

SINTESIS KARBOKSIMETIL KITOSAN TERHADAP PENGARUH KONSENTRASI NATRIUM HIDROKSIA DAN RASIO KITOSAN DENGAN ASAM MONOKLORO ASETAT

Helda Rahmawati¹, Dodi Iskandar²

^{1,2} Teknik Kimia , Politeknik Negeri Pontianak

Masuk: 18 Desember 2013, revisi masuk: 5 Januari 2014, diterima: 14 Februari 2014

ABSTRACT

This study aims to determine the effect of NaOH concentration and the ratio of monochloro acetic acid with chitosan used in the synthesis process to the degree of substitution and solubility in water. Preparation of carboxymethyl chitosan (CMCts) was carried out by various concentration of NaOH and ratio of monochloro acetic acid with chitosan. The concentration of NaOH used in the alkalination process were 10, 20, 30, 40, and 50% (w/v). The ratio of chitosan: monochloro acetic acid used for etherification were 1:0,5; 1:1; 1:1,5; and 1:2 (w/w). Etherification was carried out at a temperature of 60°C for 2 hours. The results showed that the NaOH concentration of 10-30% (w/v) increased the substitution degree and solubility of produced CMCts. But at concentrations above 30% (w/v) the substitution degree and solubility were decreased. The ratio of chitosan : monochloro acetic acid also affect to substitution degree and the solubility of synthesized CMCts. The higher amount of monochloro acetic acid added to chitosan, the higher is substitution degree and the solubility of carboxymethyl chitosan synthesized in water. The best result was obtained when the ratio of chitosan : monochloro acetic acid were 1:2 (w/w). Within this ratio a 92.05% of yield was resulted with a solubility of 28.05 g/L and a substitution degree of 0.72.

Keywords : *chitosan, monochloro acetic acid, and carboxymethyl chitosan.*

INTISARI

Telah dilakukan penelitian tentang sintesis karboksimetil kitosan dengan variasi konsentrasi NaOH dan rasio asam monokloro asetat dengan kitosan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi NaOH dan rasio asam monokloro asetat dengan kitosan yang digunakan dalam sintesis terhadap derajat substitusi dan kelarutannya di dalam air. Pembuatan karboksimetil kitosan (KMK) dilakukan dengan variasi konsentrasi NaOH dan rasio asam monokloro asetat dengan kitosan. Konsentrasi NaOH yang digunakan pada proses alkalisasi yaitu 10, 20, 30, 40, dan 50% (b/v). Rasio kitosan : asam monokloro asetat yang digunakan selama proses eterifikasi 1:0,5; 1:1; 1:1,5; dan 1:2 (b/b). Eterifikasi dilakukan pada suhu 60°C selama 2 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada konsentrasi NaOH 10-30% (b/v) derajat substitusi dan kelarutan KMK dalam air hasil sintesis meningkat, namun pada konsentrasi NaOH di atas 30% (b/v) derajat substitusi dan kelarutan KMK dalam air menurun. Rasio asam kitosan: monokloro asetat juga berpengaruh terhadap derajat substitusi dan kelarutan karboksimetil kitosan dalam air. Semakin tinggi jumlah asam monokloro asetat yang ditambahkan pada kitosan, maka semakin tinggi pula derajat substitusi dan kelarutan karboksimetil kitosan hasil sintesis dalam air. Perlakuan penggunaan asam dengan rasio asam kitosan: monokloro asetat 1:2 (b/b) menghasilkan rendemen sebesar 92,05%, tingkat kelarutan 28,05 g/L dan derajat substitusi sebesar 0,72.

Kata kunci : kitosan, asam monokloro asetat, karboksimetil kitosan.

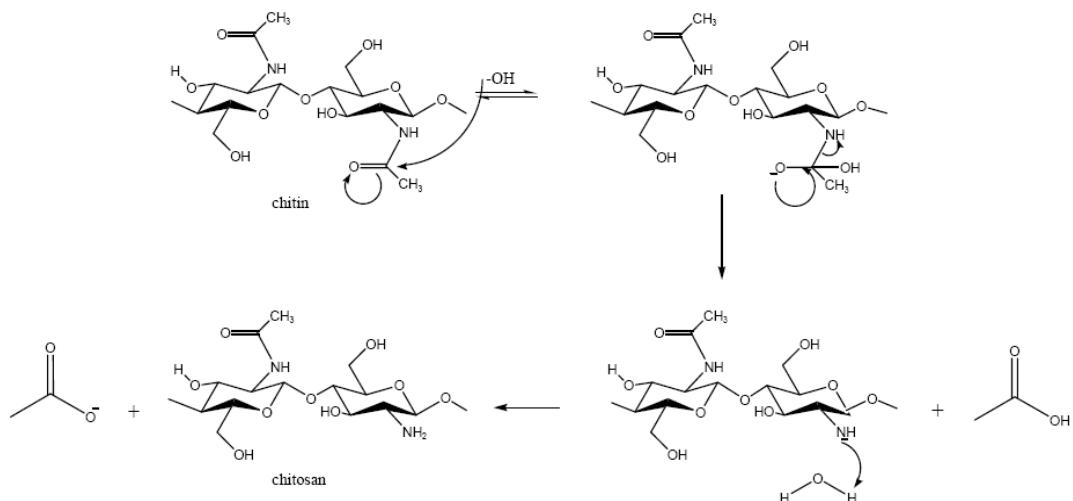
PENDAHULUAN

Penelitian mengenai modifikasi kitosan untuk meningkatkan kelarutannya

dalam air telah banyak dilakukan, di antaranya oleh Noerati dkk (2007)² yang telah memodifikasi kitosan dengan

