

**PENENTUAN DERAJAT ESTERIFIKASI DENGAN METODE BASE LINE PADA SINTESIS ALDIMIN  
KITOSAN ASETAT MELALUI REAKSI ESTERIFIKASI DARI ALDIMIN KITOSAN DENGAN  
ASETAT ANHIDRIDA**

**DETERMINATION DEGREE ESTERIFICATION OF METHODS BASE LINE ON SYNTHESIS OF  
ALDIMIN CHITOSAN ACETATE BY USING ESTERIFICATION REACTION FROM ALDIMIN  
CHITOSAN WITH ACETIC ANHYDRIDE**

**Mifta Churohma<sup>1\*</sup>, Daniel Tarigan<sup>1</sup>, Erwin<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman

\*Corresponding Author : [mivvtajohansyah@gmail.com](mailto:mivvtajohansyah@gmail.com)

**ABSTRACT**

*Determination degree of esterification with the base line on the synthesis method aldimin chitosan acetate by esterification of aldimin chitosan with acetic anhydride has done. In this research, chitosan modified by chemical being aldimin chitosan acetate. Synthesis aldimin chitosan acetate produced by esterification reaction between aldimin chitosan with acetic anhydride. Result of FT-IR analysis of aldimin chitosan acetate showed in wavenumbers 3448.72 cm<sup>-1</sup>, which indicated stretching vibration hydroxyl group -OH. Vibration absorption wavenumbers 1735.93 cm<sup>-1</sup> indicated carbonyl group C = O ester and backed group C-O-C with wavenumbers 1033.85 cm<sup>-1</sup>. vibration absorption in wavenumbers 1651.07 cm<sup>-1</sup> indicated the presence of C = N. Degree of esterification or degree of acetylation (DA) in aldimin chitosan acetate assign value 82.85%.*

**Keyword** : *Kitosan, esterifikasi, base line, derajat asetilasi*

**PENDAHULUAN**

Kitosan adalah polisakarida alam yang diperoleh dari deasetilasi kitin. Jika sebagian besar gugus asetil pada kitin disubstitusikan oleh atom hidrogen menjadi gugus amino dengan penambahan larutan basa kuat berkonsentrasi tinggi, hasilnya dinamakan kitosan atau kitin terdeasetilasi [1].

Kitosan dapat dimodifikasi secara kimia menjadi berbagai senyawa turunannya sehingga kitosan dapat digunakan secara luas dalam berbagai bidang. Keistimewaan dari kitosan, sehingga dapat digunakan dalam industri dikarenakan sifat-sifatnya: berasal dari alam dan dapat diproduksi kembali, *biodegradable* dan tidak mencemari lingkungan, *biocompatible*, dan struktur molekulnya dapat dengan mudah dimodifikasi menjadi turunannya. Sifat-sifat istimewa ini menjadi pendorong untuk melengkapi metode biopolimer yang bernilai, sebagai bahan dasar yang selanjutnya dimodifikasi secara kimia menjadi bermacam-macam turunannya guna keperluan tertentu [2].

Beberapa peneliti telah melakukan modifikasi kimia terhadap senyawa kitosan, untuk menghasilkan turunan kitosan, antara lain menjadi senyawa kitosan palmitat diperoleh dengan melarutkan kitosan dalam asam asetat dan metanol, direaksikan dengan metil palmitat [3]. N-Maleoil Kitosan diperoleh dari reaksi amidasi antara kitosan dengan anhidrida maleat [4].

Derajat esterifikasi atau Derajat Asetilasi (DA) dari biopolimer merupakan parameter yang sangat penting tidak hanya mengenai sifat fisik-kimia dari senyawa tetapi juga sifat biologis, biomedis, makanan dan lain-lainnya. Aplikasi ini sangat bergantung pada sifat fisik dan kimia kitosan seperti halnya kelarutan, sangat bergantung juga besarnya derajat asetilasi (DA). Dalam pengertian ini tingkat penentuan DA adalah masalah yang sangat penting untuk menentukan aplikasi-aplikasi dari senyawa tersebut. Penentuan nilai derajat asetilasi dapat digunakan spektrofotometer FT-IR [5].

