

SINTESIS DAN KARAKTERISASI *CROSSLINK* KITOSAN DENGAN TRIPOLIFOSFAT pH 3

Mardiyah Kurniasih¹⁾, Nurul Hidayat Aprilita²⁾, Indriana Kartini²⁾

¹⁾ Program Studi Kimia, Jurusan MIPA, Fakultas Sains dan Teknik UNSOED

²⁾ Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada

ABSTRACT

Chitosan is polycationic in acidic media and can interact with negatively charged species such as tripolyphosphate (TPP), which is a nontoxic crosslinking agent. The synthesis of TPP crosslinked chitosan was performed by reacting TPP solution (pH 3) with chitosan solution. The aim of this study was to prepare and characterize the crosslinked chitosan-tripolyphosphate samples. Characterization included determination of water and ash degree, moreover crosslinked chitosan-tripolyphosphate powder characterized with FTIR and XRD spectroscopy. The result showed that process efficiency of crosslinked chitosan-tripolyphosphate was 88.49%, with degree of water and ash were 25.70 and 16.72%, respectively.

Keywords : chitosan, crosslinked chitosan-tripolyphosphate, characterization.

PENDAHULUAN

Kitosan berbasis nanopartikel saat ini menjadi topik yang sangat menarik. Kitosan nanopartikel dapat dibuat dengan beberapa metode meliputi *crosslink* dengan: ion-ion TPP (Mi et al., 1999a; Mi et al., 1999b; Bhumkar dan Pokharkar, 2006; Jayakumar et al., 2006), *ethylene glycol diglycidyl ether*, *carboxymethyl* dan *glutaraldehyde* (Sun et al., 2006), *epichlorohydrin* (Goncalves et al., 2005) dan *glutaraldehyde* (Goncalves et al., 2005; Adriano et al., 2005).

Glutaraldehyde dan *ethylene glycol diglycidyl ether* merupakan agen *crosslink* yang sangat baik tetapi tidak disukai karena toksisitasnya. Kitosan yang bersifat polikationik dalam media asam dapat bereaksi dengan muatan negatif seperti TPP menghasilkan nanopartikel *crosslink* kitosan yang *biocompatible* (Bhumkar dan Pokharkar, 2006).

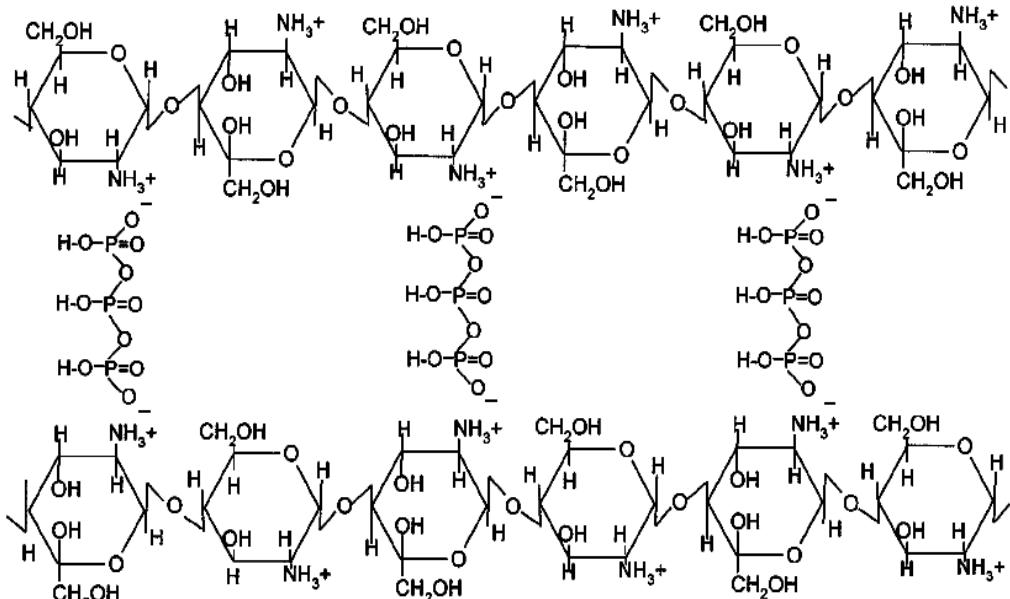
Kitosan polikationik dapat berinteraksi dengan ion pembawa (*counterion*) yang multivalensi seperti TPP membentuk kitosan-TPP melalui ikatan intermolekul dan intramolekul

dengan reaksi ionik. Reaksi ionik kitosan dalam larutan TPP ada dua yaitu deprotonasi dan *crosslink* ionik, di mana keduanya dipengaruhi oleh pH larutan TPP yang digunakan (Bhumkar dan Pokharkar, 2006; Mi et al., 1999a; Mi et al., 1999b). *Crosslink* ionik terjadi ketika larutan TPP yang digunakan dalam sintesis derivat kitosan-TPP dalam kondisi asam. Bentuk *crosslink* ionik disajikan dalam Gambar 1.

