

Sintesis dan Pencirian Nanopartikel Fe₃O₄ dalam Hidrogel Kitosan

**Agrin Febrian Pradana^a, Wildan Zakiah Lubis^b, Grace Tj. Sulungbudi^b,
Ari Handajani^b, Mujamilah^{b*}, dan Budi Arifin^a**

^a*Departemen Kimia, Institut Pertanian Bogor, Gedung Kimia Wing 1, Tanjung
Kampus IPB Dramaga Bogor, 16680, Indonesia*

^b*Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju (PSTBM), Badan Tenaga Nuklir Nasional
(BATAN), Gedung 43, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan, 15314,
Indonesia*

**E-mail: ian@batan.go.id*

Diterima: 16-Feb-2016 Diperbaiki: 1-Apr-2016 Disetujui: 24-Mei-2016

ABSTRAK

Sintesis dan Pencirian Nanopartikel Fe₃O₄ dalam Hidrogel Kitosan. Nanopartikel Fe₃O₄ telah berhasil disintesis melalui proses perakitan ion-ion Fe dalam hidrogel kitosan (*iron ions assembly*). Hidrogel kitosan disintesis menggunakan penaut-silang glutaraldehida (GLA) dan direndam dalam larutan garam Fe²⁺ dan Fe³⁺ dengan nisbah konsentrasi 1:2 untuk menginduksi ion-ion Fe membentuk ferrogel. Nanopartikel magnetik Fe₃O₄ selanjutnya dibentuk dengan menambahkan basa NaOH, dan produk dikeringkan pada suhu 60 °C. Peragaman konsentrasi larutan garam dan waktu pengeringan menunjukkan sifat magnet terbaik pada penggunaan Fe²⁺ 0,15 M dan Fe³⁺ 0,30 M serta waktu pengeringan 16 jam. Pencirian produk dengan difraktometer sinar-X menunjukkan telah terbentuk fase magnetik Fe₃O₄. Pencirian sifat magnet menggunakan *vibrating sample magnetometer* menunjukkan sifat superparamagnetik dengan nilai saturasi magnetik tertinggi 26,87 emu/gram yang setara dengan induksi nanopartikel magnetik Fe₃O₄ mencapai 30% berat dalam hidrogel kitosan. Pencirian dengan penganalisis ukuran partikel dan mikroskop elektron transmisi menunjukkan distribusi ukuran ~ 10 nm dari Fe₃O₄ tersalut oleh hidrogel kitosan. Terjadinya taut-silang kitosan oleh GLA terpantau pada spektrum inframerah dengan keberadaan serapan baru pada bilangan gelombang 1710 cm⁻¹. Hadirnya Fe₃O₄ terpantau dari munculnya serapan pada bilangan gelombang 632 cm⁻¹.

Kata kunci: kitosan, hidrogel, glutaraldehid, nanopartikel, Fe₃O₄

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ Nanoparticles within Chitosan Hydrogel. Fe₃O₄ nanoparticles have been synthesized through assembly process of iron ions in the chitosan hydrogel. Chitosan hydrogel was synthesized using

glutaraldehyde (GLA) as crosslinker and soaked in salt solutions of Fe^{2+} and Fe^{3+} to induce the iron ions to form ferrogel. Fe_3O_4 magnetic nanoparticles was then formed by adding NaOH, and the products were dried at 60 °C. Varying the concentration of salt solutions and drying time of hydrogel, the highest magnetic properties was obtained for 0.15 M Fe^{2+} and 0.30 M Fe^{3+} , in 16 h of drying time. Characterization of the product by X-ray diffractometer has shown the formation of Fe_3O_4 phase. Magnetization measurements using a vibrating sample magnetometer showed superparamagnetic property with magnetic saturation value of 26,87 emu/gram. Characterization using particle size analyzer and transmission electron microscope showed Fe_3O_4 nanometer of ~ 10 nm coated by chitosan hydrogel. Crosslinking between chitosan and GLA was indicated by the presence of a new peak at 1710 cm^{-1} in the infrared spectrum while the existence Fe_3O_4 was showed by a peak at 632 cm^{-1} .

Keywords: chitosan, hydrogel, glutaraldehyde, nanoparticle, Fe_3O_4

PENDAHULUAN

Nanopartikel oksida besi banyak diteliti karena sifat magnet yang dimilikinya dapat dimanfaatkan dalam berbagai aplikasi, diantaranya sebagai bahan pengontras untuk pencitraan resonans magnet (MRI) [1], sistem pengantaran obat terarah [2], sensor [3] dan aplikasi biomedis lainnya [4]. Salah satu metode untuk mensintesis oksida besi ialah kopresipitasi. Metode ini didasarkan pada pengendapan lebih dari satu zat secara bersama-sama ketika melewati titik jenuhnya. Teknik kopresipitasi merupakan cara yang paling mudah dan efisien secara kimia untuk membuat oksida besi. Melalui metode ini, oksida besi magnetik (Fe_3O_4) lazim disintesis dari campuran stoikiometris garam besi Fe^{2+} dan Fe^{3+} dalam medium basa. Metode kopresipitasi dari segi ekonomi dan sifat ramah lingkungan dianggap paling ideal karena menggunakan air sebagai medium reaksinya [5]. Pengendalian ukuran partikel ke tingkat nanometer dilakukan dengan pengaturan parameter proses meliputi nilai pH, suhu dan kecepatan [6].

Agar dapat diaplikasikan di bidang biomedis, nanopartikel magnetik juga tidak boleh teraglomerasi, karena dapat menyebabkan kematian akibat penyumbatan pembuluh darah (emboli). Untuk menghindari aglomerasi serta untuk mendapatkan sifat-sifat yang diinginkan seperti stabilitas dan kemampuan dispersi dalam air, permukaan nanopartikel magnetik perlu dimodifikasi. Misalnya, agar nanopartikel magnetik dapat terdispersi dalam air, permukaannya dilapisi dengan suatu polimer hidrofilik, seperti pati atau dekstran, baik melalui konjugasi secara kimiawi atau dengan terikat secara ionik pada lapisan luar polimer [7]. Polimer kitosan juga dapat digunakan sebagai pelapis karena memiliki gugus reaktif yang dapat berinteraksi dengan

material anorganik seperti oksida besi. Beberapa tahun terakhir, kitosan banyak diteliti sebagai pelapis material obat [8]. Hal ini disebabkan oleh kelebihan kitosan seperti biokompatibel dengan sistem tubuh manusia dan tidak toksik [9].