suksinat anhidrida menghasilkan kitosan-air yang tinggi dengan kelarutan 50 g/L. Penelitian Zhao et al., (2010) mengenai derivat kitosan guanidin menunjukkan bahwa kitosan biguanidin hidroklorida (CGH) juga dapat meningkatkan kelarutan kitosan dalam air, aktivitas antibakteri dan mengurangi waktu reaksi. Jumlah alkalis kitosan yang diperoleh (proses alkalinasi) juga berpengaruh dalam pembentukan KMK. Banyaknya jumlah alkali (NaOH) yang ditambahkan pada kitosan dalam proses alkalinasi mempengaruhi jumlah ion Na^+ yang diikat oleh kitosan. Dalam penelitian Basmal et al., (2005) alkalinasi menggunakan NaOH 50% menghasilkan O-karboksimetil kitosan (OKMK) dengan tingkat kelarutan dalam air sebesar 9,85 ml /1 g KMK, sedangkan penelitian

suksinat yang memiliki kelarutan dalam berikutnya oleh Basmal et al., (2007) menggunakan NaOH 5% menghasilkan NO-karboksimetil kitosan (NOKMK) dengan jumlah kitosan yang terlarut dalam air sebesar 5,37%. Selain itu, pada penelitian Murtini dkk (2004) dalam proses alkalinasi digunakan NaOH 30% menghasilkan jumlah yang terlarut dalam air sebesar 70,81%. Dalam penelitian ini dilakukan pembuatan KMK dengan melakukan variasi konsentrasi NaOH dalam proses alkalinasi. Selain konsentrasi NaOH, konsentrasi asam monokloroasetat juga mempengaruhi proses pembentukan KMK. Untuk itu dilakukan variasi rasio kitosan : asam monokloroasetat untuk mendapatkan karboksimetil kitosan (kitosan larut air) dengan tingkat kelarutan yang tinggi



Gambar 1. Mekanisme reaksi deasetilasi kitin menjadi kitosan (Champagne, 2008).

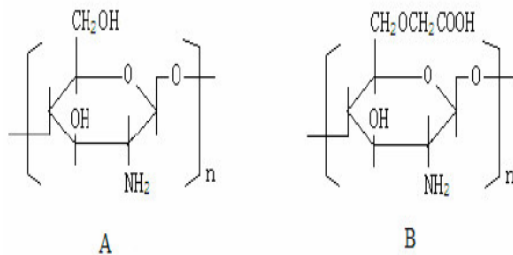
Berdasarkan hal-hal yang telah dipaparkan di atas, maka dapat ditarik beberapa rumusan masalah untuk dikaji dalam penelitian ini Bagaimana pengaruh konsentrasi NaOH dan rasio asam monokloroasetat pada hasil sintesis karboksimetil kitosan terhadap derajat substitusi dan kelarutan dalam pelarut air dan Bagaimana interaksi yang terjadi antara kitosan dengan karboksimetil.

Tujuan dari penelitian ini adalah: mengetahui pengaruh konsentrasi NaOH dan rasio asam monokloroasetat pada hasil sintesis karboksimetil kitosan terhadap derajat substitusi dan kelarutan

dalam pelarut air. Serta mengkaji interaksi yang terjadi antara kitosan dengan karboksimetil.

Kelarutan Kitosan lebih tinggi pada kondisi di bawah pH 6. Kitosan tidak beracun dan mudah terbiodegradasi. Sifat-sifat kitosan dihubungkan dengan adanya gugus amina dan hidroksil yang terikat. Adanya gugus tersebut menyebabkan kitosan mempunyai reaktivitas kimia yang tinggi dan penyumbang sifat polielektrolit kation, sehingga dapat berperan sebagai amino pengganti (*amino exchanger*). Berdasarkan beberapa sifat kitosan di atas,

seperti hidrofilik, reaktivitas kimia, kesanggupan membentuk film dan sifat mekanik yang baik, maka kitosan merupakan bahan yang baik untuk digunakan dalam berbagai bidang aplikasi (Kaban, 2009).



Gambar 2. Struktur kimia (A) kitosan, (B) O-karboksimetil kitosan (Ardelean *et al.*, 2009)

Karakterisasi Kitosan, derajat deasetilasi (DD) dapat ditentukan dengan beberapa metode seperti spektroskopi FTIR, spektroskopi UV, spektroskopi H-NMR (Zhang *et al.*, 2005), titrasi (No *et al.*, 2003), HPLC (Baxter *et al.*, 2005), analisis termal, spektroskopi XRD (Zhang *et al.*, 2005), dan *gel permeation chromatography* (Sato *et al.*, 1998).

Berat molekul, metode viskometri merupakan metode yang paling sederhana dan cepat dalam menentukan berat molekul dari suatu polimer. Berat molekul ditentukan berdasarkan pada persamaan Mark-Houwink sebagai berikut :

$$[\eta] = K M^\alpha$$

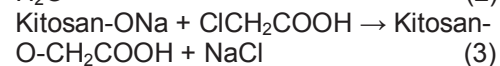
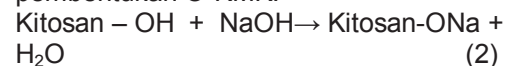
dengan K dan α adalah konstanta yang besarnya tergantung konsentrasi kitosan, jenis dan konsentrasi pelarut serta temperatur larutan (James *et al.*, 1992).

Kelarutan, kitosan dapat larut pada kondisi sedikit asam (di bawah pH 6) melalui protonasi gugus amino bebas (-NH₂) menjadi amino kationik (-NH₃⁺). Pelarut kitosan yang biasa digunakan adalah asam asetat dan asam format. Sebagian besar orang melarutkan kitosan menggunakan asam asetat 1%. Penelitian oleh Murtini dkk (2004) juga telah melakukan pembuatan KMK dari kitosan cangkang rajungan menghasilkan KMK dengan jumlah yang terlarut dalam air sebesar 70,8%. Proses alkalinasi

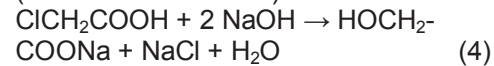
dilakukan dengan NaOH 30%. KMK tersebut diaplikasikan untuk menurunkan kolesterol pada cumi-cumi.

Karboksimetil kitosan, salah satu teknik pembuatan KMK adalah melalui proses *slurry*, yaitu proses pengubahan sifat kitosan menjadi basa. Proses pelarutan dilakukan dalam asam organik encer, selanjutnya dilakukan penambahan larutan NaOH, hingga kitosan bersifat basa, lalu larutan asam monokloro asetat dialirkan secara perlahan-lahan (Basmal *et al.*, 2007).

