



SINTESIS NANOPRTIKEL KITOSAN MELALUI TEKNIK EMULSIFIKASI SIMULTAN DAN SELF-ASSEMBLY NANOPARTICLES SEBAGAI MATERIAL KEMASAN AKTIF

Sri Agustina*, Endarto Yudo Wardhono, Namiroh, Ahmad Aldrian Alfiansyah
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Untirta, Jalan Jend. Sudirman Km 3, Cilegon, Banten - Indonesia

*Email: sriagustina@untirta.ac.id

Abstrak

Dalam beberapa waktu belakangan ini, terlihat perkembangan yang cukup pesat pada pengembangan material maju untuk aplikasi pengemasan makanan yang dapat meningkatkan keamanan dan umur simpan bahan pangan tersebut. Sistem kemasan aktif telah mulai digunakan sebagai salah satu metode yang efektif untuk meningkatkan keamanan dan umur simpan bahan pangan. Nanopartikel kitosan memperlihatkan sifat material yang menarik dan menjadikannya sebagai material yang sesuai untuk digunakan sebagai material kemasan aktif. Stabilitas dan sifat-sifat material nanopartikel kitosan dapat ditingkatkan melalui proses modifikasi kitosan dengan menggunakan biopolimer dan senyawa aktif. Pada penelitian ini, nanopartikel kitosan termodifikasi dibuat melalui teknik emulsifikasi dan proses self-assembly nanopartikel secara simultan, dengan menggunakan *Sodium Tripolyphosphate (STPP)*. Senyawa bioaktif (minyak biji bunga matahari) dienkapsulasi ke dalam nanopartikel kitosan untuk meningkatkan sifat material kemasan aktif. Kondisi sistem operasi diamati pada penelitian ini. Karakterisasi dan pengamatan morfologi nanopartikel dilakukan dengan menggunakan analisis *Dynamic light scattering (DLS)*. Hasil penelitian ini menunjukkan indikasi bahwa nanopartikel kitosan termodifikasi dapat menjadi salah satu material kemasan aktif yang menjanjikan di masa yang akan datang.

Kata Kunci: Emulsifikasi, Kemasan aktif, Kitosan, Nanopartikel, *Self-assembly*

Abstract

In recent times, there is growing interest to develop advanced materials for food packaging applications which can improve food safety and shelf-life. Active food packaging systems has been used as an effective method to enhance the food safety and shelf-life. Chitosan nanoparticles represents interesting properties which makes it a suitable material for active packaging system. The stability and properties of chitosan nanoparticles can be enhanced by the modification of chitosan using biopolymer and bioactive compound. In this study, the modified chitosan nanoparticles were prepared via emulsion-based self-assembly technique using Sodium Tripolyphosphate (STPP). Bioactive compound (sunflower oil, SO) was encapsulated in chitosan nanoparticles to enhanced the property of active packaging materials. The systematic condition in preparation was studied. The characterization and morphology of the nanoparticles were investigated by Dynamic light scattering (DLS) analysis. The obtained results indicate that the modified chitosan nanoparticles may be a promising material for active food packaging materials.

Keywords: Active Packaging, Chitosan, Emulsification, Nanoparticles, Self-Assembly

1. PENDAHULUAN

Salah satu inovasi dalam bidang pengemasan makanan yang gencar dikembangkan saat ini adalah teknologi kemasan pintar (*smart packaging*), yang dapat dibedakan menjadi kemasan aktif (*active packaging*) dan kemasan cerdas (*intelligent packaging*)

(Fuertes et al., 2016). Dalam kemasan aktif dan kemasan cerdas tersebut terjadi “interaksi” antar pangan atau antar lingkungan dengan material kemasan yang digunakan. Kemasan aktif berfungsi untuk memperpanjang umur simpan produk pangan atau meningkatkan kualitas pangan yang dikemas.

Sementara kemasan cerdas digunakan untuk memonitor dan memberikan informasi mengenai kualitas produk makanan yang dikemas (Biji, Ravishankar, Mohan, & Gopal, 2015).

