

Sintesis dan Karakterisasi Kitosan dari Limbah Cangkang Udang Sebagai Stabilizer Terhadap Ag Nanopartikel

*Astuti Amin**, Nur Khairi, Eko Kulla Allo

Sekolah Tinggi Ilmu Farmasi Makassar, Makassar, 90241, Indonesia

INFO ARTIKEL

Diterima 06 Oktober 2019
Disetujui 27 Oktober 2019

Key word:

Shrimp shell,
chitosan,
silver nanoparticles

Kata kunci:

Kulit udang,
kitosan,
nanopartikel perak

ABSTRACT

The research of manufacturing chitosan from shrimp shell waste, and their use as a stabilizer in the manufacture of silver nanoparticles has been done. The aim of the research was to synthesize silver nanoparticles using chitosan as a stabilizer by chemical reduction method and determine the effect of chitosan concentration on the stability of Ag nanoparticles. In this study, the raw material used is shrimp shell powder and then processed in several stages, eliminating proteins, demineralization, and deacetylation. Chitosan obtained is 16.4 % of shrimp shell powder, with a degree of deacetylation of 85 %. Chitosan is used to synthesize silver nanoparticles as a reducing agent of silver ions in silver nitrate solution and is expected to be stabilizer. Sample containing 45 mg of chitosan and 1000 ppm AgNO₃ has 421,60 nm of maximum wavelength, and the average particle size is 154.07 nm.

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian pembuatan kitosan dari cangkang udang, dan pemanfaatannya sebagai penstabil dalam pembuatan nanopartikel perak. Tujuan dari penelitian adalah untuk mensintesis nanopartikel perak menggunakan kitosan sebagai stabilizer dengan metode reduksi kimia dan menentukan pengaruh konsentrasi kitosan terhadap kestabilan Ag nanopartikel. Pada penelitian ini, bahan baku yang digunakan adalah serbuk cangkang udang kemudian diproses dengan beberapa tahap yaitu deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi. Rendamen kitosan yang diperoleh adalah 16,4% dengan derajat deasetilasi 85%. Kitosan digunakan untuk mensintesis nanopartikel perak sebagai reduktor terhadap ion perak dalam larutan perak nitrat dan diharapkan untuk menjadi penstabil. Sampel yang mengandung 45 mg kitosan dan 1000 ppm AgNO₃ memiliki panjang gelombang maksimum 421,60 nm, dan ukuran partikel rata-rata yaitu 154,07 nm.

*e-mail:amin.astuti@gmail.com

*Telp:085255350652

Pendahuluan

Sampai saat ini, udang windu masih menjadi komoditas perikanan yang memiliki peluang usaha cukup baik karena sangat digemari konsumen domestik dan konsumen dalam negeri. Ketertarikan konsumen terhadap udang windu tidak sebatas pada rasa dagingnya yang lezat. Limbah dari bagian tubuh udang windu juga menjadi daya tarik tersendiri. Bagian kepala dan cangkangnya (*carapace*) bisa memberi nilai tambah yang

cukup berarti. Limbah kulit udang ini bisa dimanfaatkan sebagai bahan baku berbagai industri, seperti industri farmasi, kosmetika, pangan, dan tekstil. Salah satu kandungan kulit udang yang bisa dimanfaatkan sebagai bahan baku industri adalah *chitin* dan *chitosan* (senyawa turunan dari *chitin*) [1].

Kitosan merupakan biopolimer alam, berbentuk polisakarida linier yang tersusun atas β -(1-4)-linked D-glucosamine dan N-acetyl-D-glucosamine dengan distribusi acak. Kitosan

diproduksi melalui proses deasetilasi senyawa kitin, yakni komponen utama pada cangkang binatang *crustaceae* seperti rajungan dan udang. Dewasa ini kitosan telah banyak diaplikasikan secara komersial pada industri kimia, pangan dan farmasi. Sebagai *carrier* obat, kitosan telah dikembangkan dalam berbagai bentuk sediaan farmasi, seperti tablet, *bead*, *microsphere* dan nanopartikel.

Nanoscience adalah ilmu yang mempelajari fenomena khususnya pada benda yang berukuran 1 sampai beberapa ribu nanometer (10^{-9} m). Kata nano berasal dari bahasa Yunani yang berarti kerdil. Skala nano adalah ukuran yang satu miliar kali lebih kecil dari meter (10^{-9} m). Nanoteknologi adalah istilah umum yang merujuk kepada teknik dan metode untuk mempelajari, mendesain, dan fabrikasi alat, pada tingkatan atom dan molekul [2, 3].

