



Modifikasi Kitosan melalui Reaksi Taut Silang Tripolifosfat pada Variasi Waktu Sonikasi

Tri Windarti^{1*}, Fonisyah Marspianko H.¹, Ulya Hanifah H. P.¹, dan Prisca Putri Elesta¹

¹Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro. Jl. Prof. Sudarto SH, Tembalang, Semarang 50275

*Corresponding author: tri.windarti@lecturer.undip.ac.id

Received: 21 Mei 2024 / Accepted: 24 Juni 2024

Available online: 30 Juni 2024

Abstrak

Kitosan memiliki struktur kimia yang memungkinkan untuk dikembangkan sebagai material untuk remediasi lingkungan. Peningkatan sifat kitosan dapat dilakukan dengan modifikasi struktur menggunakan crosslinker tripolifosfat (TPP). Ikatan hidrogen intra dan inter molekuler pada polimer kitosan, menghalangi difusi ion tripolifosfat sehingga menghambat reaksi taut silang. Tujuan penelitian untuk memodifikasi kitosan dengan agen penaut silang TPP pada perlakuan variasi waktu sonifikasi dan mengkaraktarisasinya. Pada penelitian ini reaksi taut silang kitosan dan TPP dilakukan dengan metode sonikasi pada variasi waktu 10-25 menit. Lamanya proses sonikasi berpengaruh terhadap reaksi crosslinking TPP pada struktur kitosan. Pada variasi waktu 10 - 25 menit, berat produk fluktuatif terhadap waktu sonikasi, yang mengindikasikan adanya perbedaan jumlah air yang terjerap. Berat maksimal diperoleh pada sonikasi selama 20 menit. Hasil analisis dengan FTIR menunjukkan perbandingan transmitansi puncak OH/NH sebesar 0,60 – 0,81. Perbandingan paling rendah diperoleh pada sonikasi selama 25 menit. Semakin lama waktu sonikasi akan mengakibatkan semakin banyak taut silang yang terbentuk diantara molekul polimer kitosan.

Kata Kunci: kitosan, tripolyphosphate, taut silang, sonikasi

1. Pendahuluan

Kitosan merupakan polimer alami yang dapat diambil dari kitin, penyusun eksoskeleton serangga, krustasea, dan jamur. Deasetilasi kitin menghasilkan kitosan yang merupakan kopolimer linear dari 2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucopyranose dan 2-amino-2-deoxy- β -D-glycopyranose yang terhubung oleh ikatan β -(1-4). Sebagai suatu polimer polikationik, kitosan memiliki satu gugus amino dan dua gugus hidroksil dalam residu glukosidik berulang. Hal tersebut menyebabkan kitosan memiliki struktur kristalin yang rigid karena ikatan hidrogen intra dan inter molekuler. Struktur unik kitosan memungkinkan aplikasi yang cukup luas pada berbagai bidang, seperti medis [1], konservasi cagar budaya [2] dan lingkungan [3]. Untuk aplikasi di bidang lingkungan, kitosan berperan dalam remediasi lingkungan [4] seperti sebagai adsorben logam berat [5.6] dan zat warna organik [7].

Ikatan hidrogen intra dan inter molekuler polimer kitosan dapat menjadi kunci bagi modifikasi struktur kitosan sehingga memperluas aplikasinya. Modifikasi struktur dapat berupa perubahan

struktur polimer dari linier menjadi bercabang atau jejaring. Salah satu caranya adalah dengan menempelkan *crosslinker* pada gugus aktif kitosan menggunakan metode gelasi ionik [8]. Crosslinker yang banyak dikembangkan adalah tripolifosfat (TPP) [9,10]. Ketika larutan TPP dicampur dengan kitosan, TPP dengan cepat berinteraksi dengan gugus amino kitosan membentuk sistem yang tidak homogen berupa hidrogel [11]. Hidrogel yang kehilangan air akan membentuk film atau membrane [12] dengan kekuatan mekanik yang tergantung pada jumlah TPP yang mengalami taut silang [11].