Nanoteknologi merupakan metode yang paling banyak dikaji penerapannya pada proses preparasi material kemasan pintar. Nanopartikel yang digunakan sebagai material kemasan pintar ini berfungsi sebagai senyawa pembawa (*carrier*) komponen aktif yang bersifat sebagai biosensor atau aditif pada produk pangan (Silvestre, Duraccio, & Cimmino, 2011). Beberapa manfaat yang terlihat pada studi penerapan kemasan pintar pada produk pangan yaitu dapat mengendalikan proses pematangan buah, mempertahankan kesegaran daging, dan deteksi masa kadaluwarsa pangan.

Pemanfaatan teknologi nanomaterial polimer dalam bidang pengemasan makanan telah meningkat dalam beberapa dekade terakhir. Pada umumnya, nanomaterial polimer digunakan dalam teknologi pengemasan makanan dengan tujuan untuk memperbaiki atau meningkatkan sifat-sifat material serta meningkatkan fungsi sistem kemasan menjadi kemasan pintar (Silvestre et al., 2011). Peningkatan sifat-sifat material kemasan dapat dilakukan dengan penggabungan material polimer dan nanopartikel menjadi material baru yang disebut sebagai nanokomposit. Pada kemasan aktif, nanopartikel berfungsi sebagai senyawa pembawa komponen aktif yang akan melepaskan komponen aktif tersebut bila terjadi perubahan lingkungan akibat proses awal degradasi pada permukaan produk pangan (Crucho & Barros, 2017). Sementara itu pemanfaatan nanopartikel sebagai partikel reaktif dalam sistem pengemasan cerdas dikenal sebagai *nanosensor*, yang memiliki kemampuan untuk bereaksi terhadap kontaminasi mikroba, perubahan lingkungan (seperti kelembaban, pH, temperatur dalam ruang penyimpanan, tingkat pelepasan oksigen, dan lain-lain), atau terjadinya degradasi pada bahan makanan (Fuentes et al., 2016).

Nanopartikel memiliki kemampuan untuk beradaptasi dengan lingkungan sekitar (*biocompatibility*) (Silvestre et al., 2011). Sifat-sifat nanopartikel (*properties*) juga dapat disesuaikan dengan tujuan pemakaian melalui pemilihan proses preparasi yang tepat. Hal ini merupakan kelebihan nanopartikel yang dapat dimanfaatkan untuk aplikasi di bidang teknologi pangan sebagai material kemasan cerdas yang dapat mengontrol proses pelepasan senyawa aktif ke produk makanan yang dikemas. Terjadinya migrasi senyawa aktif yang tidak diinginkan dapat dihindari dengan menciptakan dan merancang nanopartikel sebagai material kemasan yang hanya responsif pada kondisi sistem (misalnya pH, temperatur, dan lain-lain) tertentu saja.

Secara umum, teknik pembentukan nanopartikel dapat dibedakan menjadi dua, yaitu melalui *direct monomer polymerization* atau proses polimerisasi monomer dan *preformed polymerization* atau proses pengolahan polimer (setelah melewati proses polimerisasi monomer). Proses polimerisasi emulsi dan dispersi termasuk pada proses polimerisasi

monomer (McClements & Rao, 2011). Teknik ini cukup populer karena mampu menghasilkan nanopartikel dengan konsentrasi dan homogenitas produk yang cukup tinggi. Namun dari aspek morfologi nanopartikel dirasakan tidak cukup baik karena hanya mampu menghasilkan satu tipe morfologi saja. Berbagai jenis morfologi mampu dihasilkan melalui teknik *self-assembly*, seperti: *spherical micelles*, *nanowires*, *vesicles*, *rods-like*, *tubes*, *doughnut*, dan lain-lain (Rao & Geckeler, 2011).

Teknik *self-assembly* merupakan teknik pengolahan polimer yang paling populer untuk proses sintesis nanopartikel. Beragam morfologi dapat dihasilkan melalui teknik preparasi ini baik secara langsung maupun menggunakan peralatan membran emulsifikasi (Agustina, Tokuda, Minami, Boyer, & Zetterlund, 2017). Terdapat dua jenis teknik *self-assembly* yang digunakan dalam pembentukan nanopartikel polimer, yaitu teknik *self-assembly* dalam *bulk (non-solvent)* dan teknik *self-assembly* dalam media pelarut cair (Mai & Eisenberg, 2012).

