



Synthesis of Soluble Carboxymethyl Chitosan from Low Molecular Weight of Chitosan

Natalia Suseno*, Karsono S. Padmawijaya, Nico.C.L, Harry

Program Studi Teknik Kimia University of Surabaya,
Jalan Raya Kalirungkut, Surabaya, 60239

*)E-mail: suseno.natalia@yahoo.com, karsono_ksp@yahoo.co.id

Abstract

Carboxymethyl chitosan was obtained under heterogeneous conditions as a product of the reaction of chitosan and monochloroacetic acid in the presence of sodium hydroxide. In the previous experiment, it was shown that the solubility of carboxymethyl chitosan increased with the decrease of molecular weight of chitosan. However, the solubility of carboxymethyl chitosan in water and acid solvent were still necessary to be maximized. In this experiment, the aim is to determine the effect of condition process such as NaOH concentration, mass ratio chitosan to monochloroacetic acid, and time of etherification towards degree of substitution (DS) and the solubility of carboxymethyl chitosan. Some variables that were used to synthesize carboxymethyl chitosan were concentrations of sodium hydroxide (20-50 %w/v), etherification times (1-4 hr), and mass ratio chitosan to monochloroacetic acid (1:1, 2:1 and 1:2 (v/v)). Characterization performed on the synthesized carboxymethyl chitosan including FTIR, degree of substitution (DS), and solubility properties. The solubility of carboxymethyl chitosan increased almost linearly with increasing concentration and etherification times. The maximum DS value being obtained for carboxymethyl chitosan sample synthesized in 50% (w/v) sodium hydroxide with 4-hour reaction and temperature at 60°C, that is 1.79 and solubility of carboxymethyl chitosan were 86.3%; 95.2%; 92.3% in water, 1% of HCl and 1% of CH₃COOH respectively.

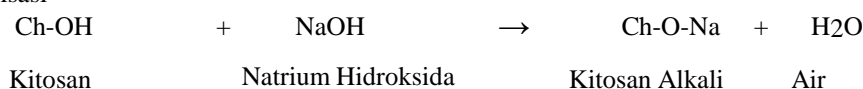
Keywords: low molecular weight of chitosan, NaOH, monochloroacetic acid carboxymethyl chitosan

Pendahuluan

Karboksimetil Kitosan (KMK) merupakan modifikasi kitosan yang mengalami proses deasetilasi dari kitin. KMK termasuk biopolimer dengan gugus karboksimetil berikatan pada ujung amino dan hidroksil atau keduanya, sehingga memiliki sifat lebih larut dalam air dibandingkan kitosan. KMK banyak diaplikasikan sebagai produk biomaterial matriks seperti *antioxidative agent*, *cholesterol reduction agent*, *flocculating agent*, *hemostatic agent*, *juice clarification*, antimikroba, adsorben, membran, dan dapat digunakan untuk meningkatkan kekuatan mekanik dan elektrik dari kertas dan lain-lain (New N., et al, 2011). Nada, et al (2006)

Kelarutan kitosan dalam pelarut merupakan faktor yang membatasi penggunaannya secara komersial. KMK lebih banyak diteliti dibandingkan dengan hasil modifikasi kitosan lainnya, dikarenakan kemudahan dalam sintesis, karakteristik amfipolitik, dan aplikasinya yang beragam. (V.K. Mourya et al., 2010). Proses pembuatan KMK meliputi proses alkalisasi, eterifikasi, netralisasi, dan pemurnian. Berikut persamaan reaksi pembentukan KMK:

