

SINTESIS DAN KARAKTERISASI POLIELEKTROLIT KOMPLEKS (PEC) KITOSAN-PEKTIN SEBAGAI MATRIKS FILM INDIKATOR pH

Abigael Todingbua¹⁾, Ridhawati Thahir¹⁾, Isnaeni Saka²⁾, Mershiana Dase²⁾, Pabbenteng³⁾

¹⁾ Dosen Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang, Makassar

²⁾ Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang, Makassar

³⁾ Penelia Laboratorium Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang

ABSTRACT

Polyelectrolyte complex (PEC) was formed by the ionic interaction between the polyanion of pectin and polycation of chitosan. The electrostatic attraction between the amino group bonding ($-\text{NH}_3^+$) of protonated chitosan and carboxyl acid bond ($-\text{COO}^-$) deprotonated from pectin is the main interaction of the formation of PEC chitosan-pectin. The purpose of this research is to synthesize and characterize PEC chitosan-pectin for application as a pH indicator. The comparison of solution chitosan 3% to pectin 3% (b/v) are 0, 10, 30, 50, 70, 90 and 100% at pH 4. The process of synthesis PEC film has used the ultrasonic method. The product of polyelectrolyte complex chitosan-pectin can be synthesized by indirect methods at pH 4. The difference in the characteristics of the PEC chitosan-pectin of various polymer composition and provenance are indicated with the analysis of functional group analysis, thermal analysis, swelling and color analysis.

Keywords: polyelectrolyte complex, chitosan, pectin, pH indicator

1. PENDAHULUAN

Polielektrolit kompleks (PEC) terbentuk oleh interaksi ionik antara polianion dan polikation. Daya tarik elektrostatik antara ikatan gugus amino ($-\text{NH}_3^+$) terionisasi dari kitosan dan gugus asam karboksil ($-\text{COO}^-$) terionisasi dari pektin adalah interaksi utama dalam pembentukan matriks PEC kitosan-pektin (Rashidova et al. 2004). Kitosan merupakan polisakarida kationik linier yang diperoleh dari kitin, dapat ditemukan di kulit udang, lobster dan kepiting. Hal ini ditandai dengan pembentukan film fleksibel dan tahan dengan penghalang oksigen yang efisien (Yoshida et al. 2010; Recillas et al. 2011). Pektin merupakan polisakarida alami anionik yang diekstraksi dari dinding sel sebagian besar tanaman, seperti apel, jeruk dan pir. Berdasarkan pada tingkat substitusi gugus karboksil d-galakturonat oleh kelompok metoksil ($-\text{OCH}_3$), yang didefinisikan sebagai tingkat esterifikasi (DE), pektin diklasifikasikan sebagai pektin dengan esterifikasi tinggi ($\text{DE} > 50\%$) atau pektin esterifikasi rendah ($\text{DE} < 50\%$) (Jindal et al. 2013).

Beberapa penelitian aplikasi PEC kitosan-pektin, terutama di bidang medis sebagai pembawa obat (*drug delivery*) dan indikator pH. Vinicius Borges dkk 2015, melakukan penelitian sintesis PEC kitosan-pektin menggunakan antosianin (ATH) sebagai sumber indikator pH. Kitosan dan pektin merupakan polisakarida yang memiliki interaksi antar molekul yang sangat kuat. Kitosan dan pektin dipilih sebagai sumber bahan baku pembentukan PEC karena bersifat alami, dapat terurai oleh lingkungan (*biodegradable*) dan bersifat berkelanjutan (*sustainable*) (Borges et al. 2015). Iyas Md isa dkk, 2012 menggunakan kitosan sebagai ionophore dan polivinil klorida (PVC) sebagai matriks pengikat (*binder*) pada pembentukan membran sensor pH (Md Isa et al. 2012)

Dari uraian di atas, dilakukan penelitian sintesis PEC kitosan-pektin sebagai film dan *bromthymol blue* (BTB) sebagai pemberi warna pada film indikator pH. Karakterisasi film indikator meliputi analisis spektrum IR dari ikatan $-\text{NH}_3^+$, $-\text{COO}^-$, dan PEC kitosan-pektin menggunakan *fourier transform infra red* (FTIR), analisis kestabilan termal menggunakan *differential scanning calorimetry* (DSC), dan analisis swelling.