Sintesis nanopartikel magnetik terlapis kitosan telah banyak dilakukan baik dengan menggunakan penautsilang (*cross-linker*) maupun tanpa penautsilang. Sintesis nanopartikel magnetik dengan metode kopresipitasi dalam larutan kitosan menggunakan penautsilang biasanya akan menghasilkan pelapisan kitosan pada kluster nanopartikel magnetik dan memberikan nanosfer akhir berukuran ratusan nanometer. Koloid yang terbentuk dari nanosfer ini cenderung akan tidak stabil untuk waktu yang panjang karena terjadinya peningkatan ukuran nanosfer selama penyimpanan [10]. Untuk sintesis tanpa penautsilang, kitosan tidak akan terikat kuat satu sama lain maupun pada nanopartikel magnetik sehingga nanopartikel magnetik akan mudah terkoagulasi terutama pada medium asam dan memberikan hasil akhir pengendapan pada koloid [11].

Untuk mendapatkan nanopartikel magnetik terlapis kitosan yang lebih kecil dan nantinya akan menghasilkan koloid yang lebih stabil, pada penelitian ini kitosan dalam bentuk hidrogel akan digunakan untuk merakit dan membungkus nanopartikel magnetik. Nanopartikel magnetik Fe₃O₄ dibuat dengan metode *iron ions assembly* dalam hidrogel kitosan [12]. Dalam metoda ini, ion-ion garam besi Fe²⁺ dan Fe³⁺ berdifusi ke dalam hidrogel kitosan dan selanjutnya dengan adanya basa akan terendapkan sebagai Fe₃O₄ yang terlapis oleh kitosan. Wang [13] memvariasikan pH dan konsentrasi larutan garam dan mendapatkan bahwa partikel nanopartikel magnetik Fe₃O₄ berukuran 16 nm dengan kristalinitas yang halus dan magnetisasi tinggi akan diperoleh pada proses dengan pH rendah. Kandungan Fe₃O₄ tertinggi dicapai sebesar 13,8% namun tanpa penjelasan berapa lama proses pemanasan dilakukan. Untuk meningkatkan kandungan Fe₃O₄ dalam hidrogel kitosan, pada penelitian ini konsentrasi larutan garam Fe divariasikan pada komposisi yang lebih tinggi dan proses pemanasan divariasikan untuk mendapatkan hasil sintesis yang optimal.

METODOLOGI

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah FeCl₂•4H₂O dan FeCl₃•6H₂O, glutaraldehida (GLA), asam asetat glasial serta NaOH dari Merck. Kitosan yang digunakan merupakan produksi dari Departemen Teknologi Hasil Perairan, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Institut Pertanian Bogor (IPB) dari bahan dasar kulit udang dengan derajat deasetilasi 86,64% dan ukuran partikel 30 mesh. Bahan lain yang digunakan adalah air deionisasi.

Preparasi Hidrogel Kitosan

Sebanyak 3 g serbuk kitosan dilarutkan dalam 100 mL larutan asam asetat 2% (v/v). Kemudian 0,66 mL larutan GLA 12,5% (v/v) ditambahkan ke dalam 100 mL larutan kitosan tersebut dengan diaduk kuat agar homogen. Larutan terus diaduk sampai mengental dan selanjutnya disimpan di lemari pendingin hingga terbentuk hidrogel.

Pembentukan Nanopartikel Magnetik Fe₃O₄ dalam Hidrogel Kitosan

Proses pelapisan mengacu pada proses yang dilakukan oleh Wang [12] dengan modifikasi ragam kondisi sintesis yang ditunjukkan pada Tabel 1. Sebanyak 10 mL hidrogel kitosan direndam dalam 50 mL larutan FeCl₃ selama 30 menit, kemudian dicuci dengan air de-ionisasi, sebelum direndam kembali dalam 50 mL larutan FeCl₂ selama 30 menit. Setelah itu, hidrogel kitosan yang mengandung ion besi dicuci dengan air deionisasi. Siklus tersebut diulangi 3 kali. Akhirnya, hidrogel kitosan-ion besi direndam dalam 3 mL larutan NaOH 5 M selama 12 jam, dan terbentuk hidrogel berwarna hitam atau ferrogel (FG). Untuk menghilangkan NaOH yang menempel pada permukaan hidrogel, dilakukan pencucian dengan air deionisasi sampai pH air bilasan sama dengan pH air de-ionisasi dan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60 °C dengan variasi waktu 1 jam dan 16 jam. Sampel selanjutnya disimpan dalam botol tertutup sebelum proses karakterisasi dan analisis.

Tabel 1. Kondisi sintesis nanopartikel magnetik Fe₃O₄ dalam hidrogel kitosan

Sampel Ferrogel	[Fe ²⁺] (mol/L)	[Fe ³⁺] (mol/L)	Lama Pengerangan (jam)
FG1-P1	0,075	0,15	1
FG2-P1	0,100	0,20	1
FG3-P1	0,125	0,25	1
FG4-P1	0,150	0,30	1
FG5-P1	0,175	0,35	1
FG1-P16	0,075	0,15	16
FG2-P16	0,100	0,20	16
FG3-P16	0,125	0,25	16
FG4-P16	0,150	0,30	16
FG5-P16	0,175	0,35	16

Analisis Fasa

Nanopartikel magnetik Fe₃O₄-kitosan yang telah disintesis diidentifikasi fasanya menggunakan Difraktometer Sinar-X (XRD) dari PANalytical dengan sumber radiasi CuK_α ($\lambda = 0,154056$ nm) dan rentang sudut 2θ sebesar 10° - 80° serta kecepatan pemayaran $0,05^\circ$ /detik. Sampel serbuk dipersiapkan dengan memasukkannya ke dalam cekungan dari penahan (*holder*) sampel yang terbuat dari kaca.

Analisis Sifat Magnetik

Nanopartikel magnetik Fe₃O₄-kitosan yang telah disintesis dianalisis sifat magnetiknya menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM) Oxford 1.2H. Sampel yang berupa serbuk dimasukkan ke dalam tabung ukuran mikro dan ditimbang dengan neraca analitik. Sampel dianalisis dengan mengaplikasikan medan magnet sebesar 1 Tesla pada suhu ruang.

