

PENENTUAN DERAJAT ASILASI (DA) DENGAN METODE *BASE LINE* DARI SINTESIS N-ALDIMIN KITOSAN

DETERMINATION OF DEGREE OF ACYLATION (DA) WITH BASE LINE METHOD FROM SYNTHESIS OF N-ALDIMINE CHITOSAN

Yolanda Verucha Anggraini Soma^{*}, Daniel, Chairul Saleh

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman

Jalan Barong Tongkok, Kampus Gn. Kelua, Samarinda 75123

*E-mail: yolandaverucha030894@gmail.com

Received: 14 November 2016, Accepted: 26 February 2018

ABSTRACT

Determination of degree of acylation (DA) with base line method from synthesis of N-aldimine chitosan was obtained from the acylation reaction between chitosan and acetaldehyde. The formation of N-aldimine chitosan is supported by the data of FT-IR spectroscopy in the wavenumber 3441.01 cm^{-1} shows the stretching vibration of OH of chitosan and absorption peaks in the area of wavenumber 1627.92 cm^{-1} and 1566.20 cm^{-1} is vibration of C=N which identified the formation of aldimine chitosan. Wavenumber 2924.09 cm^{-1} shows the C-H stretching vibration as evidenced by a wavenumber 1404.16 cm^{-1} which is C-H bending and C-O absorption at wavenumber 1087.85 cm^{-1} . Degree of acylation was obtained by 81.33%.

Keywords: *Degree of Acylation, N-Aldimine Chitosan, FT-IR*

PENDAHULUAN

Salah satu terobosan yang dapat dilakukan dalam kimia dan teknologi adalah pengembangan modifikasi kimianya. Kitin yang telah dihilangkan gugus asetilnya melalui proses deasetilasi disebut kitosan. Kitosan memiliki gugus amina bebas yang membuat polimer ini bersifat plikationik, sehingga polimer ini potensial untuk diaplikasikan dalam pengolahan limbah, obat-obatan, pengolahan makanan dan bioteknologi [1].

Kitosan telah banyak menarik perhatian peneliti dalam penelitian dasar maupun penelitian aplikasi yang meliputi bidang biologi, biokimia, kimia organik, polimer, farmakologi dan obat-obatan [2].

Kitosan berbentuk spesifik dan mengandung gugus amino dalam rantai karbonnya. Kitosan tidak bersifat racun dan merupakan polimer yang bisa diuraikan oleh alam. Kitosan memiliki muatan ion positif yang secara kimia memberikan kemampuan berikatan dengan muatan negatif yaitu lemak, lipid, kolesterol, ion logam, protein dan makromolekul [3]. Adanya gugus amin ($-\text{NH}_2$) dan gugus hidroksil ($-\text{OH}$) menyebabkan kitosan mempunyai reaktivitas kimia yang tinggi dan mudah dimodifikasi secara kimia [4].

Derajat asilasi (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 asilasi (DA) [5].

Berdasarkan hasil uraian di atas peneliti tertarik untuk mengetahui seberapa besar derajat asilasi yang dihasilkan oleh sintesis N-aldimin kitosan dengan metode *base line*. N-aldimin kitosan diperoleh dari hasil reaksi antara kitosan dan asetaldehid melalui reaksi asilasi. N-aldimin kitosan dikarakteristik dengan menggunakan spektroskopi FT-IR dan dihitung derajat asilasinya dengan menggunakan *base line*.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini labu leher tiga, Neraca analitik, beaker glass, pipet tetes, hotplate stirer, kondensor bola, pipet volume, labu takar, corong kaca, corong penetes, gelas ukur, spatula, botol aquades, *magnetic stirrer*, termometer dan Spektrofotometer Inframerah.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kitosan yang diproduksi dari CV. Agung Menara Abadi, asam asetat (p.a), asetat glasial, asetaldehida (p.a), dan aquades.