Crosslink Kitosan-TPP yang dibuat dari larutan TPP dalam kondisi asam memiliki densitas yang lebih besar daripada kitosan-TPP yang dibuat dengan larutan TPP kondisi basa, yang ditunjukkan dengan lebih banyaknya ion TPP yang terikat. Kemampuan menggelembung (*swelling*) dari kitosan-TPP tergantung dari densitas *crosslink*. Menurut Jayakumar et al. (2006) kitosan-TPP dengan densitas kecil dalam pH 1,4 akan perlahan menggelembung dan akhirnya larut dalam 3 hari, sedangkan *crosslink* dengan densitas tinggi tidak akan larut dalam waktu yang sama. Hal ini karena banyaknya jumlah *crosslink* yang menutupi hidrofilik asam amino

pada kitosan-TPP. Berdasarkan uraian-uraian tersebut maka dilakukan penelitian sintesis *crosslink* kitosan-TPP dengan

menggunakan larutan TPP pH 3 dan karakterisasinya.



Gambar 1. Bentuk *crosslink* ionik dalam derivat kitosan-TPP (Mi et al., 1999b)

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: kitosan, STTP ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), akuades, akuabides dan air bebas mineral, sedangkan alat-alat yang digunakan meliputi: pH meter model HM-5B, kompor listrik, kurs porselin, oven, timbangan analitik Mettler AE200 dan penyaring Bucher.

Sintesis *crosslink* kitosan-TPP

Sintesis *crosslink* kitosan-TPP mengacu pada Mi et al. (1999b). Kitosan dilarutkan dalam asam asetat kemudian ditambah larutan TPP pH 3, disertai pengadukan. Endapan yang terbentuk kemudian disaring dengan penyaring Bucher dan dicuci dengan air bebas mineral berulang-ulang. Endapan kitosan-TPP yang diperoleh dikeringkan pada 40 °C.

Karakterisasi *crosslink* kitosan-TPP

Karakterisasi *crosslink* kitosan-TPP dilakukan dengan analisis Fourier

Transform Infra-Red Spectrophotometer (FTIR), *X-Ray Diffractometer* (difraksi sinar-X), penentuan kadar air, abu, protein dan lemak dari derivat kitosan-TPP yang kemudian dibandingkan dengan *raw material* (kitosan) serta penentuan kadar fosfor (P) dalam derivat kitosan-TPP.

Kadar air ditentukan dengan mengoven dan mengeringkan sampel pada suhu 100-105 °C selama 3 jam. Sampel kemudian didinginkan dalam desikator dan ditimbang.

Kadar abu ditentukan dengan memijarkan sampel pada cawan kosong dalam tanur suhu 600-650 °C sampai sampel bebas dari karbon yang ditunjukkan dengan warna sampel keabuan sampai putih. Sampel kemudian didinginkan semalam dalam desikator dan ditimbang.

Kadar fosfat (P) ditentukan secara kolorimetri dengan pereaksi vanadat-molibdat yang mengacu pada SNI 0086-92-A. Sampel padatan *crosslink* kitosan-TPP didestruksi dengan asam nitrat

pekat. Larutan sampel diambil dan dimasukkan dalam labu takar, ditambahkan akuades dan pereaksi vanadat-molibdat lalu diencerkan sampai tanda batas. Larutan didiamkan selama 15 menit dan diukur absorbansinya pada panjang gelombang optimum. Kadar P dalam sampel diketahui dengan ekstrapolasi absorbansi sampel pada kurva standar.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis *crosslink* kitosan-TPP

Kitosan dengan pK_a 6,3 merupakan polikationik yang ketika dilarutkan dalam asam akan memberikan ion $-NH_3^+$. STPP ketika dilarutkan dalam air akan memberikan ion hidroksil dan ion TPP. Interaksi antara polikationik kitosan dengan ion TPP akan menghasilkan kompleks polikationik-mulivalent anion, yaitu *crosslink* kitosan-TPP. *Crosslink* kitosan tergantung dari ketersediaan situs kation dan banyaknya situs negatif. Oleh karena itu, pH larutan TPP sangat berpengaruh dalam sintesis derivat kitosan-TPP dimana pH larutan TPP ini akan menentukan jenis *crosslink* yang terjadi. Berdasarkan parameter tersebut dalam penelitian ini dibuat *crosslink* kitosan-TPP dengan menggunakan larutan TPP pH 3.