Ultrasonik merupakan vibrasi suara dengan frekuensi diatas 20 KHz. Efek ultrasonik pada polimer adalah pemutusan dan pembentukan ikatan, sehingga memungkinkan terjadi perubahan struktur [13]. Perlakuan sonikasi pada kitosan dalam medium air akan memutus ikatan hidrogen intra dan intermolekul sehingga terbentuk ruang antar molekuler kitosan. Ruang tersebut akan memungkinkan ion TPP untuk berdifusi diantara serat polimer kitosan. Ion TPP kemudian akan

Doi:

berinteraksi dengan gugus amino kitosan membentuk tautan silang antar molekul kitosan. Pada penelitian ini, dilakukan upaya meningkatkan difusi ion TPP ke dalam polimer kitosan dengan perlakuan sonikasi pada variasi waktu 15-25 menit. Ikatan silang ionik antara gugus amino kationik pada rantai kitosan dan gugus fosfat pada TPP diverifikasi dengan FTIR.

2. Metode Penelitian

2.1. Alat dan Bahan

Alat: Alat yang digunakan adalah ultrasonic bath (PS-30A), magnetic stirrer, sentrifus, pH meter, spektrofotometer UV-Vis, dan spektrometer FT-IR (Perkin Elmer).

Bahan: Bahan yang digunakan adalah amonia (Merck), kitosan dengan berat molekul medium dan derajat deasetilasi 75 – 85% (Sigma Aldrich), asam asetat (Merck), dan natrium tripolifosfat (Merck).

2.2. Cara Kerja

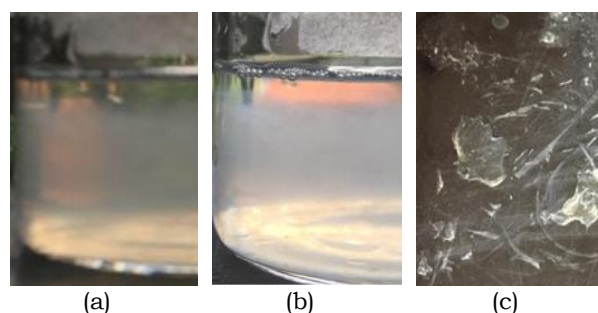
Larutan kitosan dibuat dengan cara menambahkan 0,05 gram kitosan ke dalam larutan asam asetat 1% hingga volumenya 50 ml dan dilakukan pengadukan menggunakan magnetic stirrer dengan kecepatan 6000 rpm selama 15 menit. Penambahan larutan tripolifosfat (TPP) 1% sebanyak 15 ml dan 30 ml larutan NH_4OH 32% ke dalam larutan kitosan sehingga terbentuk suspensi. Suspensi kitosan yang terbentuk tersebut selanjutnya dimasukkan dalam ultrasonic bath untuk proses sonikasi dengan variasi waktu selama 10 - 25 menit. Suspensi kitosan kemudian disentrifus selama 15 menit untuk memisahkan kitosan dari pelarutnya. Kitosan dicuci dengan aquabides dan disentrifus kembali sampai pH larutan netral. Kitosan dipisahkan dan dikeringkan dalam desikator selama 3 hari sebelum dilakukan karakterisasi. Karakterisasi yang dilakukan meliputi uji phosphate dan FTIR. Pada uji phosphate filtrat hasil sentrifuge kitosan-TPP di uji kadar fosfat nya dengan menggunakan spektrofotometer UV-VIS. Karakterisasi dengan FTIR dilakukan dengan metode pelet KBr dan scan dilakukan pada rentang bilangan gelombang 400 - 4000 cm^{-1} .

