variations. *Ind.J.Chem.Res.* 2016; 3(2):314-315.
- Salma M. Abdel Hafez, Hathout, R.M., Sammour, O.A. Towards Better Modelling of Chitosan Nanoparticles Production: Screening Different Factors and Comparing Two Experimental Designs. *International Journal of Biological Macromolecules* 2014; 64 (2014): 335.
- Yosmarina H. *Preparasi dan Karakterisasi Nanopartikel Kitosan dengan Variasi Asam*. Universitas Indonesia, Depok, Skripsi, 2012.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : **Zainal Arifin (Politeknik Negeri Samarinda)**
Notulen : **Shafira Rahma Firdausy (UPN "Veteran" Yogyakarta)**

- Penanya : Renung Reningtyas (UPN "Veteran" Yogyakarta)

Pertanyaan :
 - Apakah pengaruhnya dan manakah yang terbaik antara asam laktat, asam format?
 - Bagaimana cara mendapatkan info indeks polidispersitas?
 - Selisih waktu antara hasil sampel hingga karakterisasi berapa lama?

Jawaban :
 - Untuk jenis asam sangat mempengaruhi kemampuan agar bubuk kitosan tersuspensi dengan baik, dalam hal ini, yang terbaik adalah asam formiat.
 - Nilai indeks polidispersitas dapat diperoleh dari karakterisasi PSA.
 - Jarak waktu antara selesai pembuatan sampel hingga dilakukan karakterisasi ± 2 minggu, namun jika lebih maka bisa dilakukan dengan syarat penyimpanan pada suhu dingin (bukan suhu freezer).
- Penanya : Endang Sriharti (UBAYA)

Pertanyaan : Apakah tujuan dibuat ukuran nano?

Jawaban : Agar luas permukaan partikel lebih besar sehingga jangkauannya semakin luas, misalnya untuk obat maka kemampuan partikelnya dapat menjangkau ke bagian yang sulit.