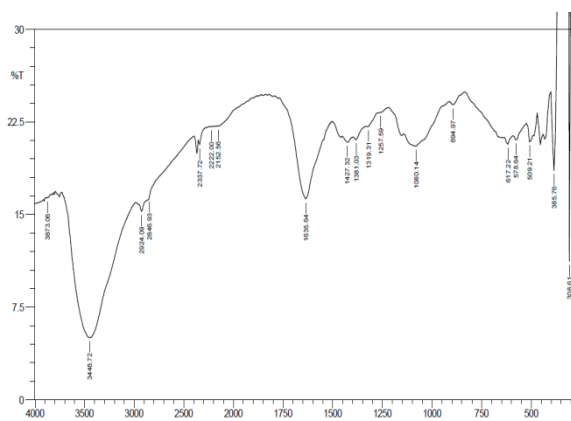
Prosedur Penelitian

Sebanyak 3.0057 gram kitosan dilarutkan kedalam 150 mL asam asetat 1%, dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dihubungkan dengan kondensor yang dialiri air. Setelah larut semua, ditambahkan 2 mL asetaldehid lalu direfluk pada suhu kamar selama 6 jam sambil diteteskan 3 mL asam asetat glasial melalui corong penetes. Hasil yang diperoleh dikeringkan dalam desikator dan dianalisa dengan FT-IR.

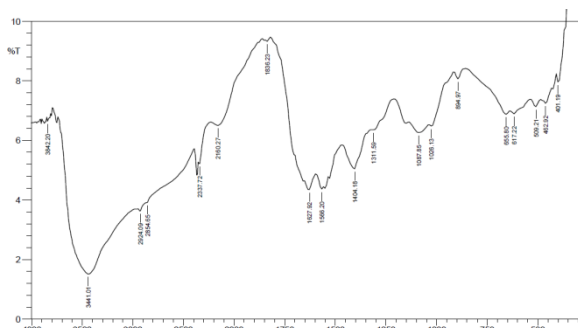
HASIL DAN PEMBAHASAN

FT-IR N-Aldimin Kitosan

Berikut adalah hasil spektroskopi FT-IR dari senyawa kitosan (gambar 1) dan N-aldimin kitosan (gambar 2) dimana rendemen N-aldimin kitosan yang dihasilkan sebesar 155 mL.



Gambar 1. Spektrum FT-IR kitosan



Gambar 2. Spektrum FT-IR N-aldimin kitosan

Data FT-IR kitosan memberikan puncak-puncak vibrasi pada daerah bilangan gelombang $3448,72\text{ cm}^{-1}$; $3873,06\text{ cm}^{-1}$; $2924,09\text{ cm}^{-1}$; $2846,93\text{ cm}^{-1}$; $2337,72\text{ cm}^{-1}$; $1635,64\text{ cm}^{-1}$; $1427,32\text{ cm}^{-1}$;

$1319,31\text{ cm}^{-1}$; $1257,59\text{ cm}^{-1}$; $1080,14\text{ cm}^{-1}$; dan $894,97\text{ cm}^{-1}$.

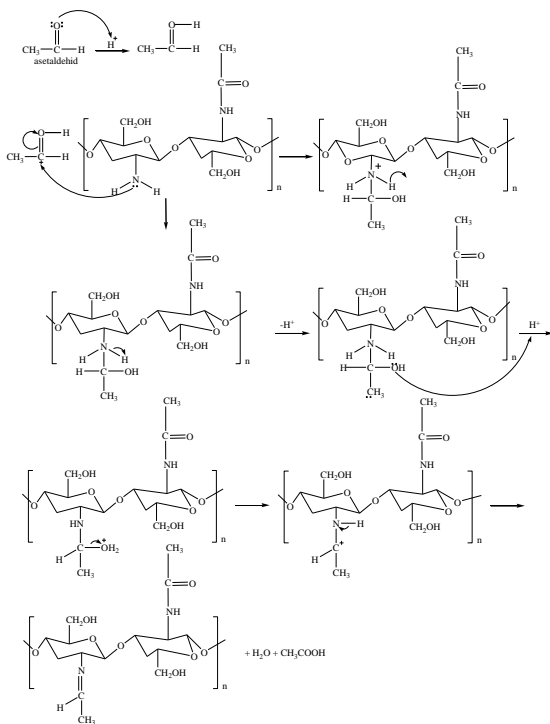
Analisa FT-IR aldimin kitosan yang diperoleh memberikan puncak-puncak serapan pada daerah bilangan gelombang $3441,01\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi stretching O-H dari kitosan dan puncak serapan pada daerah bilangan gelombang $1627,92\text{ cm}^{-1}$ dan $1566,20\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi C=N yang mengidentifikasi terbentuknya aldimin kitosan [6] di mana kedua puncak serapan vibrasi ini berbeda namun dengan gugus yang sama, hal ini akibat adanya perbedaan massa tereduksi dari gugus C=N yang menyebabkan perubahan bilangan gelombang.