Berikut ini persamaan reaksi pembentukan O-KMK:



(karboksimetil kitosan)



(natrium glikolat) + (garam)

Karakteristik spektra FTIR kitosan dan karboksimetil kitosan pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik spektra FTIR kitosan dan karboksimetil kitosan

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Gugus Fungsi
3455-3445	Rentang OH dan NH
2923-2867	Rentang CH
1653	Rentang C=O
1597-1650	NH untuk gugus amino
1414-1501	Gugus karboksimetil
1154-1029	Ikatan glikosidik C-O-C dan C-O
1741-1737	-COOH

Sumber : Mourya *et al.*, 2010

METODE

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas beker, corong, kertas saring, planktonet, oven, timbangan analitik, aluminium foil, pengaduk magnetik, *water bath*, alat sentrifugasi dan instrumen FTIR

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kitosan *high molecular weight (HMW)* dengan viskositas 800.000 cP dan derajat

deasetilasi (DD) 80-85%, 10-50 % (b/v) NaOH *pellet* (Merck), asam monokloro asetat *pellet* (Merck), KBr *pellet* (Merck), metanol (p.a Merck), HCl pekat (p.a Merck), CH₃COOH pekat (p.a Merck) dan indikator metil merah.

Prosedur Penelitian, Sintesis Karboksimetil Kitosan dengan Variasi Konsentrasi NaOH kitosan yang mempunyai DD sebesar 80-85% seberat 1,5 g direndam dalam 150 mL asam asetat 1% selama 24 jam. Larutan tersebut dialkalinasi dengan menggunakan larutan NaOH dengan variasi konsentrasi 10, 20, 30, 40, 50% (b/v) hingga terbentuk gel berwarna putih sampai pada pH 9-11.

Endapan yang terbentuk dipisahkan dengan cara disaring dengan menggunakan planktonet. Setelah itu ditambah larutan asam monokloro asetat dengan perbandingan 1,5 kali berat kitosan yang digunakan, kemudian diaduk hingga terbentuk larutan. Gelas beker yang berisi larutan tersebut ditutup dengan aluminium foil dan dipanaskan dalam *water bath* pada suhu 60°C selama 2 jam dan setiap 10 menit diaduk. Setelah itu larutan dinaikkan pHnya sampai 5 dengan menggunakan larutan NaOH 10% kemudian dipresipitasi dengan menggunakan metanol dengan perbandingan volume 1 : 6. Endapan yang terjadi dipisahkan dengan disaring, dikeringkan dan digiling.

Sintesis Karboksimetil Kitosan dengan Variasi Jumlah Asam Monokloro asetat, prosedur untuk variasi rasio monokloro asetat ini sama seperti prosedur sintesis karboksimetil kitosan dengan variasi konsentrasi NaOH. Namun, NaOH yang digunakan adalah NaOH 30% (b/v) dengan variasi monokloro asetat 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 (b/b).

Karakterisasi karboksimetil kitosan Penentuan Gugus Fungsional Karboksimetil Kitosan, gugus fungsional KMK ditentukan dengan menggunakan metode spektroskopi infra merah. Serbuk KMK dianalisis dalam bentuk pelet dengan KBr yang dibuat dengan mencampurkan 2,5 mg sampel dan 250 mg KBr. Pelet dianalisis serapan gugus-gugusnya pada rentang bilangan gelombang dari 4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹.

Analisis Derajat Substitusi Karboksimetil Kitosan, sebanyak ± 100 mg serbuk KMK ditimbang lalu ditambahkan dengan 10 ml NaOH 0,12 M. Campuran ini diaduk dengan pengaduk magnetik pada suhu ruang (25 °C) selama 30 menit. Lalu ditambahkan indikator metil merah sebanyak 3 tetes. Kelebihan NaOH dititrasi dengan HCl 0,13 M yang telah dibakukan dengan NaOH 0,12 M, sampai titik akhir titrasi yang ditandai dengan perubahan warna dari kuning menjadi merah kekuningan. Dilakukan juga terhadap blanko.

Perhitungan derajat substitusi (DS) adalah :

$$DS = \frac{BM \cdot M (B - S)}{1000 W}$$

W = berat sampel (gram)

B = volume HCl 0,13M pada blanko (mL)

S = volume HCl 0,13M pada sampel (mL)

M = molaritas HCl (mol/liter)

BM = berat molekul monomer kitosan (gram/mol)

DS = jumlah gugus hidroksil yang tersubstitusi

Uji kelarutan karboksimetil kitosan, kelarutan dihitung dengan cara 0,5 g KMK dilarutkan dalam 10 mL air dalam tabung reaksi. Setelah itu, larutan ini dipanaskan dalam *water bath* pada temperatur 60°C selama 30 menit. Setelah dipanaskan, larutan tersebut disentrifugasi pada kecepatan 1500 rpm selama 20 menit. Kemudian larutan didekantasi dan dikeringkan dalam *oven* pada suhu 100°C selama 24 jam sampai beratnya konstan. Rendemen diperoleh dari penghitungan berat padatan KMK terlarut dibagi dengan berat KMK sampel. Kelarutan dapat dihitung berdasarkan persamaan berikut :

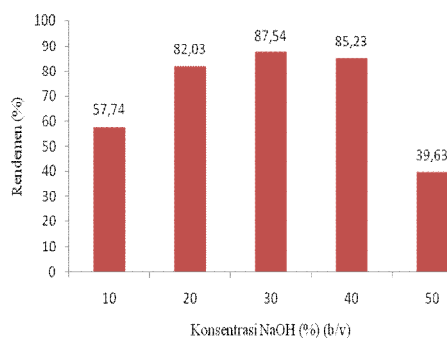
$$\% \text{ KMK terlarut (b/b)} = \frac{\text{berat padatan KMK terlarut (g)}}{\text{berat KMK sampel (g)}} \times 100\%$$

$$\text{Kelarutan (g/L)} = \frac{\text{jumlah KMK larut (g)}}{\text{volume pelarut (L)}}$$

PEMBAHASAN

Sintesis kitosan larut air dapat dilakukan dengan metode Bader dan Birkholz (1997) melalui penambahan asam monokloro asetat terhadap kitosan dalam suasana alkali. Proses tersebut disebut proses karboksimetilasi, yaitu proses perubahan sifat kitosan menjadi basa. Dalam proses ini kitosan dilarutkan dalam larutan asam asetat, diendapkan dengan penambahan natrium hidroksida dan terakhir direaksikan dengan asam monokloro asetat yang bertujuan untuk mengganti ion hidrogen (ion H) pada gugus hidroksil (OH⁻) dan gugus amina (NH₂).