2. METODE PENELITIAN

Alat dan bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Labu ukur 500 mL, Gelas kimia 500, 250, 100 mL, *Magnetic stirrer*, Hotplate, Pipet ukur 5, 10, 25 mL, Gelas ukur 100 mL, Ultrasonik Stream Ultrascien Elma, Oven, Cawan Petridis, DSC-60plus SHIMADZU, FTIR-8400S SHIMADZU. Bahan, Aquadest, CH_3COOH 1%, Kitosan (Sigma Aldrich), Pektin from apple (Sigma Aldrich), PVA (Sigma Aldrich), NaOH 1 M, HCl 1 M, Indikator *bromthymol blue* (BTB) 0,2%, Gliserol, Kertas pH *nesco pH test paper*.

¹ Korespondensi penulis: Ridhawati Thahir, Telp 081342608424, ridha331@poliupg.ac.id

Sintesis Film PEC Kitosan-Pektin %(b/v) dengan Variasi Komposisi







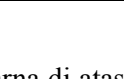
Pembuatan film PEC kitosan-pektin (30:70); larutan kitosan 3% sebanyak 30 mL dicampur dengan larutan pektin 3% sebanyak 70 mL sambil diaduk dengan magnetic stirrer kemudian ditambahkan larutan PVA 1 % sebanyak 10 mL, pewarna indikator *bromothymol blue* (BTB) 0,2% sebanyak 2 mL dan gliserol 4 mL lalu diaduk selama 1 jam dan dicek pHnya yakni 4. Kemudian campuran diultrasonik selama 1 jam, lalu dituang ke dalam cawan petridis kecil berdiameter 6 cm. setelah itu dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam. Film PEC dilepas dari cawan petri kemudian diaplikasikan. prosedur yang sama dilakukan pada variasi komposisi kitosan terhadap pektin 0, 10, 30, 50, 70, 90 and 100%.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis film PEC dari kitosan-pektin

Penelitian ini mensintesis film PEC kitosan-pektin dengan variasi komposisi kitosan-pektin yaitu: sampel A (100:0); B (90:10); C (70:30); D (50:50); E (30:70); F (10:90); dan G (0:100). Film PEC disintesis dari kitosan 3% dalam larutan asam asetat 1% dan pektin 3% dalam aquadest. Dalam suasana asam kitosan membentuk polikation sedangkan pektin jika dilarutkan dalam aquadest membentuk polianion. Polikation dan polianion bereaksi membentuk polielektrolit kompleks melalui interaksi ionik.

Tabel 1. Perbandingan warna visual dan *chromameter* film PEC kitosan-pektin

Sampel	Visual		Chromameter			
	Gambar	Warna	L*	a*	b*	Warna
A		Kuning Kehijauan	25.54	-0.25	6.7	Kuning kehijauan
B		Kuning Kehijauan	27.82	-0.58	6.27	Kuning Kehijauan
C		Kuning Kehijauan	21.91	-2.33	7.28	Kuning Kehijauan
D		Kuning	20.25	-0.48	6.78	Kuning
E		Orange	22.32	6.72	14.35	Orange
F		Orange	22.66	6.67	14.11	Orange
G		Kuning	48.96	-0.68	14.86	Kuning

Perbandingan warna di atas menunjukkan hasil warna film yang sama secara visual dan *chromameter* yakni: sampel A berwarna kuning-kehijauan, B berwarna kuning-kehijauan, C berwarna kuning-kehijauan, D berwarna kuning, E berwarna orange, F berwarna orange dan sampel G berwarna kuning. .