1. Tahap Alkalisasi



2. Tahap Eterifikasi



3. Reaksi samping yang mungkin terjadi:





Berbagai penelitian dilakukan dengan tujuan melakukan sintesis KMK dengan variasi kondisi proses antara lain konsentrasi NaOH, rasio kitosan terhadap asam monokloroasetat dan suhu eterifikasi. Rahmawati dkk. (2014) melaporkan hasil penelitiannya mendapatkan nilai kelarutan KMK dalam air sebesar 28,05% pada suhu eterifikasi 60°C. Massagus, dkk. (2013) mendapatkan kelarutan KMK mencapai 87% (b/b) pada suhu 90°C. Berat molekul kitosan yang digunakan berpengaruh terhadap kelarutan KMK yang dihasilkan, oleh karena itu pada penelitian sebelumnya Suseno, dkk (2017), telah meneliti pengaruh berat molekul kitosan hasil hidrolisis terhadap kelarutan KMK dalam pelarut air dan asam asetat dengan pH mendekati netral. Hasil penelitian menunjukkan kelarutan maksimum karboksimetil kitosan didapatkan dengan menggunakan bahan baku kitosan hasil hidrolisis dengan berat molekul rendah ($M_v : 3,7 \cdot 10^5$) di dalam pelarut air sebesar 65.34% (b/b), asam asetat 1% (b/v) sebesar 61,57% (b/b), dan larut sempurna dalam HCl 0,1N.

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis KMK menggunakan bahan baku kitosan dengan berat molekul rendah yang diperoleh dari kondisi optimum hasil hidrolisis pada penelitian sebelumnya. Untuk tujuan meningkatkan kelarutan karboksimetil kitosan dalam air, maka dilakukan optimasi pada berbagai variasi kondisi proses untuk memperoleh kelarutan maksimal. Variabel kondisi proses meliputi konsentrasi larutan NaOH, rasio massa antara monokloroasetat dengan kitosan dan waktu eterifikasi. Beberapa karakterisasi yang dilakukan pada hasil sintesis KMK antara lain derajat substitusi, uji kelarutan, dan analisa gugus fungsi.

Metode Penelitian

Bahan dan Peralatan

Bahan yang digunakan terdiri dari: Kitosan dengan Derajat deasetilasi (DD): 88.5% dan (M_v): 2.61×10^5 g/mol, NaOH teknis, monokloroasetat padatan, asam asetat glasial 100%, etanol 95%, HCl 37%, aseton dan akuades. Peralatan yang digunakan terdiri dari peralatan gelas meliputi labu leher 3, volume 500ml, gelas beker, oilbath, oven, viskometer ubbelohde, FTIR (type Bruker tensor 27).

Proses Hidrolisis Kitosan

Melarutkan kitosan dengan rasio 1gr/20 ml larutan HCl 0.15N, memanaskan pada suhu 100°C dengan pengadukan selama 12 jam menggunakan pengaduk motor. Kemudian menetralkan residu dengan NaOH 1N, menyaring endapan dan menempatkannya pada tray lalu mengeringkan dalam oven 55°C selama 4 jam.

Proses Sintesis Karboksimetil Kitosan

Mencampurkan kitosan 5 gram dengan 100 ml NaOH dengan konsentrasi tertentu (20, 30, 40, 50 % b/v) selama 15 menit dengan pengadukan. Mencampurkan massa monokloroasetat sesuai dengan rasio massa kitosan berbanding monokloroasetat (1:1, 2:1, 1:2 b/b). Memanaskan larutan pada suhu 60°C dengan pengadukan konstan selama waktu yang ditentukan (1,2,3,4 jam). Kemudian dilanjutkan dengan menetralkan dengan asam asetat 10% b/v dan etanol berlebih. Menyaring endapan dan mengeringkan produk selama 8 jam pada suhu 60°C.