Nanopartikel polimer dengan berbagai morfologi berhasil didapatkan melalui teknik manipulasi pelarut, termasuk diantaranya *spherical micelles*, *worm-like micelles*, *rod-like*, *large compound micelle*, dan *vesicles* (Nie, Xu, Seo, Lewis, & Kumacheva, 2005). Pada teknik ini, polimer dilarutkan dalam pelarut organik hingga terjadi pencampuran secara sempurna. Kemudian dilakukan proses pelarutan kedua menggunakan *co-solvent* yang tidak larut (*undissolved*) pada salah satu blok polimer. Proses penggantian/manipulasi pelarut ini akan mendorong terjadinya transformasi morfologi, dari *spherical micelles* menjadi morfologi lain yang lebih besar seperti: *rods*, *vesicles*, *large compound micelles*, dan lain-lain (Piacentini, Drioli, & Giorno, 2014).

Proses pengembangan aplikasi nanopartikel ke dalam material kemasan pintar umumnya melalui penggabungan senyawa bioaktif ke dalam matriks polimer melalui proses nanoemulsifikasi. Wu dan kawan-kawan melakukan penelitian dengan menggunakan metode nanoemulsi untuk mensintesis material kemasan berbahan polimer sebagai matriks biopolimer dan *essential oil* dari buah jeruk sebagai komponen bioaktif (Wu, Dellacherie, Durand, & Marie, 2009).

Beberapa penelitian lainnya juga telah dilakukan dengan menggunakan metode yang sama dengan material polimer yang berbeda. Hasil yang diperoleh menunjukkan potensi yang cukup baik dari nanopartikel kitosan untuk meningkatkan umur simpan produk pangan dan pertanian. Namun proses pemurnian yang panjang dan memakan waktu yang lama serta persentase *drug loading* atau kuantitas senyawa aktif yang terbawa oleh nanopartikel masih rendah menjadi keterbatasan teknik nanoemulsi.

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan tersebut, dirasakan perlu mencari teknik baru sebagai solusi alternatif untuk meningkatkan persentase *loading* komponen aktif dalam nanopartikel. Pada penelitian ini, penggabungan dua teknik nanoemulsi yang berbeda akan mendorong

terjadinya proses *self-assembly* nanopartikel melalui metode *switch-solvent*. Penggabungan dua teknik emulsi secara simultan ini diharapkan dapat menjadi salah satu solusi alternatif preparasi material fungsional kitosan. Proses preparasi material kemasan pintar ini akan diawali dengan tahap persiapan pembentukan nanopartikel melalui teknik nanoemulsi *water-in-oil* (W/O), kemudian secara simultan dilanjutkan dengan proses enkapsulasi senyawa aktif dan *self-assembly* nanopartikel melalui proses emulsi kedua yaitu emulsifikasi *oil-in-water* (O/W). Biopolimer kitosan dipilih sebagai material nanopartikel karena memiliki sifat *biodegradable* dan *biocompatibility* yang baik sehingga tidak memiliki efek samping pada tubuh manusia saat digunakan sebagai material kemasan makanan. Kitosan merupakan senyawa turunan dari kitin yang memiliki rantai polisakarida linier dan terdiri β -(1-4)-linked *D-glucosamine* dan *N-acetyl-D-glucosamine*. Kitosan dapat diperoleh melalui proses deasetilasi kitin yang banyak terdapat pada cangkang *arthropoda*, *mollusca*, *fungi*, dan *algae*.