Reaksi kitosan dengan asam monokloro asetat pada kondisi alkali akan menghasilkan karboksimetil kitosan. Kitosan dengan natrium hidroksida bereaksi membentuk kitosan alkali (kitosan-Na) pada proses alkalinasi dengan pH 9. Gugus hidroksil pada struktur kitosan merupakan asam lemah, sehingga apabila konsentrasi natrium hidroksida yang digunakan semakin tinggi, maka akan semakin tinggi pula produksi kitosan alkali. Kitosan alkali direaksikan dengan asam monokloro asetat membentuk karboksimetil kitosan. Di samping reaksi tersebut, terjadi reaksi samping yang menghasilkan garam natrium glikolat dan natrium klorida, seperti tersaji pada persamaan 2-4.

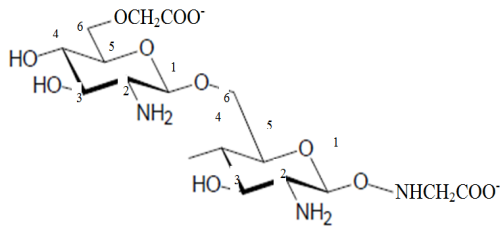


Gambar 3. Hubungan antara konsentrasi NaOH pada proses alkalinasi kitosan dengan rendemen karboksimetil kitosan hasil sintesis

Gambar 5 menunjukkan rendemen KMK untuk setiap perlakuan setelah proses eterifikasi menggunakan larutan

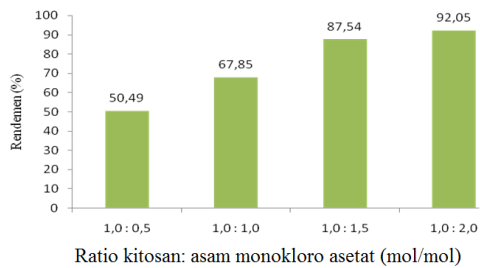
asam monokloro asetat. Rendemen KMK yang diperoleh untuk variasi konsentrasi NaOH pada proses alkalinasi berkisar antara 39,63-87,54%. Berdasarkan Gambar 5 tersebut, dapat dilihat bahwa konsentrasi NaOH yang digunakan pada proses alkalinasi kitosan berpengaruh terhadap rendemen KMK yang dihasilkan. Kenaikan konsentrasi NaOH dalam proses alkalinasi kitosan dari 10 hingga 30% (b/v) diikuti dengan rendemen yang mengalami peningkatan. Peningkatan ini disebabkan karena semakin tinggi konsentrasi NaOH yang digunakan, maka semakin banyak alkali kitosan yang dihasilkan sehingga semakin banyak pula kitosan yang tersubstitusi gugus karboksimetil yang dapat meningkatkan rendemen KMK yang dihasilkan.

Gambar 5 juga menunjukkan bahwa pada konsentrasi NaOH di atas 30% (b/v) rendemen menurun. Penurunan hasil rendemen KMK ini diduga karena pada pemakaian NaOH dengan konsentrasi yang semakin tinggi menyebabkan Na⁺ dari NaOH tidak hanya bereaksi dengan gugus hidroksil pada atom C₆, tetapi juga pada atom amina pada posisi C₂. Apabila substitusi gugus karboksimetil juga terjadi pada gugus hidroksil pada posisi C₃ akan mengakibatkan semakin banyak jumlah gugus hidroksil yang disubstitusi oleh gugus karboksimetil dari asam monokloro asetat. Oleh karena semakin banyak ion Na⁺ dari kitosan-ONa yang tersubstitusikan oleh gugus karboksimetil, kelarutan zat dalam air semakin meningkat dan bersifat lebih polar sehingga pada tahap presipitasi dengan metanol, KMK yang mengalami substitusi pada gugus amina pada posisi C₂ dan gugus hidroksil pada posisi C₆ menjadi sedikit yang dapat diendapkan sehingga mengurangi rendemen KMK hasil sintesis. Gugus karboksimetil dari asam monokloro asetat dapat tersubstitusi pada atom O pada posisi C₆ dan atom N pada posisi C₂ (Basmal dkk., 2005). Ilustrasi ikatan yang terjadi dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Ilustrasi ikatan gugus karboksimetil pada atom C₂ dan C₆ (Basmal dkk., 2005)

Sintesis KMK juga dilakukan dengan variasi rasio mol kitosan dengan asam monokloro asetat. Rendemen KMK yang dihasilkan masing-masing perlakuan diperlihatkan pada Gambar 5.



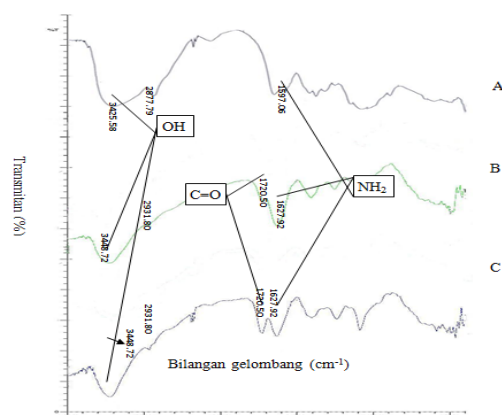
Gambar 5. Pengaruh variasi rasio mol kitosan: asam monokloro asetat terhadap rendemen karboksimetil kitosan hasil sintesis pada konsentrasi NaOH 30% (b/v)

Gambar 5 menunjukkan nilai rendemen hasil KMK masing-masing perlakuan setelah proses eterifikasi dengan variasi rasio kitosan dengan asam monokloro asetat. Berdasarkan hasil yang diperoleh, rendemen yang dihasilkan cenderung meningkat seiring dengan peningkatan rasio asam monokloro asetat. Peningkatan rendemen disebabkan oleh banyaknya jumlah gugus karboksimetil dari asam monokloro asetat yang mensubstitusi ion Na⁺ pada kitosan-ONa dan amina kitosan. Jika jumlah asam monokloro asetat yang ditambahkan cukup banyak, rendemen KMK yang dihasilkan juga akan meningkat (Basmal *et al.*, 2005).

