

Pengaruh Pelarut Terhadap Persentase Kopolimerisasi Cangkok Asam Akrilat pada Khitin dengan Metode Iradiasi

Gatot Trimulyadi Rekso dan Rahmawati

Pusat Aplikasi Isotop dan Radiasi (PAIR)-BATAN, Jl. Lebak Bulus Raya No. 49, Jakarta

E-mail : gatot2811@yahoo.com ; rahmawati@batan.go.id

Abstract

The effect of solvent on the percentage of graft copolymerization of acrylic acid onto chitin by irradiation method has been carried out. The research aims to find out the optimum solvent composition to the increased swelling properties of chitin so that acrylic acid could carry in the active site of chitin. In this experiment, the trapped radical and peroxide graft copolymerization radiation method were employed. The influence of solvent compositions e.g., water-methanol, water-acetic acid, and methanol-acetic acid, and the grafting method that affected the degree of grafting have been studied. The result showed that the percentage of grafted chitin by pre-irradiation peroxide method is higher than the trapped radical method. The methanol-acetic acid in the composition of 7/3 was the best solvent for grafting of chitin, with the percentage of grafting was found 47.2 %.

Keywords: copolymerization, grafting, irradiation, chitin

Pendahuluan

Pemanfaatan limbah udang selama ini belum dilakukan secara optimal, hanya terbatas untuk bahan tambahan makanan tradisional seperti terasi dan petis, serta untuk protein tambahan pakan unggas. Limbah udang mengandung senyawa yang disebut khitin, yang dapat diproses lebih lanjut menjadi khitosan, yang merupakan bahan dasar yang sangat bermanfaat dalam bidang industri, kesehatan dan pertanian (Ciechanska dkk., 2004). Khitin terdapat dalam limbah udang kering, dengan kadar berkisar antara 14-27 % dan pada kepiting kering sekitar 13-15 %. Faktor pendorong untuk melakukan modifikasi khitin adalah karena khitin merupakan bahan polimer alam dengan sumber sangat melimpah, mudah diperoleh dan bersifat tidak beracun serta mudah terdegradasi (Miretzky dan Cirelli, 2009).

Aplikasi utama khitosan, yang merupakan produk deasetilisasi khitin, di negara maju seperti Jepang adalah sebagai pengkelat ion logam seperti Hg(II), Cu(II), Pb(II) dan Cr(III) dari limbah cair buangan industri. Untuk meningkatkan kemampuan khitosan dalam mengikat logam, diperlukan modifikasi antara lain dengan menambahkan gugus fungsi (Nghah dan Fatinathan, 2010). Modifikasi khitin secara kimia relatif jarang dilakukan karena kelarutan khitin yang rendah menyebabkan reaksi kimia pada fasa homogen menjadi sulit dan diperlukan katalis yang relatif mahal. Untuk mengatasi permasalahan tersebut, dalam penelitian ini akan dipelajari modifikasi khitin dengan teknik iradiasi. Modifikasi khitin mempergunakan teknik radiasi merupakan metode yang paling efisien, karena daya tembus radiasi yang tinggi memungkinkan pembentukan pusat aktif yang merata di seluruh bagian sehingga produk akan lebih homogen, disamping itu prosesnya dapat berlangsung dalam fasa heterogen dan tidak memerlukan inisiator maupun katalis (Casimiro dkk., 2005).

Pada pencangkokan dengan metode pra-iradiasi, pelarut sangat mempengaruhi hasil pencangkokan, karena laju pencangkokan ke dalam kerangka polimer hanya bergantung pada difusi monomer dan konsentrasi radikal dalam matriks polimer. Pada umumnya pelarut yang dipergunakan harus memiliki sifat dapat melarutkan dengan baik monomer dan aditif yang digunakan, serta dapat mengembangkan (*swelling*) kerangka polimer. Apabila monomer larut baik dalam pelarut, maka difusi monomer ke dalam kerangka polimer menuju pusat aktif menjadi lebih mudah. Di sisi lain, jika pelarut dapat mengembangkan kerangka polimer, maka pelarut dapat membawa monomer sedekat mungkin dengan pusat aktif yang terbentuk. Kemampuan pelarut dalam mengembangkan kerangka polimer dapat dilihat dari parameter kelarutannya.