Crosslink kitosan-TPP akan terbentuk secara spontan ketika larutan TPP ditambahkan ke dalam larutan kitosan. Endapan kitosan-TPP yang diperoleh dicuci dengan air bebas mineral secara berulang untuk menghilangkan sisa ion TPP yang tidak bereaksi. Endapan yang diperoleh setelah tidak ada sisa ion TPP kemudian dikeringkan dalam oven dengan temperatur yang tidak terlalu tinggi untuk menghindari rusaknya rantai polimer.

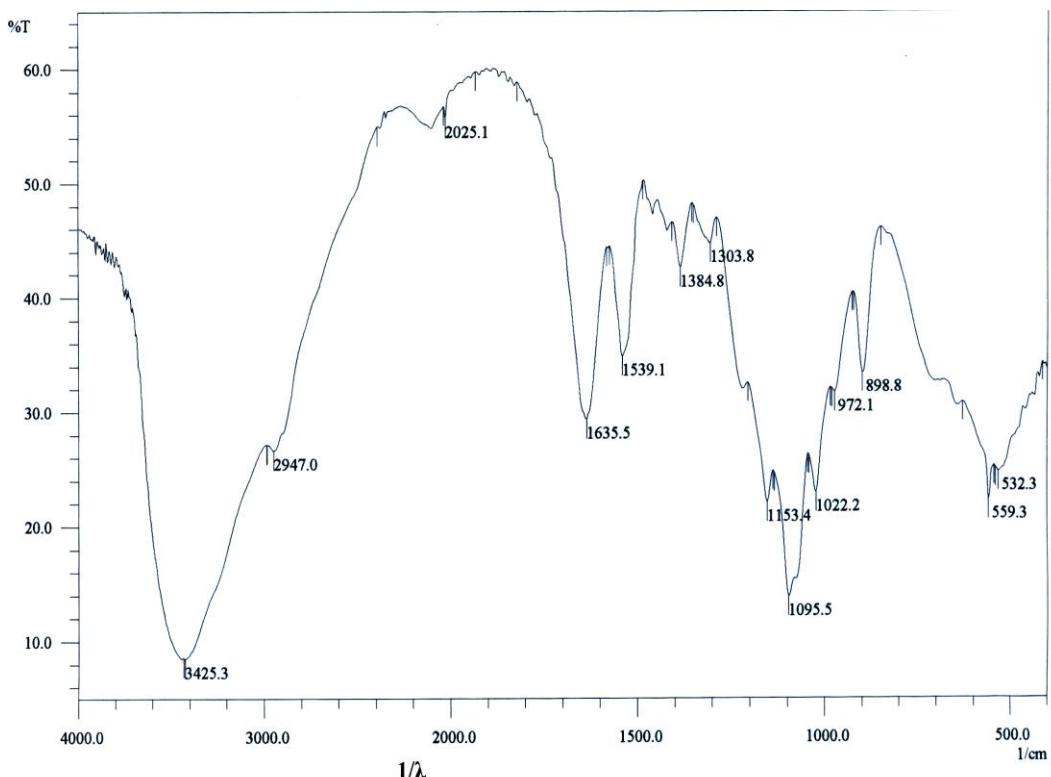
Kitosan adalah polibasa lemah dan ketika pH larutan turun, ionisasi amina

pada kitosan akan meningkat. Oleh karena itu, mikropartikel kitosan-TPP yang dibuat pada larutan TPP asam keseluruhan didominasi oleh *crosslink* ionik (Mi et al., 1999a; Mi et al., 1999b; Bhumkar dan Pokharkar, 2006).