Data yang dapat dilihat pada Gambar 7 juga memperkuat asumsi bahwa jumlah asam monokloro asetat menentukan rendemen KMK yang dihasilkan. Dapat dilihat bahwa semakin

banyak jumlah asam monokloro asetat yang ditambahkan maka semakin banyak pula rendemen yang dihasilkan. Hal ini juga sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Suryaningrum dkk., (2005) yang menyatakan bahwa semakin banyak konsentrasi asam monokloro asetat yang digunakan akan semakin banyak pula jumlah gugus karboksil dari asam monokloro asetat yang akan mensubstitusi ion Na⁺ pada gugus COONa⁺ menjadi karboksimetil kitosan. Peningkatan konsentrasi asam monokloro asetat akan meningkatkan gugus karboksil, yang menyebabkan lebih bersifat larut air.

Karakterisasi Karboksimetil Kitosan, penentuan gugus fungsional karboksimetil kitosan. Karboksimetil kitosan dianalisis menggunakan spektrofotometer FTIR untuk mengkarakterisasi interaksi yang terjadi antara kitosan dengan karboksimetil kitosan. Gambar 6 menunjukkan karakter serapan gugus fungsional dari kitosan dan karboksimetil kitosan. Spektra kitosan merupakan faktor perbandingan untuk melihat keberhasilan dari reaksi yang terjadi antara kitosan dengan karboksimetil. Spektra kitosan pada bilangan gelombang 1597,06 cm⁻¹ memperlihatkan adanya serapan gugus amina sekunder (NH₂) dan puncak yang muncul pada bilangan gelombang 3425,58cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus hidroksil (OH).



Gambar 6. Spektra FTIR (A) kitosan, (B) KMK dengan kitosan : asam monokloro asetat (1,0 : 1,5), (C) KMK dengan kitosan : asam monokloro asetat (1,0 : 2,0)

Gambar 6 menunjukkan karakter serapan kitosan dan karboksimetil kitosan hasil sintesis dengan konsentrasi NaOH 30% (b/v) dengan rasio kitosan : asam monokloro asetat (1,0 : 1,5) dan (1,0 : 2,0). Spektra kitosan pada bilangan gelombang 1597,06 cm^{-1} memperlihatkan adanya serapan gugus amina sekunder (NH_2) dan pada bilangan gelombang 3425,58 cm^{-1} menunjukkan adanya serapan gugus hidroksil (OH). Sedangkan pada KMK terdapat pergeseran bilangan gelombang 1627,92 cm^{-1} yang menunjukkan adanya serapan gugus amina dan pada bilangan gelombang 3448,72 cm^{-1} menunjukkan serapan gugus hidroksil. Perbedaan

bilangan gelombang pada gugus amina dan gugus hidroksil ini terjadi karena adanya vibrasi yang menyebabkan pergeseran bilangan gelombang. Selain itu, pada spektra KMK hasil sintesis dengan konsentrasi NaOH 30% (b/v) dengan rasio kitosan : asam monokloro asetat (1,0 : 1,5) dan (1,0 : 2,0) muncul serapan karbonil (C=O) pada bilangan gelombang 1720,50 cm^{-1} . Munculnya gugus ini menunjukkan adanya reaksi antara gugus karboksil pada asam monokloro asetat dengan kitosan yang menyebabkan pergeseran bilangan gelombang. Perbandingan bilangan gelombang antara kitosan dan KMK dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Perbandingan bilangan gelombang (cm^{-1}) dan gugus fungsi serapan dari kitosan dan karboksimetil kitosan hasil sintesis primer yang diperoleh

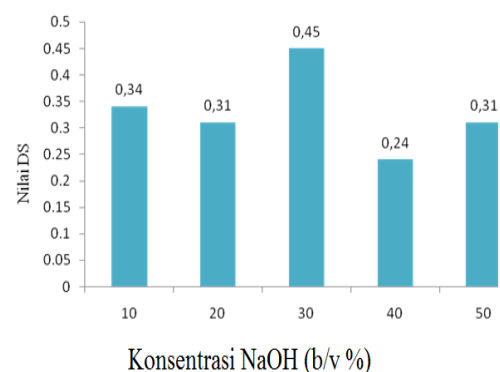
No.	Kitosan	Karboksimetil kitosan literatur *	Karboksimetil kitosan hasil sintesis **	Gugus fungsi
1.	1597,06	1597-1650	1627,92	Amina sekunder ($-\text{NH}_2$)
2.	-	1741-1737	1720,50	Karbonil (C=O) untuk karboksilat
3.	2877,79	2923-2867	2931,80	Rentang CH_2 dan CH_3
4.	3425,58	3455-3445	3448,72	Rentang $-\text{OH}$

Sumber: *Mourya *et al.*,2010; **Data

Mengacu pada spektra FTIR hasil penelitian Mourya *et al.*, (2010) yang ditunjukkan pada Gambar 6, munculnya serapan bilangan gelombang 1741 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus karbonil pada karboksimetil kitosan. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi antara karboksimetil dengan kitosan membentuk karboksimetil kitosan. Spektra pada Gambar 6 menunjukkan munculnya gugus karbonil pada bilangan gelombang 1720,50 cm^{-1} . Selain itu, pada KMK juga terjadi pergeseran bilangan gelombang gugus NH_2 pada bilangan gelombang 1627, 92 cm^{-1} dan gugus hidroksil pada bilangan gelombang 3448,72 cm^{-1} . Pergeseran bilangan gelombang dan munculnya gugus karbonil pada KMK menguatkan asumsi bahwa telah terjadi reaksi substitusi karboksimetil dari asam monokloro asetat dengan kitosan.