Pengukuran Derajat Substitusi

Derajat Substitusi (DS) ditentukan secara titrasi potensiometri dengan cara melarutkan 0,2 gram karboksimetil kitosan dalam 40 ml akuades, kemudian ditambahkan 0,1N HCl hingga pH kurang dari 2. Selanjutnya larutan karboksimetil kitosan dititrasi dengan larutan NaOH 0,1N dengan menambahkan indikator phenolphthalein. Derajat Substitusi (DS) dihitung dengan persamaan berikut :

$$DS = \frac{161 \times A}{m \text{ KMK} - 58 \times A} \quad (2)$$
$$A = V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}$$

dimana:

V_{NaOH} and C_{NaOH} adalah volume dan molaritas NaOH, $m \text{ KMK}$ adalah massa dari karboksimetil kitosan (g), sedangkan 161 adalah berat molekul glukosamin ; 58 adalah berat molekul karboksi metal.[8]

Pengukuran Kelarutan

Kelarutan karboksimetil kitosan (KMK) ditentukan dengan mensuspensikan 100 mg KMK ke dalam 10 mL larutan HCl 0,1 M dan diaduk selama 1 jam pada suhu 25°C. Campuran disaring dengan kertas saring, endapan yang terbentuk dicuci dengan aseton dan dikeringkan pada suhu 60°C. [8]

Massa terlarut = massa total sampel – massa yang tidak larut

$$\% \text{ kelarutan} = \frac{\text{massa terlarut}}{100 \text{ ml}} \times 100 \%$$





Karakterisasi kitosan dan karboksimetil kitosan

Karakterisasi Kitosan meliputi pengukuran berat molekul derajat deasetilasi dan kelarutan. Pengukuran berat molekul ini menggunakan viskositas intrinsik $[\eta]_{int}$ dimana larutan kitosan dibuat dalam berbagai konsentrasi 0,1%-0,5% dalam pelarut asam asetat 1%. Pengukuran berat molekul dengan metode viskosimetri menggunakan viscometer Ubbelohde. Data yang diperoleh kemudian dipetakan pada grafik η_{sp}/C terhadap C . Berat molekul ditentukan menggunakan persamaan Mark-Houwink yaitu:

$$[\eta]_{int} = k.(Mv)^a, \text{ dimana:} \quad (1)$$

$[\eta]_{int}$ adalah viskositas intrinsik, k adalah konstanta pelarut, a adalah konstanta, dan Mv adalah berat molekul, dimana $k = 7,92 \cdot 10^{-5}$ dl/gram, dan $a = \text{konstan} = 1$ (V.K. Mourya, 2010)

Hasil dan Pembahasan

Pada tabel 1. disajikan data pengukuran derajat substitusi (DS) dan kelarutan karboksimetil kitosan pada sintesis karboksimetil kitosan dengan kondisi proses antara lain: suhu esterifikasi 60°C, rasio kitosan terhadap monokloroasetat 1:1, konsentrasi larutan NaOH masing-masing sebesar 20%, 30%, 40%, 50% (b/v)

Tabel 1. Derajat Substitusi dan kelarutan Karboksimetil Kitosan pada Berbagai Konsentrasi Larutan NaOH

Konsentrasi Larutan NaOH	Derajat Substitusi	Kelarutan Karboksimetil kitosan (%)		
		Air	HCl	As. Asetat 1%
C_{NaOH} , (% b/v)	DS			
20	0,71	54	70,9	68
30	0,90	56	82,1	62
40	0,93	70,4	86,5	90,5
50	1,16	72	81	88,5