3. Hasil dan Pembahasan

Kitosan merupakan suatu polimer. Molekulnya berinteraksi satu sama lain oleh ikatan hidrogen karena jumlah gugus O-H dan N-H yang melimpah, sehingga kitosan tidak dapat larut dalam air. Untuk melarutkan kitosan, bisa digunakan asam asetat 1%, dimana kitosan akan terprotonasi sehingga gugus NH_2 berubah menjadi NH_3^+ [14]. NaTPP sebagai sumber *crosslinker* dilarutkan dalam air dengan penambahan amonia, agar membentuk ion tripolifosfat ($\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$). Larutan tersebut ditambahkan ke dalam larutan kitosan sehingga terbentuk suspensi kitosan-TPP (Gambar 1.a). Dalam suspensi terjadi interaksi ionik antara gugus amino pada kitosan yang bermuatan positif dengan ion tripolifosfat yang bermuatan negatif. Interaksi ini

dioptimalkan dengan memberikan perlakuan sonikasi, agar difusi ion tripolifosfat ke dalam struktur antar molekul polimer meningkat (Gambar 1.b). Sonikasi dilakukan pada variasi waktu 10 – 25 menit. Setelah pemisahan dan penetralan, hidrogel dikeringkan sehingga terbentuk lembaran kitosan termodifikasi TPP (Gambar 1.c).

Sonikasi dapat memutuskan rantai polimer melalui proses kavitasi yang terjadi pada medium air. Sonikasi juga mencegah terjadinya agregasi rantai polimer yang disebabkan oleh ikatan hidrogen inter dan intra molekul. Memberikan paparan gelombang ultrasonik dapat menyebabkan molekul-molekul tetap berada pada jarak rata-ratanya. Pada keadaan ini, difusi ion tripolifosfat menjadi lebih mudah karena ruang yang tersedia. Energi yang diberikan gelombang ultrasonik meningkatkan gerakan translasi molekul-molekul sehingga interaksinya meningkat. Lamanya waktu pemaparan gelombang ultrasonik akan berpengaruh pada interaksi antar molekul di dalam medium reaksi.



Gambar 1 Larutan kitosan-TPP sebelum (a) dan sesudah (b) sonikasi selama 10 menit, kitosan termodifikasi TPP (c).

Pengaruh waktu sonikasi terhadap berat kitosan-TPP yang dihasilkan dapat dilihat pada Tabel 1. Berat kitosan-TPP yang dihasilkan berfluktuasi terhadap lamanya waktu sonikasi. Maksimum besar produk diperoleh pada proses sonikasi selama 20 menit (Sampel CH-20). Fenomena ini sama dengan penelitian sebelumnya, dimana konsentrasi larutan ion TPP dan waktu sonikasi tidak berkorelasi secara linier dengan berat produk. Berat produk maksimum diperoleh pada konsentrasi larutan TPP 4% dan sonikasi selama 15 menit [14]. Hal ini mungkin terjadi karena struktur kitosan-TPP yang dihasilkan memiliki kemampuan untuk menyerap air dengan kapasitas yang berbeda. Jumlah air yang terjerap tergantung pada kemudahan molekul air untuk keluar dari struktur polimer selama proses pengeringan.

Tabel 1 Berat kitosan-TPP yang dihasilkan

Sampel	Waktu sonikasi (menit)	Berat produk (gram)
CH-10	10	0.0225
CH-15	15	0.0215
CH-20	20	0.0648
CH-25	25	0.0182

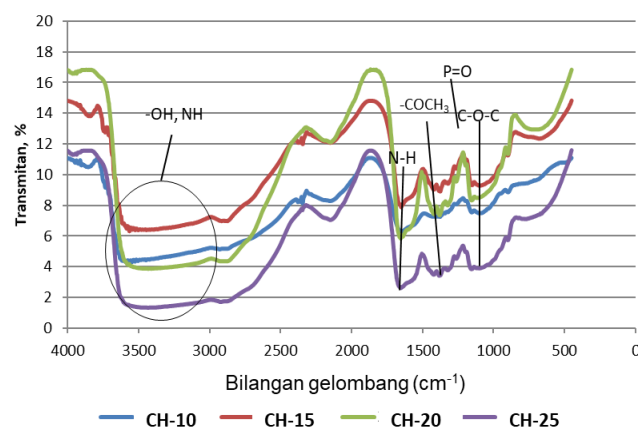
Doi:

Tabel 2 memperlihatkan kadar fosfat dalam air yang dipisahkan dari larutan kitosan-TPP. Kadar fosfat menunjukkan banyaknya ion TPP yang tidak bereaksi dengan kitosan. Uji dilakukan dengan menggunakan spektrometer UV-Vis. Data absorbansi memperlihatkan nilai yang sangat kecil untuk variasi waktu sonikasi 10 dan 15 menit, serta tidak ada absorbansi pada waktu sonikasi 20 dan 25 menit. Hal ini menandakan bahwa hampir semua TPP terlibat dalam reaksi taut silang sehingga tidak ditemukan ion fosfat dalam larutan sisa reaksi. Menurut penelitian sebelumnya, semakin lama waktu sonikasi maka semakin banyak gugus amino yang terprotonasi, sehingga semakin banyak pula gugus fosfat yang dibutuhkan untuk membentuk ikatan ionik. Semakin banyak ikatan ionik yang terjadi maka akan menghasilkan struktur polimer yang lebih kompleks dan rigid [16].

Tabel 2 Hasil uji kadar fosfat dalam larutan sisa reaksi

Sampel	Absorbansi
CH-10	0,005
CH-15	0,003
CH-20	0
CH-25	0

Sampel kitosan-TPP kering selanjutnya dikarakterisasi FTIR (Gambar 2). Keempat spektra memperlihatkan pola yang sama, dimana puncak-puncak karakteristik milik kitosan muncul pada spektra. Puncak lebar pada bilangan gelombang 3400-3600 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur O-H serta N-H dari amina primer dan amida tipe II yang saling tumpang tindih. Puncak yang sangat lebar mengindikasikan adanya ikatan hidrogen dalam jumlah yang banyak. Puncak disekitar 1600 cm^{-1} merupakan energi vibrasi gugus CO-NH₂ [9]. Menurut Hamidi (2022) menyatakan bahwa bilangan gelombang 1651 cm^{-1} merupakan energi vibrasi ulur C=O pada amida II. Pergeseran pada puncak ini dari bilangan gelombang 1654 cm^{-1} menunjukkan adanya interaksi antara gugus amino kitosan dengan gugus fosfat TPP. Puncak disekitar bilangan gelombang 1375 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur C-H dari gugus CH₂OH pada *backbone* kitosan. Vibrasi ulur asimetrik C-O-C ikatan glikosidik dan vibrasi ulur C-O dari CH-OH, masing-masing muncul disekitar bilangan gelombang 1150 dan 1090 cm^{-1} . Gugus fosfat dari TPP teridentifikasi sebagai vibrasi ulur P-O pada sekitar 1260 cm^{-1} , *ionic cross-links* antara gugus NH₃⁺ kitosan dan anion TPP- pada 1025 cm^{-1} yang merupakan hasil pergeseran dari puncak 1073 cm^{-1} serta vibrasi gugus P=O dan P-O dari TPP disekitar 900 cm^{-1} . Puncak yang rapat pada rentang 1200 cm^{-1} merupakan puncak P=O yang menunjukkan adanya interaksi elektrostatik antara fosfat yang bermuatan negatif di TPP dan gugus positif bermuatan positif dalam kitosan. Spektra FTIR mengindikasikan bahwa taut silang telah berhasil dilakukan.



Gambar 2 Spektra FTIR kitosan TPP

Berdasarkan besarnya nilai transmitansi, dapat diperkirakan jumlah gugus O-H relatif terhadap gugus N-H (Amida I) (Tabel 4). Perbandingan transmitansi puncak OH dan NH pada bilangan gelombang sekitar 3400 cm^{-1} dan 1520 cm^{-1} menunjukkan nilai pada rentang 0,60 – 0,81. Nilai ini lebih besar dari penelitian sebelumnya, dimana rasio transmitansi puncak OH dan NH pada variasi konsentrasi dan waktu sonikasi masing-masing sebesar 0,72 – 0,77 dan 0,31-0,55 [14]. Hal ini mungkin terjadi karena persentase ion TPP yang digunakan hanya 1 %. Transmitansi puncak amida I tertinggi ditemukan pada sampel CH-25. Hal ini menunjukkan berarti semakin lama waktu sonikasi akan mengakibatkan semakin banyak taut silang yang terbentuk diantara molekul polimer kitosan.