Tabel 1. Serapan FT-IR karakteristik untuk kitin dan kitosan [7]

Jenis Vibrasi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	
	Kitin	Kitosan
OH stretching	3500	3450;3340
NH (-NH ₂) stretching asym	-	3500
NH (-NH ₂) stretching sym	-	3400
NH(-NHCOCH ₃) stretching	3265;3100	-
CH (CH ₃) stretching	2961 (lemah)	-
CH (CH ₂) stretching asym	2928	2926
CH (CH ₂) stretching sym	2871	2864
C=O (-NHCOCH ₃) stretching	1655	1650 (lemah)
NH (-NHCOCH ₃) bending	1560	-
CN (-NHCOCH ₃) stretching	1310	-
CN stretching	-	1200-1020
CH (CH ₂) bending asym	1426	1418
CH (CH ₂) bending sym	1378	1377
C-O (-C-O-C-) stretching asym	1077	1082
C-O (-C-O-C-) stretching sym	1024	1033

Massa tereduksi disini 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 kesetimbangan ini, maka energi potensial dari sistem akan naik [8]. Bilangan gelombang $2924,09\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi stretching C-H

dengan didukung adanya bilangan gelombang 1404,16 cm⁻¹ yang merupakan bending C-H [8] dan serapan C-O pada bilangan gelombang 1087,85 cm⁻¹. Sehingga didapatkan perkiraan reaksinya seperti yang ditampilkan pada gambar 3.



Gambar 3. Reaksi pembentukan aldimin kitosan

Dalam penelitian ini kita dapat mengetahui Derajat Asilasi (DA) pada N-aldimin kitosan dengan menggunakan metode analisa spektroskopi FT-IR yang dihasilkan. Pada metode ini, spektrum sampel diperoleh menggunakan instrumentasi FT-IR dengan interval frekuensi 4000-400 cm⁻¹. Derajat Asilasi (DA) ditentukan dengan menggunakan *baseline* yang diajukan oleh Baxter *et al* [9] dengan persamaan sebagai berikut:

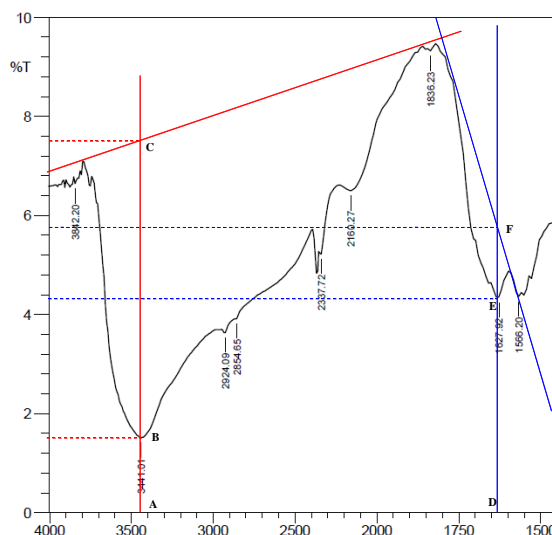
$$DA = 100 - \left[\frac{A_{1689}}{A_{3466}} \times 115 \right] \quad (1)$$