Analisis derajat substitusi karboksimetil kitosan. Derajat substitusi (DS) menggambarkan jumlah gugus

hidroksil pada monomer N-asetil-glukosamin yang disubstitusi oleh gugus karboksimetil.



Gambar 7. Hubungan antara variasi konsentrasi NaOH pada proses alkalinasi kitosan dengan derajat substitusi KMK hasil sintesis

Nilai derajat substitusi hasil penelitian untuk kitosan dengan variasi konsentrasi NaOH 10, 20, 30, 40, dan

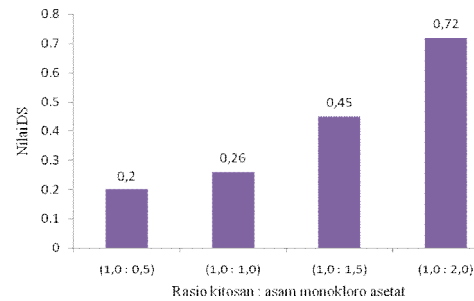
50% (b/v) berkisar antara 0,24 sampai 0,45 dengan nilai tertinggi pada perlakuan NaOH 30% (b/v) sebesar 0,45 dan nilai terendah pada perlakuan NaOH 40% (b/v) sebesar 0,24. Gambar 7 menunjukkan nilai DS KMK dengan variasi konsentrasi NaOH pada proses alkalinasi masing-masing perlakuan. Derajat substitusi KMK mengalami peningkatan dengan meningkatnya pemakaian konsentrasi NaOH 10-30% (b/v) pada tahap alkalinasi.

Terjadinya peningkatan nilai derajat substitusi ini karena semakin tingginya konsentrasi NaOH yang digunakan semakin meningkatkan jumlah ion Na^+ dari NaOH yang bereaksi dengan kitosan membentuk kitosan alkali. Sehingga saat penambahan asam monokloro asetat terjadi pertukaran ion yakni ion Na^+ yang mudah larut dalam air akan terikat dengan ion Cl^- yang dilepaskan oleh asam monokloro asetat, membentuk garam natrium klorida (NaCl). Kitosan yang telah melepaskan ion Na^+ akan bersifat reaktif terhadap gugus karboksil dari asam monokloro asetat sehingga membentuk KMK.

Namun, pada perlakuan alkalinasi dengan konsentrasi NaOH di atas 30% (b/v) nilai DS mengalami penurunan. Hal ini kemungkinan disebabkan tingginya konsentrasi NaOH yang menyebabkan ion Na^+ berlebih akan bereaksi dengan ion Cl^- dari asam monokloro asetat yang dapat menghasilkan garam natrium klorida dan natrium glikolat yang lebih banyak yang menyebabkan pembentukan KMK tidak sempurna sehingga menurunkan nilai DS (Basmal dkk., 2005).

Gambar 7 juga menunjukkan adanya kompetisi NaOH sisa dengan kitosan-Na untuk mengikat asam monokloro asetat. Seperti dijelaskan pada Gambar 5, kompetisi yang terjadi juga mempengaruhi rendemen KMK yang dihasilkan. Kompetisi ini juga menyebabkan nilai DS menurun dengan penggunaan konsentrasi NaOH di atas 30% (b/v). Hal ini kemungkinan disebabkan sebagian besar asam monokloro asetat telah bereaksi dengan kelebihan natrium hidroksida yang diberikan pada saat proses alkalinasi menggunakan

larutan NaOH 40% (b/v) dan 50% (b/v) dengan asam monokloro asetat saat proses eterifikasi.



Gambar 8. Pengaruh variasi rasio mol kitosan : asam monokloro asetat dengan derajat substitusi KMK hasil sintesis

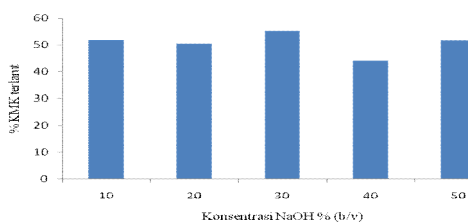
Gambar 8 menunjukkan bahwa semakin tinggi jumlah asam monokloro asetat yang ditambahkan selama proses eterifikasi, maka nilai DS semakin meningkat. Penambahan asam monokloro asetat ke dalam kitosan selama eterifikasi pada suhu 60°C telah meningkatkan jumlah gugus karboksimetil (CH_2COO^-) yang bereaksi dengan kitosan alkali pada atom C_6 (Kitosan- ONa) dan atom C_2 (Kitosan- NH_2). Kelebihan gugus karboksimetil di dalam kitosan alkali ini meningkatkan nilai DS. Dapat disimpulkan bahwa semakin banyak jumlah asam monokloro asetat yang ditambahkan pada proses eterifikasi, maka semakin besar pula nilai DS yang dihasilkan.

Reaksi kitosan dan asam monokloro asetat merupakan reaksi hidrolisis, dimana suhu akan mempercepat proses hidrolisis. Semakin meningkatnya suhu reaksi pada proses eterifikasi maka akan menghasilkan KMK dengan kualitas yang rendah, namun sebaliknya penggunaan suhu yang rendah akan memperlambat proses hidrolisis yang mengakibatkan waktu yang diperlukan untuk hidrolisis akan semakin lambat (Basmal dkk., 2007).

Nilai derajat substitusi ini belum bisa menunjukkan posisi substitusi yang terjadi apakah pada gugus hidroksil atau juga tersubstitusi pada gugus amina. Suhu eterifikasi juga mempengaruhi pembentukan KMK, dimana pada suhu

0-30°C terbentuk OKMK dan pada suhu 60°C terbentuk NOKMK (seperti yang dijelaskan pada Gambar 3) (Mourya *et al.*, 2010). Suhu eterifikasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah suhu 60°C. Jadi, tidak menutup kemungkinan substitusi juga terjadi pada gugus amina yang memungkinkan terbentuknya KMK jenis NOKMK.