Analisis Ukuran Partikel

Nanopartikel magnetik Fe₃O₄-kitosan yang telah disintesis dianalisis ukuran partikelnya menggunakan alat *Particle Size Analyzer (PSA) Malvern Zetasizer Nano ZS*. Sampel didispersikan di dalam air deionisasi menggunakan penangas ultrasonik (*ultrasonic bath*, UB) dan kuar ultrasonik (*ultrasonic probe*, UP) selama 5 menit (5×1 menit). Suhu campuran diatur sehingga tidak melebihi 50°C . Sebanyak 2 mL campuran dipindahkan ke dalam vial kosong dan bersih menggunakan pipet.

Analisis Morfologi

Nanopartikel magnetik Fe₃O₄-kitosan yang telah disintesis dianalisis morfologinya menggunakan mikroskop elektron transmisi (TEM) *JEOL JEM 1400*. Sebanyak 0,01 g didispersikan dalam 1 mL air de-ionisasi menggunakan penangas ultrasonik selama 20 menit dan ditetaskan sedikit pada grid tembaga berlapis karbon dan dikeringkan sebelum pengamatan.

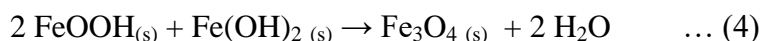
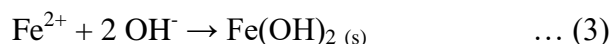
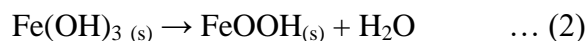
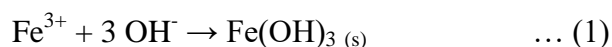
Analisis Gugus Fungsi

Nanopartikel magnetik Fe₃O₄-kitosan yang telah disintesis dianalisis interaksi antarmolekulnya menggunakan spektrofotometer inframerah transformasi Fourier (FTIR) *Bruker Tensor 27*. Sampel serbuk disiapkan sesuai dengan ukuran pada penahan sampel, lalu dicampur dengan serbuk KBr dengan nisbah 1:1000.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ferrogel Fe₃O₄-Kitosan

Oksida besi Fe₃O₄ disintesis dengan metode kopresipitasi yang dimodifikasi dengan mendifusikan ion-ion besi ke dalam hidrogel kitosan (*iron ions assembly*). Kondisi sintesis mengikuti kaidah nisbah Fe²⁺ dengan Fe³⁺ adalah 1:2, tetapi diragamkan konsentrasi ion besinya (Tabel 1). Menurut Mascolo [14], nisbah 1:2 adalah nisbah stoikiometris untuk mendapatkan magnetit (Fe₃O₄) dengan kemurnian yang tinggi. Beberapa faktor dapat menjadi parameter penentu dalam sintesis oksida besi antara lain garam besi, medium basa, dan suhu [4]. Mekanisme pembentukan Fe₃O₄ mengikuti rangkaian persamaan di bawah ini [14]:

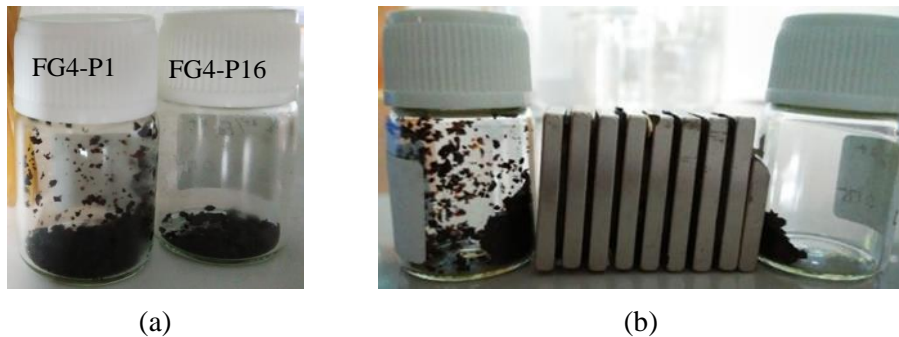


yang memberikan persamaan reaksi keseluruhan



Metode *iron ions assembly* membuat ion Fe²⁺ dan Fe³⁺ berdifusi secara bersama-sama ke dalam hidrogel kitosan membentuk kitosan yang terisi oleh ion-ion tersebut. Selanjutnya dengan penambahan basa, ion Fe²⁺ dan Fe³⁺ tersebut akan berubah dengan cepat menjadi besi(II) dan besi(III) hidroksida. Besi(III) hidroksida kemudian terdekomposisi secara perlahan menjadi FeOOH yang akan bereaksi dengan besi(II) hidroksida membentuk partikel hitam nanopartikel magnetik Fe₃O₄ di dalam hidrogel kitosan.

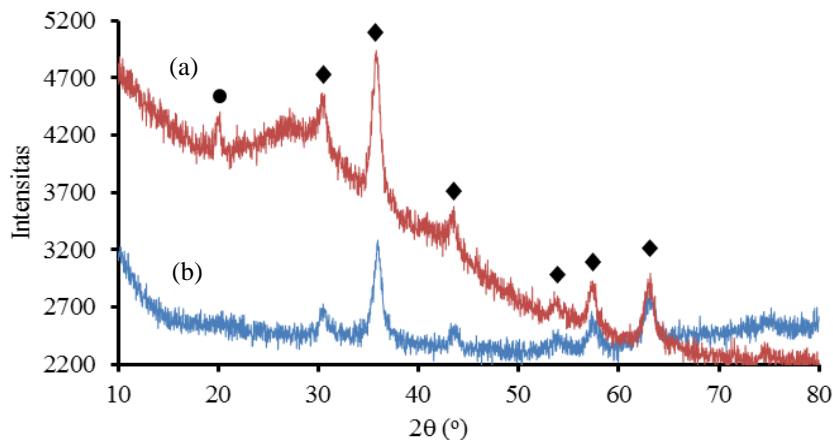
Gambar 1a menunjukkan wujud produk sintesis berupa padatan berwarna hitam. Sampel FG4-P16 terlihat lebih kering dibandingkan dengan sampel FG4-P1. Hal ini menunjukkan bahwa pengeringan selama 1 jam belum cukup lama untuk mengeringkan sampel, dan masih terlihat adanya air menempel pada produk sintesis. Gambar 1b menunjukkan kedua sampel memiliki sifat magnet karena menempel pada batang magnet, yang dididekatkan. Masih adanya air menyebabkan sebagian sampel FG4-P1 merekat pada dinding dalam vial kaca dan tidak tertarik batang magnet.