Secara termodinamika, suatu materi akan larut bila energi bebas larutan bernilai negatif, sesuai dengan persamaan $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Agar ΔG bernilai negatif, maka nilai ΔH harus sekecil mungkin. Hal ini dapat dipenuhi bila interaksi antara molekul pelarut-pelarut dan polimer-polimer sama. Parameter kelarutan (δ) dapat diperoleh dari persamaan:

$$\delta = \frac{(\Delta H - RT)}{V} \quad (1)$$

Dimana δ = parameter kelarutan ($\text{MPa}^{1/2}$)
 ΔH = perubahan entalpi (kJ mol^{-1})
 R = konstanta gas ideal ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
 T = suhu (K)
 V = volume molar (m^3)

Jika suatu cairan memiliki parameter kelarutan yang sama atau hampir sama dengan cairan lain, maka kedua cairan tersebut dapat saling melarutkan. Suatu pelarut yang mempunyai nilai parameter kelarutan sama atau hampir sama dengan nilai parameter kelarutan matriks polimer, dapat dipastikan pelarut tersebut mempunyai kemampuan untuk mengembangkan polimer (Bhattacharya, 2000).

Pada penelitian ini dilakukan modifikasi khitin dengan mencangkokkan monomer asam akrilat menggunakan teknik pra-iradiasi radikal terjebak dan pra-iradiasi peroksida. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh pelarut terhadap kadar pencangkokan asam akrilat pada khitin. Asam akrilat dipilih sebagai monomer karena merupakan monomer hidrofilik yang mempunyai gugus fungsi yang dapat bertindak sebagai penukar kation. Analisis yang dilakukan meliputi kadar pencangkokan secara gravimetri, gugus fungsi menggunakan spektrofotometer inframerah transformasi *Fourier* (*Fourier transform infrared* (FT-IR) dan kestabilan termal menggunakan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC).

Metode Penelitian

Bahan

Khitin yang digunakan diperoleh dari kulit badan udang putih. Bahan kimia yang digunakan diantaranya adalah NaOH p.a (E-Merck), HCl p.a (E-Merck), asam asetat glasial p.a (E-Merck), methanol p.a (E-Merck), asam akrilat p.a (E-Merck), dan aquadest.

Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini terdiri dari peralatan laboratorium, seperti peralatan gelas, *blender*, *magnetic stirrer*, *oven*, pH meter, *soxhlet extractor*, penangas air, dan timbangan analitik. Irradiator yang digunakan untuk inisiator pencangkokan adalah Irradiator Panoramic Serbaguna dengan sumber gamma Co-60. Peralatan pencangkokan meliputi ampul, pemanas air, *thermocouple*, dan gas N_2 . Peralatan pengujian meliputi spektrofotometer FT-IR Prestige 21 Shimadzu, viscometer Ubbelohde, dan DSC-60 Shimadzu.

Prosedur Percobaan

Kulit badan udang putih dibersihkan dari kotoran yang melekat menggunakan air dan dibilas dengan aquadest, kemudian dikeringkan dalam oven dan dihaluskan dengan *blender*. Tahap selanjutnya adalah proses isolasi khitin yaitu deproteinasi, demineralisasi dan penghilangan warna. Deproteinasi dilakukan dengan merendam kulit udang dalam 1 N NaOH pada temperatur 80 °C selama 3 jam dengan perbandingan padatan dan cairan 1:10. Selanjutnya dilakukan proses demineralisasi dengan merendam padatan dalam larutan larutan 1 N HCl (1:10) selama 24 jam pada suhu kamar. Terakhir, penghilangan warna dilakukan dengan cara *soxhletasi* menggunakan aseton selama 12 jam.

Tahap selanjutnya adalah proses iradiasi. Pada metode pencangkokkan pra-iradiasi radikal terjebak, proses iradiasi serbuk khitin dilakukan dalam atmosfer nitrogen, sedangkan pada proses pra-iradiasi peroksida proses iradiasi dilakukan dalam atmosfer udara. Sampel dalam ampul yang telah disiapkan di iradiasi dengan sinar gamma dari sumber Co-60, PAIR-BATAN, Pasar Jumat, Jakarta. Dosis total yang dipergunakan pada percobaan ini adalah 12 kGy dengan laju dosis 9,8 kGy/jam.