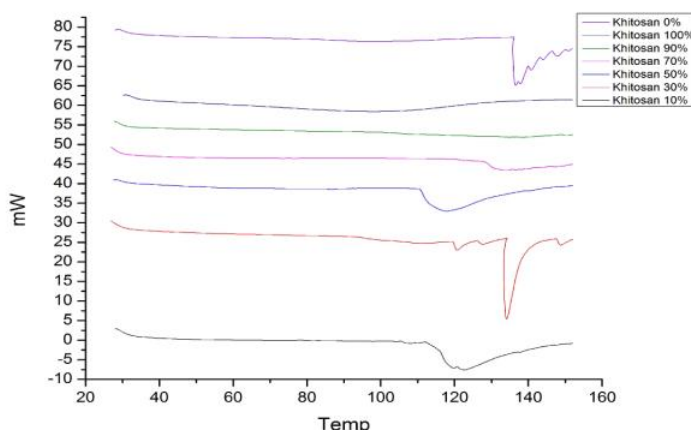
Analisis termal menggunakan DSC

Karakterisasi analisis termal menggunakan alat DSC (*differential scanning calorimeter*). DSC dapat digunakan untuk membedakan polimer murni dengan polielektrolit kompleks yang terbentuk. Analisis termal ini dilakukan terhadap film kitosan, film pektin dan film polielektrolit kompleks kitosan pektin dengan variasi komposisi kitosan-pektin yaitu A (100:0); B (90:10); C (70:30); D (50:50); E (30:70); F (10:90); dan G (0:100). Analisis termal digunakan untuk mengkarakterisasi suhu kristalisasi (Tc), suhu transisi gelas (Tg), dan suhu peleburan (Tm) melalui analisis *differential scanning calorimetry* (DSC). Output dari pengujian DSC berupa kurva termogram yang dapat digunakan untuk menentukan karakteristik sampel.

Tabel 1. Hasil analisis termal menggunakan DSC.

Sampel	T _m	
	Temperatur (°C)	Heat (J/g)
A	98	-0,13
B	138	-0,09
C	140	-0,14
D	118	-62,84
E	134	-7,51
F	123	-0,76
G	137	-0,70

Tabel 2 menunjukkan hasil suhu peleburan (T_m) dari sampel A=98°C memerlukan panas sebesar -0.13 J/g dan sampel G=137°C memerlukan panas sebesar -0.70, sampel A memiliki nilai T_m yang lebih rendah jika dibandingkan dengan sampel G. sedangkan sampel polielektrolit kompleks yakni sampel B ,D, E, F G memiliki nilai T_m diantara sampel A dan B dan untuk sampel C memiliki nilai T_m tertinggi yakni T_m dari sampel C=140°C memerlukan panas sebesar -0.14. Hal ini terjadi karena paduan antarmolekul kitosan dan pektin menimbulkan interaksi antar molekul yang sangat kuat dan struktur polimer yang kaku, sehingga itu diperlukan temperatur yang lebih tinggi untuk mencapai peleburan. T_m merupakan titik sampel mengalami peleburan/meleleh. Proses peleburan menghasilkan puncak endotermik pada termogram DSC.