Gambar 1. Produk sintesis Ferrogel Fe₃O₄-kitosan: (a) sebelum diberi magnet, (b) dan sesudah diberi magnet

Fasa Ferrogel Fe₃O₄-Kitosan

Untuk memastikan produk sintesis yang terbentuk adalah oksida besi Fe₃O₄, pola difraksi XRD sampel dibandingkan dengan data dari JCPDS untuk Fe₃O₄ (No. 19-0629). Gambar 2a dan 2b menunjukkan pola difraksi sampel FG4-P1 yang mewakili sampel dengan pengeringan selama 1 jam dan FG4-P16 yang mewakili sampel dengan pengeringan selama 16 jam serta hasil pencocokan puncak-puncak difraksi Fe₃O₄ dan kitosan. Terdapat 6 puncak khas untuk sudut 2 θ (°) Fe₃O₄, yaitu pada 30,3°, 35,5°, 43,2°, 57,1°, dan 62,7°. Sementara puncak pada 2 θ = 20,0° merupakan puncak khas dari kitosan [15].



Gambar 2. Pola difraksi sinar-X pada (a) sampel FG4-P1, dan (b) FG4-P16 (●: kitosan, ◆: Fe₃O₄)

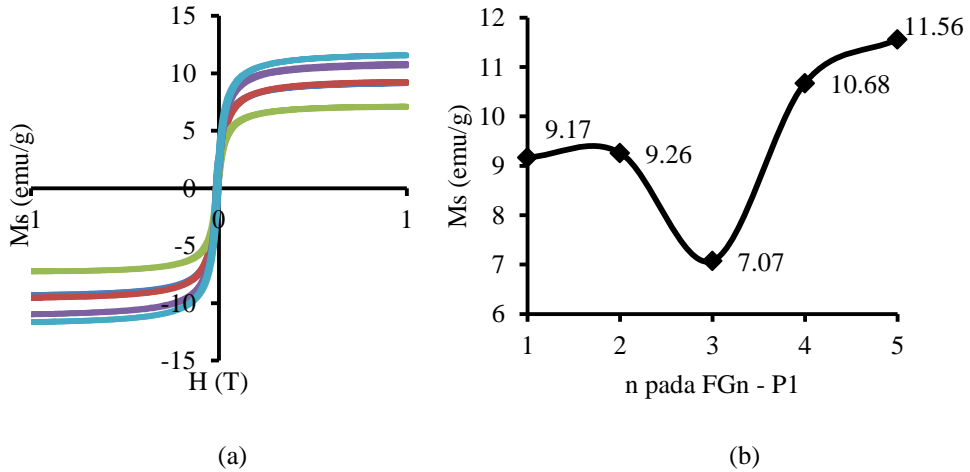
Berdasarkan kesesuaian pola difraksi tersebut, telah terbentuk fase Fe₃O₄ dalam sampel FG4-P1 dan FG4-P16. Puncak kitosan terlihat lebih jelas pada sampel FG4-P1. López et al. melaporkan bahwa proses pelapisan

menggunakan kitosan tidak menghasilkan perubahan fase Fe_3O_4 [16]. Kitosan yang tertaut-silang oleh GLA meningkat sifat amorfnya [15]. Hal ini disebabkan oleh berkurangnya salah satu faktor penentu kristalinitas, yaitu interaksi ikatan hidrogen antar kitosan, karena terbentuk ikatan kovalen antara kitosan dan GLA membentuk basa Schiff [17]. Semakin lama waktu pengeringan sampel, fase amorf kitosan ini menjadi makin rusak atau hilang, sehingga Fe_3O_4 menjadi lebih tipis pelapis kitosannya. Hal ini menyebabkan puncak kitosan hampir tidak terlihat pada difraktogram sampel FG4-P16 (Gambar 2b).

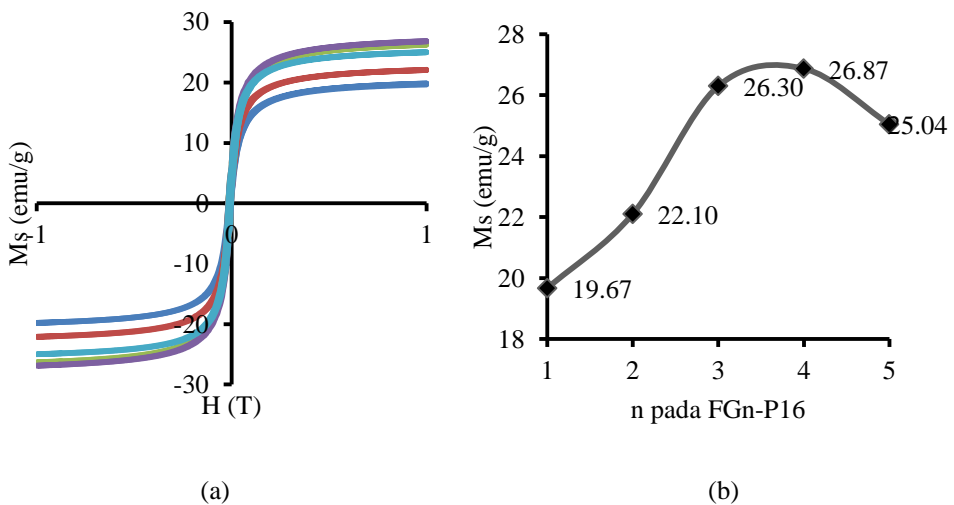
Sifat Magnet Nanopartikel Fe_3O_4 -Kitosan

Sifat magnet sampel dianalisis secara kuantitatif menggunakan alat *vibrating sample magnetometer* (VSM). Hasilnya dinyatakan dengan saturasi magnet (M_s), yaitu nilai magnetisasi jenuh (spin-spin magnet terarah secara optimal pada searah medan) per gram sampel. Gambar 3a dan 3b menunjukkan kurva histeresis hubungan antara nilai saturasi magnet (M_s) dan medan magnet (H) untuk sampel hasil pengeringan selama 1 jam serta grafik nilai M_s untuk konsentrasi garam yang beragam. Secara umum dapat disampaikan bahwa kurva histeresis sampel P1 menunjukkan sifat superparamagnetik dari Fe_3O_4 . Untuk kelompok sampel P1 ini, didapatkan bahwa semakin tinggi konsentrasi garam, nilai M_s cenderung naik yang menunjukkan semakin kuatnya sifat magnet sampel tersebut. Penyimpangan terjadi pada sampel FG3-P1 yang mengalami penurunan nilai M_s (Gambar 3b) yang dianalisis disebabkan oleh penyiapan sampel yang kurang baik. Sedangkan untuk sampel hasil pengeringan selama 16 jam, nilai M_s meningkat dari FG1-P16 sampai FG4-P16 dan mulai menurun pada FG5-P16 (Gambar 4). Penyebab perbedaan pola pembentukan sifat magnet pada kedua kelompok sampel ini dijelaskan pada paragraf berikut.