Meningkatnya konsentrasi NaOH menyebabkan kenaikan nilai derajat substitusi, dimana Ion Na^+ dari NaOH akan mensubstitusi gugus amina pada satuan N-asetil-glukosamin. Kitosan yang dihasilkan bersifat alkali yang relatif lebih reaktif terhadap gugus karboksimetil dari kehadiran asam monokloroasetat yang berlanjut pada substitusi gugus tersebut. (Rahmawati dkk, 2014). Berdasarkan hasil yang didapat pada tabel 1, menunjukkan bahwa nilai DS tertinggi sebesar 1.16 dan nilai terendah adalah 0.71. Pada konsentrasi NaOH yang optimum, substitusi ion Na^+ terjadi dapat terjadi pada gugus amina dan hidroksil sehingga kemungkinan terjadinya substitusi gugus karboksimetil ($-CH_2COO^-$). Sedangkan pada konsentrasi yang rendah, struktur kitosan yang kristalin menyebabkan monokloroasetat sulit untuk menembus gugus dengan halangan sterik tinggi sehingga substitusi hanya terjadi pada gugus yang lebih reaktif (gugus amina) sehingga menghasilkan nilai DS relatif rendah. Menurut Mourya (2010), konsentrasi NaOH 50% (b/v) merupakan konsentrasi yang optimum untuk proses sintesis karboksimetil kitosan. Ketepatan konsentrasi NaOH dan monokloroasetat yang ada dalam campuran memengaruhi reaksi substitusi pada proses sintesis karboksimetil kitosan. Ion Cl^- terlepas dari monokloroasetat akan bereaksi dengan kelebihan sodium hidroksida pada pembentukan kitosan alkalis dan menghasilkan garam-garam kimia seperti sodium klorida sehingga memengaruhi derajat deasetilasi karboksimetil yang dihasilkan (Basmal, dkk, 2005). Berdasarkan kelarutan tertinggi karboksimetil kitosan yakni sebesar 72% yang dihasilkan dari alkalinasi kitosan menggunakan larutan NaOH 50% (b/v), maka dilakukan variasi untuk rasio kitosan terhadap monokloroasetat dengan rentang (1:1, 1:2, 2:1)

Tabel 2. Derajat Substitusi dan kelarutan Karboksimetil Kitosan pada Berbagai Rasio Kitosan Terhadap Monokloro Asetat

Rasio Kitosan : MCA	Derajat Substitusi	Kelarutan Karboksimetil kitosan (%)		
		Air	HCl	As. Asetat 1%
K:MCA	DS			
1:1	1,16	72	81	88,5
2:1	0,88	83,6	86,4	88,6
1:2	1,75	83	85,2	89,1

Pada tabel 2, menunjukkan nilai derajat substitusi tertinggi dihasilkan pada rasio K/MCA : 2:1. yakni sebesar 1,75 dengan nilai terendah didapat pada sampel K/MCA : 1:2 yaitu. sebesar 0.88. Hal ini dapat dijelaskan bahwa massa monokloroasetat yang digunakan dua kali lebih banyak dari massa kitosan yang digunakan dan



sebaliknya untuk rasio K: MA sebesar 2:1 (b/b). Secara prinsip reaksi pembentukan karboksimetil kitosan adalah reaksi asam-basa dimana monokloroasetat (asam lemah) dapat melepaskan proton (proton donor) dan NaOH (basa kuat) dapat mengikat proton (proton akseptor). Kitosan yang telah mengikat Na^+ akan mengalami pertukaran ion yakni ion Na^+ dengan ion Cl^- yang dilepas oleh asam monokloroasetat (ClCH_2COOH) membentuk garam NaCl dan asam glikolat ($\text{HOCH}_2\text{-COONa}$), sedangkan kitosan yang telah melepaskan ion Na^+ akan bersifat reaktif terhadap gugus karboksimetil dari asam monokloroasetat sehingga membentuk karboksimetil kitosan. Dari data pada tabel 2 tersebut, dapat disimpulkan bahwa tingkat kelarutan karboksimetil kitosan cenderung semakin meningkat apabila rasio massa monokloroasetat semakin besar terhadap massa kitosan. Kelarutan karboksimetil kitosan meningkat dengan kenaikan derajat substitusi. Semakin banyak gugus karboksimetil ($-\text{CH}_2\text{COO}^-$) yang terlarut, semakin tinggi kemungkinan terjadinya substitusi pada gugus substituen pada rantai kitosan alkali, (Basmal, dkk., 2005). Selanjutnya dengan kondisi kelarutan KMK tertinggi yang diperoleh pada penggunaan konsentrasi larutan NaOH, 50% (b/v) dan rasio kitosan terhadap monokloroasetat optimum 1:2, dilakukan variasi terhadap waktu eterifikasi. Pengaruh waktu eterifikasi (1jam-4 jam) terhadap derajat substitusi dan kelarutan KMK ditunjukkan pada tabel 3.