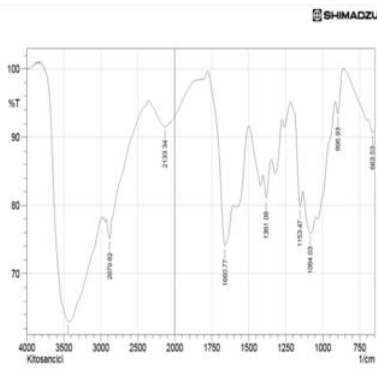


Gambar 1. Grafik DSC sampel A, B, C, D, E, F, dan G

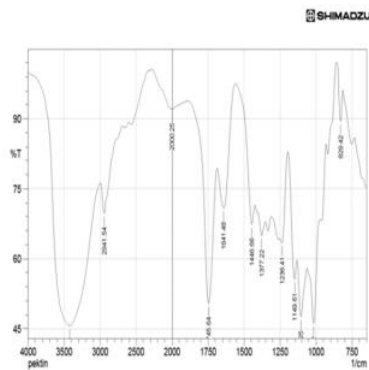
Dari hasil analisis, dapat dilihat perbedaan antara puncak endotermik yang dihasilkan polielektrolit kompleks kitosan-pektin berbagai variasi dengan polimer asalnya yaitu kitosan dan pektin. Hal tersebut menandakan terjadi interaksi kimia antara kitosan dan pektin yang berupa interaksi ionik. Suhu puncak endotermik polielektrolit kompleks kitosan-pektin yang paling bagus yakni sampel C yang memiliki komposisi K-P 70:30, hal ini terlihat dari nilai T_m tertinggi yakni 140°C. Pengukuran DSC dimulai pada suhu 20°C dan tidak terdapat nilai T_g dan T_c, sedangkan nilai tersebut muncul sebelum nilai T_m. Sehingga, dapat disimpulkan bahwa nilai T_g dan T_c berada dibawah suhu 20°C.

Analisis gugus fungsi

Karakterisasi kimia dilakukan dengan analisis gugus fungsi menggunakan alat Spektroskopi FTIR (*fourier transform infrared spectroscopy*). Sejumlah film sampel ditimbang, kemudian dilakukan scanning pada daerah bilangan gelombang 4000 cm⁻¹ sampai 400 cm⁻¹. Hasil yang diperoleh kemudian dianalisis



Gambar 2 spektrum kitosan



Gambar 3 spektrum pektin



Gambar 4 Spektrum Sampel C (70:30)

Spektrum FTIR dari kitosan, pektin, dan polielektrolit kompleks komposisi (70:30) dapat dilihat pada gambar 4.2 sampai 4.4. Spektrum FTIR kitosan tampak pada gambar 4.2 menunjukkan puncak pada 1381,08 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus amina (C-N) dan puncak 3441,12 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus -NH₂ yang berasal dari senyawa amina yang terikat pada struktur kitosan. Spektrum FTIR pektin tampak pada gambar 4.3 menunjukkan puncak pada 1745,64 cm^{-1} yang menandakan adanya gugus karbonil (C=O). Puncak pada bilangan gelombang 1236,41 cm^{-1} menandakan adanya gugus karbonil (-COOH).

Spektrum FTIR polielektrolit kompleks pada Gambar 4.4 menunjukkan puncak pada 3498,99 cm^{-1} yang menandakan adanya gugus amina (N-H) dan puncak pada 1041,6 cm^{-1} yang menandakan adanya gugus karboksilat (-COOH). Selain itu terdapat puncak baru pada bilangan gelombang 1641,48 cm^{-1} yang merupakan hasil interaksi antara gugus -NH₃⁺ dari kitosan dan gugus -COO dari pektin. Puncak tersebut menunjukkan perubahan lingkungan pada puncak N-H yang disebabkan oleh terjadinya interaksi ionik antara atom nitrogen dari gugus amin kitosan dengan atom oksigen dari karboksilat pektin (Bigucci et al., 2008). Berdasarkan interpretasi spektra FTIR tersebut, maka film PEC kitosan-pektin telah berhasil disintesis.

Analisis Swelling

Karakterisasi swelling dilakukan untuk mengetahui derajat penggembungan dan sifat kelarutan sampel terhadap pelarut. sampel tidak mengalami penggembungan, tetapi sampel larut dalam aquadest. Oleh karena itu sampel film PEC termasuk dalam tipe *unlimited swelling* yaitu *swelling* yang berlanjut ke tahap pelarutan. Pada analisis ini terjadi perubahan warna pada

Tabel 3. Hasil analisa swelling

Sampel	Berat Sampel (gram)					
	Awal	Hari 1	Hari 2	Hari 3	Hari 4	Hari 5
A	0,0795	0,0571	0,0570	0,0567	0,0562	0,0560
B	0,0616	0,0458	0,0444	0,0442	0,0442	0,0442
C	0,0493	0,0222	0,0214	0,0208	0,0208	0,0208
D	0,0624	0,0538	0,0533	0,0533	0,0499	0,0480
E	0,0685	0,0584	0,0549	0,0379	0,0308	0,0300
F	0,0721	0,0627	0,0542	0,0515	0,0422	0,0420
G	0,0753	0,0597	0,0425	0,0311	0,0306	0,0300