Sifat magnet ferrogel akan ditentukan oleh 3 faktor yaitu jumlah ion Fe^{2+} dan Fe^{3+} yang berhasil terdifusi ke dalam hidrogel dan membentuk fasa Fe_3O_4 , fraksi kitosan serta fraksi air. Untuk faktor pertama, beberapa kajian mekanisme difusi ion dalam hidrogel menyatakan bahwa difusi ion dalam hidrogel akan dipengaruhi oleh tipe dan jumlah penautsilang yang diberikan [18]. Tipe dan jumlah penautsilang ini serta proses preparasi pada dasarnya akan menentukan struktur jejaring ataupun pori yang terbentuk dalam hidrogel [19]. Pada saat pembentukan hidrogel ruang antar struktur atau pori ini akan terisi oleh air baik dalam bentuk air bebas maupun air terikat [20].



Gambar 3. (a) Kurva histeresis sampel pemanasan 1 jam pada variasi konsentrasi garam, dan (b) grafik nilai saturasi magnet (M_s) yang diperoleh



Gambar 4. (a) Kurva histeresis sampel pemanasan 16 jam pada variasi konsentrasi garam, dan (b) grafik nilai saturasi magnet (M_s) yang diperoleh

Ion-ion Fe yang berdifusi ke dalam hidrogel cenderung akan menempati pori atau ruang kosong antar jejaring ini bersama-sama dengan molekul air [21]. Peningkatan konsentrasi ion Fe sampai batas tertentu akan meningkatkan jumlah ion terdifusi dan meningkatkan sifat magnetik bahan, tetapi kenaikan ini akan dibatasi oleh luas volume ruang yang tersedia serta jumlah air yang ada. Proses pengeringan dengan pemanasan hingga suhu 60°C akan mengurangi jumlah air [22] dan juga dapat merusak fasa chitosan

dalam hidrogel. Pada sampel P1 dengan pemanasan 1 jam, sampel terukur dalam VSM akan mengandung lebih banyak fraksi air dan kitosan dibanding dengan sampel P16. Jumlah fraksi magnetik akan lebih rendah pada sampel P1 dibanding P16 sehingga nilai magnetisasi P1 akan lebih rendah dari P16.

Analisis lebih jauh pada sampel menunjukkan bahwa sampel P16 menjadi keras dengan tingkat kekerasan yang meningkat dengan naiknya konsentrasi dan sulit untuk dipecah menjadi unit-unit yang lebih kecil. Dapat diasumsikan bahwa dengan makin sedikitnya jumlah fraksi air, ukuran ruang pori menjadi mengkerut (*shrinkage*) dan hanya berisi nanopartikel magnetik yang terjebak dalam ruang. Kondisi ini akan mengurangi derajat kebebasan nanopartikel magnetik untuk mengarahkan diri sesuai arah medan pada saat pengukuran sifat magnetik dan menurunkan nilai magnetisasi bahan pada konsentrasi yang makin tinggi.

Dibanding hasil Wang [12] dengan kandungan Fe_3O_4 maksimal mencapai 13,8 % untuk konsentrasi Fe^{2+} 0,075 M dan Fe^{3+} 0,15 M, maka hasil yang diperoleh pada penelitian ini menunjukkan bahwa kandungan Fe_3O_4 masih dapat ditingkatkan. Peningkatan dapat dilakukan dengan menaikkan konsentrasi larutan garam dan menaikkan lama waktu pengeringan. Ragam konsentrasi larutan garam dan waktu pengeringan menunjukkan sifat magnet terbaik pada penggunaan Fe^{2+} 0,15 M dan Fe^{3+} 0,30 M serta pengeringan 16 jam (FG4-P16), yaitu sebesar 26,9 emu/gram atau setara dengan hampir 30% fraksi Fe_3O_4 dalam keseluruhan sampel ferrogel (lihat Tabel 2).

Tabel 2. Nilai magnetisasi dan perhitungan fraksi Fe_3O_4 dalam ferrogel

Sampel Ferrogel	Magnetisasi, M_s (emu/g sampel)	Fraksi Fe_3O_4 (*) (%)
FG1-P1	9,17	9,97
FG2-P1	9,26	10,06
FG3-P1	7,07	7,68
FG4-P1	10,68	11,61
FG5-P1	11,56	12,57
FG1-P16	19,67	21,38
FG2-P16	22,10	24,02
FG3-P16	26,30	28,59
FG4-P16	26,87	29,21
FG5-P16	25,04	27,22

*) Dihitung dengan menggunakan persamaan dan asumsi fasa Fe_3O_4 dengan magnetisasi saturasi = 92 emu/gram: $\% \text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{M_s}{92} \times 100\%$

Ukuran Nanopartikel Fe₃O₄-Kitosan

Distribusi ukuran partikel diukur dengan *particle size analyzer* (PSA). Sampel yang diukur adalah sampel supernatan berisi nanopartikel magnetik yang didispersikan dalam medium air de-ionisasi dan membentuk koloid. Sampel yang didispersi adalah sampel FG4 untuk masing-masing pengeringan 1 dan 16 jam. Sampel FG4 dipilih karena memiliki sifat magnet yang paling baik.

Tabel 3 menunjukkan hasil rerata dari 3 kali ulangan pengukuran ukuran partikel dengan menggunakan PSA. Sampel yang didispersikan dengan UB (RUB) memiliki ukuran lebih besar dibandingkan dengan sampel yang didispersikan dengan UP (RUP). Ukuran yang lebih besar pada sampel RUB disebabkan lebih kecilnya energi yang digunakan untuk mendispersi sampel padatan dibandingkan energi dari kuar ultrasonik yang menggunakan gelombang energi dengan frekwensi 20 kHz.

