

Sintesis dan Optimalisasi Gel Kitosan-Gom Guar

Purwantiningsih Sugita, Achmad Sjachriza, Santi Indah Lestari

Departemen Kimia, FMIPA IPB, Kampus IPB Baranang Siang, Bogor 16144
Email: atiek@indo.net.id

Diterima 09-04-2006

Disetujui 26-10-2006

ABSTRACT

Shrimp shell can be used to make chitosan. Rheological properties of chitosan were improved by gelation using glutaraldehyde as cross linker and natural hydrocolloids such as guar gum. Rheological properties that had been measured were strength, break point, rigidity, swelling and shrinking. The gel was made by mixing 2.5% (w/v) chitosan solution glutaraldehyde 4%, 5%, and 6% (v/v), and guar gum 0%, 0.5%, and 1.0%. The optimization of gel formation was observed at glutaraldehyde and guar gum concentrations are 4.86% and 0.33%, respectively. This optimization gave gel strength, break point, swelling, rigidity and shrinking properties are 553.356 g cm⁻², 0.968 cm, 4.0772 g, 4.147 g cm⁻¹ and 1.2738 g, respectively.

Keywords: chitosan-glutaraldehyde-guar gum

PENDAHULUAN

Udang adalah salah satu hasil perikanan utama di Indonesia yang merupakan komoditas andal dan bernilai ekonomis. Menurut Kustiani (2005), ekspor udang ke Amerika Serikat pada triwulan pertama tahun 2005 mencapai 14.000 ton, sedangkan pada periode yang sama tahun 2004 hanya 6.000 ton. Volume ini menandakan kenaikan yang tinggi. Menurut Sudibyo (1991), sekitar 80–90% ekspor udang dilakukan dalam bentuk udang beku tanpa kepala dan kulit sehingga menghasilkan limbah yang bobotnya mencapai 50–60% dari bobot udang utuh. Limbah udang yang potensial ini merupakan bahan yang mudah rusak karena degradasi enzimatik mikroorganisme. Hal ini menimbulkan masalah pencemaran lingkungan bagi industri pengolahan yang membahayakan kesehatan manusia. Limbah ini juga sangat menyita ruang sehingga memerlukan tempat tertutup yang luas untuk menampungnya.

Limbah udang di negara-negara maju seperti Jepang dan Amerika Serikat diubah menjadi kitin dan produk-produk turunannya telah dimanfaatkan di berbagai bidang industri modern, seperti industri kertas, pangan, farmasi, fotografi, kosmetika, fungisida, dan tekstil. Pemanfaatan tersebut didasarkan atas sifat-sifatnya yang dapat digunakan sebagai bahan pengemulsi, koagulan, pengkelat, dan pengental emulsi (Batchelor 2004). Kulit udang mengandung kitin 15–20%. Isolasi kitin meliputi deproteinasi dan demineralisasi, sedangkan transformasi kitin menjadi

kitosan dilakukan melalui deasetilasi. Kitosan lebih banyak digunakan daripada kitin karena kelarutannya lebih tinggi daripada kitin sehingga kitosan lebih banyak digunakan pada berbagai bidang.

Berdasarkan penelitian sebelumnya, modifikasi kimia kitosan menjadi gel kitosan dapat meningkatkan kemampuan dan kapasitas jerapnya terhadap ion logam berat (Guibal *et al*, 1997). Hal ini disebabkan karena bentuk gel mempunyai volume pori yang lebih besar dibandingkan dengan bentuk serpihan. Daya adsorpsi gel kitosan dipengaruhi oleh kestabilan sifat gel yang terbentuk. Penambahan polivinil alkohol (PVA) pada pembentukan gel kitosan dapat memperbaiki sifat gel yang terbentuk, yaitu menurunkan waktu gelasi dan meningkatkan kekuatan mekanik gel (Wang *et al*, 2004). Cardenas *et al*, (2003) juga telah meneliti modifikasi membran kitosan dengan penambahan alginat. Alginat bermanfaat dalam memperbaiki struktur dasar makromolekul kitosan karena ikatan silang yang terbentuk pada proses gelasi menghasilkan gel kitosan yang lebih kuat.