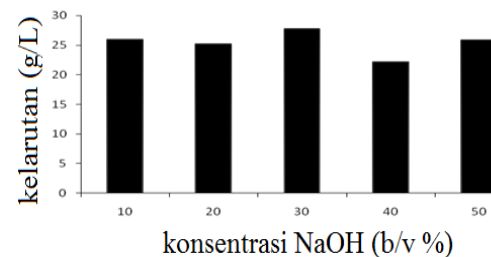
Uji kelarutan karboksimetil kitosan, kelarutan karboksimetil kitosan yang dihasilkan melalui proses alkalinasi dengan berbagai konsentrasi NaOH setelah karboksimetilasi menggunakan asam monokloro asetat ditunjukkan pada Gambar 9.



Gambar 9. Hubungan antara konsentrasi NaOH pada proses alkalinasi kitosan dengan persentase terlarut karboksimetil kitosan hasil sintesis

Gambar 9 menunjukkan kecenderungan kelarutan yang meningkat dengan peningkatan konsentrasi NaOH yang digunakan pada proses alkalinasi kitosan yaitu pada konsentrasi NaOH 10-30% (b/v). Peningkatan kelarutan ini disebabkan oleh jumlah ion Na^+ yang berikatan dengan kitosan lebih banyak sehingga pada proses eterifikasi jumlah gugus karboksimetil ($-\text{CH}_2\text{COO}^-$) yang berikatan dengan ion Na^+ dari kitosan alkali menjadi lebih banyak. Namun, di atas konsentrasi 30% (b/v) kelarutan mengalami penurunan. Penurunan ini kemungkinan disebabkan karena konsentrasi NaOH yang tinggi yang menyebabkan asam monokloro asetat bereaksi dengan NaOH yang berlebih, sehingga terbentuk hasil reaksi samping seperti garam natrium glikolat dan natrium klorida. Kelarutan ini berhubungan erat dengan derajat substitusi. Semakin tinggi nilai DS yang dihasilkan maka semakin tinggi pula kelarutan KMK yang dihasilkan (Basmal *et al.*, 2005).

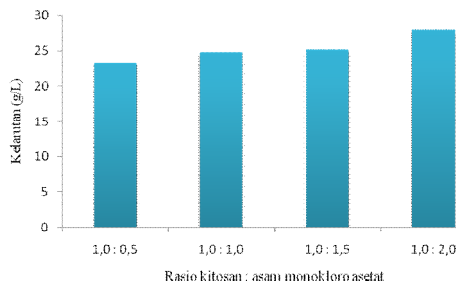
Gambar 9 menunjukkan persen (%) KMK terlarut. Uji kelarutan dilakukan dengan melarutkan 0,5000 gram KMK dalam 10 ml akuades. Persen (%) KMK terlarut menunjukkan banyaknya jumlah KMK yang dapat larut pada sampel KMK tersebut dalam pelarut air yang dinyatakan dalam persen (%), dalam hal ini dapat diartikan bahwa zat yang terlarut merupakan karboksimetil kitosan sedangkan zat yang tidak larut masih berupa kitosan. Hal ini juga menunjukkan banyaknya gugus karboksimetil dari asam monokloro asetat yang bereaksi dengan kitosan. Penelitian ini sesuai dengan penelitian Basmal dkk., (2007) yang menggunakan NaOH 5% pada proses alkalinasi menghasilkan KMK dengan kelarutan dalam air sebanyak 5,4%, sedangkan penelitian oleh Murtini dkk., (2004) dalam proses alkalinasi menggunakan NaOH 30% menghasilkan KMK dengan kelarutan dalam air sebesar 70,81%.



Gambar 10. Hubungan antara konsentrasi NaOH pada proses alkalinasi kitosan dengan kelarutan (g/L) karboksimetil kitosan hasil sintesis

Gambar 10 menunjukkan hubungan konsentrasi NaOH dengan kelarutan (g/L) karboksimetil kitosan. Kelarutan menunjukkan banyaknya jumlah KMK yang terlarut seluruhnya pada volume tertentu. Jumlah KMK yang terlarut paling tinggi yaitu sebesar 27,70 g/L. Hal ini sesuai dengan penelitian oleh Basmal *et al.*, (2005) yang menyatakan bahwa kelarutan KMK yang diperoleh sebesar 9,85 ml/1 g KMK yang artinya untuk melarutkan 1 g KMK diperlukan 9,85 ml air. Kelarutan ini berhubungan erat dengan derajat substitusi, semakin besar nilai derajat substitusi maka semakin besar pula nilai kelarutan

karboksimetil kitosan (Oktavia dkk., 2005).



Gambar 11. Pengaruh variasi rasio mol asam monokloroasetat : kitosan terhadap karboksimetil kitosan yang terbentuk

Gambar 11 menunjukkan tingkat kelarutan KMK yang dihasilkan melalui proses karboksimetilasi dengan variasi jumlah asam monokloroasetat. Ada kecenderungan bahwa semakin tinggi jumlah asam monokloroasetat yang ditambahkan, semakin berkurang jumlah air yang diperlukan untuk melarutkan 1 bagian karboksimetil kitosan, yang berarti kelarutannya semakin baik. Tingkat kelarutan ini berhubungan dengan nilai DS, semakin tinggi nilai DS maka semakin tinggi pula tingkat kelarutan KMK yang dihasilkan. Semakin banyak jumlah karboksimetil yang tersubstitusi pada kitosan, maka akan meningkatkan kepolaran suatu kitosan. Sehingga semakin tinggi kepolaran kitosan tersebut maka semakin tinggi pula kelarutan kitosan dalam pelarut air.