Berdasarkan hal di atas, maka dalam penelitian ini dilakukan sintesis aldimin kitosan asetat melalui reaksi esterifikasi dari aldimin kitosan dengan asetat anhidrida. Hasil yang terbentuk dari reaksi esterifikasi dikarakterisasi menggunakan Spektroskopi *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR) sehingga didapatkan derajat asetilasi menggunakan metode *base line* dari senyawa aldimin kitosan asetat.

**METODE PENELITIAN**

**Alat**

Labu alas datar leher tiga, termometer, kondensor bola, pipa CaCl<sub>2</sub>, *hot plate*, *magnetic stirrer*, labu Erlenmeyer, beaker glass, labu ukur, pipet tetes, pipet volume, bulb, corong pisah, rotarievaporator, neraca analitik, buret, tiang statif,

klem, corong kaca spatula, botol aquades, selang, ember, pompa aquarium, oven dan Spektrofotometer Inframerah (FT-IR).

## Bahan

Bubuk kitosan, metanol (p.a), n-heksana (p.a), asam sulfat 98 % (p.a), asam asetat anhidrida (p.a), asam oleat (p.a), asam asetat anhidrida (p.a), asetaldehid (p.a), asam asetat glasial (p.a), asam asetat 1%, Natrium sulfat anhidrous (p.a), alkohol 95 % (teknis),  $\text{CaCl}_2$  anhidrat.

## Prosedur Penelitian

### Pembuatan Aldimin Kitosan

Sebanyak 3 gram bubuk kitosan dimasukkan ke dalam labu alas datar leher tiga. Ditambahkan 100 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1 % dan ditambahkan dengan 3 mL asam asetat glasial diaduk selama 1 jam kemudian diteteskan 2 mL asetaldehid dalam corong pisah lalu distirrer pada suhu kamar selama 6 jam. Kemudian

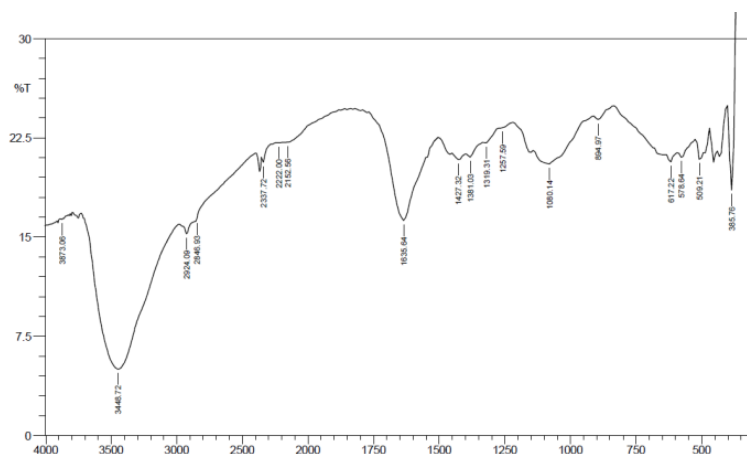
diamkan dalam desikator selama 7 hari hingga menggumpal.

### Pembuatan Aldimin Kitosan Asetat

Sebanyak 2 gram aldimin kitosan dimasukkan ke dalam labu alas datar leher tiga dan diteteskan 20 mL asetat anhidrida (p.a). Kemudian di refluks pada suhu  $60^\circ\text{C}$  selama 6 jam. Dimasukkan ke dalam corong pisah dan dicuci dengan aquades lalu disaring. Setelah itu residu dikeringkan dalam oven.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Kitosan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kitosan untuk sintesis yang diperoleh dari pasaran. Spektrum FT-IR Kitosan yang digunakan menghasilkan puncak-puncak serapan pada daerah bilangan gelombang :  $3448.72\text{ cm}^{-1}$ ,  $2924.09\text{ cm}^{-1}$ ,  $2846.93\text{ cm}^{-1}$ ,  $2337.72\text{ cm}^{-1}$ ,  $1635.64\text{ cm}^{-1}$ ,  $1427.32\text{ cm}^{-1}$ ,  $1381.03\text{ cm}^{-1}$ ,  $1319.31\text{ cm}^{-1}$ ,  $1257.59\text{ cm}^{-1}$ ,  $1080.14\text{ cm}^{-1}$ , dan  $894.97\text{ cm}^{-1}$  (Gambar 4.1).