Pada penelitian ini dilakukan modifikasi gel kitosan dengan menambahkan glutaraldehid sebagai bahan pembentuk ikatan silang dan gom guar sebagai pengganti alginat atau PVA. Gom guar ini merupakan hidrokoloid alami yang berfungsi sebagai *interpenetrating agent* sehingga membantu memperbaiki kekuatan mekanik gel yang terbentuk. Penelitian ini bertujuan mensintesis gel kitosan-gom guar dan melakukan optimasi gel dari sifat reologi yang

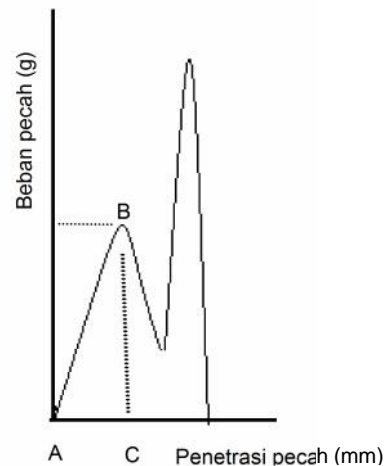
terukur. Sintesis dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi glutaraldehida dan gom guar pada konsentrasi kitosan yang tetap. Pembentukan gel kitosan termodifikasi dengan gom guar diharapkan dapat memperbaiki sifat reologi gel yang akan diterapkan untuk memperbaiki sistem penghantaran obat.

BAHAN DAN METODE

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Organik Departemen Kimia FMIPA IPB. Bahan-bahan yang digunakan adalah kitosan (hasil isolasi limbah kulit udang pancet berasal dari Muara Angke Jakarta), akuades, bufer asetat pH 4, bufer fosfat pH 7, CH_3COOH , glutaraldehida, dan gom guar. Sifat reologi gel diukur dengan penganalisis tekstur Stevens LFRA yang dilakukan di Laboratorium Kimia dan Biokimia Pangan Pusat Antar Universitas (PAU) IPB.

Pembuatan Gel Kitosan-Gom Guar (modifikasi dari Nasution 1999 dan Wang *et al*, 2004). Gel kitosan-gom guar dibuat dengan melakukan ragam terhadap konsentrasi glutaraldehida dan gom guar. Kitosan dengan derajat deasetilasi 73.61% dan berat molekul $4.30 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ dibuat larutannya dengan konsentrasi 2,5% (b/v) dengan pelarut asam asetat 1% (v/v). Sebanyak 30 ml larutan kitosan 2,5% ditambahkan 5 ml larutan gom guar dengan ragam konsentrasi 0,00, 0,50, dan 1,00% (b/v) sambil diaduk dengan pengaduk magnetik sampai homogen. Glutaraldehida ditambahkan perlahan-lahan sambil terus diaduk sebanyak 1 ml dengan ragam konsentrasi 4, 5, dan 6% (v/v). Larutan yang terbentuk kemudian didiamkan pada suhu ruang dengan waktu pembentukan gel selama 24 jam. Gel yang terbentuk diukur sifat reologinya yang meliputi kekuatan, titik pecah, dan ketegaran gel dengan penganalisis tekstur (Gambar 1), diukur pula pembengkakan dan pengerutannya. Penganalisis tekstur yang dipakai memiliki luas bidang *probe* 0,1923 cm^2 , beban *probe* 96–97 g, dan jarak *probe* ke gel 2.525–2.575 cm.

Pengukuran Pembengkakan dan Pengerutan Gel (modifikasi dari Nasution 1999, Cardenas *et al*, 2003, dan Rohindra *et al*, 2003). Pembengkakan dilakukan dengan merendam 1 g gel dalam 30 ml larutan bufer asetat pH 4 selama 24 jam pada suhu kamar. Selama proses pembengkakan, wadah ditutup untuk mencegah terjadinya penguapan larutan bufer. Setelah