Tahap selanjutnya adalah proses pencangkokan. Pada serbuk khitin yang telah diiradiasi, ditambahkan larutan monomer asam akrilat dengan berbagai komposisi pelarut, seperti air-metanol, air-asam asetat dan metanol-asam asetat yang telah bebas oksigen. Konsentrasi asam akrilat yang digunakan adalah 30 % (v/v). Kemudian campuran ini dipanaskan dalam penangas air pada temperatur 50 °C dan dibiarkan bereaksi selama 2 jam. Serbuk khitin yang telah dicangkok kemudian dipisahkan dari larutan monomer dengan pencucian menggunakan air hangat untuk menghilangkan monomer dan homopolimer yang masih menempel. Setelah itu serbuk khitin direndam dalam air suling selama 24 jam, dan dibilas kembali dengan air hangat. Proses pembersihan dilanjutkan dengan ekstraksi menggunakan *soxhlet* dengan pelarut metanol selama 24 jam terus menerus. Kemudian dikeringkan dalam oven vakum pada temperatur 50 °C selama 8 jam.

Penentuan kadar pencangkokan dianalisis berdasarkan perbedaan berat serbuk khitin setelah pencangkokan dan berat awal. Persentase pencangkokan dihitung dengan persamaan 2:

$$\text{Persen pencangkokan} = \frac{(w_1 - w_0)}{w_0} \times 100\% \quad (2)$$

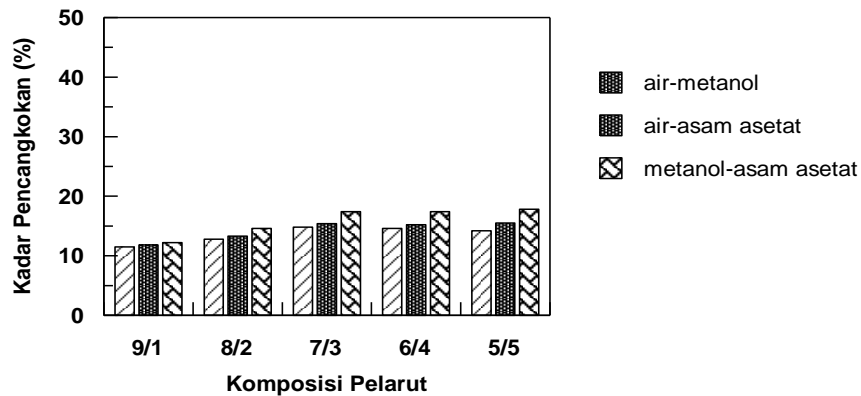
dimana w_0 = berat khitin awal (g)
 w_1 = berat khitin setelah pencangkokkan (g)

Hasil dan Pembahasan

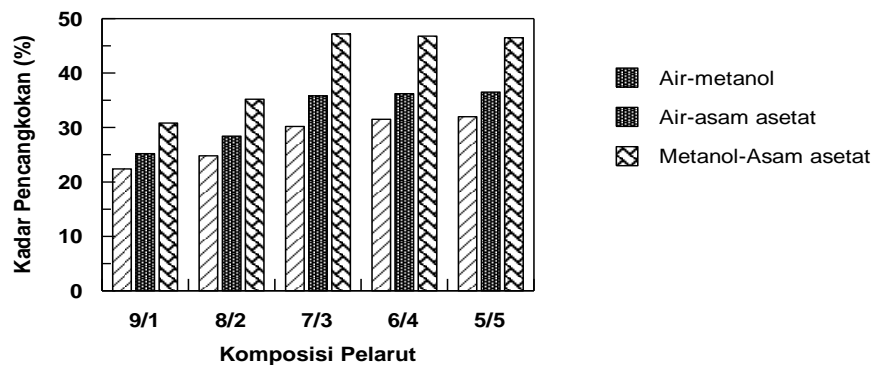
Pengaruh komposisi pelarut

Hasil percobaan isolasi khitin dari limbah kulit udang diperoleh khitin dengan rendemen rata-rata sebesar 12,8 % dengan kadar air 8,62 %. Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan pencangkokan asam akrilat pada khitin dengan metode pra-iradiasi radikal terjebak menggunakan pelarut tunggal air, metanol dan asam asetat. Hasilnya diperoleh kadar pencangkokan yang relatif rendah, masing-masing 10,2 %, 9,6 % dan 10,5 %. Karena itu, pada penelitian ini dipelajari pengaruh komposisi pelarut terhadap kadar pencangkokan.

Pengaruh komposisi campuran pelarut terhadap kadar pencangkokan dapat dilihat pada Gambar 1 dan Gambar 2.