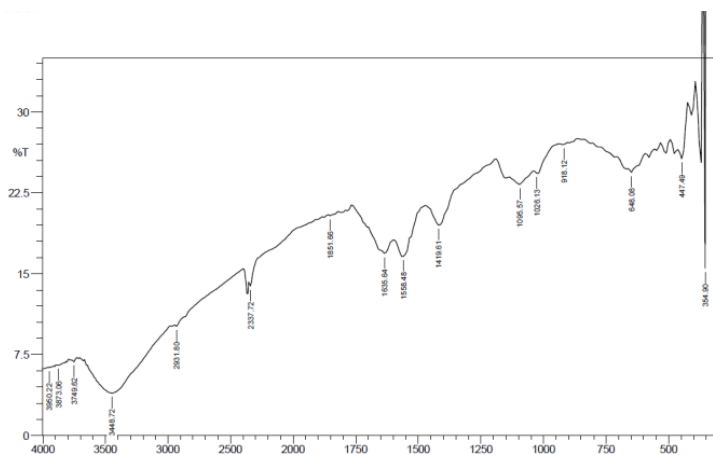


Gambar 1. Spektrum FT-IR Kitosan

Dalam penelitian ini, terlebih dahulu kitosan direaksikan dengan asam asetat 1 % yang fungsinya sebagai pelarut untuk melarutkan kitosan. Dalam keadaan diaduk direaksikan kembali dengan asam asetat glasial melalui corong penetes. Dimana asam asetat glasial berfungsi sebagai pemberi suasana asam dalam larutan kitosan berwarna kuning. Dalam keadaan diaduk larutan asetaldehid ditambahkan agar dapat bereaksi dengan larutan kitosan.

Spektrum FT-IR dari aldimin kitosan yang ditunjukkan pada gambar 2 adanya puncak serapan pada daerah bilangan gelombang  $3448.72\text{ cm}^{-1}$  merupakan puncak vibrasi *stretching* gugus O-H. Spektrum yang menunjukkan vibrasi pada daerah bilangan gelombang  $2931.80\text{ cm}^{-1}$  adalah vibrasi *stretching* gugus C-H  $\text{sp}^3$ . Dan untuk serapan vibrasi

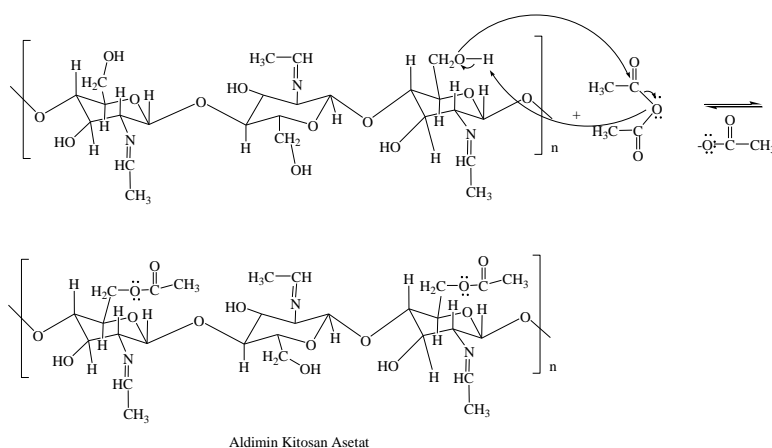
pada daerah bilangan gelombang  $1635.64\text{ cm}^{-1}$  dan  $1558.48\text{ cm}^{-1}$  merupakan gugus C=N. Kedua puncak serapan vibrasi ini berbeda namun dengan gugus yang sama, hal ini dikarenakan akibat adanya perbedaan massa tereduksi dari gugus C=N yang menyebabkan perubahan bilangan gelombang. Massa tereduksi disini dapat dijelaskan bahwa molekul dua atom dapat diumpamakan sebagai massa yang bervibrasi yang dihubungkan dengan suatu pegas namun jarak ikatan berubah secara kontinyu tetapi keseimbangan atau jarak ikatan rata-rata dapat ditentukan. Apabila pegas direntangkan atau ditekan pada jarak keseimbangan ini, maka energi potensial dari sistem akan naik [6]. Adanya serapan vibrasi yang menunjukkan gugus C=N maka kitosan telah terproteksi membentuk aldimin kitosan.