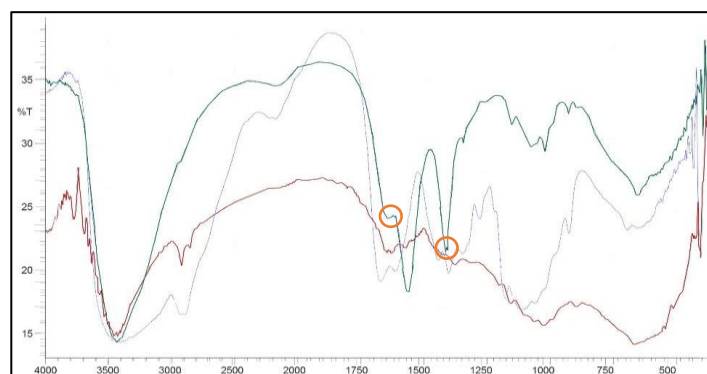
Tabel 3. Derajat Substitusi dan kelarutan Karboksimetil Kitosan pada Berbagai Waktu Eterifikasi

Waktu esterifikasi (jam)	Derajat Substitusi	Kelarutan Karboksimetil kitosan (%)		
		Air	HCl	As. Asetat 1%
t, (jam)	DS			
1	1,75	83	85,2	89,1
2	1,50	83,6	86,4	90,2
3	1,75	84,2	87,9	93,5
4	1,79	86,3	95,2	92,3

Pada tabel 3, selama waktu eterifikasi 1-4 jam, kelarutan karboksimetil kitosan meningkat seiring dengan peningkatan derajat substitusi karboksimetil kitosan, namun perbedaan peningkatan relatif kecil. Hal dapat dikarenakan kemungkinan berkurangnya jumlah monokloroasetat yang tersedia seiring lamanya proses eterifikasi dan adanya reaksi samping dengan NaOH berlebih yang terlarut (Abreu, dkk, 2005). Kelarutan tertinggi karboksimetil kitosan dominan didapat pada waktu eterifikasi 4jam dengan nilai 86.3% (pelarut air), 95.2% (pelarut HCl 1%), dan 92.3% (pelarut asam asetat 1%).

Hasil Analisa gugus fungsi dengan FTIR

Pada gambar 1., menunjukkan adanya perbedaan spektrum FTIR kitosan dan karboksimetil kitosan. Pada gelombang $3398,69 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus fungsi $-\text{OH}$ pada kitosan sedangkan pada kitosan hidrolisis dan karboksimetil kitosan memiliki nilai serapan pada $3429,55 \text{ cm}^{-1}$. Pada gugus OH^- kitosan memiliki puncak yang lebih lebar dibandingkan dengan kitosan hidrolisis yang memiliki puncak yang lebih sempit. Pada N,O-karboksimetil kitosan memiliki gugus fungsi yang khas yaitu 1411 cm^{-1} dan 1604 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus karboksil pada kitosan (Basmal,2005), sehingga dapat disimpulkan bahwa pada penelitian ini hasil karboksimetil kitosan yang didapatkan merupakan N,O-karboksimetil kitosan dikarenakan terdapat puncak yang khas yaitu pada 1643 cm^{-1} dan $1413,87 \text{ cm}^{-1}$



Gambar 1. Spektra FTIR Kitosan dan Karboksimetil Kitosan



Kesimpulan

Kelarutan kitosan meningkat sebanding dengan kenaikan konsentrasi larutan NaOH dan waktueterifikasi. Nilai derajat substitusi tertinggi sebesar 1.79 dicapai pada sintesa karboksimetil kitosan menggunakan larutan NaOH 50% (b/v) dengan waktu eterifikasi 4 jam dan suhu eterifikasi 60°C, menghasilkan kelarutan dalam air 86.3%; HCl 1% sebesar 95.2%; dan asam asetat, 1% sebesar 92,3%.