Gambar 1. Pengaruh komposisi berbagai pelarut terhadap kadar pencangkokan pada proses pencangkokkan metoda pra – iradiasi radikal terjebak



Gambar 2. Pengaruh komposisi berbagai pelarut terhadap kadar pencangkokan dengan metoda pra-iradiasi peroksida

Gambar 2. Pengaruh komposisi berbagai pelarut terhadap kadar pencangkokan dengan metoda pra – iradiasi peroksida

Pada pencangkokan dengan metode pra-iradiasi radikal terjebak (Gambar 1), kadar pencangkokan relatif rendah, pada metode ini komposisi pelarut tidak mempengaruhi kadar pencangkokan. Sementara itu, pada proses pencangkokan dengan metode pra-iradiasi peroksida (Gambar 2), kadar pencangkokan lebih besar dibandingkan metode pra-iradiasi radikal terjebak, untuk setiap komposisi campuran pelarut. Dari tiga jenis campuran pelarut, campuran metanol dan asam asetat menunjukkan kadar pencangkokan yang lebih tinggi dibandingkan dengan kedua jenis campuran lainnya, yaitu air-metanol dan air-asam asetat pada berbagai komposisi.

Komposisi campuran pelarut terbaik untuk pencangkokan ditunjukkan oleh campuran metanol dan asam asetat dengan perbandingan 7:3, dengan kadar pencangkokan yang diperoleh rata-rata 47,2 %. Komposisi air-asam asetat menunjukkan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan dengan campuran air-metanol. Pengamatan yang dilakukan secara visual pada komposisi campuran air-metanol menunjukkan bahwa homopolimer berupa gel yang terbentuk lebih banyak dibandingkan dengan pada pencangkokan menggunakan pelarut campuran air-asam asetat dan metanol-asam asetat.

Perbedaan kadar pencangkokan pada berbagai jenis pelarut dapat dihubungkan dengan kelarutan monomer pada pelarut, perbedaan difusi monomer oleh pelarut dan pembentukan radikal bebas pelarut yang menyebabkan terjadinya proses pemindahan rantai. Pada proses di atas, besarnya kadar pencangkokan dengan pelarut metanol-asam asetat

diperkirakan karena faktor difusi monomer oleh pelarut lebih dominan. Hal ini diperkuat dengan hasil pengamatan secara visual bahwa homopolimer yang terbentuk lebih sedikit, dengan kata lain monomer lebih mudah berdifusi ke dalam matriks polimer. Sebagai tambahan, dilihat dari nilai parameter kelarutannya, campuran methanol-asam asetat lebih dapat mengembangkan matriks polimer khitin dibandingkan pelarut lainnya (Cui dkk., 2016). Nilai parameter kelarutan beberapa pelarut, monomer, dan polimer terdapat pada Tabel 1.

Tabel 1. Parameter Kelarutan untuk Pelarut, Monomer dan Polimer (Brandrup, 1989)

No.	Jenis Pelarut	Nilai parameter kelarutan (MPa ^{1/2})
1	Air	47,9
2	Metanol	29,7
3	Asam asetat	20,7
4	Asam akrilat	24,6
5	Selulosa dan turunannya	16,8-32,0

Pada Tabel 1 dapat dilihat bahwa parameter kelarutan campuran metanol-asam asetat lebih mendekati nilai parameter kelarutan monomer asam akrilat dan selulosa yang struktur molekulnya mirip khitin. Karena itu kombinasi campuran methanol-asam asetat mempunyai kecenderungan yang lebih besar untuk dapat masuk ke dalam matriks polimer khitin, sehingga volume khitin akan mengembang (*swelling*) dan monomer dapat berdifusi ke pusat aktif khitin.