2. METODE PENELITIAN

Metode penelitian yang akan dilakukan meliputi tahap-tahap sebagai berikut:

- Preparasi nanopartikel menggunakan teknik emulsi *water-in-oil* (W/O) dan *self-assembly nanoparticles*.
- Proses enkapsulasi senyawa bioaktif minyak biji bunga matahari (*sunflower oil*, SO) ke dalam nanopartikel. Proses preparasi dan enkapsulasi ini dilakukan dengan memperhatikan aspek kontrol melalui waktu pencampuran dan rasio campuran kitosan-senyawa bioaktif.
- Karakterisasi ukuran dan morfologi nanopartikel serta analisis *bioactive loading* pada nanopartikel kitosan dengan menggunakan analisa *Dynamic light scattering* (DLS) dan UV-Vis Spektrofotometri

3. HASIL DAN DISKUSI

3.1 Analisis Ukuran Partikel

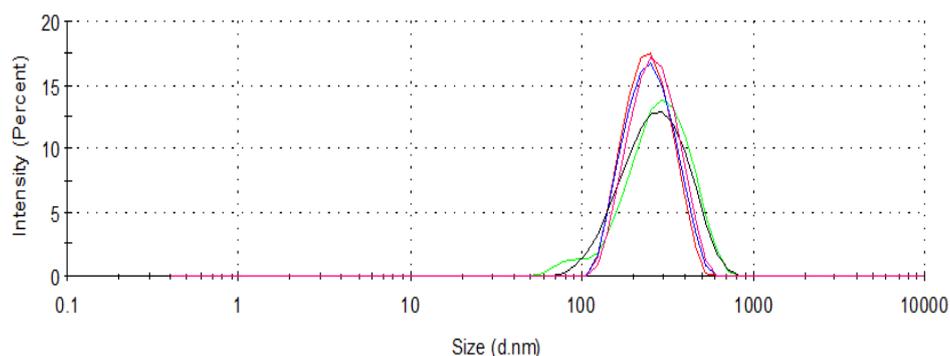
Analisis karakterisasi yang dilakukan adalah analisa ukuran partikel yang didapatkan dengan menggunakan analisa DLS. Seperti yang terlihat pada Gambar 1-3, ukuran partikel yang didapatkan melalui teknik emulsi (W/O) adalah berkisar 150-200 nm.

Terlihat pada grafik analisis ukuran partikel berdasarkan sebaran intensitas partikel, ukuran partikel kitosan yang diperoleh adalah 132 nm. Sementara itu ukuran partikel berdasarkan sebaran volume berkisar 215 nm, dan berdasarkan sebaran jumlah partikel per volume sampel analisis adalah 219 nm. Hasil analisis ini menunjukkan bahwa melalui teknik preparasi yang telah dilakukan, dapat diperoleh nanopartikel kitosan dengan sebaran ukuran partikel 132-200 nm.

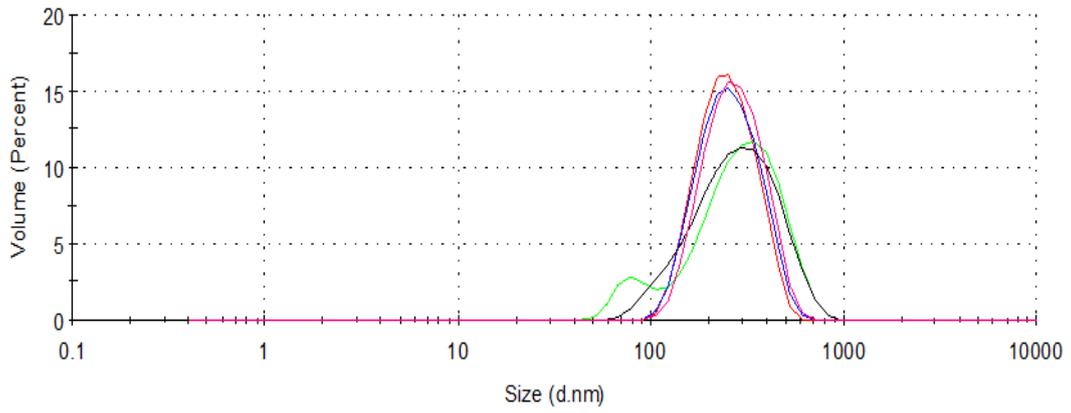
Nilai *Polydispersity Index* (PDI) yang diperoleh cukup besar, yaitu 0.34. Hal ini menunjukkan kemungkinan banyaknya partikel koloid yang terbentuk selama proses emulsifikasi dan *self-assembly* nanopartikel. Stabilitas koloid dari nanopartikel yang didapatkan juga cukup baik, terlihat dari hasil pengamatan sampel yang didapatkan setelah didiamkan beberapa hari tanpa perlakuan khusus. Tidak terbentuknya endapan pada larutan selama beberapa hari menunjukkan bahwa nanopartikel yang didapatkan cukup stabil dan merupakan indikasi yang baik untuk dapat digunakan dalam proses selanjutnya, yaitu proses enkapsulasi senyawa bioaktif (SO).