Kelarutan suatu zat juga tergantung pada ukuran partikel dan struktur zat itu sendiri. Kelarutan naik dengan turunnya ukuran partikel sehingga sebelum dilarutkan dalam air, dilakukan penghalusan KMK yang setelah dikeringkan. Perbandingan gugus polar terhadap gugus nonpolar dari molekul akan mempengaruhi kelarutan zat tersebut. Adanya gugus polar tambahan dalam molekul maka kelarutan dalam air meningkat seperti pada karboksimetil kitosan. Adanya substitusi gugus karboksimetil dari asam monokloroasetat pada kitosan maka terdapat gugus polar tambahan dalam molekul yang menyebabkan KMK dapat larut dalam air.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan maka dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

Konsentrasi NaOH 10-30% (b/v) dapat meningkatkan derajat substitusi dan kelarutan karboksimetil kitosan hasil sintesis, namun pada konsentrasi NaOH di atas 30% (b/v) derajat substitusi dan jumlah karboksimetil kitosan menurun.

Interaksi yang terjadi antara kitosan dengan karboksimetil dapat dilihat dari spektra FTIR yang dihasilkan. Munculnya serapan pada bilangan gelombang $1720,50\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus karboksil yang tersubstitusi pada kitosan yang berarti bahwa telah terjadi reaksi antara kitosan dengan asam monokloroasetat.

Saran

Untuk penelitian lebih lanjut diharapkan dilakukan perlakuan tambahan untuk melindungi gugus amina untuk menghasilkan KMK jenis OKMK yang masih memiliki sifat antibakteri.

DAFTAR PUSTAKA

- Ardelean, E., Raluca, N., Doina, A., and Elena, B., 2009, Carboxymethyl-Chitosan as Consolidation Agent for Old Documents on Paper Support. University 'Al. I. Cuza', Faculty of Theology. *European Journal of Science and Theology*. 5(4): 67-75.
- Bader, H.J. and Birkholz, E., 1997, Teaching chitin chemistry. In Muzzarelli, R.A.A and Peter, M.G. (eds.). *Chitin Handbook*. European Chitin Society. p. 507-519.
- Basmal, J., Andhita, D., dan Sediarto, 2005, Pengaruh Alkalinasi Selulosa terhadap Produksi Sodium Karboksimetil Selulosa. *Jurnal Penelitian Perikanan Indonesia*. 11(4): 61-69.
- Basmal, J., Prasetyo, A., dan Fawzya, Y.N., 2005, Pengaruh Konsentrasi Asam Monokloroasetat dalam proses Karboksimetil Kitosan terhadap Karboksimetil Kitosan yang dihasilkan. *J. Penel. Perik, Indonesia*. 11(8): 47-58.

- Basmal, J., Prasetyo, A., dan Farida, Y., 2007, Pengaruh Suhu Eterifikasi pada Pembuatan Karboksimetil kitosan. *Jurnal Pascapanen dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan*. 2(2): 99-106.
- Baxter, S., Zivanovic, S., and Weiss, J., 2005, Molecular Weight and Degree of Acetylation of High-Intensity Ultrasonicated Chitosan, *Food Hydrocolloids*. 19: 821-830.
- Champagne L. M., 2008, *The Synthesis of Water Soluble N-Acyl Chitosan Derivatives for Characterization as Antibacterial Agents*. Disertasi. Departement of Chemistry, Louisiana State University.
- James, E. M., Harry R. A., and Robert, W., 1992, *Inorganic Polymers*, Prentice-Hall International, Inc., New Jersey. 14-17.
- Kaban. J., 2009, *Modifikasi Kimia dari Kitosan dan Aplikasi Produk yang Dihasilkan*. Pidato Pengukuhan Jabatan Guru Besar Tetap dalam Bidang Kimia Organik Sintesis Universitas Sumatera Utara. Medan.
- Lim, S., 2002, *Synthesis of a Fiber-reactive Chitosan Derivative and Its Application to Cotton Fabric as an Antimicrobial Finish and Dyeing-improving Agent*. Disertasi. Department of Fiber and Polymer Science North Caroline State University.
- Mourya, V. K., Inamdar, N. N., and Tiwari, A., 2010, Carboxymethyl Chitosan and its Applications. Government College of Pharmacy, India. *Adv. Mat. Lett.* 2010. 1(1): 11-33.
- Murtini, J.T., Dwiyoitno dan Yeni, Y., 2004, *Pengaruh Perendaman Karboksil Metil Kitosan dan Kitosan terhadap Penurunan Kolesterol pada Cumi-cumi (Loligo sp.)*. Balai Besar Riset Pengolahan Produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan. 3: 229-233.
- Noerati, Radiman C. L., Achmad S., dan Ariwahjoedi, B, 2007, Sintesis kitosan Suksinat Larut Air, *Akta Kimindo*. 2(2): 113-116.
- Oktavia, D. O., Wibowo, S., dan Fawzya, Y.N., 2005, Pengaruh Jumlah Monokloro Asetat terhadap Karakteristik Karboksimetil Kitosan dari Kitosan Cangkang dan Kaki Rajungan. *Jurnal Penelitian Perikanan Indonesia*. 11(4): 79-88.
- Sato, H., Mizutani, S., Tsuge, S., Ohtani, H., Aoi, K., Takasu, A., Okada, M., Kobayashi, S., Kiyosada T., and S. Shoda, 1998, Determination of The Degree of Acetylation of Chitin/Chitosan by Pyrolysis-Gas Chromatography in The Presence of Oxalic Acid, *Anal. Chem.* 70: 7-12.
- Suryaningrum, Th. D., Basmal, J., dan Aumelia, W., 2005, Pengaruh Konsentrasi Asam Monokloro Asetat dan Jenis Pelarut Sebagai Bahan Pengendap terhadap Produksi Karboksimetil Kitin. *Jurnal Penelitian Perikanan Indonesia*. 11(4): 89-100.
- Zhang, Y., Xue, C., Xue, Y., Gao, R., and Zhang, X. 2005. Determination of The Degree of Deacetylation of Chitin and Chitosan by X-ray Powder Diffraction. *Carbohydr. Res.* 340: 1914-1917.
- Zhao, Xue., Zhen Qiao, Z., and Xin He, J., 2010, Preparation of Chitosan Biguanidine Hydrochloride and Application in Antimicrobial Finish of Wool Fabric. Donghua University, Sung Yiang, China. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 5(3): 16-24.