Dengan A₁₆₈₉ dan A₃₄₆₆ adalah absorbansi pada bilangan gelombang 1655 cm⁻¹ yang merupakan serapan puncak imin dan 3466 cm⁻¹ yang merupakan serapan puncak hidroksil. Serapan puncak imin menunjukkan kandungan gugus N-asil sedangkan serapan gugus hidroksil merupakan standar. Lebih lanjut absorbansi puncak imin dan hidroksil di presentasikan oleh persamaan matematika sederhana sebagaimana yang telah diajukan oleh Sabnis dan Block [10] yaitu:

$$\text{Log}(DF_2/DE) = (A_{C=N}) \quad (2)$$

$$\text{Log}(AC/AB) = (A_{O-H}) \quad (3)$$

DF₂ merupakan *baseline*, DE, AC, dan AB menggambarkan tinggi absolut puncak serpan gugus-gugus fungsi pada masing-masing bilangan gelombang yang berkaitan.



Gambar 4. Penentuan absorbansi gugus C=N dan OH

Didapatkan DA dari hasil perhitungan untuk N-aldimin kitosan sebesar 81,33% yang berarti bahwa gugus asil dari asetaldehid yang berhasil bereaksi terhadap amin dalam monomer-monomer kitosan tersebut sebanyak 81,33%.

Derajat asilasi ini salah satu metode yang dapat digunakan untuk mengetahui berapa persen keberhasilan metode sintesis yang dilakukan.

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan diperoleh kesimpulan bahwa derajat asilasi yang diperoleh dari hasil sintesis N-aldimin kitosan sebesar 81,33% yang menandakan bahwa keberhasilan metode sintesis yang dilakukan adalah sebesar 81,33%.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Savant, D., Vivek, dan J.A. Torres. 2000. *Chitosan-Based Coagulating Agents for Treatment of Cheddar Chees Whey*. Biotechnology Progress 16: 1091-1097.
- [2] Kaban, J. 2009. *Modifikasi Kimia dari Kitosan dan Aplikasi Produk yang Dihasilkan*. Pidato Pengukuhan Guru Besar. Kimia FMIPA USU Medan.
- [3] Supeni, G. dan Irawan, S. 2012. *Pengaruh Penggunaan Kitosan terhadap Sifat Barrier*

- Edible Film Tapioka Termodifikasi*. Jurnal. Vol.34 (1), hal 200.
- [4] Skjak-Braek, G., Anthonsen, T., and Sanfood, P. 1989. *Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications*. Eiseivier App, Sc, London. Critical Review and Food : Proquest Medical Library.
- [5] Guinesi, L.S dan Edar Tadeu Gomes, C. 2006. *The Use of DSC Curves To Determine The Acetylation Degree of Chitin/Chitosan Samples*. *Thermochimica Acta* 444 (2006) 128-133.
- [6] Doloksaribu, G. W. R. 2014. *Sintesis O-Karboksimetil N-Lauroil Kitosan Melalui Esterifikasi Kitosan Dengan Asam Monokloroasetat Dan Diikuti Asilasi Dengan Lauroil Klorida*. Skripsi. Universitas Sumatra Utara.
- [7] Gyliene, O., Razmute, I dan Nivinskiene, O. 2003. *Chemical Composition and Sorption Properties of chitosan Produced from Flylarva Shells*. *Chemija (Vilnius)*, T.14 Nr.3: 121-127.
- [8] Sastrohamidjojo, H. 1992. *Spektroskopi Inframerah*. Liberty. Yogyakarta.
- [9] Baxter, A. M., Dillon, K. D. A., Taylor, G. A. F., Robert, I.J., dan Biol. 1992. *Macromol.* 14: 166.
- [10] Sabnis, S. Block, L.H. 1997. *Improved Infrared Spectroscopic Method For The Analysis of Degree of N-Deacetylation of Chitosan*. *Polimer Bulletin* 39ed. P. 67-71.