Pengaruh metode pencangkakan

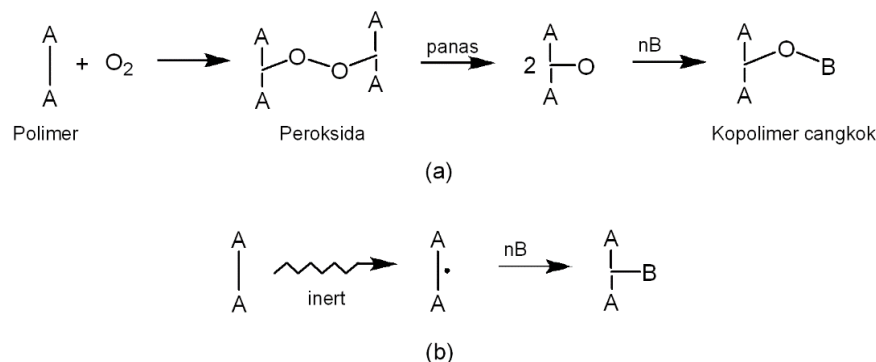
Berdasarkan hasil pencangkakan yang diperoleh, metode pencangkakan pra-iradiasi peroksida menunjukkan kadar pencangkakan yang lebih tinggi (Gambar 2), hal ini karena mekanisme reaksi pencangkakannya yang berbeda seperti terlihat pada Gambar 3(a). Pada metode pencangkakan pra-iradiasi radikal terjebak (Gambar 3(b)), radiasi menyebabkan terbentuknya radikal bebas dan sebagian diantaranya adalah radikal polimer dengan berat molekul tinggi. Karena berat molekulnya tinggi, maka radikal tersebut sulit untuk bergerak, akibatnya dapat dianggap sebagai radikal terjebak, tetapi khitin yang dihasilkan memiliki berat molekul yang relatif rendah. Penentuan berat molekul khitin sulit dilakukan karena kelarutan khitin yang rendah dalam senyawa organik, sebagai perbandingan diukur berat molekul khitosan yang berasal dari khitin yang diperoleh. Berat molekul khitin sekitar 8 atau 10 kali dari berat molekul khitosan (Trimulyadi Rekso, 2014).

Tabel 2. Hubungan Berat Molekul Khitosan dengan Dosis Iradiasi

No.	Dosis Iradiasi (kGy)	Berat Molekul (g mol ⁻¹)
1	0	10.312
2	3	10.277
3	6	9.415
4	9	9.250
5	12	8.940
6	15	8.328

Karena berat molekulnya tidak terlalu besar, maka radikal yang terbentuk segera melakukan rekombinasi sehingga radikal terjebak yang terbentuk relatif sedikit. Karena itu kadar pencangkakan khitin menjadi relatif rendah.

Berikut ini adalah skema reaksi pencangkakan melalui metode peroksida dan metode radikal terjebak:



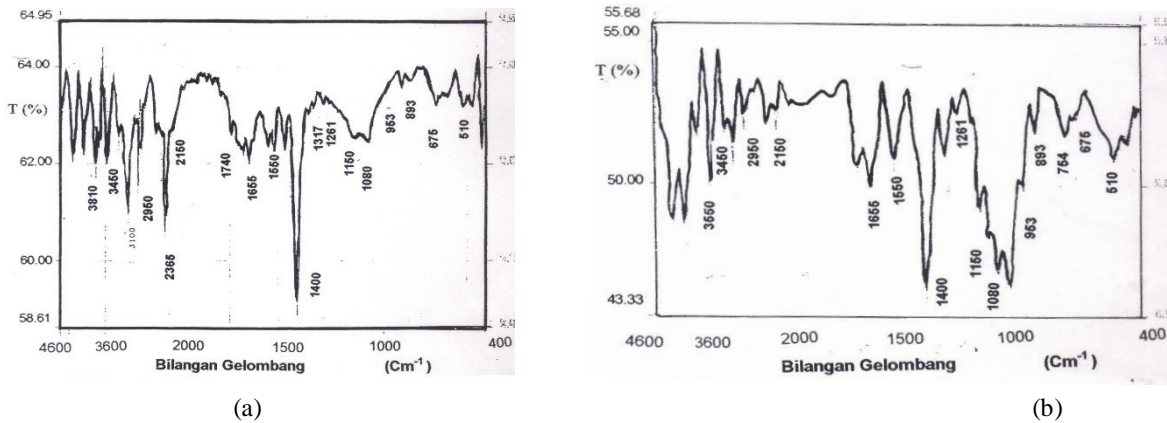
Gambar 3. Proses pencangkakan pra-iradiasi (a) metode peroksida (b) metode radikal terjebak.

Pada metode pra-iradiasi peroksida, iradiasi pada khitin dengan adanya oksigen akan membentuk polimer peroksida yang stabil pada suhu rendah. Polimer ini selanjutnya akan mengurai jika dipanaskan, menjadi radikal bebas

yang dapat digunakan untuk menginisiasi reaksi pencangkakan (Ting dkk., 2019). Maka radikal yang terbentuk yang dapat langsung menginisiasi monomer asam akrilat lebih besar, sehingga menyebabkan kadar pencangkakan khitin lebih besar dibandingkan dengan pada metode pra-iradiasi radikal terjebak.