Aplikasi film PEC sebagai indikator pH

Salah satu aplikasi polielektrolit kompleks ialah sebagai matriks indikator pH. Penelitian ini mengkaji pengaruh variasi jumlah kitosan dan pektin dalam pembentukan PEC sebagai matriks indikator pH untuk mengetahui profil perubahan warna terhadap respon indikator pH. Cara pengaplikasiannya dengan cara mencelupkan film PEC dalam larutan dengan PH berbeda, yakni pH 3, 4, 6, 8, 10, 12 dan 14.

Tabel 4. hasil pengujian warna menggunakan *chromameter*

Sampel	pH	L*	a*	b*	Warna
A	3	24.9	2	7.88	Orange
	4	26.58	0.51	12.74	Kuning
	6	25.36	-1.85	5.32	Kuning kehijauan
	8	22.12	-2.38	0.56	Hijau kebiruan
	10	24.09	-2.89	2.35	Hijau
	12	24.78	-3.12	-0.56	Hijau kebiruan
	14	21.89	-1.89	-0.68	Hijau kebiruan
B	3	28.23	2.05	7.14	Orange
	4	26	2.36	13.97	Orange
	6	24.46	-1.12	5.51	Kuning kehijauan
	8	24.02	-2.16	2.93	Hijau
	10	19.87	-2.49	3.58	Kuning kehijauan
	12	21.33	-2.98	-1.22	Kijau kebiruan
	14	22.25	-1.97	-1.9	Hijau kebiruan
C	3	21.2	3.77	9.9	Orange
	4	23.62	2.46	15.23	Kuning
	6	25.44	-1.19	5.25	Kuning kehijauan
	8	22.67	-1.52	3.25	Hijau
	10	20.44	-2.54	4.04	Hijau
	12	17.7	-2.53	1.9	Hijau kekuningan
	14	17.72	-2.6	-1.88	Hijau kebiruan
D	3	22.29	2.02	9.64	Orange
	4	26.02	3.26	13.13	Orange
	6	21.82	0.11	8.34	Kuning
	8	21.46	-1.82	5.97	Kuning kehijauan
	10	21.18	-2	4.75	Kuning Kehijauan
	12	20.03	-3.07	1.28	Hijau
	14	20.55	-2.46	0.95	Hijau

Hasil pengujian warna menggunakan chromameter didapatkan dengan cara membandingkan nilai a^* , b^* , dan L^* . jika nilai a^* positif maka warnanya cenderung ke merah, sedangkan jika nilai a^* negatif maka hasil warnanya cenderung hijau. jika nilai b^* positif maka warnanya cenderung ke kuning, sedangkan jika nilai b^* negatif maka hasil warnanya cenderung ke biru. Nilai L^* menentukan gelap dan terang, semakin besar nilai L^* maka semakin terang. begitupun sebaliknya. misalnya sampel A pH 3 memiliki nilai $L^*=24,9$; $a^*=2$; $b^*=7,88$. Dari nilai a^* dan b^* positif didapatkan hasil warna yakni kuning dan merah (orange) dan nilai L^* kecil maka sampel bewarna agak gelap. Hasil ini sesuai dengan pengujian warna secara visual yakni didapatkan warna orange pada sampel A pH 3. Begitupun untuk sampel lainnya memiliki hasil pengujian yang sama secara visual dan menggunakan chromameter.

Aplikasi sebagai indikator pH menunjukkan profil perubahan warna pada pH 3, 4 dan 6 mendekati baris kedua sedangkan pH 8, 10, 12 dan 14 mendekati baris pertama pada *nesco pH test paper*.