Daftar Pustaka

- Abreu, F. R. D., dan Campana-Filho, S. P. Preparation and Characterization of Carboxymethyl Chitosan. *Polímeros*, 2005;.15(2), 79-83.
- Basmal, J., Prasetyo, A., Fawzya, Y.N. Pengaruh Konsentrasi Asam Monokloro Asetat Dalam Proses Karboksimetilasi Kitosan Terhadap Karboksimetil Kitosan Yang Dihasilkan. *Jurnal Penelitian Perikanan Indonesia*. 2005; 11(8), 47-56.
- Boricha, A. G. dan Murthy, Z. V. P., 2010. Preparation Of N, O-Carboxymethyl Chitosan/Cellulose Acetate Blend Nanofiltration Membrane And Testing Its Performance In Treating Industrial Wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 157(2), 393-400.
- Costa, C. N., Teixeira, V. G., Delpech, M. C., Souza, J. V. S., Costa, M. A. Viscometric Study Of Chitosan Solutions In Acetic Acid/Sodium Acetate and Acetic Acid/Sodium Chloride. *Carbohydrate Polymers*, 2015; 133, p.245-250
- Ge, H.C. and Luo, D.K. Preparation Of Carboxymethyl Chitosan In Aqueous Solution Under Microwave Irradiation". *Carbohydrate Research*. 2005; 340(7), 1351-1356.
- Husein Bidgolil, Akram Zamani, A., Henriksson, D., Taherzadeh, M. J. A new Foaming Technique for Production of Superabsorbents from Carboxymethyl Chitosan". *Carbohydrate Polymers*. 2010;80(4): 1091-1101
- Mourya V. K., N. N. Inamdar and A. Tiwarki. Carboxymethyl chitosan and Its Application, *Advanced Materials Letters*. 2010 ; 1(1) : 11-33.
- Nada, A. M. A., El-Sakhawy, M., Kamel, S., Eid, M. A. M., dan Adel, A. M., Mechanical and Electrical Properties of Paper Sheets Treated with Chitosan and Its Derivatives" *Journal Carbohydrate Polymer*. 2006; 63 :113-121.
- Nwe N, Furuike,T, and Tamura, H, 2013.Isolation and Characterization of Chitin and Chitosan form Marine Origin, *Advances in food and Nutrition Research*, 2013, 72, 1-15
- Rahmawati H dan Iskandar D. Sintesis Karboksimetil Kitosan Terhadap Pengaruh Konsentrasi Natrium Hidroksida dan Rasio Kitosan Dengan Asam Monokloro Asetat. *Jurnal Teknologi Technoscientia*. 2014; 6(2):145-155
- Reem K. Farag and Riham R. Mohamed. Synthesis and Characterization Carboxymethyl Chitosan Nanogels for Swelling Studies and Antimicrobial Activity. *Journal of Molecules*. 2013;18(1):190-203
- Suseno, N, J. Welly W., dan J. Michael. Studi Pengaruh Kondisi Proses Pembuatan Karboksimetil Kitosan Terhadap Berat Molekul Dan Kelarutannya. *Prosiding Seminar Nasional Polimer XI, Jakarta 2015*
- Tungtong, S., Siriporn O, Sombat C, S. Solubility, viscoscity, and Rheological Properties of Water-Soluble Chitosan Derivates.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : **Jarot Raharjo (Pusat Teknologi material BPPT Serpong)**
Notulen : **Shafira Rahma Firdausy (UPN "Veteran" Yogyakarta)**

Penanya : Arya (UPN "Veteran" Yogyakarta)

Pertanyaan :

- Mengapa harus pada suasana basa?
- Aplikasinya untuk apa?

Jawaban :

- Bagaimana dengan pemisahan untuk produk sampingnya?

- Supaya bisa bereaksi lebih aktif dengan asam monokloro
- Aplikasinya seperti medis, farmasi, meningkatkan kekuatan fisik.
- Pada rasio 2 : 1 kelarutan meningkat. Produk samping tidak dipisahkan