Nanopartikel adalah kelompok khusus bahan dengan fitur unik dan aplikasi yang luas dalam berbagai bidang. Nanopartikel logam, seperti yang mengandung emas dan perak telah dikenali pentingnya dalam bidang kimia, fisika, dan biologi karena sifat optik, elektrik, dan fototermalnya yang unik. Kemudahan sintesis nanopartikel emas dan perak dan afinitasnya untuk mengikat banyak molekul biologis membuat nanopartikel ini menarik untuk dipelajari. Berbagai metode fisik dan kimia telah dilaporkan selama dua dekade terakhir untuk sintesis nanopartikel perak, yaitu melalui pendekatan kimia, yang paling banyak digunakan seperti reduksi kimia, teknik elektrokimia, dan reduksi fotokimia. Metode yang paling populer adalah reduksi kimia terhadap garam perak dengan adanya *stabilizer*. Yang paling sering digunakan sebagai agen penstabil adalah polimer dan surfaktan [4].

Kemunculan *nanoscience* dan nanoteknologi memberikan kesempatan untuk lebih menjelajahi efek bakterisida dari nanopartikel logam. Efek bakterisida dari nanopartikel logam dikaitkan dengan ukurannya yang kecil dan luas permukaannya yang besar, yang membuatnya lebih dapat berinteraksi secara dekat dengan membran mikroorganisme, dan bukan semata pada kemampuannya untuk melepaskan ion logam dalam larutan [5]. Telah dilaporkan bahwa

nanopartikel perak bersifat non toksik kepada manusia dan sangat efektif melawan bakteri, virus, dan mikroorganisme eukariotik lainnya pada konsentrasi rendah tanpa adanya efek samping. Pada konsentrasi yang kecil, perak aman untuk sel-sel manusia namun bersifat mematikan untuk bakteri [6].

Dewasa ini, nanopartikel logam dengan ukuran nano dan seragam telah diselidiki secara intensif karena aplikasinya dalam bidang optik, elektronik, peralatan magnetik, sebagai katalis, dan adsorben. Kelompok amina pada kitosan merupakan basa Lewis untuk ion-ion logam dan berfungsi menyebarkan ion-ion tersebut dalam matriks kitosan [7]. Diharapkan dengan penambahan kitosan, dapat terjadi reduksi terhadap ion perak menjadi nanopartikel perak. Kitosan juga diharapkan dapat membantu produk untuk mencapai keseragaman ukuran dalam skala nanometer. Oleh karena itu diperlukan karakterisasi terhadap nanopartikel perak (Ag nanopartikel) yang telah dibuat, salah satunya dari segi ukuran

Bahan dan Metode

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah NaOH, HCl, aquadest, AgNO_3 padatan, kitosan (sumber cangkang udang).

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas, oven, pengaduk magnetik (HEALTH, Cina), timbangan analitik (Mettler Toledo), spektrofotometer UV-VIS (Shimadzu, Jepang), instrumen Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Shimadzu, Jepang), Scanning Electron Microscope (SEM), alat *freeze dryer*, dan Particle Size Analyzer (PSA)

Deproteinasi

Proses ini dilakukan pada suhu 60-70°C dengan menggunakan larutan NaOH 1 M dengan perbandingan serbuk udang dengan NaOH = 1:10 (gr serbuk/ml NaOH) sambil diaduk selama 60 menit. Kemudian campuran dipisahkan dengan disaring untuk diambil endapannya.

Demineralisasi

Penghilangan mineral dilakukan pada suhu 25-30°C dengan menggunakan larutan

HCl 1 M dengan perbandingan sampel dengan larutan HCl = 1:10 (gr serbuk/ml HCl) sambil diaduk selama 120 menit. Kemudian disaring untuk diambil endapannya.

Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan

Kitin yang telah dihasilkan pada proses diatas dimasukkan dalam larutan NaOH dengan konsentrasi 50% (berat) pada suhu 90-100°C sambil diaduk dengan kecepatan konstan selama 60 menit. Hasilnya disaring, endapan dicuci dengan aquadest lalu ditambah larutan HCl encer agar pH netral kemudian dikeringkan. Maka terbentuklah kitosan. Selanjutnya kitosan yang diperoleh dianalisis dengan menggunakan metode FTIR untuk mengetahui Derajat Deasetilasi (DD) [8].