3.2 Enkapsulasi Senyawa Bioaktif ke dalam Nanopartikel Kitosan

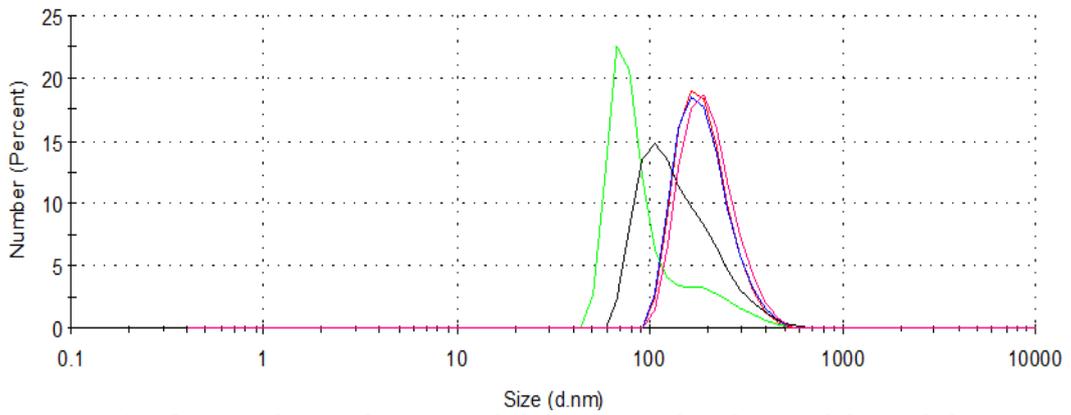
Enkapsulasi SO ke dalam nanopartikel dilakukan melalui enkapsulasi in-situ dengan menggunakan teknik emulsifikasi yang berbeda, yaitu: teknik emulsi *oil-in-water* (O/W). Analisa kemampuan *loading* nanopartikel dilakukan menggunakan analisis UV-Vis. Pengamatan dilakukan dengan mengamati titik absorbansi SO pada panjang gelombang 326-337 nm (Gambar 4).



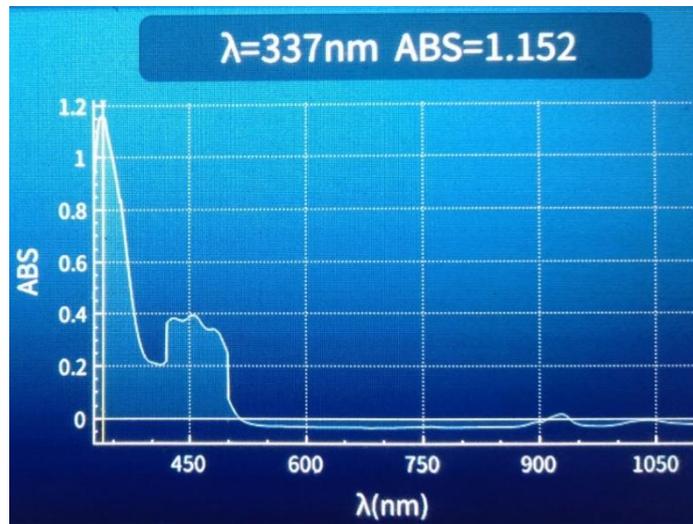
Gambar 1. Sebaran Ukuran Partikel Kitosan Berdasarkan Intensitas



Gambar 2. Sebaran Ukuran Partikel Kitosan Berdasarkan Volume



Gambar 3. Sebaran Ukuran Partikel Kitosan Berdasarkan Jumlah Partikel



Gambar 4. Hasil Uji UV-Vis Pada Minyak Biji Bunga Matahari

Variasi pada proses enkapsulasi ini dilakukan dengan memvariasikan rasio antara kitosan dan senyawa bioaktif (SO). Jumlah senyawa bioaktif secara simultan dinaikkan dengan memvariasikan rasio kitosan terhadap SO, yaitu: 1:0.5, 1:1, 1:2, dan 1:4. Berdasarkan dari hasil-hasil sudi sebelumnya, meningkatnya jumlah senyawa bioaktif secara signifikan akan meningkatkan jumlah atau persentase loading senyawa bioaktif ke dalam nanopartikel.