Gambar 1 Kurva penetrasi pecah (mm) terhadap beban pecah (g) yang dihasilkan oleh penganalisis tekstur
 Kekuatan gel (g/cm^2) = $\frac{\text{beban pecah (BC)}}{\text{luas bidang probe}}$ x nilai kalibrasi

$$\text{Nilai kalibrasi} = \frac{\text{beban probe}}{\text{jarak probe ke gel}}$$

$$\text{Titik pecah (cm)} = \text{penetrasi pecah (AC)}$$

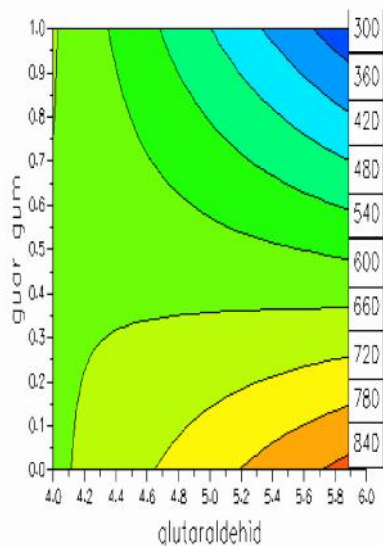
$$\text{Ketegaran (g/cm)} = \frac{\text{beban pecah (BC)}}{\text{penetrasi pecah (AC)}}$$

24 jam, gel ditimbang kembali untuk mengetahui bobot air yang terserap. Pengerutan dilakukan dengan merendam 2 g gel dalam 30 ml larutan bufer fosfat pH 7 selama 24 jam pada suhu 10°C dalam wadah tertutup. Setelah 24 jam, gel ditimbang kembali untuk mengetahui bobot air yang dilepaskan gel.

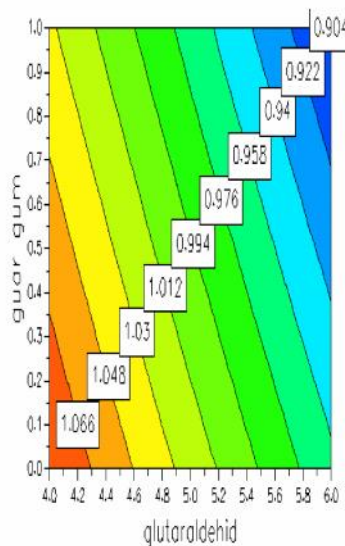
Rancangan Percobaan. Hasil penelitian diolah dengan menggunakan perangkat lunak MODDE 5 untuk melihat pengaruh dari perubahan konsentrasi gom guar dan glutaraldehida terhadap nilai kekuatan, titik pecah, ketegaran, pembengkakan, dan pengerutan, serta mengetahui konsentrasi gom guar dan glutaraldehida yang optimum untuk memperbaiki sistem penghantaran obat.

HASIL DAN PEMBAHASAN

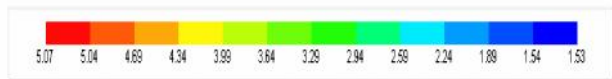
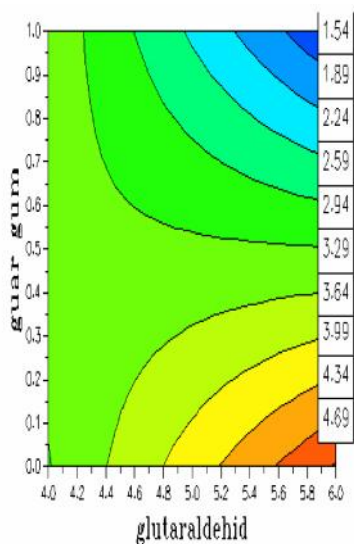
Analisis sifat reologi gel kitosan-gom guar. Gambar 2 memperlihatkan bahwa semakin tinggi konsentrasi glutaraldehida yang terdapat dalam gel, semakin besar kekuatan gel. Rohindra (2003) menyatakan bahwa adanya ikat-an silang antara kitosan dan pengikat silang meningkatkan kekuatan mekaniknya. Gambar 2 juga memperlihatkan bahwa berapa pun konsentrasi gom guar yang ditambahkan nilai kekuatan gel 600–660 g cm^{-2} . Pada saat konsentrasi glutaraldehida tinggi, seharusnya kekuatan gel