Sintesis Ag nanopartikel kitosan

Kitosan dilarutkan dengan 100 ml asam asetat 1%. Kemudian ditambahkan larutan perak nitrat, kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 1 jam pada suhu 80° C. Tahapan selanjutnya adalah pengukuran panjang gelombang maksimum dengan spektrofotometer (UV-Vis). Proses pengeringan dilakukan dengan alat *freeze dryer* untuk memperoleh nanopartikel perak kitosan yang stabil.

Karakterisasi Ag nanopartikel

Analisis Spektrofotometer UV-Vis

Sebanyak 5 ml sampel dimasukkan dalam kuvet lalu diukur panjang gelombangnya menggunakan alat Spektrofotometer UV-Vis dengan menggunakan blanko etanol. Pengukuran juga dilakukan terhadap larutan AgNO₃ 1000 ppm sebagai pembanding.

Analisis Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Sampel yang telah di *freeze drying* dihaluskan terlebih dahulu lalu diambil 2 mg dicampur dengan 100 mg KBr untuk dibuat pelet dengan pencetak vakum. Pelet yang terbentuk dikenai sinar infra merah dengan jangkauan bilangan gelombang 4.000-400 cm⁻¹. Latar belakang absorpsi dihilangkan dengan cara pelet KBr dijadikan satu pada setiap pengukuran. Pengukuran juga dilakukan

terhadap serbuk kulit udang yang telah dideproteisasi, kitin, dan kitosan.

Analisis PSA (Particle Size Analyzer)

Sebelum pengukuran sampel, aquadest dimasukkan ke dalam *fluid tank* sebagai baseline. Sampel dimasukkan ke dalam *fluid tank* tetes demi tetes hingga konsentrasi mencukupi. Distribusi ukuran dalam sampel akan terukur melalui grafik yang dihasilkan.

Analisis SEM (Scanning Electron Microscope)

Sampel hasil *freeze drying* diamati morfologinya menggunakan SEM dengan cara sampel diletakkan pada plat aluminium yang memiliki dua sisi, kemudian dilapisi dengan lapisan emas setebal 100 nm dengan waktu coating ± 30 detik. Sampel yang telah dilapisi lalu diamati dengan menggunakan alat SEM (*Scanning Electron Microscope*).

Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini, dilakukan sintesis nano partikel perak dengan kitosan sebagai agen pereduksi dan penstabil.

Sintesis Kitosan dari cangkang Udang

Sintesis kitosan dilakukan dengan cara menghilangkan gugus asetil (deasetilasi) dari kitin menggunakan larutan basa NaOH dengan konsentrasi 50% (b/v). Pada deasetilasi terjadi pemutusan ikatan antara karbon pada gugus asil, dengan nitrogen pada kitin, menjadi gugus amina. Deasetilasi terjadi berdasarkan reaksi hidrolisis kitin dengan basa kuat. Pada penelitian ini diperoleh kitosan dengan derajat deasetilasi 85%.

Sintesis nanopartikel perak

Sintesis nanopartikel perak dilakukan dengan cara mereduksi ion perak menjadi nanopartikel perak dengan bioreduktor kitosan sebagai agen pereduksi. Terlebih dahulu dibuat larutan induk AgNO₃. Kitosan dibuat seri konsentrasi. Kedalam masing-masing erlenmeyer ditambahkan larutan AgNO₃, lalu diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 1 jam. Adanya perubahan warna dari bening menjadi coklat-kekuningan dan/atau gelap menunjukkan adanya pembentukan nanopartikel perak.

Tabel 1. Uji Karakteristik Kitosan

Parameter	Standar (SI)	Hasil
Rendamen		
-Kitin	-	
-Kitosan	-	
Morfologi partikel	Butiran atau serpihan	Butiran
DD (Derajat deasetilasi)	>70%	85%

Sumber: Data Primer, 2014

Berdasarkan penelitian sebelumnya mengenai Nanopartikel Emas dan Perak dari *Trianthema decandra*: Sintesis, Karakterisasi, dan Sifat Antimikroba, perubahan warna menjadi abu-abu gelap dijadikan indikator untuk menunjukkan terbentuknya nanopartikel perak. Perubahan warna juga dijadikan indikator. Dalam penelitian tersebut, campuran berubah warna menjadi coklat kemerahan setelah disimpan selama 72 jam. Perubahan warna terjadi karena eksitasi dari *surface Plasmon resonance* dalam nanopartikel perak [1, 4, 6].