Sampel hasil pengeringan selama 1 jam (P1) menunjukkan nilai indeks polidispersitas (PdI) yang lebih besar dibandingkan dengan sampel hasil pengeringan 16 jam (P16), baik ketika didispersikan dengan UB maupun UP. Indeks PdI menunjukkan distribusi ukuran partikel. Sampel dengan nilai PdI lebih dari 0,7 memiliki distribusi ukuran yang sangat luas (polidispersif) [23]. Data ini menunjukkan bahwa sampel P1 masih lebih bersifat gel dan akan terpecah menjadi partikel dengan distribusi polidispersif sebanding dengan energi pemecah yang diberikan. Ukuran partikel FG4-P1 menurun secara signifikan dari 3229 nm pada proses dengan penangas ultrasonik menjadi 280 nm ketika digunakan kuar ultrasonik. Peningkatan waktu proses dengan kuar ultrasonik mungkin akan memberikan partikel yang lebih monodispersif dengan nilai PdI yang lebih kecil.

Tabel 3. Data koloid nanopartikel Fe₃O₄-kitosan hasil analisis dengan PSA

Sampel	Z-Average	Ukuran (d.nm)	Indeks polidispersitas
FG4-P1(RUB)	4144	3229	1,000
FG4-P16(RUB)	1654	793,9	0,208
FG4-P1(RUP)	697,3	280,0	0,692
FG4-P16(RUP)	796,1	639,3	0,301

Untuk sampel P16, sejalan dengan pembahasan sifat magnetik, peningkatan energi proses pemecahan sampel tidak memberi efek yang signifikan terhadap ukuran partikel akhir yang menunjukkan sampel sangat keras. Ukuran partikel hanya sedikit menurun dari 794 nm menjadi 639 nm. Nilai PdI yang rendah menunjukkan distribusi ukuran yang monodispersif

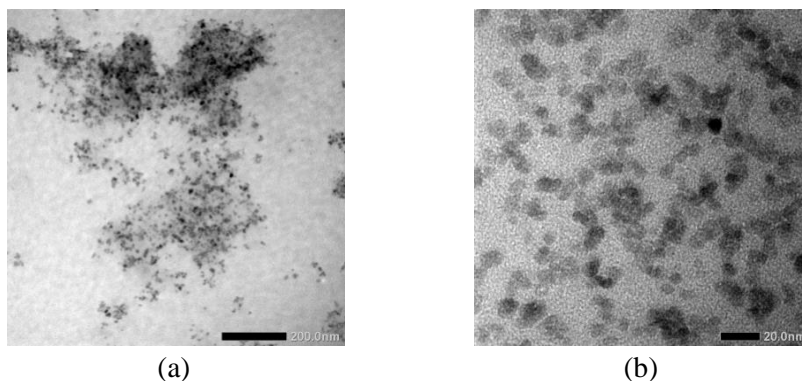
dan dapat disimpulkan ukuran tersebut merupakan ukuran optimal dari partikel ferrogel yang terbentuk dengan pemanasan 16 jam.

Morfologi Nanopartikel Fe_3O_4 -Kitosan

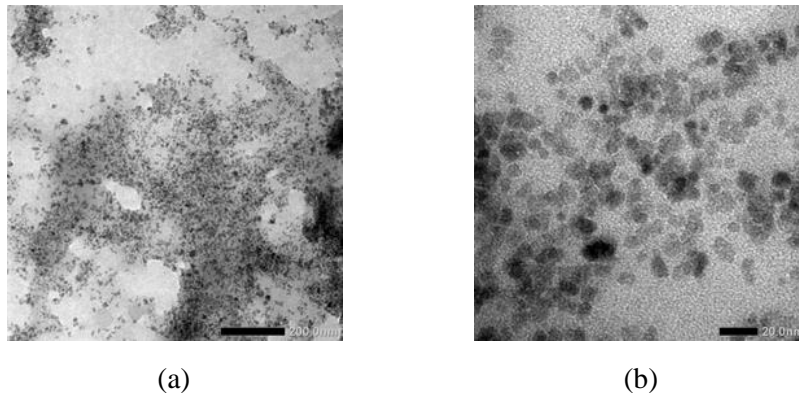
Morfologi nanopartikel Fe_3O_4 -kitosan dianalisis dengan TEM dari sampel supernatan FG4-P1(RUP) dan FG4-P16(RUP). Kedua sampel dipilih untuk pengukuran TEM karena mewakili sampel redispersi dengan nilai magnet yang baik. Foto TEM menunjukkan pola sebaran, bentuk dan ukuran hanya dari nanopartikel Fe_3O_4 karena kitosan akan ditembus oleh elektron dan tidak akan memberi citra pada foto TEM.

Gambar 5 dan Gambar 6 menampilkan ukuran dan morfologi dari nanopartikel magnetik pada sampel FG4-P1(RUP) dan FG4-P16(RUP) untuk dua skala perbesaran 200 nm dan 20 nm per garis. Nanopartikel magnetik berukuran ~ 10 nm tersebar lebih rapat pada sampel P16. Ukuran nanopartikel magnetik yang diperoleh pada penelitian ini lebih kecil dibandingkan hasil penelitian Wang [13].

Nanopartikel magnetik cenderung terpisah satu sama lain dan tidak membentuk aglomerasi awal seperti yang diperoleh pada sistem nanosfer magnetik kitosan dengan penautsilang TPP [11]. Data-data ini mendukung bahasan-bahasan sebelumnya tentang terjadinya pembentukan nanopartikel tunggal dalam ruang pori hidrogel kitosan yang akan mengkerut (*shrinkage*) pada proses pengeringan dengan pemanasan. Data terukur dengan PSA konsisten dengan ukuran 1 unit grup nanopartikel dalam gambaran TEM.