Tabel 3 Gugus fungsi hasil FTIR

Gugus Fungsi	Bilangan gelombang (cm^{-1})				Referensi
	CH-10	CH-15	CH-20	CH-25	
Vibrasi ulur O-H dan N-H	3568,25	3564,88	3435,66	3535,88	[9,11,17,18]
stretching dari amina primer dan amida tipe II tumpang tindih	2977,06	2918,87	2927,55	2919,05	
Vibrasi ulur gugus C-H	1520,00	1520,00	1520,00	1520,00	
Vibrasi amida tipe I	1649,33	1650,49	1653,99	1651,92	
Vibrasi uluar C=O pada amida II yang bergeser dari 1654 cm^{-1}	1376,02	1375,18	1379,84	1380,65	
Vibrasi ulur C-H dari gugus CH ₂ OH	1263,00	1261,00	1263,05	1262,21	
Vibrasi ulur P-O	-	1152,42	1156,34	1154,78	
Vibrasi ulur asimetrik C-O-C ikatan glikosidik	1099,39	1095,71	-	1100,94	
Vibrasi ulur C-O dari CH-OH	1025,00	1025,00	1025,00	1025,00	
Ionic cross-links antara gugus NH ₃ ⁺ kitosan dan anion TPP	-	-	898,84	899,81	
Vibrasi gugus P=O dan P-O dari TPP	-	-	-	-	

Doi:

Tabel 4 Perbandingan transmitansi puncak O-H/N-H

Sampel	Perbandingan transmitansi puncak O-H/N-H
CH-10	0,68
CH-15	0,81
CH-20	0,67
CH-25	0,60

Keberhasilan modifikasi kitosan menggunakan agen penaut silang TPP akan menyebabkan berubahnya karkter baik fisika maupun kimianya seperti sifat hidrofilitas, kekutan mekanik, swelling, daya serap air, dan porositas [10]. Hal ini akan menyebabkan terbukanya peluang kitosan hasil modifikasi untuk dikembangkan pemanfaatannya untuk remediasi lingkungan.

4. Kesimpulan

Lamanya proses sonikasi berpengaruh terhadap reaksi crosslinking TPP pada struktur kitosan. Pada variasi waktu 10 - 25 menit, berat produk fluktuatif terhadap waktu sonikasi, yang mengindikasikan adanya perbedaan jumlah air yang terjepit. Berat maksimal diperoleh pada sonikasi selama 20 menit. Hasil analisis dengan FTIR menunjukkan perbandingan transmitansi puncak OH/NH paling rendah pada sonikasi selama 25 menit yang mengindikasikan, semakin lama waktu sonikasi akan mengakibatkan semakin banyak taut silang yang terbentuk diantara molekul polimer kitosan.