Gambar 1. Larutan Nano partikel Ag

Karakterisasi nanopartikel perak

Reduksi ion perak menjadi nanopartikel perak diamati dengan mengukur spektrum *ultraviolet-visible* larutan tersebut menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu) yang dioperasikan pada range 200-500 nm. Dilakukan juga pengukuran terhadap larutan AgNO_3 sebagai pembanding. Dari hasil pengukuran panjang gelombang maksimum menggunakan spektrofotometer UV-Vis didapatkan panjang gelombang maksimum 421,60 nm.

Berdasarkan beberapa hasil penelitian sebelumnya mengenai sintesis nanopartikel perak, panjang gelombang ≥ 400 nm dapat

mengindikasikan keberadaan nanopartikel perak dalam larutan. Ukuran partikel dianalisis menggunakan Particle Size Analyzer (PSA). Pengukuran dilakukan terhadap larutan sampel, dimana kitosan digunakan untuk mereduksi larutan perak nitrat. Sampel ini dipilih karena panjang gelombang maksimumnya yaitu 421,60 nm dan absorbansinya sebesar 0,362 (paling besar) Tabel 2.

Tabel 2. Hasil analisis Particle Size Analyzer (PSA)

No	Metode	Dv10 (nm)	Dv50 (nm)	Dv90 (nm);	Ukuran rata-rata (nm)
1	Cumulants	81,30	147,95	291,91	154,07

Sampel yang disintesis berdasarkan analisis spektrofotometri UV-Vis memiliki panjang gelombang maksimum 421,60 nm. Setelah dianalisis dengan Particle Size Analyzer memiliki rata-rata ukuran partikel yaitu 154,07 nm, dimana rentang ukuran partikel yaitu 40,75 nm sampai dengan 589,00 nm.

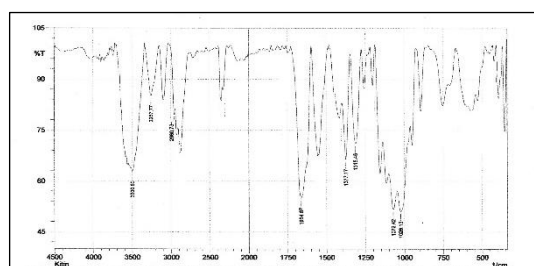
Dalam penelitian ini, dilakukan analisis FTIR terhadap empat jenis sampel, yaitu serbuk kulit udang yang telah dihilangkan kandungan proteinnya (Gambar 2), kitin (Gambar 3), kitosan (Gambar 4), dan nanopartikel perak (Gambar 6). Pada analisis FTIR pada kulit udang yang telah dihilangkan kandungan proteinnya dengan menambahkan NaOH 1 M menunjukkan beberapa puncak absorbansi, terdapat puncak yang terletak pada bilangan gelombang $3446,79 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya gugus $-\text{OH}$. Puncak absorbansi pada bilangan gelombang $3275,13 \text{ cm}^{-1}$, $3109,25 \text{ cm}^{-1}$, $2958,60 \text{ cm}^{-1}$, $2927,94 \text{ cm}^{-1}$, dan 2885 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus $-\text{CH}$. Puncak pada bilangan gelombang $1795,73 \text{ cm}^{-1}$, menunjukkan gugus fungsi $\text{C}=\text{O}$. Terdapat puncak absorbansi pada bilangan gelombang $1654,92 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan gugus $-\text{NH}$ atau $-\text{NHCOCH}_3$ (karbonil amida). Gugus $-\text{CN}$ ditunjukkan dengan adanya puncak absorbansi $1315,45 \text{ cm}^{-1}$, $1261,45 \text{ cm}^{-1}$, $1203,58 \text{ cm}^{-1}$, 1068 cm^{-1} , dan 1029 cm^{-1} .