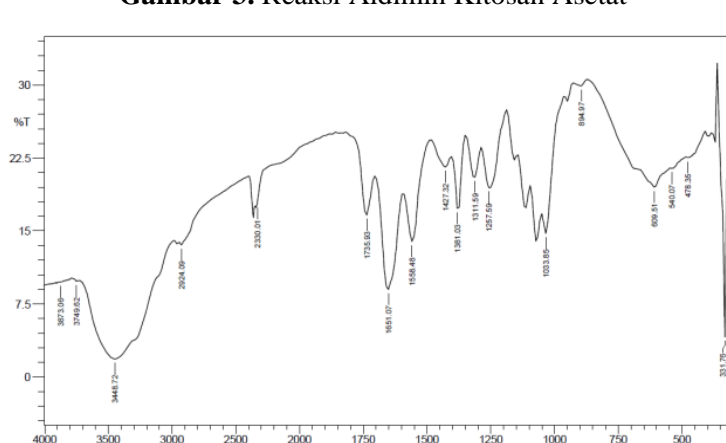
**Gambar 2.** Spektrum FT-IR Aldimin Kitosan

Aldimin kitosan asetat terbentuk dengan mereaksikan dalam proses reaksi esterifikasi antara aldimin kitosan dengan asetat anhidrida tanpa menggunakan pelarut dan katalis hanya dengan pemanasan dalam kondisi refluks selama 6 jam pada

temperature 60°C. Dalam hal ini perbandingan aldimin kitosan dengan asetat anhidrida yaitu 1:10 sehingga gugus hidroksil pada atom C primer dapat terasetilasi membentuk ester. Reaksi dapat dilihat pada gambar 3.



**Gambar 3.** Reaksi Aldimin Kitosan Asetat



**Gambar 4.** Spektrum FT-IR Aldimin Kitosan Asetat

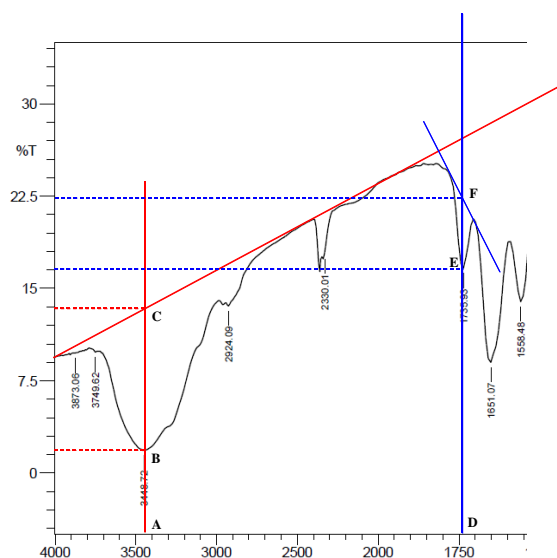
Terbentuknya aldimin kitosan asetat dapat dilihat pada gambar 4 berdasarkan hasil analisis spektroskopi FT-IR yang memberikan puncak serapan vibrasi pada daerah bilangan gelombang 3448.72 cm<sup>-1</sup> yaitu vibrasi *stretching* dari gugus

hidroksil -OH. Puncak serapan vibrasi pada daerah bilangan gelombang 2924.09 cm<sup>-1</sup> menunjukkan serapan dari vibrasi *stretching* C-H sp<sup>3</sup>. Puncak Vibrasi pada serapan bilangan gelombang 1735.93 cm<sup>-1</sup> adalah gugus karbonil C=O yang didukung

gugus C-O-C pada puncak vibrasi di daerah bilangan gelombang 1033.85 cm<sup>-1</sup>. Dan serapan pada puncak vibrasi daerah bilangan gelombang 1651.07 cm<sup>-1</sup> dan 1558.48 cm<sup>-1</sup> merupakan gugus C=N. Jika dilihat dari spektrum FT-IR nya, maka senyawa ini mengandung gugus -OH, -C=O, dan C-O-C yang berbeda dengan spektrum FT-IR kitosan (Gambar 1) dan aldimin kitosan (Gambar 2) yang tidak menunjukkan serapan

pada daerah bilangan gelombang 1735.93 cm<sup>-1</sup> dan 1033.85 cm<sup>-1</sup>.