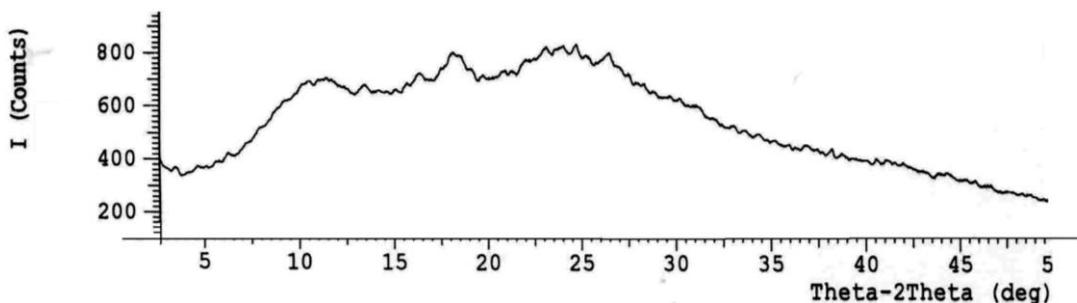
Berdasarkan hasil penelitian sintesis *crosslink* kitosan-TPP menggunakan larutan TPP dengan pH 3 diperoleh rendemen sebesar 88,49%.

Karakterisasi *crosslink* kitosan-TPP

Terbentuknya *crosslink* kitosan-TPP dapat diketahui dari serapan IR padatan hasil sintesis. Spektra IR dari *crosslink* kitosan-TPP (Gambar 2) menunjukkan pita serapan pada bilangan gelombang $3425\text{-}3449\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan tumpang tindih serapan vibrasi rentangan gugus $-OH$ dan $N-H$. Pita serapan pada bilangan gelombang $2927\text{-}2947\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi rentangan C-H dari $-CH_2-$ alifatik. Pita serapan pada vibrasi bengkokan N-H dari amida primer muncul pada bilangan gelombang $1627\text{-}1636\text{ cm}^{-1}$ sedang pita serapan pada bilangan gelombang $1543\text{-}1534\text{ cm}^{-1}$ muncul karena adanya interaksi antara ion ammonium dengan ion fosfat (Bhumkar dan Pokharkar, 2006). Serapan bengkokan $-CH_3$ pada bilangan gelombang $1380,9\text{ cm}^{-1}$ masih muncul. Hal ini menunjukkan kalau masih ada gugus asetil pada kitosan-TPP karena kitosan yang digunakan tidak terdeasetilasi sempurna. Rentangan C-O teridentifikasi di bilangan gelombang $1087\text{-}1096\text{ cm}^{-1}$. Pada spektra IR padatan hasil *crosslink* kitosan-TPP muncul rentangan dari jembatan oksigen pada bilangan gelombang $1022\text{-}1026\text{ cm}^{-1}$ yang kemungkinan merupakan vibrasi rentangan P-O.



Gambar 2. Spektra IR *crosslink* kitosan-TPP



Gambar 3. Difraktogram *crosslink* kitosan-TPP

Karakterisasi *crosslink* kitosan-TPP dengan difraksi sinar-X menghasilkan difraktogram yang tersaji dalam Gambar 3. Tidak adanya puncak pada difraktogram *crosslink* kitosan-TPP mengindikasikan bahwa padatan bersifat amorf, hal ini serupa dengan yang dihasilkan Bhumkar dan Pokharkar (2006).

Kadar air dan abu *crosslink* kitosan-TPP dibandingkan dengan *raw material* (kitosan) tersaji dalam Tabel 1. Kadar air kitosan hasil *crosslink* dengan larutan TPP lebih besar dari kitosan, hal ini disebabkan lebih banyaknya gugus -OH dalam padatan kitosan-TPP. Keberadaan

fosfat (P) dalam *crosslink* kitosan-TPP mengakibatkan tingginya kadar abu dibanding pada kitosan.

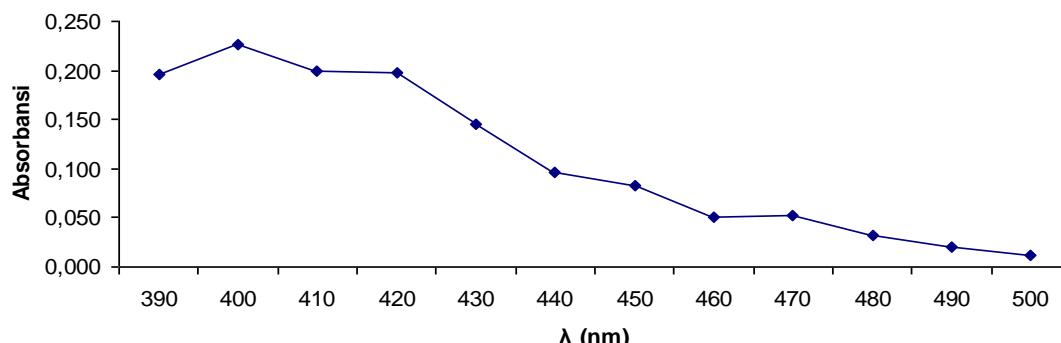
Tabel 1. Kadar air dan abu *crosslink* kitosan-TPP dan kitosan