Tabel 5 Profil perubahan warna

Profil warna	pH							
	3	4	6	8	10	12	14	
A								
B								
C								
D								
Baris 1 nesco pH test paper								
Baris 2 nesco pH test paper								

4. KESIMPULAN

Analisis termal menggunakan DSC menggambarkan sampel film PEC kitosan-pektin pada semua sampel menunjukkan perubahan fase (padat ke cair, T_m) pada rentang suhu 98-140°C, sedangkan titik transisi gelas dan titik kristal tidak nampak. Analisis gugus fungsi menggunakan FTIR menggambarkan spektrum IR pada bilangan gelombang 3300-3500 cm^{-1} untuk ikatan $-\text{NH}_3^+$ dari kitosan dan 1050-1300 cm^{-1} untuk ikatan $-\text{COOH}$ dari pektin pada sampel film PEC kitosan-pektin. Analisis *swelling* menunjukkan sampel film PEC kitosan-pektin termasuk tipe *unlimited swelling*. Analisis warna secara visual menunjukkan warna yang sama jika dibandingkan dengan hasil pengukuran menggunakan *chromameter*. Aplikasi sebagai indikator pH menunjukkan profil perubahan warna pada pH 3, 4, 6 mendekati baris kedua dan pH 8, 10, 12, 14 mendekati baris pertama jika dibandingkan dengan kertas pH komersial jenis *nesco pH test paper*.

5. DAFTAR PUSTAKA

- Borges, Vinicius, V Maciel, Cristiana M P Yoshida, and Telma Teixeira. 2015. "Chitosan / Pectin Polyelectrolyte Complex as a pH Indicator." *Carbohydrate Polymers* 132: 537–45. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.047>.
- Ghaffari, Alireza, Kian Navaee, Mahvash Oskoui, Khosrow Bayati, and Morteza Rafiee-Tehrani. 2007. "Preparation and Characterization of Free Mixed-Film of pectin/chitosan/Eudragit?? RS Intended for Sigmoidal Drug Delivery." *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 67 (1): 175–86. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2007.01.013>.
- Md Isa, Illyas, Mohd Hizuan Hamzah, Intan Safarinaz Sabian, and Sulaiman Ab Ghani. 2012. "Chitosan Based Heterogeneous Membrane Sensor for pH – A Prototype." *Int. J. Electrochem. Sci* 7: 12045–53.
- Putu, Ni, Sri Ayuni, Ni Wayan Yuningrat, Ketut Yesi Andriani, Jurusan Analis Kimia, and Universitas Pendidikan Ganesha. 2016. "Adsorpsi-Desorpsi Zat Warna Azo Jenis Remazol Black B Menggunakan Membran Polielektrolit (Pec)" 5 (1): 706–17.
- Rashidova, S. Sh., R. Yu. Milusheva, L. N. Semenova, M. Yu. Mukhamedjanova, N. L. Voropaeva, S. Vasilyeva, R. Faizieva, and I. N. Ruban. 2004. "Characteristics of Interactions in the Pectin?Chitosan System." *Chromatographia* 59 (11–12): 779–80. <https://doi.org/10.1365/s10337-004-0289-6>.
- Recillas, Maricarmen, Luisa L. Silva, Carlos Peniche, Francisco M. Goycoolea, Marguerite Rinaudo, Julio San Román, and Waldo M. Argüelles-Monal. 2011. "Thermo- and pH-Responsive Polyelectrolyte Complex Membranes from Chitosan-G-N-Isopropylacrylamide and Pectin." *Carbohydrate Polymers* 86 (3). Elsevier Ltd.: 1336–43. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.047>.
- Sugita, P. Wukirsari, T., Sjahriza, A., Wahyono, D. 2009. "Kitosan Sumber Material Masa Depan." *Penerbit IPB Press. Bogor*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih penulis sampaikan atas hibah penelitian RUTIN DIPA Politeknik Negeri Ujung Pandang sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksana Penelitian Nomor 018/PL.10.13/PL/2018 tanggal 2 April 2018.