Derajat esterifikasi atau derajat asetilasi adalah penentuan gambar garis dasar dari intensitas gugus amida dengan gugus hidroksil [7]. Hasil spektrum FT-IR dari senyawa aldimin kitosan asetat dapat menunjukkan nilai derajat asetilasi (DA) yang terjadi dalam senyawa tersebut dapat dilihat pada gambar 5.



**Gambar 5.** Penentuan Absorbansi gugus C=O dan gugus -OH

Persamaan perhitungan untuk mencari nilai derajat esterifikasi atau derajat asetilasi pada aldimin kitosan asetat yaitu :

$$DA = 100 - \left[ \left( \frac{A_{C=O}}{A_{O-H}} \right) \right] \times 115 \quad (1)$$

$$A_{C=O} = \log \left( \frac{DF}{DE} \right)$$

$$A_{C=O} = \log \left( \frac{22.4}{16.631} \right)$$

$$A_{C=O} = 0,129$$

$$A_{O-H} = \log \left( \frac{AC}{AB} \right)$$

$$A_{O-H} = \log \left( \frac{13,4}{18,28} \right)$$

$$A_{O-H} = 0,865$$

Sehingga,

$$DA = 100 - \left[ \left( \frac{A_{C=O}}{A_{O-H}} \right) \right] \times 115$$

$$DA = 100 - \left[ \left( \frac{0,129}{0,865} \right) \right] \times 115$$

$$DA = 100 - 17,15$$

$$DA = 82,85 \%$$

Dari hasil data yang didapat bahwa nilai absorbansi dari gugus C=O sebesar 0.129 dan nilai absorbansi dari gugus -OH sebesar 0.865 sehingga didapatkan nilai derajat esterifikasi atau derajat asetilasi (DA) kitosan oleat sebesar 82,85 %.

## KESIMPULAN

1. Aldimin Kitosan Asetat dapat disintesis melalui reaksi Esterifikasi aldimin kitosan dengan asetat anhidrida menggunakan pada suhu 70-80°C.
2. Nilai Derajat Esterifikasi atau Derajat Asetilasi (DA) dengan menggunakan metode *base line* pada senyawa aldimin kitosan asetat adalah sebesar 82,85%.

## SARAN

Perlu dilakukan penentuan kurva DSC (Differential Scanning Calorimetry) yang didasarkan pada puncak degradasi eksotermik pada senyawa, yang dapat mengubah suhu, area dan intensitas yang tergantung pada nilai derajat esterifikasi atau derajat asetilasi (DA).

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Bastman, S. 1989. *Studies on Degradation and Extraction of Chitin and Chitosan From Prawn*

*Shells*. England : The Queen's University of Belfast.

- [2] Taranathan dan Kittur. 2003. *Chitin The Undisputed Biomolecule of Great Potential. Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43,1 : ProQuestMedical Library.
- [3] Nurmariana, O.D.S. 2010. *Pembuatan Bahan Surfaktan Kosmetika Melalui Modifikasi Kimia Dari Kitosan Menjadi Kitosan Palmitat*. Tesis. Medan : Universitas Sumatera Utara.
- [4] Febrianti, N. S. 2013. *Sintesis N-Maleoil Kitosan Melalui Reaksi Amidasi Antara Kitosan Dengan Anhidrida Maleat*. Skripsi. FMIPA Kimia. Medan : Universitas Sumatera Utara.
- [5] Guinesi, L.S dan Edar Tadeu Gomes Cavalheiro. 2006. *The Use Of DSC Curves To Determine The Acetylation Degree Of Chitin/Chitosan Samples*. *Thermochimica Acta* 444 (2006) 128-133.
- [6] Sastrohamidjojo, H. 1990. *Spektroskopi*. Yogyakarta : Liberty.
- [7] Baxter, A, M. Dillon, K.D.A Taylor, G.A.F. Roberts. 1992. *Macromol. Int.J.Biol.* 14. 166.