Gambar 5. Foto TEM sampel FG4-P1(RUP), (a) skala=200 nm, (b) skala=20 nm

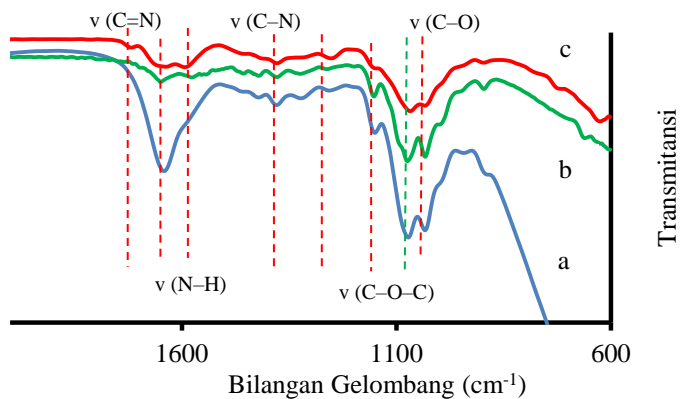


Gambar 6. Foto TEM sampel FG4-P16(RUP), (a) skala=200 nm, (b) skala=20 nm

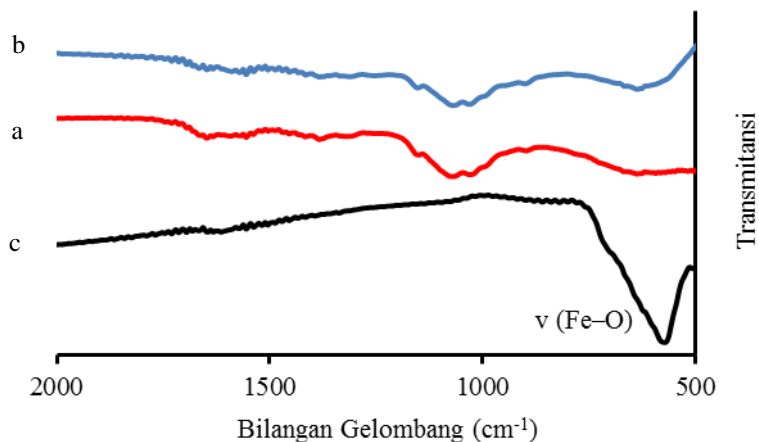
Hasil Analisis Gugus Fungsi

Perubahan gugus fungsi yang terjadi pada pembentukan nanopartikel Fe₃O₄-kitosan diidentifikasi menggunakan spektrofotometer FTIR. Puncak utama kitosan ditandai dengan adanya serapan di 3439 cm⁻¹ (vibrasi regang N–H dan O–H), 2925 cm⁻¹ (regang simetris CH₃), 1666 cm⁻¹ (vibrasi regang C=O), 1438 cm⁻¹ (vibrasi regang C–N), 1363 cm⁻¹ (vibrasi tekuk CH₃), 1155 cm⁻¹ (vibrasi tekuk C–O–C), dan 1073 cm⁻¹ (vibrasi regang C–OH) (15). Puncak khas Fe₃O₄ sendiri berada pada 560 cm⁻¹ (vibrasi Fe–O) (Li et al. 2008). Spektrum FTIR kitosan (Gambar 7, warna hijau) maupun Fe₃O₄ (Gambar 8, warna hitam) memperlihatkan puncak-puncak khas tersebut.

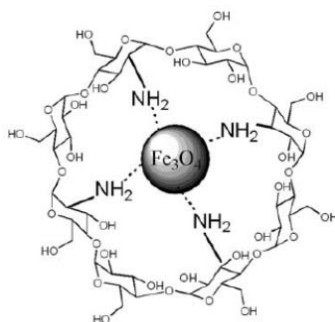
Interaksi kitosan dengan GLA pada sampel FG4-P1 dan FG4-P16 dibuktikan dengan adanya pergeseran bilangan gelombang pada spektrum FTIR. Serapan vibrasi N–H pada kitosan di 1573 cm⁻¹ (Gambar 7, warna hijau) bergeser ke 1589 cm⁻¹ (Gambar 7, warna merah dan biru). Pergeseran ini dapat disebabkan oleh interaksi gugus NH₂⁻ pada kitosan dengan gugus aldehid [24] ataupun dengan Fe₃O₄ membentuk kelat (Gambar 9) [13]. Adanya interaksi tersebut menyebabkan pergeseran bilangan gelombang menjadi lebih besar. Serapan Fe–O pada Fe₃O₄ juga bergeser ke bilangan gelombang yang lebih besar, dari 568 cm⁻¹ (Gambar 8, warna hitam) menjadi 632 cm⁻¹ (Gambar 8, warna biru dan biru). Menurut Ngo et al. [25], pergeseran bilangan gelombang Fe–O menjadi lebih besar disebabkan oleh ukuran partikel Fe₃O₄ yang semakin kecil. Hal ini berkorelasi dengan hasil analisis TEM kedua sampel yang menunjukkan ukuran nanometer. Adanya serapan baru pada spektrum kedua sampel di 1710 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi C=N yang terbentuk sebagai hasil reaksi kitosan dengan GLA membentuk basa Schiff [26].



Gambar 7. Spektrum FTIR sampel nanopartikel Fe_3O_4 -kitosan dibandingkan dengan kitosan : (a) FG4-P1, (b) kitosan, dan (c) FG4-P16



Gambar 8. Spektrum FTIR sampel nanopartikel Fe_3O_4 -kitosan: (a) FG4-P1 dan (b) FG4-P16 dibandingkan dengan (c) Fe_3O_4



Gambar 9. Ilustrasi interaksi Fe_3O_4 dengan kitosan [13]

KESIMPULAN

Sintesis Fe₃O₄ terlapisi hidrogel kitosan dengan metode *iron ions assembly* memberikan hasil yang paling baik ketika digunakan konsentrasi garam besi Fe²⁺ 0,15 M dan Fe³⁺ 0,30 M dengan pengeringan selama 16 jam. Hal ini didasarkan pada nilai magnet yang tinggi. Berdasarkan data XRD, telah terbentuk fasa Fe₃O₄, dibuktikan dengan adanya puncak-puncak khas dari oksida besi magnetik tersebut. Pelapisan dengan kitosan menurunkan sifat superparamagnetik dari Fe₃O₄ yang dibuktikan oleh kecilnya nilai M_s pada kurva histeresis hasil analisis dengan VSM. Pengukuran dengan PSA dan TEM menunjukkan bahwa Fe₃O₄ telah terlapisi oleh hidrogel kitosan dengan ukuran nanometer. Adanya interaksi antara kitosan, glutaraldehid dan Fe₃O₄ juga dibuktikan dengan spektrum FTIR yang menunjukkan pergeseran bilangan gelombang vibrasi N–H serta Fe–O dan munculnya serapan baru C=N. Dari berbagai analisis data ukuran, morfologi dan pola sebaran nanopartikel magnetik dalam kitosan dapat disimpulkan bahwa pemanasan 1 jam dan 16 jam belum memberikan sifat optimal dari ferrogel. Perlu dilakukan optimalisasi waktu antara kedua waktu tersebut untuk mendapatkan 1 unit nanopartikel magnetik terlapisi hidrogel kitosan yang terpisah dari unit lainnya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih atas izin dan dukungan manajemen PSTBM-BATAN. Penelitian ini merupakan bagian dari kegiatan penelitian PSTBM-BATAN dan dibiayai dari dana DIPA PSTBM – BATAN Tahun Anggaran 2015.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Ohno K, Mori C, Akashi T, Yoshida S, Tago Y, Tsujii Y, Tabata Y. Fabrication of contrast agents for magnetic resonance imaging from polymer-brush-afforded iron oxide magnetic nanoparticles prepared by surface-initiated living radical polymerization. *Biomacromolecules* 2013;14(10):3453-62.
- [2]. Ulbrich K, Holá K, Šubr V, Bakandritsos A, Tuček J, Zbořil R. Targeted drug delivery with polymers and magnetic nanoparticles: Covalent and noncovalent approaches, release control, and clinical studies. *Chem Rev* 2016;116(9):5338–431.
- [3]. Moraes Silva S, Tavallaie R, Sandiford L, Tilley R, Gooding JJ. Gold