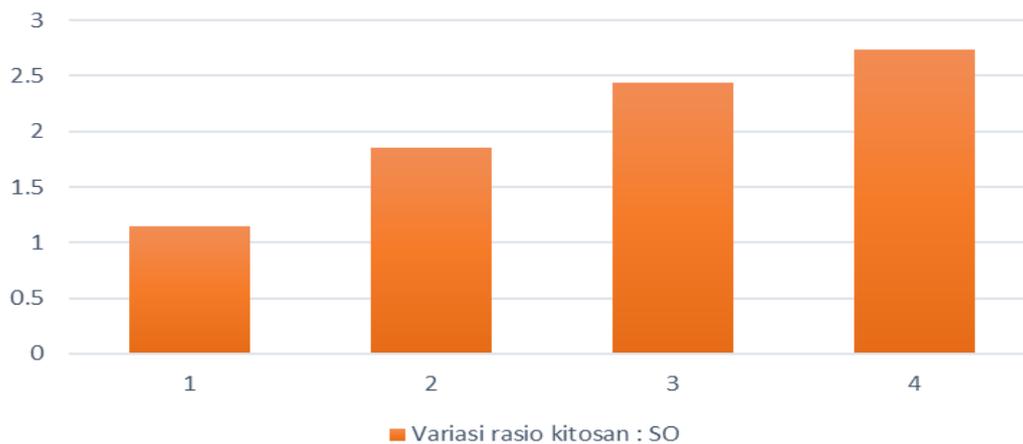
Hasil yang didapatkan dengan menggunakan teknik emulsifikasi *oil-in-water* memperlihatkan kecenderungan yang sama dengan hasil-hasil penelitian sebelumnya. Meningkatnya kekeruhan larutan sampel setelah proses enkapsulasi seiring dengan meningkatnya jumlah SO yang ditambahkan merupakan salah satu indikasi meningkatnya jumlah *loading* senyawa bioaktif ke dalam nanopartikel kitosan (Gambar 5).



Gambar 5. Larutan Sampel dari Proses Enkapsulasi Minyak Biji Bunga Matahari (SO) ke dalam Nanopartikel Kitosan Dengan Rasio: (a) Tanpa SO, (b) 2:1, (c) 1:1, (d) 1:2

Larutan nanopartikel fungsional ini juga memiliki kestabilan yang cukup baik. Terlihat dari pengamatan yang dilakukan selama beberapa hari setelah proses enkapsulasi, tidak terlihat terjadinya pembentukan endapan di dasar botol sampel. Hal ini merupakan indikasi yang sangat baik karena stabilnya larutan emulsi menunjukkan pembentukan nanopartikel sesuai dengan yang diharapkan.

Analisa jumlah SO yang terenkapsulasi dalam partikel nanokitosan diamati melalui peningkatan absorbansi intensitas cahaya yang terlihat pada panjang gelombang 337 nm. Makin bertambahnya rasio SO yang ditambahkan pada proses enkapsulasi, makin meningkat titik absorbansi pada panjang gelombang tersebut. Peningkatan absorbansi pada analisa UV-Vis di tiap variasi rasio kitosan terhadap SO dapat dilihat pada gambar berikut:



Gambar 6. Absorbansi *Loading* Senyawa Bioaktif SO pada Nanopartikel Kitosan

Dari gambar di atas, terlihat bahwa semakin banyak jumlah SO yang ditambahkan selama proses enkapsulasi, semakin tinggi nilai *loading* senyawa bioaktif ke dalam nanopartikel kitosan. Hasil ini menunjukkan indikasi yang positif tentang penerapan teknik emulsifikasi dan *self-assembly* nanopartikel pada proses preparasi nanopartikel

kitosan untuk aplikasi teknologi pengemasan makanan.