Adapun analisis FTIR terhadap kitin (Gambar 3) menunjukkan beberapa puncak absorbansi, pada bilangan gelombang 3500,80

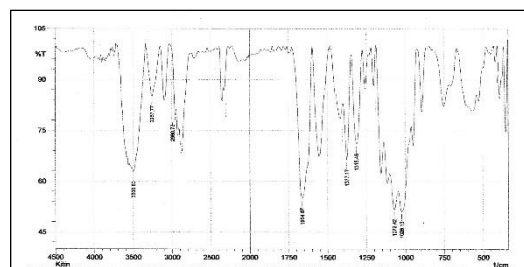
cm^{-1} menunjukkan gugus $-\text{OH}$. Terdapat beberapa puncak absorbansi karbonil amida $-\text{NHCOCH}_3$ yang merupakan salah satu gugus fungsi yang dominan pada kitin, yaitu pada bilangan gelombang $3257,77 \text{ cm}^{-1}$, $1664,57 \text{ cm}^{-1}$, dan pada $1315,45 \text{ cm}^{-1}$. Puncak absorbansi pada $2960,73 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus $-\text{CH}_3$.

Analisis Kitosan dengan instrumen FTIR (Gambar 4) diperoleh beberapa puncak absorbansi, pada bilangan gelombang $3446,79 \text{ cm}^{-1}$, menunjukkan adanya gugus $-\text{OH}$ dengan intensitas kuat. Puncak absorbansi pada bilangan gelombang $1651,07 \text{ cm}^{-1}$ dan $1597,06 \text{ cm}^{-1}$, menunjukkan adanya gugus $-\text{NH}_2$. Adapun beberapa gugus fungsi lain yaitu pada puncak absorbansi $2879,72 \text{ cm}^{-1}$ yaitu C-H, gugus CH_2 pada bilangan gelombang $1340,53 \text{ cm}^{-1}$, C-O pada bilangan gelombang $1153,43 \text{ cm}^{-1}$ dan $1080,14 \text{ cm}^{-1}$. Puncak absorbansi pada bilangan gelombang $1033,85 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus fungsi C-N. Pada kitosan, gugus karbonil amida (NHCOCH_3) pada bilangan gelombang $1651,07 \text{ cm}^{-1}$, intensitasnya menurun dibandingkan dengan dengan kitin karena telah terhidrolisis oleh bantuan basa kuat NaOH 50% (b/v) menjadi gugus amina.

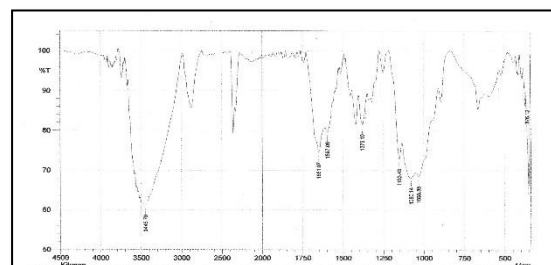
Hasil analisis FTIR setelah sintesis Perak yaitu puncak absorbansi pada bilangan gelombang $3442,94 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus $-\text{OH}$ dimana intensitasnya menjadi lebih rendah dibandingkan dengan kitosan. Puncak absorbansi pada bilangan gelombang $1560,41 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus $\text{C}=\text{C}$ aromatik. Gugus amin C-N ditunjukkan oleh puncak absorbansi pada bilangan gelombang $1068,56 \text{ cm}^{-1}$ dan $1022,27 \text{ cm}^{-1}$. Tidak ditemukan gugus $-\text{NH}_2$ pada nanopartikel perak. Untuk Karakterisasi morfologi, dilakukan analisis dengan menggunakan SEM.



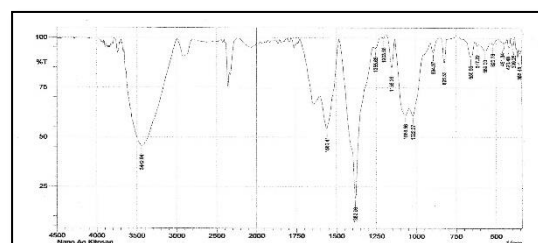
Gambar 2. Spektrum FTIR serbuk kulit udang yang telah dideproteinasi