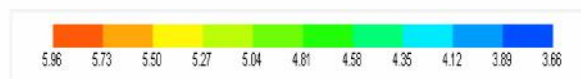
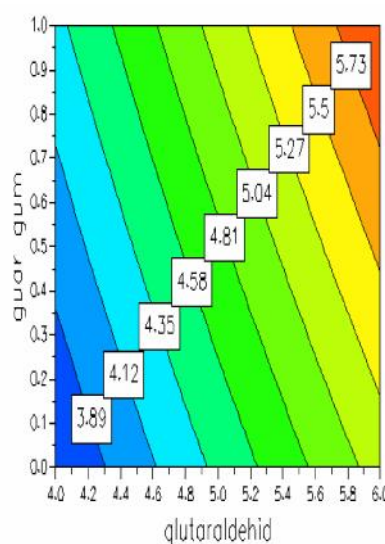
Gambar 2 Kurva pengaruh gom guar dan glutaraldehida terhadap kekuatan gel



Gambar 3 Kurva pengaruh gom guar dan glutaraldehida terhadap titik pecah gel



Gambar 4 Kurva pengaruh gom guar dan glutaraldehida terhadap ketegaran gel



Gambar 5 Kurva pengaruh gom guar dan glutaraldehida terhadap pembengkakan gel

meningkat, tetapi penambahan gom guar menurunkan kekuatan gel. Hal ini diduga adanya gaya tolak menolak dari gugus NH_2 dalam kitosan yang tidak berikatan silang.

Gambar 3 memperlihatkan bahwa konsentrasi glutaraldehida dan gom guar yang meningkat menyebabkan titik pecah gel menurun. Menurut Angalet (1986) dalam Nasution (1999), titik pecah adalah kedalaman penetrasi pada saat gel pecah. Penetrasi pecah yang semakin dalam berarti titik pecah

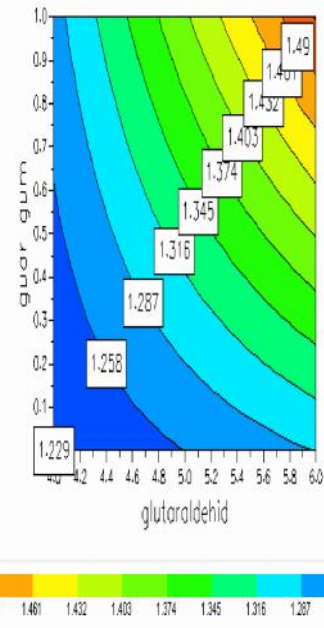
gel meningkat. Hal ini menyiratkan semakin kuatnya gel tersebut. Dalam penelitian ini, titik pecah gel menurun, sesuai dengan penjelasan sebelumnya bahwa kekuatan gel menurun dengan adanya gom guar.

Gambar 4 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi glutaraldehida yang terdapat dalam gel, semakin besar ketegaran gel, sedangkan berapa pun konsentrasi guar gom yang ditambahkan nilai ketegaran gel 3.29–3.64 g cm^{-1} . Ketegaran atau kekakuan gel adalah gaya yang diperlukan untuk menghancurkan

matriks gel sampai bagian dasarnya (Angalet 1986 *cit* Nasution 1999). Kebalikan ketegaran adalah elastisitas atau kelenturan. Terjadinya penurunan ketegaran gel berarti elastisitas gel meningkat. Adanya glutaraldehid menyebabkan kekuatan gel meningkat sehingga ketegarannya meningkat pula. Namun, dengan adanya gom guar ketegaran berkurang karena gom guar mempunyai sifat aliran tiksotropik yang memiliki tekanan geser lebih besar daripada air yang terdapat dalam struktur gel yang sifat alirannya Newtonian. Besarnya tekanan geser ini menandakan gom guar memiliki kekentalan lebih besar daripada air. Menurut Chaplin (2005), gom guar memiliki viskositas atau kekentalan yang lebih tinggi daripada air. Tingginya viskositas gom guar ini menyebabkan gel semakin elastis.