Analisis gugus fungsi dengan spektrofotometer FT-IR

Pengujian karakteristik serapan gelombang infra merah dengan FT-IR dilakukan pada sampel khitin yang belum dicangkakan, dan khitin yang telah dicangkakan, dengan kadar pencangkakan 46,8 %, seperti terdapat pada Gambar 4. Spektrum FT-IR untuk khitin menunjukkan puncak serapan pada 2962 cm^{-1} dan 1386 cm^{-1} yang merupakan *stretching vibration* gugus metil, dan pada daerah 3500 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus hidroksil. Pita serapan yang khas dengan intensitas yang kuat pada spektrum khitin terdapat pada daerah 3107 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus -NH.

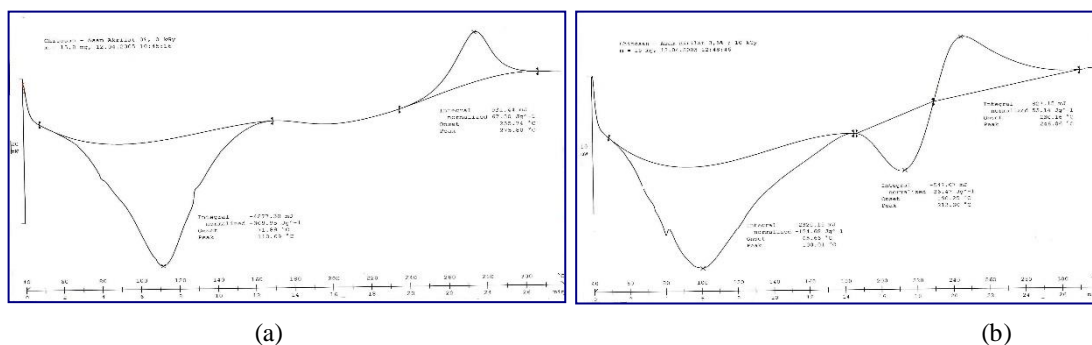


Gambar 4. Spektrum FT-IR (a) khitin dan (b) khitin yang telah dicangkok dengan metode pra-iradiasi peroksida (kadar pencangkakan 46,8 %).

Pada khitin yang telah dicangkakan dengan metode pra-iradiasi radikal terjebak, muncul puncak baru pada daerah 1740 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus karbonil, dengan intensitas rendah sesuai dengan kadar pencangkakannya. Pada pencangkakan dengan metode pra-iradiasi radikal peroksida, puncak pada daerah 1740 cm^{-1} memiliki intensitas tinggi, sesuai dengan kadar pencangkakannya yang besar. Hal ini menandakan bahwa monomer asam akrilat telah tercangkok pada khitin.

Analisis sifat termal menggunakan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC).

Pengujian sifat termal dilakukan pada sampel khitin, khitin yang dicangkakan dengan metode radikal terjebak dan metode pra-iradiasi peroksida dengan kadar pencangkakan 46,8 %, seperti terdapat pada Gambar 5. Termogram DSC khitin menunjukkan titik leleh pada 391,70 $^{\circ}\text{C}$, sedangkan khitin yang telah dicangkakan asam akrilat 46,8 % menunjukkan titik leleh yang lebih rendah yaitu pada 372,91 $^{\circ}\text{C}$. Penurunan titik leleh tersebut diperkirakan karena interaksi radiasi foton gamma dengan khitin merusak struktur fasa kristalin khitin. Selain itu, semakin besar kadar pencangkakan pada khitin, menunjukkan terjadinya *swelling* pada kerangka polimer akibat difusi monomer kepusat aktif khitin. Hal tersebut menyebabkan susunan molekul khitin tidak dapat kembali ke bentuk susunan semula, sehingga fasa kristalannya menjadi berkurang (Trimulyadi Rekso, 2014).



Gambar 5. Termogram DSC (a) khitin dan (b) khitin yang telah dicangkok dengan metode pra-iradiasi peroksida (kadar pencangkakan 46,8 %).