Nanoenkapsulasi senyawa bioaktif yang bersifat hidrofobik terbukti efektif dengan menggunakan teknik emulsifikasi (O/W). Gugus fungsi hidrofilik pada kitosan mampu mengenkapsulasi senyawa SO melalui interaksi antar-muka. Proses emulsifikasi ini berlangsung dengan pengadukan yang dilakukan

secara cepat untuk mempercepat terjadinya proses interaksi antar-muka pada kitosan-SO. Perlu dilakukan studi lebih lanjut mengenai efek kecepatan pengadukan terhadap proses enkapsulasi senyawa bioaktif SO ke dalam nanopartikel kitosan. Hal ini juga akan berguna untuk pemahaman lebih lanjut mengenai variabel proses yang berpengaruh terhadap proses pembentukan nanopartikel dan enkapsulasi senyawa bioaktif ke dalam nanopartikel melalui metode enkapsulasi simultan ini.

4. KESIMPULAN

Penelitian ini menunjukkan indikasi yang positif tentang penerapan teknik emulsifikasi dan *self-assembly* nanopartikel pada proses preparasi nanopartikel kitosan untuk aplikasi teknologi pengemasan makanan. Untuk mendapatkan hasil yang lebih optimal, penelitian ini akan dilanjutkan dengan melakukan eksperimen lanjutan dengan menganalisis variabel berpengaruh terhadap pembentukan material nanopartikel fungsional, serta mengembangkan pemodelan dan formulasi material fungsional ini pada pembuatan kemasan aktif. Hal ini sangat penting untuk dilakukan karena produk keluaran ini diharapkan dapat menjadi dasar pengembangan aplikasi polimer alam kitosan sebagai material fungsional pada kemasan aktif.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih pada Fakultas Teknik Untirta atas Hibah Penelitian Internal yang membiayai penelitian ini.

6. DAFTAR PUSTAKA

Agustina, S., Tokuda, M., Minami, H., Boyer, C., & Zetterlund, P. B. 2017. Synthesis of polymeric nano-objects of various morphologies based on block copolymer self-assembly using microporous membranes. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2(4), 451-457. doi:10.1039/C7RE00032D

Biji, K., Ravishankar, C., Mohan, C., & Gopal, T. S. 2015. Smart packaging systems for food applications: a review. *Journal of food science and technology*, 52(10), 6125-6135.

Crucho, C. I., & Barros, M. T. 2017. Polymeric nanoparticles: A study on the preparation variables and characterization methods. *Materials Science and Engineering: C*, 80, 771-784.

Fuertes, G., Soto, I., Carrasco, R., Vargas, M., Sabattin, J., & Lagos, C. 2016. Intelligent packaging systems: sensors and nanosensors to monitor food quality and safety. *Journal of Sensors*, 2016.

Mai, Y., & Eisenberg, A. 2012. Self-assembly of block copolymers. *Chemical Society Reviews*, 41(18), 5969-5985. doi:10.1039/C2CS35115C

McClements, D. J., & Rao, J. 2011. Food-grade nanoemulsions: formulation, fabrication, properties, performance, biological fate, and potential toxicity.

Critical reviews in food science and nutrition, 51(4), 285-330.

Nie, Z., Xu, S., Seo, M., Lewis, P. C., & Kumacheva, E. 2005. Polymer particles with various shapes and morphologies produced in continuous microfluidic reactors. *Journal of the American Chemical Society*, 127(22), 8058-8063.

Piacentini, E., Drioli, E., & Giorno, L. 2014. Membrane emulsification technology: Twenty-five years of inventions and research through patent survey. *Journal of Membrane Science*, 468, 410-422. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.059>

Rao, J. P., & Geckeler, K. E. 2011. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. *Progress in Polymer Science*, 36(7), 887-913. doi:<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.01.001>

Silvestre, C., Duraccio, D., & Cimmino, S. 2011. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in polymer science*, 36(12), 1766-1782.

Wu, M., Dellacherie, E., Durand, A., & Marie, E. 2009. Poly (n-butyl cyanoacrylate) nanoparticles via miniemulsion polymerization (1): Dextran-based surfactants. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 69(1), 141-146.