Bahan	kadar rata-rata (%)	
	air	abu
<i>crosslink</i> kitosan-TPP	25,70	16,72
kitosan	19,34	0,17

Penentuan kadar P dalam *crosslink* kitosan-TPP ditentukan dengan metode biru molibdat secara spektrofotometri. Sampel diperlakukan dengan asam

perklorat untuk mengubah semua ion fosfat menjadi ortofosfat, kemudian sampel diperlakukan dengan pereaksi molibdat-vanadat sehingga ortofosfat yang ada di dalam sampel akan bereaksi dengan pereaksi-pereaksi tersebut dan membentuk kompleks asam vanadimolibdifosfat yang berwarna kuning orange. Intensitas warna dari senyawa kompleks tersebut dapat diukur

dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 400 nm (dari hasil optimasi panjang gelombang, yang tersaji pada Gambar 4) dan dibandingkan dengan standar fosfor yang telah diketahui konsentrasi. Berdasarkan hasil perhitungan kadar fosfor dalam *crosslink* kitosan-TPP dengan menggunakan larutan TPP pH 3 adalah 12,64 %.



Gambar 4. Optimasi panjang gelombang penentuan kadar P

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

1. Sintesis *crosslink* kitosan-TPP menggunakan larutan TPP pada pH 3 memberikan rendemen 88,49 %.
2. Spektra IR padatan *crosslink* kitosan-TPP menunjukkan rentangan dari jembatan oksigen pada bilangan gelombang 1022-1026 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi rentangan P-O.
3. Pola difraksi sinar-X *crosslink* kitosan-TPP menunjukkan padatan bersifat amorf.
4. Berdasarkan hasil karakterisasi *crosslink* kitosan-TPP diperoleh kadar air sebesar 25,70 % dan kadar abu 16,72%.

Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai aplikasi dari *crosslink* kitosan-TPP.

DAFTAR PUSTAKA

Adriano, W. S., E. H. C. Filho, J. A. Silva, R. L. C. Giordano, dan L.

R. B.Goncalves, 2005, Stabilization of Penicillin G Acylase By Immobilization On Glutaldehyde-Activated Chitosan, *Braz. J. Chem. Eng.*, 22 (4), 529-538.

Bhumkar, D. R. dan V. B.Pokharkar, 2006, Studies on Effect of pH on Cross-Linking of Chitosan With Sodium Tripolyphosphate: a technical note, *AAPS PharmSciTech*, 7 (2), Article 50.

Goncalves, V. L., M. C. M. Laranjeira, V. T Favere, dan R. C. Pedrosa, 2005, Effect of Crosslinking Agents on Chitosan Microspheres in Controlled Release of Diclofenac Sodium, *Polimeros: Ciênc. Tecnol.*, 15, 6-12.

Jayakumar, R., R. L. Reis, dan J. F. Mano, 2006, Phosphorous Containing Chitosan Beads for Controlled Oral Drug Delivery, *J. Bioact. Compat. Polym.*, 21, 327.

- Mi, F.L., S. S. Shyu, C.Y. Kuan, S.T. Lee, K.T. Lu, dan S.F. Jang, 1999a, Chitosan–Polyelectrolyte Complexation For The Preparation of Gel Beads and Controlled Release of Anticancer Drug. I. Effect of Phosphorous Polyelectrolyte Complex and Enzymatic Hydrolysis of Polymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 74, 1868–1879.
- Mi, F.L., S.S. Shyu, S.T. Lee, dan T.B. Wong, 1999b. Kinetic Study of Chitosan-Tripolyphosphate Complex Reaction and Acid-Resistive Properties of The Chitosan-Tripolyphosphate Gel Beads Prepared by In-Liquid Curing Method, *J. Polym. Sci: Polym. Phys.* 37, 1551-1564.
- Sun, S., L. Wang, dan A. Wang, 2006, Adsorption Properties of Crosslinked Carboxymethyl-Chitosan Resin With Pb(II) as Template Ions, *J. Hazard. Mater. B*, 36, 930–937.