Pada khitin yang telah dicangkokkan, muncul dua puncak endotermis baru yang semakin besar dengan tingginya kadar pencangkokan. Puncak pertama muncul pada suhu 75 °C, yang merupakan puncak endotermis dari suhu transisi air. Adanya puncak ini menunjukkan bahwa khitin yang telah dicangkokkan memiliki sifat hidrofilitas yang semakin tinggi dengan besarnya kadar pencangkokan (area puncak semakin luas). Puncak kedua muncul pada suhu 229-388 °C, puncak endotermis pada suhu tersebut diperkirakan berasal dari reaksi dehidrasi gugus karboksilat yang berdampirkan pada khitin yang telah dicangkokkan. Dengan demikian, semakin meningkatnya kadar pencangkokan, akan meningkat pula proses dehidrasi selama pemanasan berlangsung (Rekso, 2014). Hal ini ditunjukkan dengan semakin luasnya daerah pada puncak endotermis tersebut.

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa kopolimerisasi cangkok monomer asam akrilat pada khitin dengan metode pra-iradiasi peroksida menunjukkan kadar pencangkokan yang lebih tinggi dibandingkan dengan metode radikal terjebak. Sedangkan komposisi pelarut terbaik adalah campuran methanol-asam asetat dengan perbandingan 7:3. Kadar pencangkokan rata-rata yang diperoleh adalah 47,2 %.

Hasil analisis FT-IR menunjukkan monomer asam akrilat telah tercangkok pada kerangka polimer khitin, dengan munculnya puncak serapan gugus karbonil pada daerah 1740 cm^{-1} . Sementara pencangkokan monomer asam akrilat pada kerangka polimer khitin menyebabkan penurunan titik leleh, yang dibuktikan dengan termogram DSC.

Daftar Pustaka

- Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA, Abe A, Bloch DR. Polymer handbook Vol. 7. Wiley New York etc, 1989.
- Bhattacharya A. Radiation and industrial polymers. Prog. Polym. Sci. 2000; 25 (3): 371-401.
- Casimiro M, Botelho M, Leal J, Gil M. Study on chemical, UV and gamma radiation-induced grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto chitosan. Radiat. Phys. Chem. 2005; 72 (6): 731-735.
- Ciechanska D, Chmielewski A, Hien N, Machi S, Nho YC, Kume T, Sabharwal S, Tamada M, Yoshii F. Radiation processing of polysaccharides. In IAEA-TECDOC-1422, International Atomic Energy Agency Viena, Austria. 2004: 29-38.
- Cui Z, Coletta C, Rebois R, Baiz S, Gervais M, Goubard, F., Aubert, P.-H., Dazzi, A., Remita, S. Radiation-induced reduction-polymerization route for the synthesis of PEDOT conducting polymers. Radiat. Phys. Chem. 2016; 119: 157-166.
- Miretzky P, Cirelli AF. Hg (II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review. J. Hazard. Mater. 2009; 167 (1-3): 10-23.
- Ngah WW, Fatinathan S. Pb (II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies. Journal of Environmental Sciences 2010; 22 (3): 338-346.
- Rekso GT. Chemical and physical properties of cassava starch-CM-chitosan-acrylic acid gel copolymerization by gamma irradiation. Indonesian Journal of Chemistry 2014; 14 (1): 37-42.
- Rekso GT. Kopolimerisasi cangkok dan karakterisasi lembaran kitosan teriradiasi. Jurnal Kimia Dan Kemasan 2014; 36 (1).
- Ting TM, Nasef MM, Aw EL. Kinetics of radiation grafting of glycidyl methacrylate and vinylbenzyl chloride onto polymer fibers. Journal of Engineering Science and Technology 2019; 14 (2): 646-658.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Aditya Kurniawan (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Notulen : Yuli Ristianingsih (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Iga Trisnawati (PSTA-BATAN)
Pertanyaan : Apa tujuan penghilangan warna pada proses pembuatan kitin ini dan bagaimana metodenya?
Jawaban : Untuk menghilangkan pigmen sehingga menghasilkan kitin yang lebih murni. Metodenya dengan dilarutkan pada air panas
2. Penanya : Iga Trisnawati (PSTA-BATAN)
Pertanyaan : Bagaimana menjaga suhu proses iradiasi karena polimer sangat sensitif pada suhu?
Jawaban : Iradiasi dilakukan pada suhu kamar.
3. Penanya : Aditya Kurniawan (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Safety proses radiasi, bagaimana safety dari proses ini? Antisipanya?
Jawaban : Proses ini relatif aman tidak menimbulkan senyawa radioaktif yang berbahaya, karena energi radiasinya rendah (menggunakan cobalt 60)