- coated magnetic nanoparticles: Preparation, surface modification for analytical and biomedical applications. *Chem Commun* 2016;52:7528–40.
- [4]. Wu W, Wu Z, Yu T, Jiang C, Kim W-S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Sci Technol Adv Mater* 2015;16(2):23501.
- [5]. Nazari M, Ghasemi N, Maddah H, Motlagh MM. Synthesis and characterization of maghemite nanopowders by chemical precipitation method. *J Nanostructure Chem* 2014;4(2):99.
- [6]. Andrade ÂL, Valente MA, Ferreira JMF, Fabris JD. Preparation of size-controlled nanoparticles of magnetite. *J Magn Magn Mater* 2012;324(10):1753–7.
- [7]. Gamucci O, Bertero A, Gagliardi M, Bardi G. Biomedical nanoparticles: Overview of their surface immune-compatibility. *Coatings* 2014;4(1):139–59.
- [8]. Jennings JA, Wells CM, McGraw GS, Pulgarin DAV, Whitaker MD, Pruitt RL, Bumgardner JD. Chitosan coatings to control release and target tissues for therapeutic delivery. *Ther Deliv* 2015;6(7):855–71.
- [9]. Cheung RCF, Ng TB, Wong JH, Chan WY. Chitosan: An update on potential biomedical and pharmaceutical applications. *Mar Drugs* 2015;13(8):5156–86.
- [10]. Jonassen H, Kjønksen AL, Hiorth M. Stability of chitosan nanoparticles cross-linked with tripolyphosphate. *Biomacromolecules* 2012;13(11):3747–56.
- [11]. Sulungbudi GT, Karo-Karo A, Lubis WZ, Mujamilah dan Sudirman. Preparation of Chitosan Coated Magnetic Nanoparticles for Biomedical Application. Presented at The International Seminar on Magnetic Materials 2013, Batam, 24-25 Oktober 2013
- [12]. Wang Y, Li B, Zhou Y, Jia D. Chitosan-induced synthesis of magnetite nanoparticles via iron ions assembly. *Polym Adv Technol* 2008;19:1256–61.
- [13]. Wang Y, Li B, Zhou Y, Jia D. In situ mineralization of magnetite nanoparticles in chitosan hydrogel. *Nanoscale Res Lett* 2009;4(9):1041–6.
- [14]. Mascolo MC, Pei Y, Ring TA. Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large ph window with different bases. *Materials (Basel)* 2013;6(12):5549–67.
- [15]. Raut AR, Khairkar SR. Study of chitosan crosslinked with glutaraldehyde as biocomposite material. *World J Pharm Res* 2014;3(9):523–32.
- [16]. López RG, Pineda MG, Hurtado G, de León RD, Fernández S, Saade H, Bueno D. Chitosan-coated magnetic nanoparticles prepared in one

- step by reverse microemulsion precipitation. *Int J Mol Sci.* 2013;14(10):19636–50.
- [17]. Raghunadh Acharyulu S, Gomathi T, Sudha PN. Synthesis and characterization of cross linked chitosan-polystyrene polymer blends. *Der Pharm Lett.* 2013;5(4):74–83.
- [18]. Croisier F, Jérôme C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. *Eur Polym J.* 2013;49:780–92.
- [19]. Mirzaei B. E, Ramazani S. A. a., Shafiee M, Danaei M. Studies on Glutaraldehyde Crosslinked Chitosan Hydrogel Properties for Drug Delivery Systems. *Int J Polym Mater.* 2013;62(11):605–11.
- [20]. Wang T, Gunasekaran S. State of Water in Chitosan – PVA Hydrogel. *J Appl Polym Sci.* 2006;101:3227–32.
- [21]. Morales MA, De Souza Rodrigues EC, De Amorim ASCM, Soares JM, Galembeck F. Size selected synthesis of magnetite nanoparticles in chitosan matrix. *Appl Surf Sci.* 2013;275:71–4.
- [22]. Li D, Huang Y, Ratinac KR, Ringer SP, Wang H. Zeolite crystallization in crosslinked chitosan hydrogels: Crystal size control and chitosan removal. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008;116(1–3):416–23.
- [23]. Malvern Instruments Ltd. Zetasizer Nano User Manual MAN0485-1-1 Issue 1.1. Worcestershire: Malvern Instruments Ltd.; 2013. p. 250.
- [24]. Gierszewska-Drużyńska M, Ostrowska-Czubenko J. Structural and Swelling Properties of Hydrogel Membranes Based on Chitosan Crosslinked with Glutaraldehyde and Sodium Tripolyphosphate. *Prog Chem Appl Chitin its Deriv.* 2015;XX:43–53.
- [25]. Ngo TH, Tran DL, Do HM, Tran VH, Le VH, Nguyen XP. Facile and solvent-free routes for the synthesis of size-controllable Fe₃O₄ nanoparticles. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol.* 2010;1(3):35001.
- [26]. Eldin MSM, Hashem AI, Omer AM, Tamer TM. Preparation , characterization and antimicrobial evaluation of novel cinnamyl chitosan Schiff base. *Int J Adv Res.* 2015;3(3):741–55.