Daftar Pustaka

- Brahimi, S., Ressler, A., Boumchedda, K., Hamidouche, M., Kenzour, A., Djafar, R., Antunović, M., Bauer, L., Hvizdoš, P., and Ivanković, H., 2022, Preparation and characterization of biocomposites based on chitosan and biomimetic hydroxyapatite derived from natural phosphate rocks, *Mater. Chem. Phys.*, 276,
- Wakefield, J.M.K., Braovac, S., Kutzke, H., Stockman, R.A., and Harding, S.E., 2020, Tert-butyldimethylsilyl chitosan synthesis and characterization by analytical ultracentrifugation, for archaeological wood conservation, *Eur. Biophys. J.*, 49, 781–789.
- Mahmoud, M.E., Abou Kana, M.T.H., and Hendy, A.A., 2015, Synthesis and implementation of nano-chitosan and its acetophenone derivative for enhanced removal of metals, *Int. J. Biol. Macromol.*, 81, 672–680.
- Musarurwa, H. and Tavengwa, N.T., 2022, Advances in the application of chitosan-based metal organic frameworks as adsorbents for environmental remediation, *Carbohydr. Polym.*, 283, 119153.
- Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P., Liu, D., and Yu, G., 2019, Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review, *Sep. Purif. Technol.*, 224, 373–387.
- Wulandari, A., & Khabibi, K. (2023). Pengaruh Penambahan ZnO pada Kitosan Bead sebagai Adsorben Pencemar Ion Logam Berat Pb (II). *Greensphere: Journal of Environmental Chemistry*, 3(1), 9 - 13. <https://doi.org/10.14710/gjec.2023.19263>
- Jawad, A.H., Sahu, U.K., Jani, N.A., ALOthman, Z.A., and Wilson, L.D., 2022, Magnetic crosslinked chitosan-tripolyphosphate/MgO/Fe3O4 nanocomposite for reactive blue 19 dye removal: Optimization using desirability function approach, *Surfaces and Interfaces*, 28, 101698.
- Yuan, Y., Gao, J., Zhai, Y., Li, D., Fu, C., and Huang, Y., 2022, Mixing efficiency affects the morphology and compactness of chitosan/tripolyphosphate nanoparticles, *Carbohydr. Polym.*, 287, 119331.
- Hamidi, F., Azadi Aghdam, M., Johar, F., Mehdinejad, M.H., and Baghani, A.N., 2022, Ionic gelation synthesis, characterization and adsorption studies of cross-linked chitosan-tripolyphosphate (CS-TPP) nanoparticles for removal of As (V) ions from aqueous solution: kinetic and isotherm studies, *Toxin Rev.*, 41, 795–805.
- Lusiana, R. A., Suseno, A., Khabibi, K., & Faradina, C. G. (2021). Pengaruh Tripolifosfat Sebagai Agen Taut Silang Pada Membran Kitosan Terhadap Karakter Fisikokimia dan Kemampuan Permeasi. *Greensphere: Journal of Environmental Chemistry*, 1(1), 19–24. <https://doi.org/10.14710/gjec.2021.10898>
- Sacco, P., Borgogna, M., Travan, A., Marsich, E., Paoletti, S., Asaro, F., Grassi, M., and Donati, I., 2014, Polysaccharide-based networks from homogeneous chitosan-tripolyphosphate hydrogels: Synthesis and characterization, *Biomacromolecules*, 15, 3396–3405.
- Sarwar, A., Katas, H., and Zin, N.M., 2014, Antibacterial effects of chitosan-tripolyphosphate nanoparticles: Impact of particle size molecular weight, *J. Nanoparticle Res.*, 16, 1–14.
- Antoniou, J., Liu, F., Majeed, H., Qi, J., Yokoyama, W., and Zhong, F., 2015, Physicochemical and morphological properties of size-controlled chitosan-tripolyphosphate nanoparticles, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 465, 137–146.
- Windarti, T. and Hascaryo, F.A.D., 2022, Kitosan Termodifikasi Tripolifosfat Sebagai Kandidat Material Pelapis Artefak Kayu, *Borobudur*, XVI, 39–50.
- Liu, H. and Gao, C., 2009, Preparation and properties of ionically cross-linked chitosan nanoparticles, *Polym. Adv. Technol.*, 20, 613–619.
- Kumar, M.N.V.R., Muzzarelli, R.A.A., Muzzarelli,

Doi:

- C., Sashiwa, H., and Domb, A.J., 2004, Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives, *Chem. Rev.*, 104, 6017–6084.
17. Babakhani, A. and Sartaj, M., 2022, Synthesis, characterization, and performance evaluation of ion-imprinted crosslinked chitosan (with sodium tripolyphosphate) for cadmium biosorption, *J. Environ. Chem. Eng.*, 10, 107147.
18. Khademibami, L., Jereniic, D., Slunulsky, R., and Barnes, H.M., 2020, Chitosan oligomers and related nanoparticles as environmentally friendly wood preservatives, *BioResources*, 15, 2800–2817.