Gambar 5 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi glutaraldehid dan gom guar, semakin besar pembengkakan gel. Berger *et al*, (2004) dan Rohindra *et al*, (2003) menjelaskan bahwa penambahan senyawa pengikat silang dapat menurunkan pembengkakan hidrogel kitosan. Hal ini terjadi karena semakin bertambahnya konsentrasi glutaraldehid menyebabkan ikatan silang yang terdapat pada jaringan gel semakin rapat dan cairan yang masuk ke dalam struktur tiga dimensinya semakin sulit sehingga menyebabkan daya serap airnya berkurang. Namun, dengan adanya gom guar dalam gel yang berfungsi sebagai polimer tambahan dan dikenal sebagai *semi-interpenetrating network* (IPN) dapat meningkatkan kemampuan gel untuk menarik air. Hal ini diduga adanya gugus $-NH_2$ pada kitosan yang tidak bereaksi dengan glutaraldehid menjadi $-NH_3^+$ yang merupakan hasil reaksi dengan ion H^+ dari bufer asetat dan menyebabkan terjadinya gaya tolak-menolak elektrostatis antara gugus $-NH_3^+$, akibatnya dapat memperlebar pori-pori matriks gel sehingga air lebih mudah masuk ke dalam struktur gel.

Gambar 6 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi glutaraldehid dan gom guar, semakin besar pengerutan. Hal ini diduga karena reaksi antara glutaraldehid dan kitosan mengeluarkan air. Pada penelitian ini bufer yang dipakai untuk proses pengerutan adalah bufer fosfat, karena ukuran molekul fosfat lebih besar dibandingkan asam asetat dan air yang terdapat dalam gel, maka fosfat dapat mendesak keluarnya air dalam matriks gel tersebut. Pengerutan



Gambar 6 Kurva pengaruh gom guar dan glutaraldehid terhadap pengerutan gel

juga dibantu dengan adanya gugus $-NH_2$ dalam kitosan yang tidak bereaksi dengan glutaraldehid. Gugus tersebut membentuk ikatan hidrogen antar molekul dalam matriks gel, sehingga mengakibatkan matriks gel semakin rapat, akibatnya air terperas keluar dari matriks.

Hasil analisis keragaman atau Anova memperlihatkan persamaan glutaraldehid, gom guar dan interaksi keduanya terhadap respons yang diukur yaitu kekuatan, titik pecah, ketegaran, pembengkakan, dan pengerutan gel yang terlihat pada Tabel 1. Menurut Lindblad (2003), gel yang baik adalah gel yang elastis, lembut, dan mudah membengkak dalam air. Nilai optimum yang memenuhi syarat gel untuk memperbaiki sistem penghantaran obat adalah kekuatan, titik pecah, dan pembengkakan yang maksimum, serta ketegaran dan pengerutan minimum. Dari penelitian ini, optimalisasi gel kitosan-gom guar pada konsentrasi glutaraldehid dan gom guar berturut-turut 4,86 % dan 0,33%.

Persamaan pada Tabel 1 berpengaruh nyata terhadap respons jika nilai peluangnya (P) lebih kecil daripada taraf α (5%). Pada penelitian ini, yang memenuhi syarat adalah nilai P pada gg dan glu*gg terhadap kekuatan gel dan P glu terhadap pembengkakan.

Validasi. Validasi dilakukan pada kondisi gel optimum. Pada Tabel 2 ditampilkan validasi dari hasil respons menurut MODDE 5 dan hasil penelitian.

Tabel 1. Persamaan glutaraldehida, gom guar, dan interaksi keduanya terhadap respons

Respons	Persamaan
Kekuatan (g cm^{-2})	$620.267 - 36.7443 \text{ glu} - 135.98 \text{ gg} - 151.867 \text{ glu} \cdot \text{gg}$
Titik pecah (cm)	$0.995778 - 0.069 \text{ glu} - 0.0120555 \text{ gg} - 0.021333 \text{ glu} \cdot \text{gg}$
Ketegaran (g cm^{-1})	$3.35282 - 0.036611 \text{ glu} - 0.851667 \text{ gg} - 0.906334 \text{ glu} \cdot \text{gg}$
Pembengkakan (g)	$4.76101 + 0.764311 \text{ glu} + 0.411039 \text{ gg} + 0.0148501 \text{ glu} \cdot \text{gg}$
Pengerutan (g)	$1.32866 + 0.0775611 \text{ glu} + 0.0668111 \text{ gg} + 0.0509917 \text{ glu} \cdot \text{gg}$

Keterangan: glu = glutaraldehida, gg = gom guar, glu*gg = interaksi glutaraldehida dengan gom guar