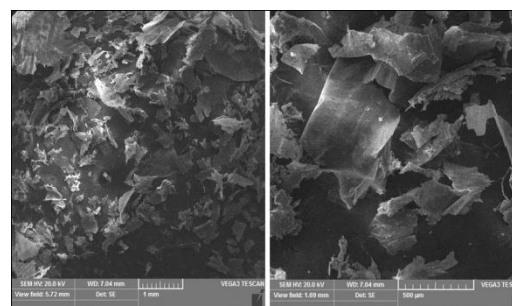
Gambar 3. Spektrum FTIR Kitin



Gambar 4. Spektrum FTIR Kitosan



Gambar 5. Spektrum FTIR Ag Nanopartikel



Gambar 6. Morfologi sampel, tampak lapisan tipis yang berasal dari kitosan

Morfologi sampel setelah diamati menggunakan instrumen SEM pada gambar 6 menunjukkan bahwa secara umum bentuk sampel adalah serpihan atau lembaran. Pada perbesaran selanjutnya, ditemukan adanya partikel-partikel berwarna terang, yang secara umum berbentuk seperti bulatan. Partikel-partikel yang memiliki ukuran yang bervariasi tersebut menunjukkan adanya unsur perak yang merupakan hasil reduksi dari ion perak

dalam larutan AgNO₃. Ukuran yang tidak seragam kemungkinan besar terjadi akibat adanya agregasi partikel-partikel perak. Untuk mengatasi agregasi, dapat dilakukan penambahan material atau molekul pelapis partikel.

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan di atas, dapat disimpulkan bahwa Kitosan dapat disintesis dari Cangakang Udang ditandai dengan adanya gugus pada bilangan gelombang 3446,79 cm⁻¹, menunjukkan adanya gugus -OH dengan intensitas kuat. Puncak absorbansi pada bilangan gelombang 1651,07 cm⁻¹ dan 1597,06 cm⁻¹, menunjukkan adanya gugus -NH₂. Adapun beberapa gugus fungsi lain yaitu pada puncak absorbansi 2879,72 cm⁻¹ yaitu C-H, gugus CH₂ pada bilangan gelombang 1340,53 cm⁻¹, C-O pada bilangan gelombang 1153,43 cm⁻¹ dan 1080,14 cm⁻¹. Puncak absorbansi pada bilangan gelombang 1033,85 cm⁻¹ menunjukkan gugus fungsi C-N. Pada kitosan, gugus karbonil amida (NHCOCH₃). Pengukuran dengan *Particle Size Analyzer* (PSA), ukuran rata-rata partikel Perak yaitu 154,07 nm.

Daftar Pustaka

1. Marzuki, Q., Pemanfaatan Limbah Kulit Udang Windu (*Penaeus monodon*) Sebagai Edible Coating dan Pengaruhnya Terhadap Kadar Ion Logam Pb (II) pada Buah Stroberi (*Fragaria x ananassa*). *Chem Info Journal* **2013**, 1, (1), 232-239.
2. Vo-Dinh, T., *Nanotechnology in biology and medicine: methods, devices, and applications*. CRC Press: 2007.
3. Tibbals, H. F., *Medical nanotechnology and nanomedicine*. CRC Press: 2010.
4. Geethalakshmi, R.; Sarada, D., Gold and silver nanoparticles from *Trianthema decandra*: synthesis, characterization, and antimicrobial properties. *International journal of nanomedicine* **2012**, 7, 5375.
5. Baskaralingam, V.; Sargunar, C. G.; Lin, Y. C.; Chen, J. C., Green synthesis of silver nanoparticles through *Calotropis gigantea* leaf extracts and evaluation of antibacterial activity against *Vibrio alginolyticus*. *Nanotechnology development* **2012**, 2, (1), e3-e3.
6. Thilagam, M.; Tamilselvi, A.; Chandrasekeran, B.; Rose, C.,

Phytosynthesis of silver nanoparticles using medicinal and dye yielding plant of *Bixa orellana* L. leaf extract. *J Pharma Sci Innov* **2013**, 2, 9-13.

7. Adlim, A.; Bakar, M. A., Preparation of chitosan-gold nanoparticles: part 1 (of 2). Effect of reducing technique. *Indonesian Journal of Chemistry* **2008**, 8, (2), 184-188.
8. Hargono, H.; Abdullah, A.; Sumantri, I., Pembuatan kitosan dari limbah cangkang udang serta aplikasinya dalam mereduksi kolesterol lemak kambing. *Reaktor* **2008**, 12, (1), 53-57.