Tabel 2. Validasi hasil penelitian terhadap MODDE 5

Respons	Hasil pengukuran		Validasi
	MODDE 5	Penelitian	
Kekuatan (g cm^{-2})	598.439 – 731.425	553.356	Tidak sesuai
Titik pecah (cm)	0.912 – 1.115	0.968	Sesuai
Ketegaran (g cm^{-1})	3.230 – 3.948	4.147	Tidak sesuai
Pembengkakan (g)	4.0767 – 4.9827	4.0772	Sesuai
Pengerutan (g)	1.1668 – 1.4260	1.2738	Sesuai

Respons terhadap titik pecah, pembengkakan, dan pengerutan gel dalam penelitian sesuai dengan kisaran menurut MODDE 5. Namun, kekuatan dan ketegaran gel tidak sesuai dengan kisaran menurut MODDE 5. Hal ini diduga karena ragam konsentrasi dan pengulangan yang dilakukan kurang banyak.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa matriks gel kitosan-gom gua optimum pada konsentrasi kitosan 2,5% terjadi pada konsentrasi glutaraldehida dan cmc berturut-turut 4,86% dan 0,33%. Hasil analisis dengan MODDE 5 yang dioptimalisasi untuk memperbaiki sistem penghantaran obat memberikan nilai kekuatan, titik pecah, ketegaran, pembengkakan, dan pengerutan gel berturut-turut 553,356 g cm^{-2} , 0,968 cm, 4,147 g cm^{-1} , 4,0772 g, dan 1,2738 g.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini merupakan bagian dari penelitian payung dengan judul *Sintesis dan Modifikasi Kitosan sebagai Adsorben Ramah Lingkungan* yang didanai dari sebagian dana Hibah Penelitian SP4 Departemen Kimia FMIPA IPB tahun anggaran 2004. Ucapan terima kasih diberikan kepada rekan peneliti dan mahasiswa atas kerjasamanya yang baik.

DAFTAR PUSTAKA

- Batchelor, H.** 2004. Novel bioadhesive formulation in drug delivery. *Pharmaventures* 1: 16-19.
- Berger, J. et al.** 2004. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *Eur J of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 57: 19-34.
- Chaplin, M.** 2005. *Guar gom*. London: South Bank University. <http://chem.skku.ac.kr/~wkpark/tutor/mirror/www.martin.chaplin.btinternet.co.uk/hygua.html> [1 Desember 2005]
- Cardenas, A., Monal, W.A., Goycoolea, F.M., Ciapara, I.H., Peniche, C.** 2003. Diffusion through membranes of the polyelectrolyte complex of chitosan and alginate. *Macromol Biosci* 3: 535-539.
- Fardiaz, D.** 1989. *Hidrokoloid*. Bogor: Pusat Antar Universitas Pangan dan Gizi, Institut Pertanian Bogor.
- Guibal, E., Milot, C., Roussy, J.** 1997. Chitosan Gel Beads for Metal Ion Recovery. France: European Chitin Society.
- Kustiani, R.** 2005. 11 Eksportir udang diperiksa Amerika. *Koran Tempo* 25 Juni 2005. A22 (1-4).
- Lindblad, M.S.** 2003. Strategies for building polymers from renewable source: using prepolymers from steam treatment of wood and monomers from fermentation of agricultural products. *Thesis*. Swedia: KTH Fibre and Polymer Technology, Royal Institute of Technology Stockholm.
- Nasution, I.R.** 1999. Mempelajari pengaruh pH, penambahan NaCl, dan gom guar terhadap karakteristik gel cincau hijau. *Skripsi*. Bogor: Fak.Tek.Pertanian, IPB.
- Nuraini, D.** 1994. Pengaruh jenis hidrokoloid terhadap pembentukan gel cincau hitam. *Thesis Program Pascasarjana*. Bogor: IPB.
- Rohindra, D.R., Nand, A.V., Khurma, J.R.** 2003. Swelling properties of chitosan hydrogels. [terhubungberkala]. <http://www.usp.ac.fj/spjns/volume22/rohindra.pdf>. [7 Agustus 2005].
- Sudibyo, A.** 1991. Meraih Devisa Melalui Industri Pengolahan Kitin dan Kitosan. *Bul Ekonomi Bapindo*. XVI (5): 55-62.
- Wang, T., Turhan, M., Gunasekaram, S.** 2004. Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogel. Society of Chemical Industry. *Polym Int* 53: 911-918.